

المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)

أ. الطيب الطاهر الفراح

أستاذ مساعد - قسم الهندسة الكيميائية. المعهد العالي للعلوم والتقنية الزاوية ليبيا

telfarah@yahoo.com

أ. صالح التويب

استاذ مساعد - قسم الهندسة الكيميائية. المعهد العالي للعلوم والتقنية الزاوية ليبيا

tweib123@yahoo.com

ملخص البحث:

الغاز الحيوي هو الغاز الناتج عن التحلل الحيوي لمادة عضوية عند انعدام الأكسجين. ينشأ الغاز الحيوي من مادة عضوية وهو نوع من الوقود الحيوي ويُنتج عن طريق الهضم اللاهوائي أو التخمر لمواد قابلة للتحلل الحيوي مثل الكتل الحيوية، السماد، مياه المجاري، النفايات الصلبة، النفايات الخضراء، النباتات ومحاصيل الطاقة. ونظرا لارتفاع نسبة ثاني اكسي الكربون فأن عمليات الترقية (ازالة ثاني اكسيد الكربون) تعتبر معقدة و صعبة.

و من هذا المنطلق ركزت هذه الدراسة على دراسة الحلول الممكنة لعملية الترقية حيث سيتم دراسة امكانية استخدام طريقة الكرايوجينيك (cryogenic) المستعملة في اسالة الغاز الطبيعي وتحويلها لتلبية اغراض ترقية الغاز الحيوي و فصل ثاني اكسيد الكربون. وقد خلصت هذه الدراسة الي انه يمكن تطبيق هذه التقنية في فصل ثاني أكسيد الكربون من الغاز الحيوي و ترقيته الي مستوي الغاز الطبيعي علي الرغم من نسبة ثاني اكسيد الكربون العالية في الغاز الحيوي حيث تم تخفيض نسبة ثاني اكسيد الكربون من 40% الي اقل من 3% كما انه تم رفع درجة نقاوية غاز الميثان الحيوي من 60% الي اكثر من 97%.

تاريخ الاستلام:

2024/04/12م

القبول:

2024/05/04م

تاريخ النشر:

2024/06/01م

Received (date):

12/04/2024

Accepted (date):

04/05/2024

Published (date):

01/06/2024

Abstract:

Biogas is the gas resulting from the biodegradation of an organic substance when there is no oxygen. Biogas originates from organic matter and is a type of biofuel and is produced by anaerobic digestion or fermentation of biodegradable materials such as biomass, fertilizer, sewage, solid waste, green waste, plants and energy crops. Due to the high percentage of carbon dioxide, the upgrades (removal of carbon dioxide) are complex and difficult. From this standpoint, this study focused on studying possible solutions for the upgrade process, as it will study the possibility of using the cryogenic method used in liquefaction of natural gas and its modification to meet the purposes of biogas promotion and separation of carbon dioxide. This study concluded that this technique can be applied in separating carbon dioxide from biogas and promoting it to the level of natural gas despite the high percentage of carbon dioxide in biogas, as the proportion of carbon dioxide has been reduced from 40% to less than 3%. The degree of purity of the methane gas has been raised from 60% to more than 97%.

Key Words: Biogas –HYSYS Soft ware –carbon dioxide –Methan - cryogenic

المقدمة

الغاز الحيوي هو الغاز الناتج عن التحلل الحيوي لمادة عضوية عند انعدام الأكسجين. ينشأ الغاز الحيوي من مادة عضوية وهو نوع من الوقود الحيوي ويُنتج عن طريق الهضم اللاهوائي أو التخمر لمواد قابلة للتحلل الحيوي مثل الكتل الحيوية، السماد، مياه المجاري، النفايات الصلبة، النفايات الخضراء، النباتات. يتألف هذا النوع من الغاز الحيوي في المقام الأول من الميثان وثنائي أكسيد الكربون. كما تنشأ أنواع أخرى من الغاز باستخدام الكتلة الحيوية كغاز الخشب الذي ينتج عن طريق تغويز الخشب أو غيرها من الكتل الحيوية. ويتكون هذا النوع من الغاز بشكل أساسي من النيتروجين والهيدروجين وأول أكسيد الكربون بالإضافة لكمية بسيطة من الميثان. ويمكن لغازات الميثان والهيدروجين وأول أكسيد الكربون أن تحترق أو تتأكسد مع الأكسجين. يحوي الهواء على 21% أكسجين، وتسمح هذه الطاقة المتحررة للغاز الحيوي أن يستعمل كوقود؛ حيث من الممكن أن يستخدم الغاز الحيوي كوقود رخيص في أي بلد لأي غرض تسخين كالمطبخ. كما يمكن أن يستعمل أيضاً في منشآت إدارة النفايات الحديثة حيث يتسنى استخدامه لتشغيل أي نوع من المحركات الحرارية لتوليد الطاقة الميكانيكية أو الإلكترونية. بإمكان الغاز الحيوي أن يُضغط، ما يشبه إلى حد كبير الغاز الطبيعي، ويُستخدم في تزويد المركبات الميكانيكية بالطاقة، وعلى سبيل المثال فقد قدرت المملكة المتحدة على إمكانية استبدال وقود المركبات بنسبة 17%. ويعتبر الغاز الحيوي وقوداً متجدداً مما يؤهل للحصول على دعم متجدد للطاقة في بعض أنحاء العالم.

مشكلة البحث :

يتركب الغاز الحيوي أساساً من الميثان و ثاني اكسيد الكربون حيث تصل نسبة ثاني اكسيد الكربون الى 40% , يمكن استخدام الغاز الحيوي (الميثان الحيوي) في شبكات الغاز او في المركبات الالية و لكن قبل ذلك يجب ترقية الغاز الحيوي ليصل الى مستوى الغاز الطبيعي من حيث محتوى ثاني اكسيد الكربون..

و نظرا لارتفاع نسبة ثاني اكسي الكربون فأن عمليات الترقية (ازالة ثاني اكسيد الكربون) تعتبر معقدة و صعبة ومن هذا المنطلق ركزت هذه الدراسة على دراسة الحلول الممكنة لعملية الترقية حيث سيتم دراسة امكانية

استخدام طريقة الكرايوجينيك (cryogenic) المستعملة في اسالة الغاز الطبيعي و تحويلها لتلبية اغراض ترقية الغاز الحيوي و فصل ثاني اكسيد الكربون.

أهداف الدراسة :

هذه الدراسة تهدف الى دراسة و محاكاة مصنع لمعالجة الغاز الحيوي باستخدام تقنية الكرايوجينيك حيث يتم فيها فصل ثاني أكسيد الكربون عن الميثان عن طريق تبريد خليط الغاز عند ضغط مرتفع وإزالة ثاني أكسيد الكربون السائل المتشكل و لزيادة درجة النقاوة سيتم الاستفادة من خاصية التسامي لغاز ثاني اكسيد الكربون و تأثير جول ثومسون على الغاز، حيث سيتم استخدام برنامج الهايسس في عملية المحاكاة اجراء التقييم الفني و التشغيلي للعملية.

كما تهدف هذه الدراسة الى تسليط الضوء على هذه التقنية الجديدة في انتاج الغاز وفتح الباب للتعرف على مجالات الطاقة المتجددة و مصادرها و طرق الاستفادة منها.

الوقود الحيوي كمصدر للطاقة المتجددة

الطاقة الحيوية هي الطاقة المنتجة من مصادر متجددة يتم تحويلها إلى وقود لتوليد الحرارة والطاقة. يمكن الحصول على الطاقة الحيوية من أنواع مختلفة من الكتلة الحيوية ، وأهمها هو تطوير صناعة الطاقة الحيوية للنفايات الخشبية و التي تواجه قضايا مهمة، بما في ذلك التخفيف من تغير المناخ وتقليل استهلاك الموارد الأحفورية.

تمثل زيادة إنتاج الطاقة من المصادر المتجددة خطوة نحو اقتصاد منخفض الكربون تعتمد عليه العديد من البلدان في جميع أنحاء العالم. في أوروبا، فإن الحصة من الطاقة المتجددة في إجمالي الاستهلاك النهائي للطاقة في تقدم مطرد نحو الهدف الأوروبي لعام 2020 (20 ٪) ، وهي تنمو على الرغم من الأزمة المالية والاقتصادية. بين عامي 2005 و 2010 تضاعف إنتاج الكهرباء من الوقود الحيوي / الغاز الحيوي وهذا الناتج من الكتلة الحيوية (بشكل رئيسي من نفايات الخشب) يعطي أكبر مساهمة في إجمالي حصة المصادر المتجددة. اتجاهات مماثلة يمكن

ملاحظتها في جميع أنحاء العالم. تم إجراء دراسة للاتجاهات العالمية لإنتاج الطاقة الحيوية، مع تسليط الضوء على القضايا التي تتطلب إجراء تحليل متعمق للجوانب المتعلقة بتصميم العملية.

تاريخ تطور إنتاج الغاز الحيوي

لاحظ الفارسيون القدماء أن الخضروات المتعفنة تصدر غازاً سريع الاشتعال. في القرن الثالث عشر لاحظ الرحالة ماركو بولو استخدام الصينيون لصهاريج المجاري المغطاة لتوليد الطاقة، بينما أشار مؤلف القرن السابع عشر دانييل ديفو لتقنيات الغاز الحيوي. في عام 1859 بُني مصنع للهضم اللاهوائي لمعالجة مياه المجاري في مستعمرة مومباي المصابة بالجذام. كما أُستخدم الغاز الحيوي في المملكة المتحدة منذ 1895 حيث كان الغاز المستخرج من مياه المجاري يُستعمل في إنارة الشوارع في مدينة إكسبر.

في الولايات المتحدة نظراً للمزايا المتعددة للغاز الحيوي أصبح يعد مصدراً شعبياً للطاقة تحت الولايات المتحدة لاستخدامه أكثر فأكثر. في عام 2003 استهلكت الولايات المتحدة 147 ترليون وحدة حرارية من الطاقة من "غاز المرادم"، ما يقارب نحو 0.6% من مجمل استهلاكها للغاز الطبيعي. كما جرى اختبار غاز الميثان الحيوي المشتق من روث البقر في الولايات المتحدة. ووفقاً لدراسة تمت في 2008 جمعتها مجلة العلوم والأطفال فإن غاز الميثان الحيوي الناتج من روث البقر كاف لإنتاج 100 مليار كيلوواط ساعة أي ما يكفي لإمداد ملايين المنازل في أمريكا بالطاقة. إضافة لذلك، فقد أثبت اختبار غاز الميثان الحيوي قدرته على تقليل 99 مليون طن متري من انبعاثات غاز الاحتباس الحراري أو حوالي 4% من غازات الاحتباس الحراري التي تنتجها الولايات المتحدة.

في المملكة المتحدة في المملكة المتحدة يعد إنتاج الكهرباء بغاز المجاري ضئيلاً مقارنةً بإجمالي استهلاك الطاقة، مجرد 80 ميغاواط للتوليد مقابل 70 غيغاواط على الشبكة. ويوجد حالياً أقل من 50 مصنع للمرادم ليعتمد على النفائات في المملكة المتحدة. في الخامس من أكتوبر في عام 2010 حُقن الغاز الحيوي في شبكة الغاز للمرة الأولى.

أرسلت مياه مجاري أكثر من 30.000 منزل في أكسفوردشير إلى معالجة الصرف الصحي بديدكوت حيث تمت معالجتها في هاضم لاهوائي لتنتج الغاز الحيوي الذي نُفي بعدها ليمد بالغاز حوالي 200 منزل. في شبه القارة الهندية أُنتج الغاز الحيوي في باكستان والهند من الهضم اللاهوائي للسماد في مرافق صغيرة للهضم بما يُسمى بغاز جوبار "gobar gas"؛ ومن المقدر أن مثل هذه المرافق موجودة في أكثر من مليوني منزل في الهند ومئات الآلاف في باكستان خصوصاً شمال البنجاب نظراً لتزايد الماشية الكبير. يتكون الهاضم من حفرة دائرية محكمة مصنوعة من الخرسانة ومتصلة بأنابيب، يُوجّه الروث إلى الحفرة وغالباً ما يكون ذلك مباشرة من حظيرة

الماشية ثم تملأ الحفرة بالكمية اللازمة من المخلفات السائلة. يتم توصيل أنبوب الغاز إلى موقد المطبخ بواسطة صمامات التحكم. ويُنتج احتراق هذا النوع من الغاز الحيوي قدراً ضئيلاً من الرائحة أو الدخان. وكنتيجة للبساطة في التنفيذ والاستخدام لمواد خام رخيصة في القرى، يعتبر أحد أكثر مصادر الطاقة سلامة بيئياً لتلبية احتياجات المناطق الريفية. ومن أحد أشكال هذا النظام هاضم سنتكس "Sintex Digester". وتستخدم بعض التصميمات مزارع الديدان لزيادة تعزيز الوحل الناتج من مصنع الغاز الحيوي واستخدامه كسماد.

في الدول النامية تحول مصانع الغاز الحيوي المحلية روث الماشية إلى غاز حيوي ووحل هو الروث المخمر. وتتاح هذه التقنية للمساحات الصغيرة التي تنتج ماشيتها 50 كغم من الروث كل يوم، أي ما يعادل 6 خنازير و3 أبقار. ويجب أن يكون هذا الروث قابلاً للجمع ليخلط مع الماء ويدخل إلى المصنع، كما يمكن ربطه بالمراحيض أيضاً. تعتبر درجة الحرارة شرطاً مسبقاً آخر حيث تؤثر على عملية التخمر. ونظراً لأن درجة الحرارة المثلى هي 36 درجة مئوية تنطبق هذه التقنية على أولئك الذين يعيشون في مناخ (جنوب) استوائي بشكل خاص. ما يجعل هذه التقنية مناسبة في كثير من الأحيان للمساحات الصغيرة في البلدان النامية. وعلى حسب الحجم والموقع يمكن تثبيت مصنع تجريبي ثابت للغاز الحيوي مصنوع من الطوب الاعتيادي في فناء منزل في المناطق الريفية مع استثمار ما بين 300 إلى 500 دولار أمريكي في البلدان الآسيوية وصولاً إلى 1400 دولار في نظيراتها الأفريقية. يحتاج مصنع الغاز الحيوي ذو الجودة العالية تكاليف صيانة متدنية ويمكنه إنتاج الغاز لما لا يقل عن 15-20 سنة بدون مشاكل كبيرة وإعادة للاستثمارات. ومن جهة المستخدم فهو يحظى بتوفير الغاز الحيوي لطاقة نظيفة للطبخ والتقليل من

تلوث الهواء داخل المنزل والتقليل من الوقت اللازم للجمع التقليدي للكتل الحيوية وبخاصة للنساء والأطفال. كما يعد الوحل سماداً عضوياً نظيفاً قد يزيد من الإنتاجية الزراعية. 'مخطط لمصنع غاز حيوي منزلي تعتبر تقنية الغاز الحيوي المحلية تقنية مجربة ومنشأة في كثير من أنحاء العالم خاصة في آسيا . وقد شرعت عدة بلدان في هذه المنطقة في برامج واسعة النطاق في مجال الغاز الحيوي المحلي مثل الصين والهند. ودعمت منظمة التنمية الهولندية "SNV" البرامج الوطنية للغاز الحيوي المحلي الهادفة إلى إنشاء قطاعات مجدية تجارياً للغاز الحيوي المحلي بحيث تقوم الشركات المحلية بتسويق وتثبيت وخدمة مصانع الغاز الحيوي في المنازل. وفي قارة آسيا تعمل

منظمة SNV في نيبال وفيتنام وبنغلادش وكمبوديا وجمهورية لاو الديمقراطية الشعبية وباكستان واندونيسيا ، وفي أفريقيا في رواندا والسنغال وبوركينا فاسو وإثيوبيا وتنزانيا وأوغندا وكينيا.

خواص وتركيب الغاز الحيوي

يتنوع تركيب الغاز الحيوي استناداً إلى أصل عملية الهضم اللاهوائي. يحتوي غاز المرامد إجمالاً على تركيز ميثان بحوالي 50% ويمكن لتقنيات معالجة النفايات المتقدمة أن تنتج غازاً حيوياً بنسبة 55-75% ميثان أو أعلى باستخدام تقنيات تنقية في الموقع. يحتوي الغاز الحيوي في بعض الحالات على السيلوكسانات والتي تتشكل من التحلل اللاهوائي للمواد التي توجد عادة في الصابون والمنظفات. أثناء احتراق الغاز الحيوي المحتوي على السيلوكسانات، ينطلق السيليكون الذي قد يتحد مع الأكسجين الحر أو عناصر أخرى مختلفة في الغاز المحترق. تتشكل الرواسب المحتوية غالباً على السيليكا (SiO_2) أو السيليكات (Si_2O_3)، كما قد تحتوي أيضاً على الكالسيوم والكبريت والزنك والفسفور. تتراكم هذه الترسبات المعدنية البيضاء مكونة سطحاً يبلغ سُمكه عدة مليمترات يجب إزالته بوسائل كيميائية أو ميكانيكية. ويتوافر حالياً تقنيات عملية ومُجدية الكلفة لإزالة السيلوكسانات وغيرها من ملوثات الغاز الحيوي كما هو موضح بالجدول 1.

جدول 1. تركيب الغاز الحيوي.

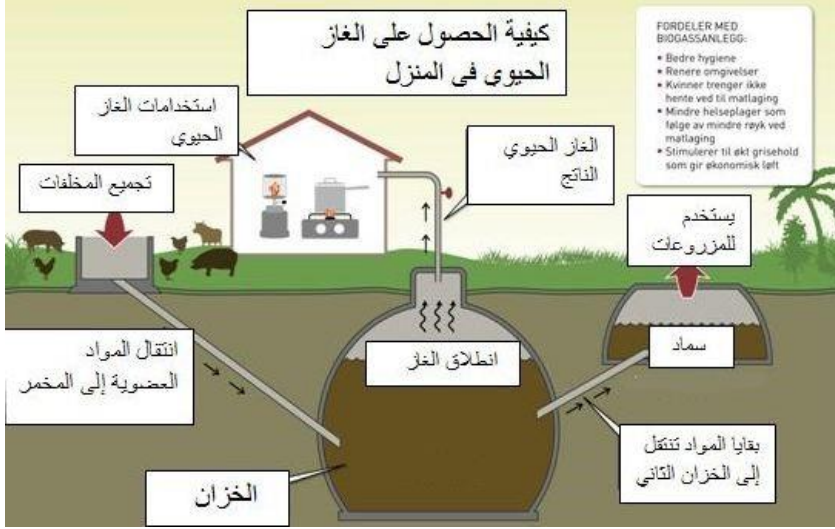
المركب	رمزه	نسبته
--------	------	-------

الميثان	CH ₄	50–75
ثنائي أكسيد الكربون	CO ₂	25–50
النيتروجين	N ₂	0–10
الهيدروجين	H ₂	0–1
كبريتيد الهيدروجين	H ₂ S	0–3
الأكسجين	O ₂	0–0

تقنية انتاج الغاز الحيوي

تتكون وحدة البيوغاز عمومًا من أربعة أجزاء رئيسية هي كما موضح بالشكل 1

- حجرة التخمير.
- حوض دخول المخلفات (المدخل).
- حوض خروج السماد (المخرج).
- خزان جمع الغاز.



الشكل 1. وحدة البيوغاز

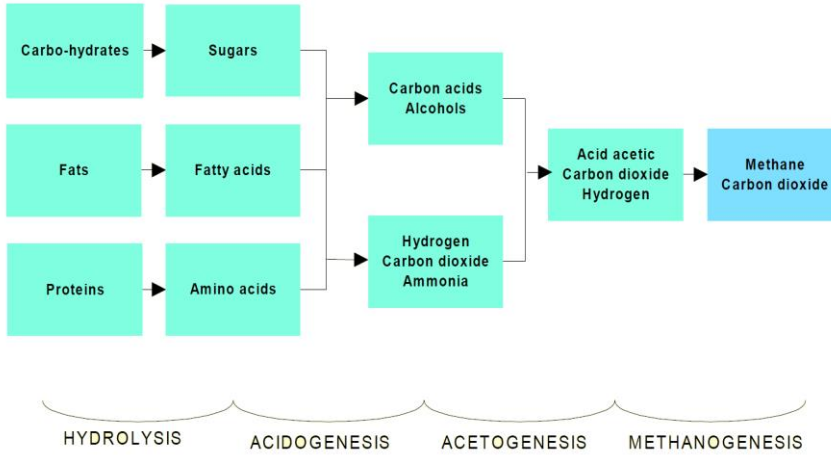
شروط اختيار موقع وحدة البيوغاز

- تكون قريبة من مصدر المخلفات لسهولة تغذيتها.
- ألا تزيد المسافة بين موقع الوحدة ومكان الاستهلاك عن 40 متر.
- يفضل أن تكون قريبة من الحقل لسهولة نقل السماد.
- أن يكون المكان معرض للشمس طول النهار وغير معرض للرياح.
- يفضل أن تكون الوحدة بعيدة عن مصدر مياه الشرب.

التفاعلات البيوكيميائية لعملية الهضم اللاهوائية

إن عملية تكوين الغاز الحيوي هي نتيجة لسلسلة من الخطوات المرتبطة، حيث يتم تقسيم المواد الأولية باستمرار إلى وحدات أصغر. وتشارك مجموعات محددة من الكائنات الحية الدقيقة في كل خطوة. هذه الكائنات الحية تعمل على تحليل المركبات الناتجة من الخطوة التي تسبقها. الشكل 2 يوضح مخطط و تسلسل الخطوات التي يتم من

خلالها تكوين الغاز الحيوي، حيث تشمل خطوات العملية الرئيسية الأربعة: الهيدروليس، الاسيدوجينيسس، الميثانوجينيسس، الميثانوجينيسس. [3]



شكل 2. الخطوات الرئيسية لعملية الهضم اللاهوائي

❖ الهيدروليس (Hydrolysis)

يعتبر التحلل المائي هو الخطوة الأولى من الناحية النظرية، حيث تتحلل المادة العضوية المعقدة (البوليمرات) إلى وحدات أصغر. الكائنات الحية المائية تحلل الأنزيمات المائية، وتحول البوليمرات الحيوية إلى مركبات أكثر بساطة وقابلة للذوبان. [3]

❖ الاسيدوجينيسس (Acidogenesis)

في هذه العملية، يتم تحويل منتجات التحلل المائي عن طريق البكتيريا الحمضية (المخمرة) إلى مواد ميثانوجينية. تتحلل السكريات البسيطة والأحماض الأمينية والأحماض الدهنية إلى خلاث وثنائي أكسيد الكربون والهيدروجين (70%) وكذلك في الأحماض الدهنية المتطايرة (VFA) والكحول (30%). [3]

❖ الاسيتوجينيسس (Acetogenesis)

يتم تحويل المنتجات الناتجة من عملية الاسيدوجينيسس، والتي لا يمكن تحويلها مباشرة إلى الميثان بواسطة بكتيريا الميثانوجين ، يتم تحويلها إلى مواد ميثانوجينية أثناء عملية الاسيتوجينيسس. [3]

❖ الميثانوجينيسس (Methanogenesis)

يتم إنتاج الميثان وثاني أكسيد الكربون من المنتجات الوسيطة بواسطة بكتيريا الميثانوجينيك. ينشأ 70٪ من الميثان المتشكل من الأسيتات ، بينما ينتج الـ 30٪ الباقية من تحويل الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون. تعتبر خطوة الميثانوجينيك خطوة مهمة و حساسة في عملية الهضم اللاهوائي بأكملها، لأنها أبطأ تفاعل كيميائي حيوي في هذه العملية. [3]

العوامل المؤثرة في عملية انتاج الغاز الحيوي

1. البكتيريا

تم تصنيف البكتيريا إلى أربع أنواع حسب نوع المادة الخام المستخدمة بواسطتها كغذاء وتلك المنتجة بنهاية عملية التغذية.

● بكتيريا التحلل والتخمير

تحول المركبات العضوية (الكربوهيدرات والبروتينات والدهون) إلى سكريات ونشويات و أحماض أمينية وأحماض دهنية عليا ومركبات متعادلة ومركبات أبسط كحامض الخليك ومركبات أحادية الكربون زائد الهيدروجين وثاني أكسيد الكربون.

● بكتيريا منتجة للهيدروجين والخلات

تحول منتجات المجموعة السابقة من البكتيريا كالأحماض الدهنية الأعلى من الخلايا كالبروبيوتيك والبيوتريك والمركبات المتعادلة كالإيتانول والبروبانول إلى هيدروجين وخلات.

● بكتيريا منتجة خلالات

هذا النوع يعمل على نطاق واسع من المركبات العضوية أحادية أو متعددة ذرات الكربون ويحولها إلى حامض خليك.

- بكتيريا منتجة الميثان :

تستخدم الهيدروجين ، ثاني أكسيد الكربون ، الخلات ، الميثانول ، أول أكسيد الكربون لإنتاج غاز الميثان.

2. الوسط الغذائي

أي المواد العضوية اللازمة لإنتاج البيوغاز وخصوصاً العناصر الضرورية لتغذية الأنواع المختلفة من البكتيريا المساهمة في عملية إنتاج البيوغاز

هذه العناصر يمكن تصنيفها في مجموعتين أساسية وثانوية :

العناصر الأساسية تشمل الكربون والنيتروجين والفوسفور والكبريت

والثانوية تشمل الكالسيوم والمغنيزيوم والزنك والحديد .

ولاستقرار عملية التخمر اللاهوائي يجب أن يكون هناك اتزان في مقادير ونسب هذه العناصر مع بعضها البعض ، والنسبة بين عنصري الكربون و النيتروجين تؤثر تأثيراً مباشراً على نشاط البكتيريا وخاصة المنتجة للميثان ، فالكربون هو العنصر الأساسي لتزويد البكتيريا بالطاقة الضرورية للنمو أما النيتروجين فهو ضروري لإنتاج الأحماض الأمينية .

حيث أثبتت نتائج الأبحاث أن نسبة كربون/ نيتروجين (C/N) تعادل 25-30:1 هي الأفضل.

3. درجة الحرارة

إن البكتيريا المنتجة للميثان هي أكثر أنواع البكتيريا تأثراً بتذبذب درجة الحرارة لذلك صنفت بكتيريا الميثان إلى ثلاث مجموعات وذلك حسب تكيفها مع درجات الحرارة.

- بكتيريا محبة للبرودة

تعمل في درجات حرارة منخفضة تتراوح بين 10 - 25 درجة مئوية. إنتاج البيوغاز في مثل هذه الظروف من الحرارة ليس شائعاً.

- بكتيريا محبة لدرجات الحرارة المتوسطة
- أنسب درجة حرارة تعمل بها هي 35-37 درجة مئوية وتتحمل التذبذب.
- بكتيريا محبة لدرجات الحرارة العالية
- تعمل على درجات حرارة مرتفعة نسبياً 55-60 درجة مئوية وهي شديدة الحساسية لتذبذبات درجة الحرارة وقد تتوقف عن العمل إذا زادت في حدود +0.5 درجة مئوية.
- 4. درجة الحموضة
- إن عملية التخمر اللاهوائي يمكن أن تقسم إلى مرحلتين مرحلة إنتاج أحماض ومرحلة تحويل أحماض , إن ارتفاع الحموضة في المرحلة الأولى شيء طبيعي والبكتيريا العاملة في هذه المرحلة متأقلمة (بكتيريا التحلل والتخمر وبكتيريا منتجة للخلات) , أما البكتيريا الفاعلة في المرحلة الثانية (مرحلة تحويل الأحماض) وهي بكتيريا الميثان تنمو وتعمل بكفاءة في وسط متعادل تقريباً , درجة الحموضة (6-8 PH).
- إن الحموضة الزائدة في مخمرات البيوغاز هي المشكلة الأكثر شيوعاً ويمكن معالجتها باتباع إحدى هاتين الوسيلتين :
- وقف عملية التغذية للمخمر بالمواد العضوية مؤقتاً حتى تجد بكتيريا الميثان الوقت الكافي لخفض كمية الأحماض الدهنية بالوسط الغذائي. وقف التغذية أيضاً يقلل من نشاط بكتيريا التحلل والتخمر و البكتيريا المنتجة للخلات وبالتالي يؤدي لخفض معدل إنتاج الأحماض.
- إضافة مواد كيميائية قلوية لمعادلة الحموضة الزائدة مثل هيدروكسيد الكالسيوم وكربونات الصوديوم .
- 5. تسمم الوسط الغذائي
- عملية التخمر اللاهوائي تتأثر سلباً و بدرجات متفاوتة بنسب وجود بعض المعادن الثقيلة أو حتى بزيادة في تركيز العناصر الغذائية الضرورية لنمو البكتيريا كالكالسيوم , المغنيزيوم , الصوديوم , البوتاسيوم , الحديد , الأمونيوم والكبريت.

تكون أعراض التسمم في درجاته الدنيا عبارة عن بطء أو نقص في معدل إنتاج الغاز وفي الحالات الحادة تتوقف تماماً العملية الحيوية الكيميائية نتيجة لتسمم وموت البكتيريا بالرغم من أن كل أنواع البكتيريا المساهمة في عملية التخمر اللاهوائي تتأثر بهذه السموم إلا أن تلك المنتجة للميثان أشدها حساسية وتأثراً.

حقن الغاز الحيوي في شبكة الغاز

يمكن تركيز الميثان الموجود في الغاز الحيوي وتحويله لميثان حيوي عن طريق ترقية الغاز الحيوي لنفس معايير الغاز الطبيعي الأحفوري - والذي كان عليه المرور بعملية تنقية بدوره. إذا سمحت شبكة الغاز المحلية بهذا، فإنه قد يتسنى مُنتِج الغاز الحيوي الاستفادة من شبكات توزيع الغاز المحلية. لكنه لا بد للغاز أن يكون نظيفاً جداً ليصل لجودة خطوط الأنابيب وذا تركيب دقيق لتقبله شبكة التوزيع المحلية، فيجب إزالة ثاني أكسيد الكربون والماء وكبريتيد الهيدروجين والجسيمات في حال وجودها. كما يمكن في حال تركيزه وضغطه أن يُستخدم في نقل المركبات. أصبح الغاز الحيوي المضغوط يستعمل على نطاق واسع في السويد وسويسرا وألمانيا، وتم إنشاء قطار في السويد يشغل بطاقة الغاز الحيوي منذ 2005.

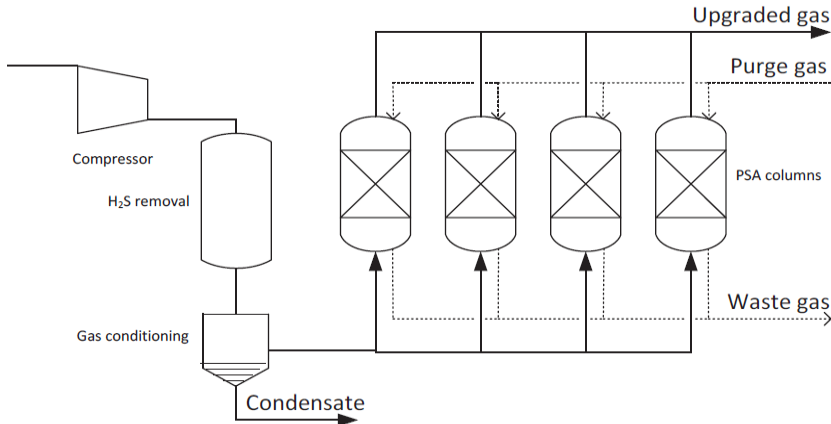
ترقية الغاز الطبيعي

يتكون الغاز الحيوي الخام تقريباً من 60% ميثان و 29% ثاني أكسيد الكربون وأجزاء قليلة من كبريتيد الهيدروجين، وجودته ليست عالية بما فيه الكفاية إذا كان ماله يخطط لبيعه أو استخدامه كوقود للألات. تكفي طبيعة التآكل لغاز كبريتيد الهيدروجين وحدها لتدمير محتويات مصنع مكلف. الحل هو الانتفاع من "ترقية الغاز الحيوي" أو عملية التنقية التي يتم فيها امتصاص الملوثات في مجرى الغاز الحيوي أو تنقيتها، تاركاً 98% ميثان لكل وحدة غاز. توجد أربع طرق رئيسية لتطوير الغاز الحيوي، وتشمل غسيل المياه، والامتصاص بالضغط المتأرجح، وامتصاص السيليكون، والمعالجة الكيميائية. أكثر الأساليب شيوعاً هو غسيل المياه حيث يتدفق الغاز ذا الضغط العالي إلى عمود حيث يتم إزالة ثاني أكسيد الكربون وغيره من العناصر الزرّة عن طريق انسياب المياه الجارية بشكل معاكس للغاز. يستطيع هذا التنظيم تحرير 98% من الميثان، مع ضمان المُصنّعين لحد أقصى

من خسائر الميثان في النظام بنسبة 2%. ويستهلك الأمر ما بين 3-6 % تقريباً من الإنتاج الكلي للطاقة في الغاز لتشغيل نظام ترقية الغاز الحيوي.

الامتزاز تحت الضغط المتأرجح (Pressure swing adsorption)

لامتزاز تحت الضغط المتأرجح (PSV) هي طريقة جافة تستخدم لفصل الغازات بالاعتماد على الخصائص الفيزيائية. بشرح PSA بشكل عام، يتم ضغط الغاز الحيوي الخام لضغط مرتفع ثم يتم تغذيته في عمود الامتزاز الذي يحتفظ بثاني أكسيد الكربون ولكن يترك الميثان يخرج نظيفاً. عندما تنشبع المادة الممتزة في العمود بثاني أكسيد الكربون، يتم تحرير الضغط وبالتالي يتم نزع ثاني أكسيد الكربون وتوجيهه إلى خارج العمود. للوصول على عملية انتاج مستمرة، هناك حاجة إلى عدة أعمدة حيث سيتم إغلاقها وفتحها على التوالي. تشمل خصائص وحدة PSA على ضغط التغذية وضغط التنشيط المادة الممتزة و مدة التشغيل في الدورة الواحدة. الشكل 3، يوضح مخطط عملية مبسط لوحدة ترقية PSA.

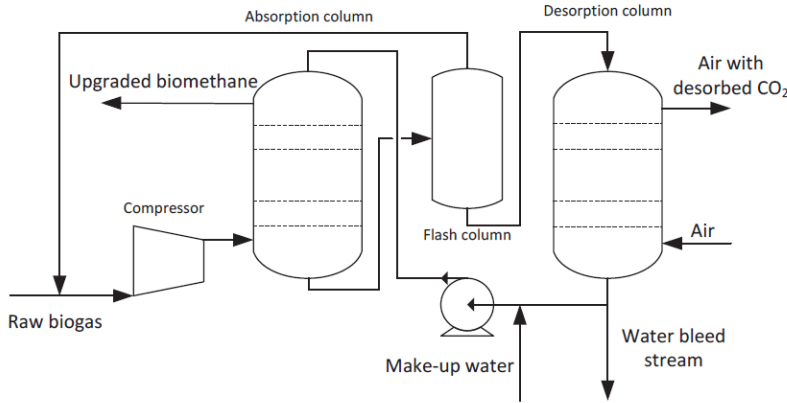


شكل 3. مخطط عملية الترقية بتقنية الامتزاز PSV

الترقية بتقنية الغسل بالماء

تقنية الغسل بالماء هي جهاز تنظيف طبيعي يستخدم حقيقة أن ثاني أكسيد الكربون لديه قابلية ذوبان أعلى بكثير من الميثان في الماء. في جهاز الغسل بالماء، يتم فصل ثاني أكسيد الكربون من الغاز الحيوي الخام ويتم إذابته في الماء

في عمود الامتصاص تحت ضغط مرتفع، عادة ما يكون من 6 إلى 10 بار. ثم يتم إطلاق ثاني أكسيد الكربون من الماء مرة أخرى في عمود الإمتصاص، بإضافة الهواء عند الضغط الجوي، انظر الشكل 4.

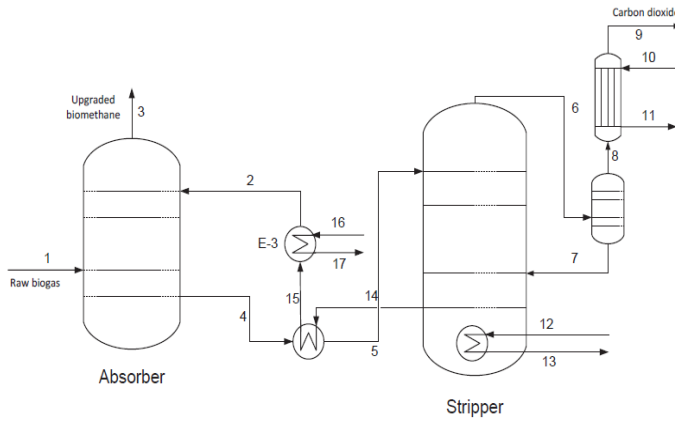


شكل 4. مخطط عملية الترقية بالغسل بالماء

الترقية بتقنية الامتصاص الكيميائي بالامين

يتم امتصاص ثاني أكسيد الكربون من الغاز الحيوي باستخدام الأمينات في صناعة الغاز الحيوي اليوم باستخدام MDEA. على الرغم من ان هناك اختلاف من مصنع للتكنولوجيا الى اخر، و لكن يمكن وصف العملية بشكل، حيث تتكون التكنولوجيا من برج امتصاص، يتم فيه إزالة ثاني أكسيد الكربون من الغاز الحيوي، وبرج تقطير

لإعادة تنشيط الأمين حيث يتم فيه إزالة ثاني أكسيد الكربون من محلول الأمين. و الشكل 5 يوضح مخطط العملية بشكل عام.



شكل 5. مخطط عام لطريقة الامتصاص الكيميائي بالأمين

طريقة التبريد تحت الضغط المرتفع Cryogenic separation

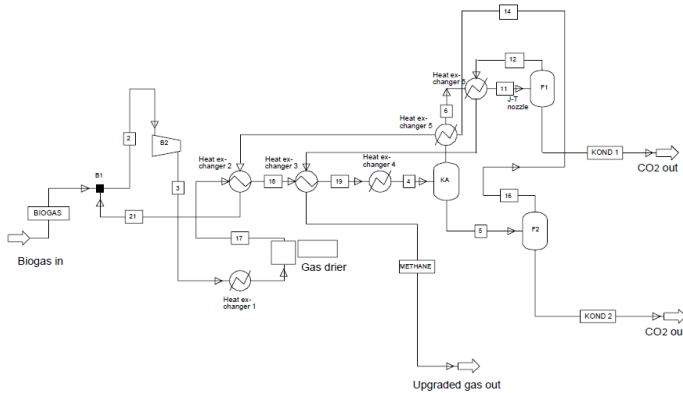
يمكن فصل ثاني أكسيد الكربون عن الميثان عن طريق تبريد خليط الغاز عند ضغط مرتفع وإزالة ثاني أكسيد الكربون السائل المتشكل. تمت دراسة هذه الطريقة كمشروع بحثي في معهد لوند للتكنولوجيا ، ولكنها غير متاحة كعملية تجارية.

يتم ضغط الغاز الحيوي الخام إلى حوالي 80 بار، حيث يتم الضغط على مراحل متعددة مع التبريد، ثم يتم تجفيف الغاز المضغوط لتجنب التجميد في عملية التبريد التالية. يتم تبريد الغاز الحيوي باستخدام المبردات والمبادلات

الحرارية إلى - 45 درجة مئوية ومن ثم تتم إزالة ثاني أكسيد الكربون المكثف في فاصل. تتم معالجة ثاني أكسيد الكربون هذا لاستعادة الميثان الذائب الذي يتم إعادة تدويره الى بداية العملية.

يتم تبريد الغاز بدرجة أكبر إلى حوالي - 55 درجة مئوية عن طريق المبادلات الحرارية، و من ثم يتم خفض ضغط الغاز البارد بشكل مفاجئ باستخدام صمام جول ثمسون Joule-Thomson و تتم هذه العملية عن فوهة وعاء التمدد (فاصل) حيث ان الضغط في الوعاء حوالي 8 - 10 بار ودرجة الحرارة حوالي - 110 درجة مئوية. في وعاء

التمدد، ينشأ توازن أطوار بين الغاز و الصلب. حيث ان الطور الصلب هو مادة ثاني أكسيد الكربون المتجمد اما الطور الغازي فهو ميثان بنقاوة عالية تصل الى اكثر من 97 % و الذي يتم تسخينه قبل أن يغادر المصنع.



شكل 6. مخطط عملية التبريد تحت الضغط المرتفع Cryogenic separation

لا تتوفر بيانات عن التكلفة التشغيلية والاستثمارية ولكن الحسابات التي أجريت في مشروع البحث تشير إلى أن التكاليف قابلة للمقارنة مع تنقية الغسل بالماء في المصانع متوسطة الحجم حيث تتفوق عملية التبريد تحت

الضغط من حيث التكلفة على تقنية الغسل بالماء في المصانع الكبيرة ذات السعة الانتاجية العالية. وبالتالي ، فإن مصنع ترقية كبير يعتمد على تقنية التبريد تحت الضغط المرتفع سيكون له تكلفة أقل من مصنع يعتمد تنقية الغسل بالياء بنفس الحجم موضح بالشكل 6. [7]

عمليات الفصل في درجات حرارة منخفضة Cryogenic

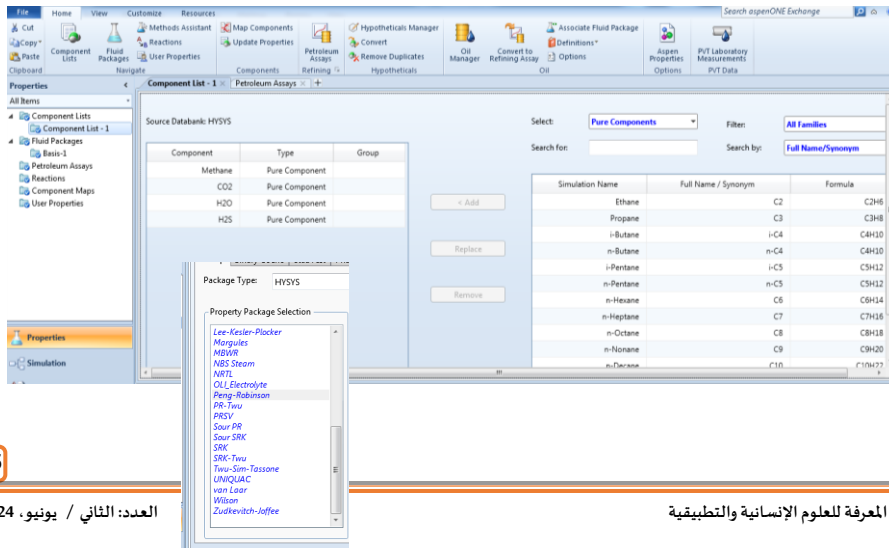
يشير المصطلح cryogenic إلى عمليات الفصل عند درجات الحرارة المنخفضة للغاية. حيث يتم استخدام الخصائص المختلفة المرتبطة بدرجات الحرارة المنخفضة لأنواع الغاز لفصلها عن بعضها البعض. على الرغم من أن تقنية التبريد استخدمت في معالجة الغاز الطبيعي لسنوات عديدة، إلا أنها تقنية جديدة إلى حد ما بالنسبة لمعالجة الغاز الحيوي (الترقية، التسييل والنقل). [6]

خطوات عملية التصميم والمحاكاة

1. اختيار قائمة المواد وحزمة المعادلات

نظراً لأن العملية تتم تحت ضغط مرتفع، يتم اختيار معادلة Ping-Robinson كحزمة المعادلات التي سيتم استخدامها في حساب وتقدير الخواص الفيزيائية والكيميائية اللازمة اثناء عملية المحاكاة.

وقد تم ادخال قائمة المواد واختيار حزمة المعادلات كما موضح بالشكل التالي



2. تصميم مخطط العملية

بعد الانتهاء من الخطوات الأساسية من ادخال قائمة المواد واختيار حزمة المعادلات يتم الانتقال الى بيئة التصميم والمحاكاة وذلك بالضبط على Simulation لتظهر لنا الشاشة التي امامنا حيث سيتم من خلالها تصميم مخطط العملية



3. محاكاة خط التغذية Feed stream

تم محاكاة خط التغذية للمصنع وهو الانبوب الذي يحمل الغاز الحيوي بإضافة خط المواد وذلك بالضبط على  ومن ثم يتم الضغط مرتين على الخط حتى يتم ادخال الظروف التشغيلية للخط كالضغط والتدفق ودرجة الحرارة والتركيب كما هو موضح بالشكل التالي

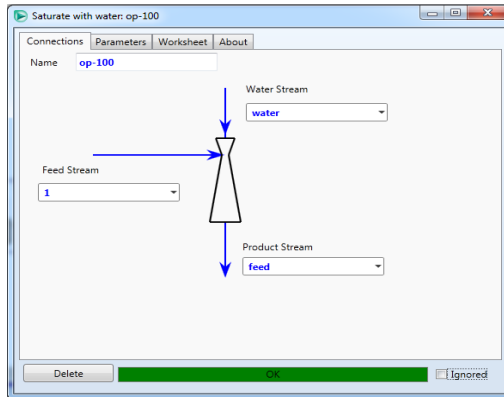
المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)

Worksheet	Attachments	Dynamics
Stream Name: 1 Vapour Phase Conditions: Vapour / Phase Fraction: 1.0000 1.0000 Properties: Temperature [C]: 15.00 15.00 Composition: Pressure [bar]: 1.010 1.010 Oil & Gas Feed: Molar Flow [kmole/h]: 47.29 47.29 Petroleum Assay: Mass Flow [kg/h]: 1183 1183 K Value: Std Ideal Liq Vol Flow [barrel/day]: 381.9 381.9 User Variables: Molar Enthalpy [kcal/kgmole]: -4.247e+004 -4.247e+004 Notes: Molar Entropy [kJ/kgmole-C]: 183.8 183.8 Cost Parameters: Heat Flow [kW/h]: -2.008e+006 -2.008e+006 Normalized Yields: Liq Vol Flow @Std Cond [barrel/day]: 1.682e+005 1.682e+005 Fluid Package: Basis: 1 Utility Type:		

4. محاكاة اداة تشبييع الغاز بالماء OP-100

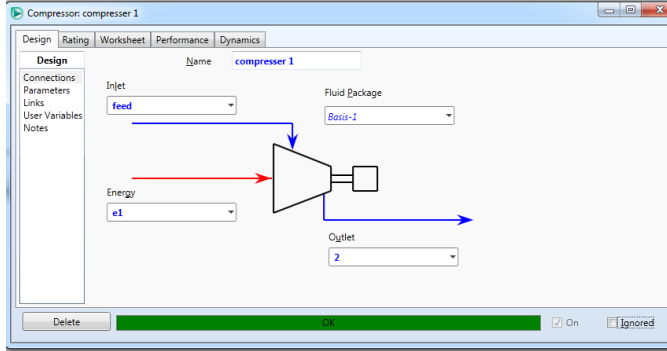
هذه المعدة هي عبارة عن معدة تخيلية اي انها ليست حقيقية وغير موجودة في الواقع والغرض من استخدامها هنا ولتشبييع الغاز بالماء، حيث ان مواصفات وخصائص الغاز المعطاة تبين تركيب الغاز على انه جاف ولكن في الواقع فان الغاز مشبع بالماء عند ظروف الغاز المعطاة.

الشكل التالي يبين كيف تمت محاكاة هذه المعدة، كما ان خط الماء المستخدم في عملية التشبييع له نفس مواصفات الغاز من ضغط ودرجة حرارة.



5. محاكاة الضاغط 1 compressor

من قائمة المعدات نختار الضاغط (compressor) بالضغط على  و اضافته للمخطط ثم ادخال الظروف التشغيلية كما هو مبين بالشكل التالي



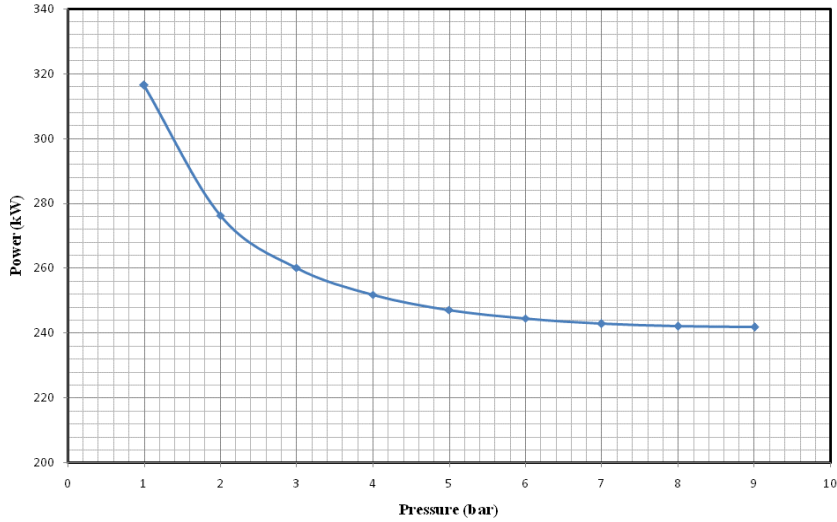
كما ان الضغط الخارج من الضاغط حوالي 8 بار

اختيار الظروف التشغيلية الامثل

نظرا لنقص المعلومات المتعلقة بهذه التكنولوجيا تم اختيار الظروف التشغيلية الافضل من خلال اتباع خطوات لتحسين العملية الانتاجية بالاستناد لبعض العوامل المهمة وقد ساعد في تسهيل هذه المهمة استخدام برنامج الهايسس والادوات والميزات المرفقة معه.

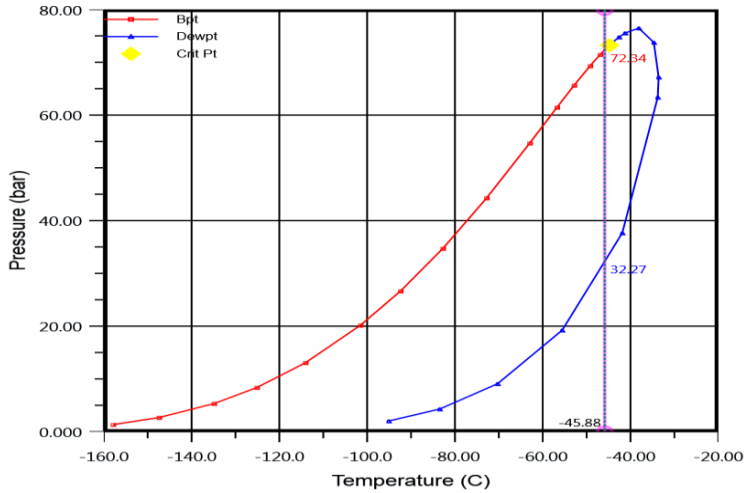
تحسين مرحلة رفع الضغط

كما أسلفنا فان الهدف من هذه الخطوة هو رفع ضغط الغاز على مراحل، حيث تم استخدام مرحلتين مع التبريد. وقد تم اختيار الظروف الامثل من خلال رسم العلاقة بين الطاقة الاجمالية المستهلكة في عملية رفع الضغط كدالة في ضغط الخروج من الضاغط الاول حيث نلاحظ من الرسم التالي ان الضغط الامثل هو تقريبا 9 بار حيث يعطي اقل استهلاك للطاقة في عملية رفع الضغط



شكل 7. تأثير ضغط الخروج في الضاغط الاول على استهلاك الطاقة الكلي

وقد تم اختيار ضغط الخروج النهائي من مرحلة رفع الضغط ليكون اعلى قيمة ممكنه دون تجاوز النقطة الحرجه وقد تمت هذه الخطوة من خلال رسم مخطط الضغط ودرجة الحرارة (P&T Envelope) والذي نلاحظ من خلاله ان الضغط الحرج حوالي 75 بار. وقد تم اختيار الضغط ليكون اقل من هذه القيمة وهي حوالي 72 بار موضح بالشكل 8.

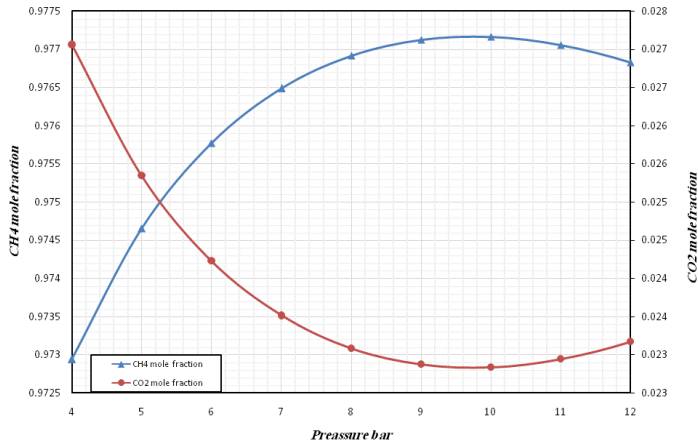


شكل 8. مخطط الضغط ودرجة الحرارة

تحسين ضغط التمدد

تم اختيار ضغط التمدد الافضل من حيث مواصفات الغاز المنتج والمتمثل في ضغط الخط رقم 18 من خلال استخدام اداة دراسة الحالة (case study tool) ورسم تأثير الضغط على نسبة الميثان وثاني اكسيد الكربون في المنتج النهائي حيث نلاحظ من الرسم انه كلما انخفض الضغط كلما زادة نقاوة الميثان وقلت نسبة ثاني اكسيد الكربون وذلك الى ان يصل الى 9.5 بار تقريبا حيث نلاحظ سلوك عكسي وهذا يعني ان الضغط الامثل من الرسم هو حوالي 9 بار كما هو موضح بالشكل 9.

المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)



شكل 9. تأتي ضغط التمدد النهائي على مواصفات الغاز المنتج

نتائج عملية المحاكاة

Name	dry biogas	w	2	saturated biogas	3
Vapour Fraction	1	0	1	1	0.987
Temperature [C]	15	15	168.8	15	15
Pressure [kPa]	103	103	500	103	495
Molar Flow [kgmole/h]	4.73E+01	7.84E-01	4.81E+01	4.81E+01	4.81E+01
Mass Flow [kg/h]	1.18E+03	1.41E+01	1.20E+03	1.20E+03	1.20E+03
Liquid Volume	2.53E+00	1.42E-02	2.54E+00	2.54E+00	2.54E+00

Flow [m3/h]					
Heat Flow [kJ/h]	-8.39E+06	- 2.25E+05	-8.29E+06	-8.58E+06	-8.61E+06
Composition					
Comp Mole Frac (Methane)	0.680	0.000	0.669	0.669	0.669
Comp Mole Frac (CO2)	0.320	0.000	0.315	0.315	0.315
Comp Mole Frac (H2O)	0.000	1.000	0.016	0.016	0.016
Comp Mole Frac (H2S)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Name	5	4	6	9	8
Vapour Fraction	1	0	1	1	0
Temperature [C]	15	15	293	15	15
Pressure [kPa]	495	495	7200	7200	7200
Molar Flow [kgmole/h]	4.75E+01	6.18E-01	4.75E+01	4.73E+01	1.67E-01
Mass Flow [kg/h]	1.18E+03	1.11E+01	1.18E+03	1.18E+03	3.00E+00
Liquid Volume Flow [m3/h]	2.53E+00	1.12E-02	2.53E+00	2.53E+00	3.01E-03
Heat Flow [kJ/h]	-8.43E+06	-1.77E+05	- 7.89E+06	- 8.48E+06	-4.78E+04
Composition					
Comp Mole Frac (Methane)	0.678	0.000	0.678	0.680	0.000

المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)

Comp Mole Frac (CO ₂)	0.319	0.001	0.319	0.320	0.000
Comp Mole Frac (H ₂ O)	0.004	0.999	0.004	0.000	1.000
Comp Mole Frac (H ₂ S)	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000

Name	10	11	12	14	16
Vapour Fraction	1	1	0.827	0	0
Temperature [C]	0	-20	-40	-40	-65
Pressure [kPa]	7195	7190	7185	7185	7175
Molar Flow [kgmole/h]	4.73E+01	4.73E+01	4.73E+01	8.20E+00	3.91E+01
Mass Flow [kg/h]	1.18E+03	1.18E+03	1.18E+03	2.51E+02	9.31E+02
Liquid Volume Flow [m ³ /h]	2.53E+00	2.53E+00	2.53E+00	4.38E-01	2.09E+00
Heat Flow [kJ/h]	-8.52E+06	-8.58E+06	-8.70E+06	-2.06E+06	-6.79E+06
Composition					
Comp Mole Frac (Methane)	0.680	0.680	0.680	0.479	0.722
Comp Mole Frac (CO ₂)	0.320	0.320	0.320	0.521	0.278
Comp Mole Frac (H ₂ O)	0	0	0	0	0
Comp Mole Frac (H ₂ S)	0	0	0	0	0

Name	18	19	13	15	final product
Vapour Fraction	0.71	1	1	0	1
Temperature [C]	-118.97	-119	-40	-50	20
Pressure [kPa]	805	805	7185	7180	800
Molar Flow [kgmole/h]	3.91E+01	2.78E+01	3.91E+01	3.91E+01	27.76
Mass Flow [kg/h]	9.31E+02	4.56E+02	9.31E+02	9.31E+02	455.84

المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)

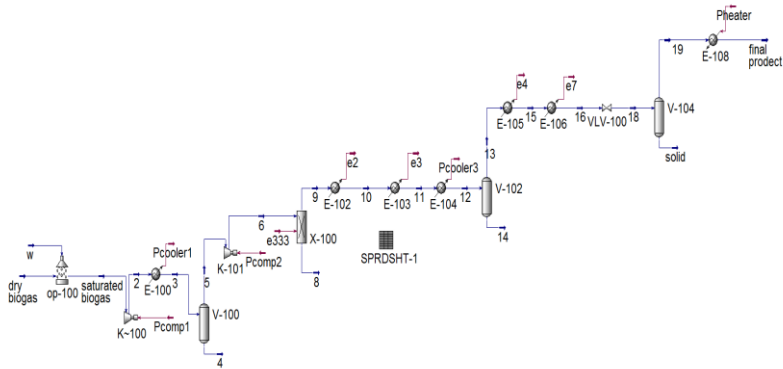
Liquid Volume Flow [m ³ /h]	2.09E+00	1.49E+00	2.09E+00	2.09E+00	1.49
Heat Flow [kJ/h]	-6.79E+06	-2.35E+06	-6.64E+06	-6.72E+06	-2.21E+06
Composition					
Comp Mole Frac (Methane)	0.722	0.986	0.722	0.722	0.986
Comp Mole Frac (CO ₂)	0.278	0.014	0.278	0.278	0.014
Comp Mole Frac (H ₂ O)	0	0	0	0	0
Comp Mole Frac (H ₂ S)	0	0	0	0	0

نتائج الطاقة المستهلكة

المعدة	رمز الخط	kJ-h
E-104	Pcooler3	1.23E+05
E-105	e4	8.12E+04
E-106	e7	7.52E+04
X-100	e333	-6.35E+05
E-108	Pheater	1.39E+05
K-100	Pcomp1	2.89E+05
E-100	Pcooler1	3.22E+05
K-101	Pcomp2	5.41E+05

المحاكاة لترقية الغاز الحيوي بتقنية الكرايوجينيك (cryogenic) باستخدام برنامج الهايسس (HYSYS)

6.25E+04	e3	E-103
3.92E+04	e2	E-102
1.04E+06	اجمالي الطاقة المستهلكة	



الشكل 10. مخطط عملية الترقية للغاز الحيوي بعد المحكاة

الاستنتاج والتوصيات

تم اختيار الغاز الحيوي كمجال للبحث في هذه الدراسة وبالتحديد ترقية الغاز الحيوي الى مستوى الغاز الطبيعي وذلك بنزع ثاني اكسيد الكربون بحيث يكون اقل من 3% وزيادة نسبة الميثان بحيث تكون أكثر من 97% وهي المواصفات القياسية للغاز الحيوي في الاسواق.

وقد تم دراسة امكانية ترقية الغاز الحيوي باستخدام طريقة التبريد تحت الضغط المرتفع وتعرف بالكرا وجينيك "cryogenic" حيث يتم رفع ضغط الغاز ومن ثم تبريده على مرحلتين حيث يتم في المرحلة الاولى فصل جزء من ثاني اكسيد الكربون المتكثف وفي المرحلة الثانية يتم فصل ثاني اكسيد الكربون المتبقي من خلال خفض المفاجئ للضغط البارد جدا. موضح بالشكل 10.

ومن اهم النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة هي:

1. امكانية تطبيق هذه الطريقة لفصل ثاني اكسيد الكربون وترقية الغاز الحيوي
2. الغاز المنتج بعد عملية الترقية يحتوي على 98.6% ميثان واقل من 2% ثاني اكسيد الكربون
3. هذه الطريقة تتيح لنا فصل الماء وغاز كبريتيد الهيدروجين ايضا ان وجد.
4. اجمالي الطاقة المستهلكة لرفع الضغط حوالي 8.3×10^5 كيلو جول/ساعة
5. اجمالي الطاقة اللازم سحبها في التبريد حوالي 6.77×10^4 كيلو جول/ساعة
6. نوصي بتطبيق هذه التقنية في عمليات ترقية الغاز الحيوي لما اظهرته من فعالية في هذا المجال.

المراجع

1. IEA, 2013, Bioenergy Task 37

2. ANDRITZ Group, BIOgas – An important renewable energy source, First edition May 2013.
3. Niels Bohrs, Biogas HANDBOOK, Published by University of Southern Denmark Esbjerg, 2008.
4. Peter Jacob Jorgensen, Biogas – green energy, PlanEnergi and Researcher for a Day– Faculty of Agricultural Sciences, Aarhus University 2009, 2nd edition.
5. Fabien Monnet, An Introduction to Anaerobic Digestion of Organic Wastes, November 2003.
6. Martin Hagen and Erik Polman, Adding gas from biomass to the gas grid, February 2001.
7. Fredric Bauer, Christian Hultberg, Tobias Persson and Daniel Tamm, Biogas upgrading – Review of commercial technologies, Sweden 2012.
8. Katie Elizabeth and Hannah Warren, A techno-economic comparison of biogas upgrading technologies in Europe, 08.2012.

9. Even Solnes Birkelund, CO2 Absorption and Desorption Simulation with Aspen HYSYS, University of Tromso
10. Simon Jnsson, Johan Westman, "Cryogenic Biogas Upgrading Using Plate Heat Exchanger" Master's Thesis, Ghalmers University of Technology.
11. Gavin Towler & Ray Sinnott, Chemical Engineering Design Principles, Practice and Economics of Plant and Process Design, Copyright © 2008
12. Francis S. Manning and Richard E. Thmpson, Oilfield Processing of Petroleum - Volume 1, university of Oklahoma, 1995.
13. Holm-Nielsen, The future of Biogas in Europe, et al. 2007
14. B.Raninger et.oth.Biogas to grid in China:challenges and opportunities of a new marketfrom industrial large scale biogas plants" in "Biogas Engineering and Application, volume 2. Bejing 2011.
15. Tong Boitin. "Biogas Technology and Market status in China". BIT 3rd Annual World Congres of Bioenergy. Nanjing., 2013

16. Beil, Michael, and Wiebke Beyrich. 2013. "Biogas Upgrading to Biomethane."
In The Biogas
17. Black & Veatch. 2013. Small-Scale Bioenergy: Resource Potential, Costs, and
Feed-In Tariff
18. Implementation Assessment. Draft Consultant Report. California Public
Utilities Commission.
19. Society of Automotive Engineers, I., SAE Standard J1616, Surface Vehicle
Recommended
20. Practice, Recommended Practice for Compressed Natural Gas Vehicle Fuel.
1994.
21. DVGW, DVGW-Arbeitsblatt G 262, Weißdruck: Nutzung von Gasen aus
regenerativen
22. Quellen in der öffentlichen Gasversorgung. 2011.