

OBNOVLJIVI VIRI IN DIVERZIFIKACIJA VIROV ZEMELJSKEGA PLINA

MATEJ URH
 PLINOVODI D.O.O.

KAZALO

Uvod	16
Prednost povezovanja energetskega omrežja in diverzifikacije virov plina	16
Surovine za proizvodnjo obnovljivih plinov	19
Viški električne energije	19
Lesna biomasa in plastični odpadki	20
Pridobivanje CO ₂	21
Nelesna biomasa	22
Proizvodnja plina iz obnovljivih virov	23
Proizvodnja sintetičnega metana	24
Tehnična implementacija proizvodnje sintetičnega metana	25
Proizvodnja vodika	26
Predpriprava plina na injiciranje v prenosni sistem zemeljskega plina	26
Možnost uporabe plinov iz obnovljivih virov	27
Gospodinski odjemalci	28
Industrijski odjemalci	28
Promet	28
Viri	29

UVOD

Prihodnost energetike bo temeljila na izkoriščanju obnovljivih virov energije in izgradnji nizkoogljične družbe, v kateri bo vloga fosilnih goriv vse manjša. Vpeljevanje obnovljivih virov energije v energetske bilance je močno podprto tudi s financiranjem s strani EU in lokalnih vlad

držav članic. Za doseganje nizkoogljične družbe so bili sprejeti številni ukrepi, katerih cilj je zmanjšanje porabe fosilnih goriv, v nekaterih državah so stopili še korak dlje in nekatera fosilna goriva v celoti prepovedali. Zemeljski plin je najčistejše fosilno gorivo z izpusti toplogrednih plinov nižjimi od premoga, bencina in dizla, zato se kaže

kot primeren energent za tranzicijo v nizkoogljčno družbo prihodnosti. Zemeljski plin ima širok spekter uporabe: za proizvodnjo električne energije, za ogrevanje, za hlajenje, za kuhanje, lahko pa je uporabljen tudi kot hranilnik energije in ta možnost uporabe bo v prihodnosti vse bolj pridobivala na svoji vlogi.

V zadnjih letih smo priča intenzivnemu vpeljevanju obnovljivih virov v proizvodnjo električne energije. V preteklosti je bil glavni obnovljivi vir električne energije hidropotencial večjih rek. Ta vir je v glavnem na voljo čez celo leto in hidroelektrarna lahko obratuje v pasu. V zadnjih letih pa so se začele pojavljati vetrne in sončne elektrarne, pri katerih je proizvodnja odvisna od razpoložljivosti sončne in vetrne energije, zato takšne elektrarne ne morejo obratovati v pasu. V primeru nizke porabe električne energije pa je potrebno proizvodnjo iz obnovljivih virov zmanjševati, v primeru neugodnih cen električne energije na trgu pa celo zaustaviti. Električno energijo je možno pretvarjati v vodik s tehnologijami Power-to-Gas oziroma sintetični metan s tehnologijami Power-to-Methane, ki je obnovljivi plin. S tem se odpira možnost 100 % izkoriščanja razpoložljivega potenciala obnovljivih virov, manjša pa je tudi obremenjenost elektroenergetskega omrežja. S tem pridemo do povezovanja dveh energetskih sistemov – elektroenergetskega sistema in plinovodnega sistema zemeljskega plina.

Obnovljive vire energije, s katerimi pripomoremo k zmanjšanju onesnaževanja, pa je v plinski sektor možno uvajati tudi brez povezovanja z elektroenergetskim sistemom. V tem primeru se za proizvodnjo obnovljivega plina uporablja domače surovine, s čimer se zmanjša energetska odvisnost od uvoza zemeljskega plina, ter še dodatno zniževanje emisij CO₂ prek uvajanja obnovljivih virov v plinski sektor.

PREDNOST POVEZOVANJA ENERGETSKIH OMREŽIJ IN DIVERZIFIKACIJE VIROV PLINA

Uvajanje obnovljivih virov kot sta sončna in vetrna energija v energetske bilanco zahteva večjo fleksibilnost prenosnih sistemov. Razpoložljivost sončne in vetrne energije ne sovпада z diagramom poteka porabe in s konicami porabe električne energije. Zato je posledično v takšnem obdobju potrebno zagotoviti potrebno energijo iz drugih virov, ki so v glavnem fosilna goriva. Po drugi strani pa je največja razpoložljivost vetrne in sončne energije lahko v času najmanjše porabe električne energije in v tem primeru proizvodnja električne energije iz obnovljivih virov ni potrebna, ker to energijo že zagotavljajo drugi proizvodni viri, ki obratujejo v pasu. Posledica je nadaljevanje proizvodnje električne energije iz fosilnih goriv na eni strani ter zanemarjanje razpoložljivega energetskega potenciala ob-

novljivih virov na drugi strani.



Večjo fleksibilnost energetskih sistemov zagotovimo s povezovanjem plinskega in elektroenergetskega sistema. Na ta način je možno izkoristiti celoten razpoložljiv potencial obnovljivih virov, kar pomeni večji delež doma proizvedene energije v energetske bilanci in manjša odvisnost od uvoza energije.



Višek električne energije proizvedene iz obnovljivih virov je možno pretvoriti v vodik, tega pa skupaj s CO₂ v sintetični metan, ki ga je možno shranjevati v plinovodnem sistemu zemeljskega plina. Takšna izraba obnovljivih virov omogoča, poleg zmanjševanja onesnaževanja, tudi kroženje - ponovno uporabo CO₂.

S povezovanjem dosežemo številne pozitivne posledice za obe področji energetike:

- 100 % izkoriščenost potenciala obnovljivih virov,
- domača proizvodnja obnovljivega plina in manjša energetska odvisnost od uvožene energije,
- uporaba plinovodnega sistema kot sezonskega hranilnika energije,
- razbremenitev elektroenergetskega sistema,
- možnost zmanjšanja emisij pri večjih industrijskih odjemalcih, kjer zemeljski plin ne more biti nadomeščen z drugimi energenti.

Obnovljivi plin je možno proizvajati tudi na druge načine, s katerimi dosežemo zniževanje izpustov CO₂, kot na primer:

- uplinjanje lesne biomase,
- uplinjanje plastičnih odpadkov,
- anaerobni razvoj biomase,
- katalitična in biološka metanacija.

Z zgoraj naštetimi tehnologijami je možna proizvodnja obnovljivega plina brez povezovanja z elektroenergetskim sistemom, kar pomeni še dodatne možnosti za znižanje izpustov CO₂ in energetske odvisnosti od uvožene energije. S temi tehnologijami pa se odpira tudi možnost izkoriščanja domačih virov, kot so biomasa in plastični odpadki, ki so lahko ponovno koristno uporabljeni v energetske namene namesto njihovega uničenja v sežigalnicah, ki

zraka. Negativnim učinkom izpustov pri sežigu lesne biomase na kakovost zraka in okolja se lahko izognemo le z uvajanjem novih tehnologij.

Proizvodnja poteka v bioreaktorjih za anaerobni razkroj. Iz teh surovin se ob razkroju sproščajo metan in CO_2 .

Ravnanje s plastičnimi odpadki predstavlja velikih izziv, saj je plastika težko razgradljiv material in kot taka povzroča negativne vplive na okolje. Poleg negativnih vplivov z vidika onesnaževanja pa je z neustreznim ravnanjem s plastičnimi odpadki izgubljen tudi energetski potencial takšnih odpadkov. Iz plastičnih odpadkov je možno pridobivati sintezni plin z uplinjanjem, podobno kot iz lesne biomase.

Obnovljiv plin in vodik je lahko prek plinovodnega omrežja transportiran do končnih odjemalcev. Uporaba takšnega plina pripomore z zmanjšanjem izpustov CO_2 in prednost tega energenta je, da je z njim možno v celoti nadomestiti zemeljski plin pri velikih industrijskih porabnikih, ki so največji onesnaževalci. Takšni porabniki so tudi plinske elektrarne, s katerimi se obnovljiv plin, ki je bil med drugim proizveden tudi iz viškov električne energije in shranjen v sistemu zemeljskega plina, pretvori nazaj v električno energijo, ki je predana nazaj v prenosni elektroenergetski sistem. Prednost takšnega shranjevanja je ta, da so sedaj ti viški energije v takšni obliki, da jih je možno uporabljati za kritje tako primanjkljajev električne energije v omrežju, kot tudi za proizvodnjo električne energije v pasu.

Takšen plin je primeren tudi za zamenjavo fosilnih goriv pri večjih industrijskih odjemalcih, kjer uporaba drugega, obnovljivega vira energije sploh ni mogoča, kot so na primer železarne in betonarne. V kolikor so takšni odjemalci tudi vir CO_2 pri uporabi in proizvodnji obnovljivega plina kroži enaka količina CO_2 in pri tem nove količine CO_2 ne nastajajo.

Iz sistema zemeljskega plina pa je možno tudi odstraniti vodik in ga uporabiti za proizvodnjo električne energije z gorivnimi celicami oziroma za polnjenje vozil na vodik.

Izpuste v prometu pa je možno zmanjševati ne le z uporabo vodika, ampak tudi z uporabo CNG. CNG vozila so trenutno bolj razširjena kot vozila na vodik, bolj razširjene so tudi CNG polnilne postaje. Slednje velja tako za Slovenijo kot tudi za EU. V Sloveniji trenutno obratuje 5 polnilnic, medtem ko jih je v Avstriji 169, v Nemčiji 868, v Italiji pa kar 1058 [1].

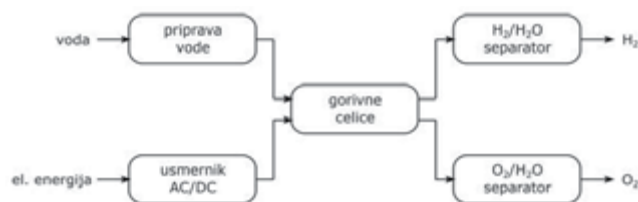
SUROVINE ZA PROIZVODNJO OBNOVLJIVIH PLINOV

Za proizvodnjo obnovljivega plina sta potrebni dve surovini: vodik in CO_2 , ki nista na razpolago v čisti obliki, ampak se ju pridobiva iz surovin, ki so opisane v naslednjih pod poglavjih.

Viški električne energije

Z viški električne energije se proizvaja vodik, ki lahko služi kot končni nosilec energije, ki je primešan zemeljskemu plinu, lahko pa služi kot polizdelek, ki je nadalje uporabljen v procesu metanancije za proizvodnjo obnovljivega plina, s katerim lahko v celoti nadomestimo zemeljski plin.

Za proces elektrolize vode sta potrebni deionizirana voda in električna energija, po elektrolizi pa je potrebna separacija vodika in kisika iz vode.



Slika 2: Shematski prikaz elektrolize [6]

S procesom Power-to-Gas se z elektrolizo vode proizvaja vodik. Trenutno so na trgu trije tipi elektrolizerjev, primernih za Power-to-Gas procese:

- alkalni elektrolizerji (AEL),
- elektrolizerji s polimernimi membranami (PEM),
- elektrolizerji s trdnimi oksidi (SOEC).

AEL je trenutno najbolj zrela in komercialno dostopna tehnologija za elektrolizo na trgu [2]. Ta tehnologija za elektrolit uporablja raztopino KOH ali NaOH. Tehnologija deluje tako pri atmosferskih tlakih, kot tudi pri višjih tlakih. Pri atmosferskih tlakih je končni produkt bolj čist, prednost proizvodnje pri povišanih tlakih pa je ta, da je izhodni produkt na voljo pri višjem tlaku in ga je kot takšnega lažje in z manjšimi stroški možno injicirati v omrežje zemeljskega plina [2], saj dodatno komprimiranje ni potrebno, oziroma je potrebno v manjši meri.

AEL elektrolizerji lahko obratujejo v območju med 20 % in 100 % nazivne moči, možne so tudi preobremenitve do 150 % nazivne moči [2], zaradi česar so primerni za dinamični režim obratovanja. Pričakovana življenjska doba takšnega elektrolizerja je 30 let.

PEM je relativno nova tehnologija, njene glavne prednosti pa so hiter hladni zagon in večja možnost dinamičnega obratovanja [2]. Čistoča proizvedenega vodika je zelo

visoka. Minimalna obremenitev je 5 % [2]. V primerjavi z AEL je PEM tehnologija dražja zaradi uporabe katalizatorjev iz plemenitih kovih in cen membran, nižja je tudi pričakovana življenjska doba.

Konverzija električne energije s tehnologijo SOEC poteka pri visokih temperaturah. Elektrolit je ZrO_2 dopiran z 8 mol % Y_2O_3 . Zaradi obratovanja pri višjih temperaturah se zniža poraba električne energije, to pa je tudi glavna prednost tehnologije SOEC. Slabost te tehnologije je velika degradacija materialov in življenjska doba zaradi obratovanja pri visokih temperaturah, pa tudi nezmožnost dinamičnega režima obratovanja.

Lesna biomasa in plastični odpadki

Iz lesne biomase in plastičnih odpadkov se z uplinjanjem pridobi za proizvodnjo obnovljivega plina potrebna vodik in CO_2 .



Uplinjanje je proces, kjer se lesna biomasa oziroma plastični odpadki pretvarjajo v sintezni plin, katran in oglje.



Sintezni plin je mešanica metana, vodika, CO in CO_2 , možne pa so še nekatere druge primesi v manjših koncentracijah, kot na primer H_2S in HCl, ki sta v nadaljnji obdelavi sinteznega plina neželeni, ter dušik, ki je inertni plin, ki niža kurilno vrednost sinteznega plina. Oglje vsebuje trdno nepretvorjeno organsko frakcijo ter inertni del vhodne surovine [8]. Katran je težji ogljikovodik, ki kondenzira pri temperaturah med 250 °C in 300 °C [8]. Sestava sinteznega plina je odvisna od obratovalnih pogojev v reaktorju za uplinjanje in od predpriprave lesne biomase in vrste plastičnih odpadkov. Oglje, ki nastaja med uplinjanjem, je sestavljeno iz ogljika in pepela. Količina ogljika, ki nastane med uplinjanjem, je odvisna od izbrane tehnologije in obratovalnih pogojev, količina pepela pa od predpriprave lesne biomase [8]. Produkti uplinjanja plastičnih odpadkov se zaradi specifičnih lastnosti plastičnih materialov, kot so majhna termična prevodnost, lepljivost in visoka vsebnost volatilov, nekoliko razlikujejo od produktov uplinjanja lesne biomase [9]. Zanje je značilna tudi visoka vsebnost katranov, kar še dodatno oteži tehnično implementacijo procesa [9].

Uplinjanje lahko poteka ob prisotnosti zraka, kisika, vodne pare ali CO_2 . Sestava sinteznega plina pri uplinjanju

plastičnih odpadkov je odvisna od atmosfere, v kateri poteka uplinjanje. Pri uplinjenju v prisotnosti zraka nastane sintezni plin z najnižjo kurilno vrednostjo, medtem ko ima sintezni plin, ki nastane pri uplinjanju v prisotnosti vodne pare lahko tudi še enkrat višjo kurilno vrednost [9], saj vodna para izboljša proizvodnjo vodika z parno konverzijo CO (WGS). Slabost uplinjanja v prisotnosti vodne pare pa je višja vsebnost katranov v sinteznem plinu, kar je še posebej problem pri uplinjanju plastičnih odpadkov [9]. Pri uplinjanju z vodno paro se spremeni sestava sinteznega plina, ta vsebuje več vodika, pojavijo pa se tudi lahki ogljikovodiki kot na primer metan in etilen, ki dvigneta kurilno vrednost sinteznega plina, vendar pa sta tudi indikatorja prisotnosti katranov v sinteznem plinu [9]. Slabost uplinjanja v prisotnosti vodne pare je tudi višja poraba toplotne energije, medtem ko je pri uplinjanju z zrakom celoten proces bolj enostaven [9].

Med uplinjanjem plastičnih odpadkov nastajajo velike količine katrana in takšen sintezni plin je potrebno temeljito prečistiti preden je uporaben v nadaljnji proizvodnji metana [9].

Uplinjanje je sestavljeno iz sledečih faz [8]:

- Oksidacija

Z oksidacijo dosežemo termično energijo, potrebno za zagotavljanje ustrezne temperature za nadaljnje faze uplinjanja. Oksidacija poteka v zmanjšani prisotnosti kisika, tako da se v tej fazi iztroši le del surovine. V kolikor poteka oksidacija z zrakom, bo v produktih oksidacije prisoten tudi inertni dušik, lahko pa se uporabi samo kisik in v tem primeru dušik ni prisoten.

- Sušenje

V procesu sušenja se iz surovine izloča vlaga. Sušenje se smatra zaključeno, ko doseže surovina temperaturo okrog 150 °C.

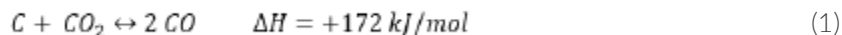
- Piroliza

V tej fazi pride do termokemične razgradnje surovine, kemijske vezi se prekinjajo in nastajajo lažje molekule. Piroliza poteka pri temperaturah od 250 °C do 700 °C. Odvisno od tipa reaktorja, v katerem poteka reakcija, nastane od 70 % do 90 % plinaste frakcije, ki jo tvorijo vodik, CO, CO_2 ter lažji ogljikovodiki, v manjši meri tudi kisline in inertni plini.

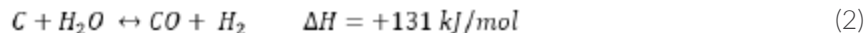
- Redukcija

V fazi redukcije pride do medsebojnih reakcij produktov vseh predhodnih faz in do tvorjenja sinteznega plina z reakcijami, kot so:

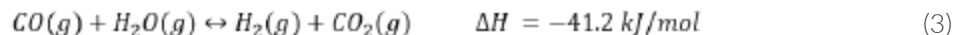
o Boudoardova reakcija



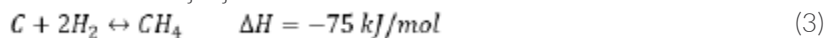
o Uplinjanje oglja



o Parna konverzija CO (Water Gas Shift - WGS)



o Tvorjenje metana



V teh ravnotežnih reakcijah so hkrati prisotni produkti in reaktanti v koncentracijah, ki jih določajo zakoni termodinamičnega ravnotežja. Nekatere reakcije so tako bolj aktivne pri višjih, druge pri nižjih temperaturah. Te lastnosti so vodile do razvoja različnih tipov reaktorjev in od njih je odvisna tudi sestava sinteznega plina ter delež posamezne frakcije, ki nastane v procesu uplinjanja.

Tip biomase nima večjega vpliva na sestavo sinteznega plina, ima pa vpliv na sestavo katranov [8]. Katrani so neželeni v sinteznem plinu, zato jih je potrebno odstraniti ali pa pretvoriti v lažje ogljikovodike [8]. Katrani se kondenzirajo na izmenjevalnikih toplote in ostali opremi ter povzročajo zmanjševanje izkoristka procesa [9]. Velik vpliv na porabo energije ima vlažnost lesne biomase, zato je potrebna predpriprava v obliki sušenja, torefikacije in hidrotermalne obdelave (hydrothermal upgrading) [9].



Slika 3: Poenostavljen shematski prikaz pretvorbe lesne biomase in plastičnih odpadkov v obnovljiv plin [12]

Pridobivanje CO₂

Najprimernejši vir CO₂ so izpusti težke industrije, možno pa ga je pridobivati tudi iz atmosfere. V primeru proizvodnje obnovljivega plina iz biomase ali plastičnih smeti je proizvodnja vodika in CO₂ sočasna, prav tako v primeru proizvodnje bioplina z anaerobnim razkrojem nelesne biomase. V vseh naštetih primerih pa CO₂ ni na voljo v čisti obliki, saj vsebuje različne nečistoče, odvisne od postopka pridobivanja in v večini primerov je potrebna tudi separacija CO₂.

Tehnologija za zajem CO₂ iz zraka je v uporabi že več kot 70 let. Ta tehnologija se uporablja na podmornicah in v vesoljskem programu.

Težka industrija, med katero spadajo železarne, termoelektrarne in podobni proizvodni obrati ter različne sežigalnice imajo najvišje lokalizirane izpuste CO₂, ki jih je možno koristno uporabiti v proizvodnji obnovljivih energentov. CO₂ je možno pridobivati s tremi mehanizmi [7]:

- post-combustion – CO₂ je odstranjen iz dimnih plinov,
- oxy combustion – pri gorenju se uporablja čisti kisik, CO₂ pa se odstranjuje iz dimnih plinov, ki so v glavnem vodna para in CO₂,
- pre-combustion – CO₂ je odstranjen iz goriva pred sežigom.

Brez korenitih tehnoloških procesov na obstoječih proizvajalcih CO₂ emisij je možno izkoriščati prvi mehanizem. Količina CO₂ v izpustih je odvisna od goriva, ki se uporablja v tehnološkem procesu, velikosti postrojenja in izkoristka. Izpusti termoelektrarn na premog se z višanjem izkoristka nižajo [7].

Ekonomičnost pridobivanja CO₂ se viša s koncentracijo in parcialnim tlakom CO₂ v izpustih [6]. Tehnologija za pridobivanje CO₂ iz atmosfere je tudi že razvita, vendar pa so v tem primeru izplen in posledično tudi stroški nižji, ker je nižji

tudi parcialni tlak CO_2 , prednost takšnega pridobivanja pa je v tem, da ni potrebna infrastruktura za prenos čistega CO_2 [6].

Mehanizmov za pridobivanje CO_2 je več [6]:

- Absorpcija

Odstranjevanje CO_2 poteka v dveh fazah, najprej s CO_2 bogat plin vstopa v kolono, kjer se CO_2 raztopi v absorbentu, nato pa absorbent z raztopljenim CO_2 vstopa v drugo kolono, kjer je CO_2 odstranjen iz absorbenta s segrevanjem ali dekompresijo. Po fazi regeneracije v drugi koloni se absorbent vrne nazaj v prvo kolono. Proces je kontinuiran.

- Adsorpcija

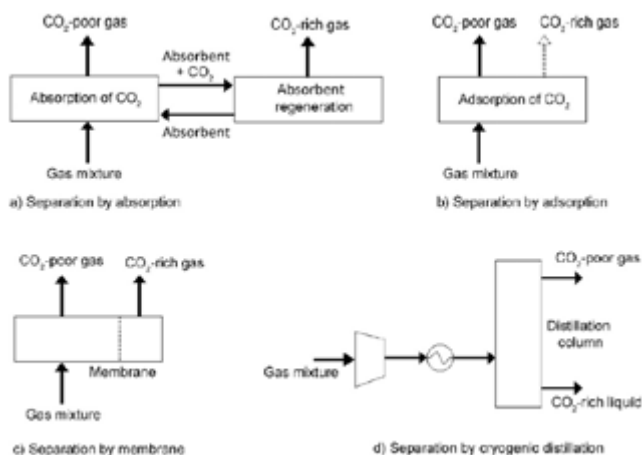
S CO_2 bogat plin vstopa v posodo, v kateri je adsorbent v trdnem stanju pod tlakom. CO_2 se veže na površino adsorbenta. Po fazi komprimiranja se izvede dekomprimiranje posode, med katerim se iz adsorbenta izloči CO_2 . Proces se ne izvaja kontinuirano, zato je za nemoteno oskrbo potrebnih več posod.

- Membrane

Izpusti zaradi tlačne razlike prehajajo čez membrano, ki izpuste loči na dva tokova, kjer je eden CO_2 , drugi pa ostanek izpustov. Proces je kontinuiran.

- Kriogena destilacija

Izpusti so komprimirani in ohlajeni, CO_2 se izloča s kondenzacijo. Proces je energetsko potraten.



Slika 4: Shematski prikaz pridobivanja CO_2 [6]

Nesna biomasa

V procesu anaerobnega razkroja bakterije v odsotnosti kisika presnavljajo vhodne surovine in iz njih proizvajajo bioplino, ki je sestavljen v glavnem iz metana, vodika, CO_2

ter nekaterih v glavnem neželenih primesi, kot so H_2S in siloksani.

Vhodne surovine so biomasa z lignocelulozo, kot na primer ostanki poljščin in sečnje, komunalne odplake, gnojevka in ostanki hrane. Proizvodnja poteka v bioreaktorju - fermenterju v atmosferi brez kisika. Vhodni surovini se dodajo še druge snovi, ki pospešujejo presnovo biomase [10]:

- zelena biomasa – različni pripravki in ostanki iz rastlin, ki pospešujejo proizvodnjo bioplina,

- biološki aditivi – različne vrste gliv, ki napadajo in razgrajujejo lignin in se v glavnem uporabljajo za predpripravo biomase, ter različni mikroorganizmi in encimi, ki razgrajujejo biomaso v lažje prebavljive produkte,

- anorganski aditivi – različne kemikalije, ki se jih uporablja za predpripravo biomase, njihova prednost je visoka učinkovitost in nizka cena, povzročajo pa razgradnjo lignina in hemicelulose v lažje prebavljive produkte.



Mikroorganizmi, ki sodelujejo v proizvodnji metana in s tem sama proizvodnja metana, so zelo občutljivi na več dejavnikov, kot so na primer temperatura, pH vrednost v bioreaktorju, razmerje C/N, zadrževalni čas substrata v reaktorju.



Proizvodnja lahko poteka pod termofilnimi pogoji (od 55 °C do 70 °C) ali mezofilnimi pogoji (37°C) [10]. Pri termofilnih pogoji je potek procesov v bioreaktorju bolj intenziven, vendar pa lahko pride do acidifikacije, ki prekine proizvodnjo, višja je poraba energije, manjša je stabilnost celotnega procesa. V primeru mezofilnih pogojev je proces bolj stabilen, nabor mikroorganizmov v reaktorju bolj raznolik, vendar pa je proizvodnja metana nekoliko nižja. Optimalni pogoji so termofilni za fazo hidrolize ter mezofilni za fazo metanogeneze [10]. Spremembe temperature i pH imajo negativen vpliv na mikroorganizme in posledično povzročajo zmanjšano proizvodnjo vodika in metana [10]. Z višanjem temperature zraste tudi pH vrednost. Vrednost pH vpliva na proces in produkte presnavljanja. Razmerje C/N odraža vsebnost hranilnih snovi v substratu. Prenizka vsebnost C ali N zmanjšuje učinkovitost presnove.

Na proizvodnjo bioplina ima velik vpliv tudi čas zadrževanja substrata v bioreaktorju. Povprečen čas je od 15 do 30 dni, v tem času naj bi se ves substrat v reaktorju iztrošil [10]. Proizvodnja bioplina z anaerobnim razkrojem ni primerna za dinamični režim obratovanja.

Bioplin, ki je končni produkt anaerobne presnove, zaradi svoje sestave ni primeren za injiciranje v plinska omrežja. Pred tem je obvezno iz plina odstraniti vse nečistoče in inertne komponente.

PROIZVODNJA PLINA IZ OBNOVLJIVIH VIROV

V procesu proizvodnje obnovljivega plina z uplinjanjem v prvi fazi nastane sintezni plin, oziroma mešanica vodika in kisika v primeru proizvodnje iz električne energije. Sintezni plin je mešanica več plinov in nastaja z uplinjanjem surovin. Sestavljen je v glavnem iz vodika, CO in CO₂, manjšega deleža metana, v manjših koncentracijah pa so prisotne še nekatere druge spojine. Pri anaerobnem razkroju nelesne biomase nastane bioplin, ki je sestavljen v glavnem iz metana in CO₂ ter v manjših koncentracijah tudi iz nekaterih drugih spojin, ki v glavnem negativno vplivajo na opremo postrojenja in plinovodnega sistema.

Vodik je možno dovajati neposredno porabnikom zemeljskega plina skladno z nekaterimi omejitvami, ki so predstavljene v prejšnjem poglavju. Ker te omejitve preveč omejujejo uporabo vodika, je priporočljivo ta vodik uporabiti skupaj s CO₂ v proizvodnji sintetičnega metana. Procesi proizvodnje obeh plinov so opisani v naslednjih podpoglavjih.

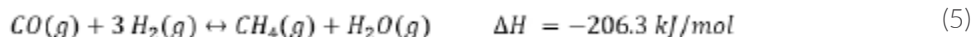
Proizvodnja sintetičnega metana

Za proizvodnjo sintetičnega metana je potreben vodik ter vir ogljika, ki je najpogosteje CO₂ ali CO. Pretvorba vodika v metan poteka na dva načina:

o Sabatierova reakcija



o Metanacija



Pri uplinjanju biomase ali plastičnih odpadkov nastajajo večje količine CO, ki ga je mogoče naknadno pretvoriti v CO₂ z konverzijo z vodno paro (enačba 6), pri čemer nastane še dodaten vodik. Zgoraj našteje reakcije so močno eksotermne in zahtevajo natančno regulacijo temperature. Te reakcije potekajo v prisotnosti katalizatorjev v različnih izvedbah metanacijskih reaktorjev – katalitična metanacija ali pa v bioreaktorjih v prisotnosti metanogenih mikroorganizmov, ki služijo kot biokatalizator – biološka metanacija.

Pri pretvorbi vodika in CO₂ v reaktorjih ob prisotnosti katalizatorjev nastane sintezni plin, ki je sestavljen večinoma iz metana, vsebuje pa tudi večji delež vodika ter nekaj CO₂ in CO. V teh reakcijah ne nastajajo višji ogljikovodiki, kot na primer butan in propan, ki sta prisotna v zemeljskem plinu in dvigujeta kurilno vrednost, prisotna pa sta inertna plina CO₂ in CO, ki kurilno vrednost nižata [2]. Sintezni plin je, odvisno od sestave in proizvedene količine, možno injicirati v sistem v neprečiščeni obliki, v kolikor njegova sestava ne bo povzročila prekoračitve dovoljenih koncentracij posameznih spojin v zemeljskem plinu v omrežju. V nasprotnem primeru je možno iz sinteznega plina z različnimi tehnologijami odstraniti neželene primesi, v primeru velikih koncentracij vodika v sinteznem plinu pa je bolj primerna rešitev večstopenjska metanacija, kjer se v sinteznem plinu v vsaki stopnji poveča koncentracija met-

ana in zmanjša koncentracija ostalih neželenih snovi.

Sintezni plin, pridobljen z uplinjanjem lesne biomase, premoga in plastičnih smeti je sestavljen v glavnem iz vodika, CO in CO₂. V reaktorjih WGS se CO iz sinteznega plina z vodno paro pretvori v dodaten vodik in CO₂.

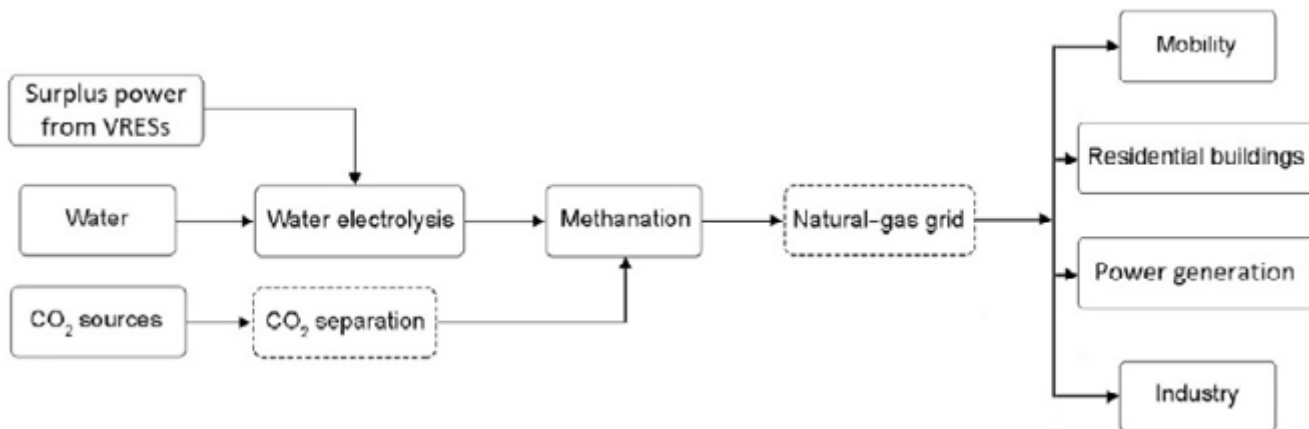
Možna je tudi proizvodnja obnovljivega plina z anaerobnim razkrojem (predvsem) nelesne biomase v fermenterjih, kjer se biomasa presnavlja v odsotnosti kisika. Tako proizveden bioplin je sestavljen v glavnem iz metana in CO₂, vsebuje pa tudi velik delež neželenih primesi, med katerimi posebej izstopa H₂S, ki v plinovodih ob prisotnosti vlage tvori žvepleno kislino, ki korodira stene plinovoda. Sestava bioplina ni primerna za injiciranje v plinovodni sistem, zato mora biti prečiščen z ustreznimi postopki.

Pri biološki metanaciji metangoeni mikroorganizmi pretvarjajo vodik in CO₂ v metan. Ti organizmi so prisotni tudi pri proizvodnji bioplina v bioreaktorjih. Pri biološki metanaciji za razliko od anaerobne presnove, vhodna surovina ni biomasa, ampak vodik in CO₂, ki ju lahko pridobivamo iz različnih virov, na primer vodik iz obnovljive električne energije in CO₂ z zajemom izpustov težke industrije ali atmosfere. V bioreaktor lahko dovajamo tudi bioplin pridobljen z anaerobno presnovo, saj so bioreaktorji za razliko od katalitičnih reaktorjev zelo odporni na nečistoče. Tre-

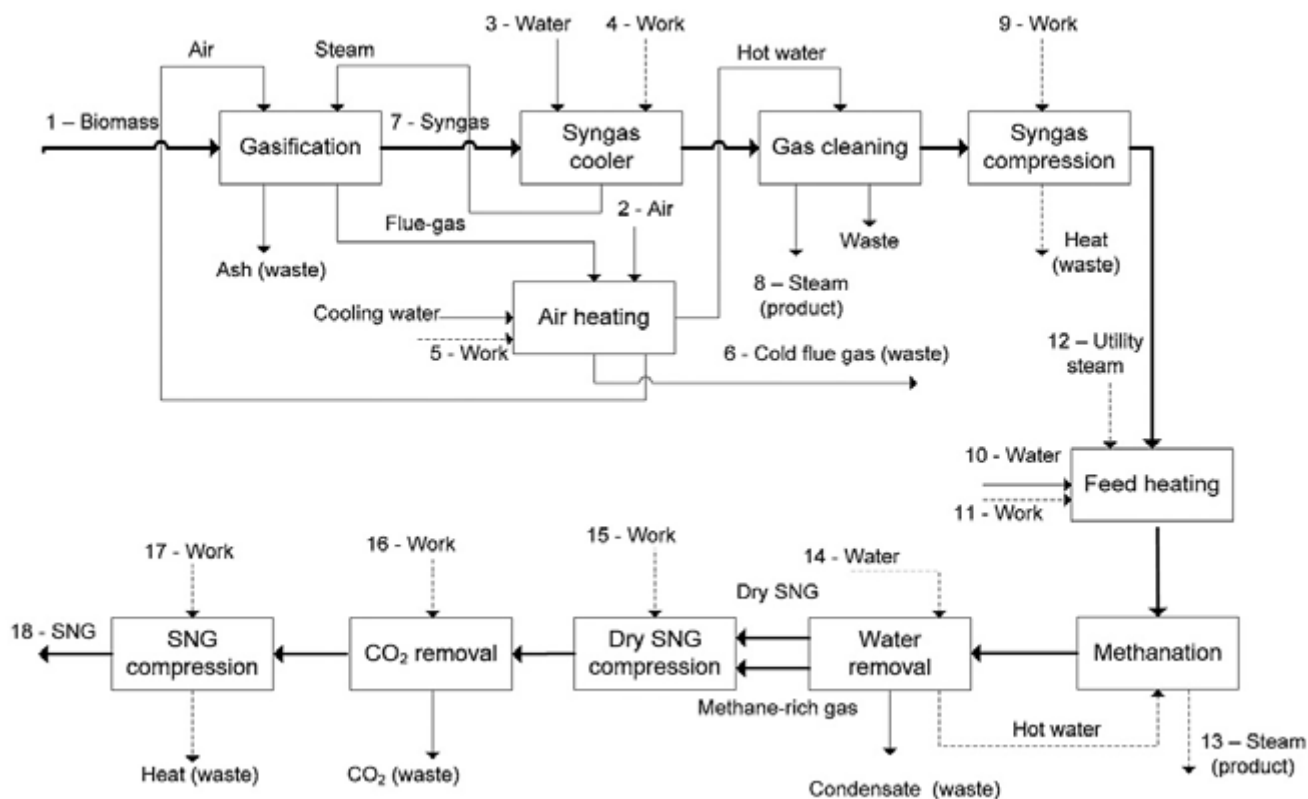
nutno je največji problem biološke metanacije tehnična implementacija.

Tehnična implementacija proizvodnje sintetičnega metana

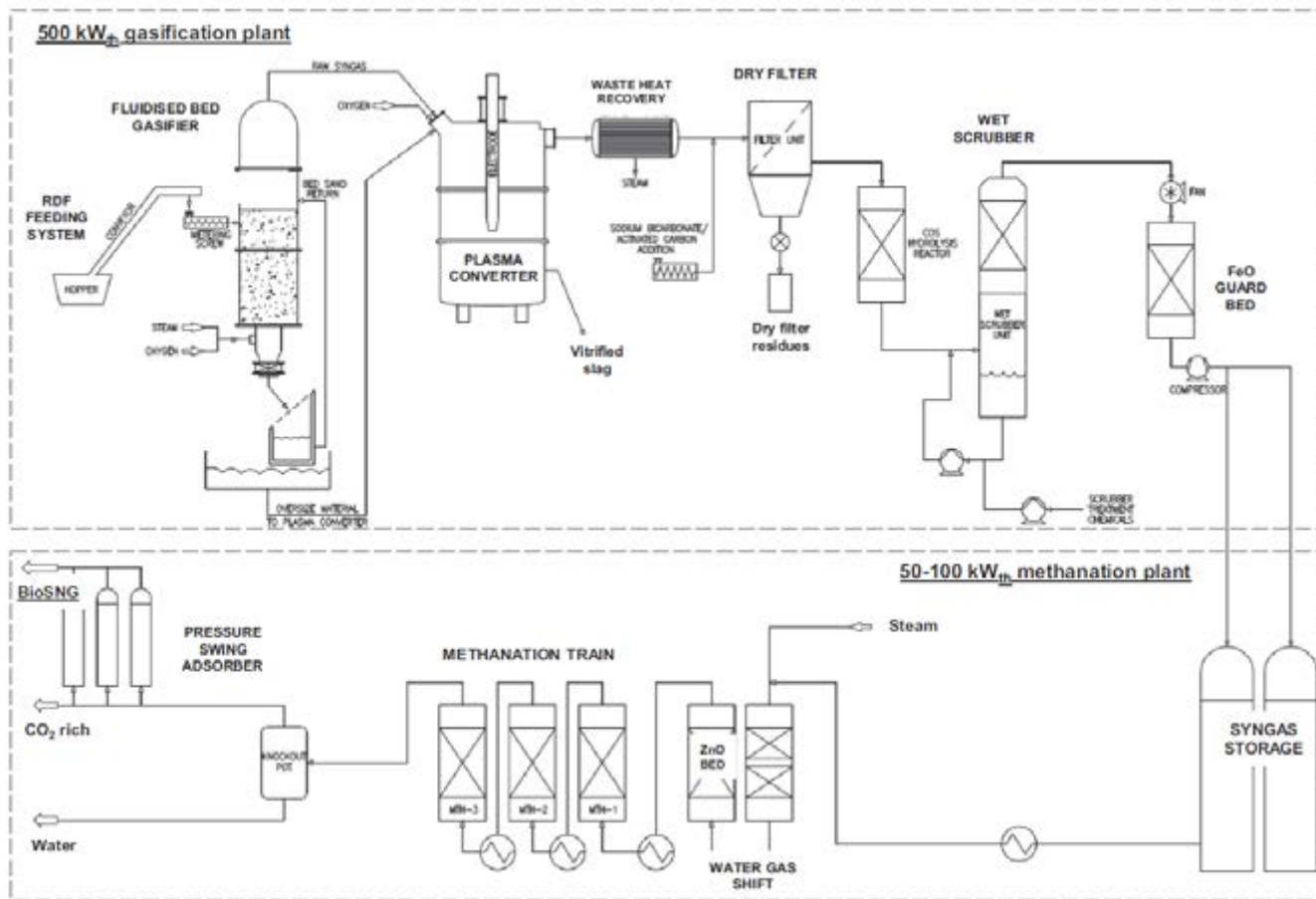
V procesu metanacije se vodik, pridobljen s tehnologijami Power-to-Gas ali z uplinjenjem biomase, premoga in plastičnih smeti skupaj s CO₂ pretvori v metan. Ta pretvorba lahko poteka v reaktorjih za metanacijo, kjer poteka metanacija ob prisotnosti katalizatorjev, ali pa v bioreaktorjih, kjer poteka metanacija v prisotnosti metanogenih mikroorganizmov, ki delujejo kot biokatalizator.



Slika 5: Shematski prikaz proizvodnje sintetičnega metana iz viškov obnovljive električne energije [6]



Slika 6: Shematski prikaz proizvodnje obnovljivega plina iz lesne biomase [12]



Slika 7: Shematski prikaz proizvodnje obnovljivega plina iz plastičnih odpadkov [13]



Katalitična metanacija je znana že od leta 1902, večjo pozornost pa dobiva od naftne krize v sedemdesetih letih. Prvi reaktorji so bili razviti za večja postrojenja za pretvorbo premoga v metan, današnja raba pa zahteva manjše reaktorje sposobne dinamičnega obratovanja.



Metanacija poteka pri temperaturah od 200 °C do 550 °C pri tlakih od 1 bar do 100 bar. Kot katalizator se uporabljajo Ni, Ru, Rh in Co, najbolj pogost je Ni zaradi visoke selektivnosti za metan in nizke cene. Slabost Ni katalizatorjev pa je neodpornost na nekatere primese vhodnih plinov, kot so na primer žveplene in halogene spojine. Metanacija je zelo eksotermna reakcija in zahteva zelo dobro regulacijo temperature, preko katere zagotavljamo ustrezne pogoje za potek reakcije z želenim izplnom metana [2]. Raz-

viti je bilo več različnih tipov reaktorjev za metanacijo, z različnimi mehanizmi za odvajanje odpadne toplote.

Reaktorji morajo biti zmožni tako stacionarnega kot tudi dinamičnega obratovanja. Pri stacionarnem obratovanju je potreben zalogovnik vodika in CO₂, s katerim lahko zagotovimo nemoteno proizvodnjo metana tudi v obdobjih, ko proizvodnja vodika ni možna, kar pa dvigne stroške postrojenja in tudi takšen sistem je bolj tog. Bolj smiseln je dinamičen režim obratovanja, ki pa ima velik vpliv na izbiro tipa reaktorja in katalizatorja, saj se mora reaktor dovolj hitro prilagajati na spremembe temperature, velike temperaturne spremembe pa povzročajo tudi degradacijo katalizatorja. V primerih, ko je proizvodnja vodika premajhna, je potrebno zaustaviti tudi proizvodnjo metana, v primeru ko se proizvodnja vodika nenadoma poveča (na primer zaradi viškov električne energije v omrežju), pa mora biti proizvodnja metana čim hitreje ponovno vzpostavljena. Reaktorji za metanacijo morajo, poleg sposobnosti dinamičnega obratovanja, omogočati tudi hitre zagone in hitre zaustavitve.

Reaktorji za katalitično metanacijo so zelo občutljivi na nečistoče v vhodnih plinih. Te nečistoče povzročajo degradacijo materialov reaktorja in zastrupitev katalizatorja. Najbolj kritične so nečistoče v obliki žvepljenih spojin, ki zastrupljajo Ni katalizator ter višji ogljikovodiki, ki ob višjih temperaturah razpadajo in tvorijo koks, kar vodi v deaktivacijo katalizatorja [2].



Pri biološki metanaciji v bioreaktorjih kot katalizator služijo metanogene bakterije iz rodu archaea, ki dobijo energijo z anaerobnim razkrojem vodika in CO₂.



Proizvodnja metana poteka s procesom hidrogenotrofne metanogeneze. Biološka metanacija poteka v okolju brez kisika pri temperaturah med 20 °C in 70 °C pri atmosferskem tlaku. Kakovost proizvedenega plina je odvisna od vrste mikroorganizma, ki služi kot katalizator, gostote celic v reaktorju, tipa reaktorja, pH vrednosti v reaktorju in temperature [2]. Metanacija poteka v tekoči brozgi. Največji problem je tehnološka implementacija procesa, saj je CO₂ približno 23-krat bolj topen v vodi kot vodik in glavna težava je dovajanje vodika do mikroorganizmov v zadostni meri in tako ima izhodni plin višje koncentracije vodika in CO₂, ki se nista pretvorila v metan zaradi nedostopnosti vodika bakterijam. Ta problem se trenutno rešuje z mešanjem brozge. Izkoriščanje biološke metanacije je možno na dva načina:

- biološka metanacija v ločenem reaktorju,
- in-situ biološka metanacija.

Pri biološki metanaciji v ločenem reaktorju se metanogenim organizmom dovaja čisti vodik in CO₂, lahko pa se jim dovaja tudi neprečiščen bioplín iz bioreaktorjev za proizvodnjo plina z anaerobnim razkrojem in vodik. V tem primeru je bioplín vir CO₂. Prednost takšnih reaktorjev je, da so lahko popolnoma prilagojeni izhodnim produktom iz procesa proizvodnje bioplina z anaerobnim razkrojem in ob dodatnem viru vodika lahko delno nadomestijo postrojenje za čiščenje bioplina oziroma zmanjšajo obseg različnih nečistoč, ki jih je potrebno odstraniti iz bioplina pred injiciranjem v

plinovodni sistem. Sestava vhodnega bioplina ne vpliva na sam proces. Manjše koncentracije kisika in žvepljenih spojin na potek biološke metanacije nimajo vpliva, vendar pa morajo biti odstranjene pred injiciranjem v plinovodno omrežje.

V primeru in-situ biološke metanacije se vodik dovaja neposredno v biorektor za proizvodnjo bioplina z anaerobnim razkrojem in delež CO₂, ki nastane med anaerobnim razkrojem biomase, se lahko pretvori v metan. Takšen bioplín bo imel veliko višji delež metana kot navaden bioplín. Omejitev pri tem procesu je proizvodnja CO₂ v biorektorju za proizvodnjo bioplina z anaerobnim razkrojem. Slabost takšne rešitve je, da procesni parametri niso optimalni za hidrogenotrofno metanogenezo.

Proizvodnja vodika

Čisti vodik je možno proizvajati iz električne energije, to so lahko viški električne energije v elektroenergetskem sistemu, ali pa iz obnovljivih virov proizvedena električna energija, ki iz takšnih ali drugačnih razlogov ne more biti predana v elektroenergetski sistem. Proizvodnja vodika poteka z elektrolizo vode z alkalnimi elektrolizerji ali z elektrolizerji PEM. Za elektrolizo vode je potrebna enosmerna napetost.

Na negativno nabiti katodi poteka redukcija, na pozitivni anodi pa oksidacija:

o Skupna reakcija



o Redukcija na katodi



o Oksidacija na anodi



Elektrolit se razlikuje glede na tehnologijo in je lahko OH⁻, H₃O⁺ ali O²⁻.

PREDPRIPRAVA PLINA NA INJICIRANJE V PRENOSNI SISTEM ZEMELJSKEGA PLINA

Obnovljiv plin lahko neposredno po proizvodnji vsebuje neželene primese, med katerimi so lahko inertne spojine, ki nižajo kurilno vrednost plina, oziroma spojine, ki negativno vplivajo na opremo, s katero so v stiku, lahko pa povzročajo tudi neželene emisije ob zgorevanju [11]. Med inertne spojine štejemo predvsem CO₂, CO, vodno paro in dušik. Dušik je prisoten v kolikor je bil obnovljiv plin proizveden z uplinjenjem ob prisotnosti zraka [8], prisoten pa je tudi v bioplínu. Spojini, kot sta CO in CO₂, je v primeru proizvodnje obnovljivega plina z katalitično metanacijo možno dokončno izkoristiti že v fazi metanacije z večstopenjsko metanacijo, medtem

ko pa to pri proizvodnji bioplina z anaerobnim razkrojem ni možno in je potrebno takšne spojine iz bioplina odstraniti pred injiciranjem v sistem zemeljskega plina.

Med neželene spojine spadajo predvsem H₂S in voda, ki tvorita žvepleno kislino ki korodira stene plinovoda, ter kisik, ki povzroča oksidacijo sten plinovoda.

Nečistoče se v obnovljivem plinu pojavljajo zaradi različnih razlogov, lahko se nahajajo v substratu, lahko nastanejo med procesom proizvodnje obnovljivega plina kot stranski produkt, lahko pa so v obnovljiv plin dodane med procesom proizvodnje. Med nečistoče se uvrščajo tudi trdni delci, ki lahko nastanejo med proizvodnim procesom. Ti trdni delci povzročajo mehansko obrabo opreme postrojenja za proizvodnjo in plinovodov.

Bolj kot je obnovljiv plin čist, manjši so stroški vzdrževanja opreme [11], vendar pa je pri tem potrebno upoštevati tudi stroške čiščenja obnovljivega plina, ki so lahko, odvisno od zahtevane sestave plina za injiciranje v plinovodni sistem, zelo visoki. V nekaterih primer pa so že proizvodni proces in sestava vhodnih surovih optimirani do te mere, da čiščenje plina sploh ni potrebno.

CO₂ se odstranjuje z absorpcijo, kjer se CO₂ absorbira v absorbentih, ki so lahko voda, ali pa različne vodne raztopine kemičnih topil, kot so na primer amini. Možno je tudi odstranjevanje s tehnologijo PSA, vendar pa je najprej potrebno iz obnovljivega plina odstraniti, v kolikor je prisoten, H₂S, se ta ireverzibilno veže na adsorbent v posodah PSA [11]. Tudi H₂S je možno odstranjevati z mehničnim absorpcije, kjer kot absorbent nastopa lahko tudi voda, vendar pa so v uporabi absorbenti, v katerih ima H₂S višjo topnost kot na primer vodne raztopine NaOH, FeCl₂ ali Fe(OH)₃ [11]. Voda se v obnovljivem plinu pojavi med samo proizvodnjo kot stranski produkt oziroma kot posledica čiščenja obnovljivega plina z vodnimi raztopinami absorbentov. Vodo je možno odstraniti z naslednjimi mehanizmi:

- kondenzacija – plin se ohladi in komprimira,
- adsorpcija – za aktivnim ogljem, zeoliti, Al₂O₃, MgO,
- absorpcija – z različnimi raztopinami glikola ali z higroskopičnimi solmi.

Z odstranjevanjem vode se odstranijo tudi ostale nečistoče, ki so v vodi raztopljene.

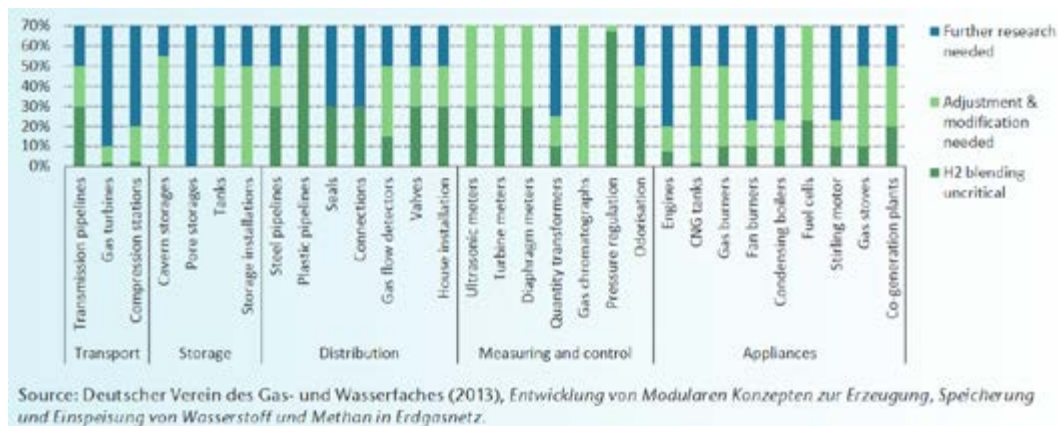
Po fazi čiščenja, v kolikor je ta potrebna, pa je potrebno plin komprimirati na ustrezen tlak, ki omogoča injiciranje v visokotlačne plinovode.

MOŽNOST UPORABE PLINOV IZ OBNOVLJIVIH VIROV

Vodik in iz obnovljivih virov proizveden sintetični metan je možno injicirati v plinovodna omrežja in jih tako transportirati do širokega spektra različnih odjemalcev tako v Sloveniji kot tudi v tujini.

Obnovljiv plin je po sestavi enak zemeljskemu plinu in je tako brez kakršnih koli omejitev kompatibilen z vsem plinskimi trošili, ki so projektirana za uporabo z zemeljskim plinom. Takšni plinski porabniki pa imajo lahko motnje v delovanju v primeru previsokih koncentracij vodika v zemeljskem ali obnovljivem plinu.

Na spodnjem grafu [5] so za nemška plinska omrežja prikazane koncentracije vodika v zemeljskem plinu, pri katerih modifikacije elementov omrežju niso potrebne, koncentracije, pri katerih so modifikacije potrebne, ter koncentracije, pri katerih vplivi vodika na elemente omrežja še niso raziskani.



Slika 8: Dovoljene koncentracije vodika v zemeljskem plinu v Nemčiji

Obnovljiv plin je mogoče uporabljati na vseh področjih, kjer se trenutno uporablja zemeljski plin. Pri uporabi vodika pa je potrebno upoštevati nekatere omejitve z nekaterimi omejitvami v primeru vodika.

Gospodinjski odjemalci

Koncentracije vodika do 28 % [3] oz. do 20 % [4] naj ne bi imele vpliva na delovanje večine novejših redno vzdrževanih naprav pri gospodinjskih odjemalcih. V primeru koncentracij vodika v zemeljskem plinu nad 3 %, morajo plinski bojlerji ustrezati EU standardom novejšim od leta 1998, pri koncentracijah nad 25 % pa je potrebno spremeniti tehnologijo plinskih trošil [4]. Pri inštalaciji trošil gospodinjskih odjemalcev se lahko pojavi težava pri nastavitvah pravilnega razmerja zraka, saj postopki, ki se jih uporablja pri nastavljanju razmerij v primeru čistega zemeljskega plina naj ne bi bili uporabni v primeru prisotnosti vodika v zemeljskem plinu [4]. V primeru, da koncentracija vodika v zemeljskem plinu niha, pa je pravilna nastavitev razmerja zraka še večja težava [4]. Pri uporabi obnovljivega plina teh omejitev ni.

Glavni strošek injiciranja vodika v višjih koncentracijah ter prenosa do končnih gospodinjskih odjemalcev bi bil s plinskimi trošili gospodinjskih odjemalcev [4], zato v distribucijska omrežja ni smiselno predajati plina z višjimi koncentracijami vodika. Pri injiciranju vodika do koncentracije 3 % naj bi bil edini strošek oprema za injiciranje, ostalih stroškov naj ne bi bilo, ne z vidika vzdrževanja omrežja ne z vidika stroškov pri menjavah in predelavah trošil gospodinjskih odjemalcev.



Nižje koncentracije vodika v zemeljskem plinu naj ne bi imele vpliva na delovanje števecv gospodinjskih odjemalcev.



Industrijski odjemalci

Pri obratovanju plinskih motorjev nihanja koncentracij vodika v zemeljskem plinu niso zaželeni [3], potrebna bi bila tudi modifikacija krmilnih sistemov [4]. Pri koncentracijah vodika v zemeljskem plinu do 3 % se pri obratovanju plinskih motorjev ne pojavljajo negativne posledice, v kolikor je metansko število večje od 70 [4].

Plinske turbine imajo striktno določeno sestavo goriva, ki ga potrebujejo za obratovanje [3], v primeru spremembe sestave goriva bi bila potrebna modifikacija turbine [4]. Modifikacija turbine je možna le v primeru konstantnih vrednosti deleža vodika v zemeljskem plinu [4], pri obratovanju nemodificiranih plinskih turbin pa se že pri kon-

centracijah manjših od 3 % pojavijo resne težave z izgorovanjem [4]. Modifikacije plinskih turbin za zemeljski plin, v katerem prihaja do večjih nihanj koncentracij vodika, trenutno niso možne [4]. Koncentracije vodika v zemeljskem plinu tako ne smejo odstopati od tistih, za katere je bila turbina projektirana.

Promet



Vodik v prometu trenutno še ni širše uporabljan in trenutno je razvoj hitrejši in intenzivnejši pri vpeljavi elektrike na področje prometa. Ne glede na to pa ima v prometu velik potencial tudi vodik, nekaj proizvajalcev že ponuja avtomobile na vodik, še večji potencial pa je verjetno v javnem prometu.



Koncentracija vodika vpliva na doseg CNG vozil [4], saj ima vodik nižjo energijsko vrednost. Pri 25 % koncentraciji vodika v zemeljskem plinu se doseg CNG vozil zmanjša za 50 % [4]. Predvideti je potrebno tudi posledice nespremenjene proizvodnje in injiciranja vodika v prenosni sistem v poletnih mesecih, ko so pretoki nižji in posledično so koncentracije vodika v omrežju višje, saj to lahko pomeni še dodatno znižanje dosega CNG vozil.

V primeru injiciranja vodika v prenosni sistem za uporabo v prometu (gorivne celice) je potrebno iz prenosnega sistema odstraniti čim večjo količino vodika s čim višjo stopnjo čistosti. Za ta namen trenutno obstajajo tri tehnologije:

- PSA (pressure swing adsorption),
- membranska separacija,
- EHS (electrochemical hydrogen separation).



PSA je najbolj razširjena, preizkušena in dozorela tehnologija in izmed treh opisanih tudi najbolj primerna za komercialno uporabo [3]. Uporabna je tudi pri nižjih koncentracijah, do 20 %.



Pri prenizkih koncentracijah, ki so v rangu koncentracij nečistoč, se obseg PSA enot veča z nižanjem koncentracije vodika [3]. Vodika v nizkih koncentracij se tako ne splača odstranjevati iz zemeljskega plina, saj je cena odstranjevanja lahko previsoka. Pri PSA pride do velikih tlačnih padcev, zato je uporaba PSA smiselna na točkah, kjer pride do redukcije tlaka, torej na mestnih vratih pri predaji plina v distribucijske sisteme [3]. V nasprotnem primeru je potrebno prečiščenemu plinu na izhodu iz PSA enot ponovno dvigniti tlak, kar dvigne ceno ekstrakcije vodika in posledično samemu vodiku. V študijah so podane tudi okvirne cene ekstrakcije vodika iz zemeljskega plina s tehnologijo PSA [3]. V primeru 300 psi plinovoda (~21 bar) in 10 % koncentracije vodika je cena ekstrakcije vodika pri ponovni kompresiji na 300 psi od 3,3 do 8,3 \$/kg v obsegu proizvodnje od 1 do 100 kg/dan. V primeru ekstrakcije vodika brez ponovne kompresije na začetni tlak pa se stroški znižajo od 0,3 do 1,3 \$/kg v obsegu proizvodnje od 1 do 100 kg/dnevno. Cena pada z višanjem koncentracije vodika v zemeljskem plinu.



S tehnologijo membran se je možno zelo približati 100 % čistosti iz zemeljskega plina odstranjenega vodika. Takšna tehnologija je tudi primerna za visokotlačne plinovode, saj je količina iz zemeljskega plina odstranjenega vodika pogojena s tlakom pred membranami, višji tlak pomeni večjo količino odstranjenega vodika [3].



V sklopu tehnologije EHS sta trenutno v uporabi dva sistema: Nafion membrane in PBI (polybenzimidazole system) [3]. Nafion membrane so bolj zrela tehnologija, sistemi PBI pa so bolj zaželeni zaradi nizkih tlačnih padcev, zaradi česar jih je možno uporabljati kjerkoli na prenosnem plinovodu in ne le na mestnih vratih kot tehnologijo PSA. Tehnologije EHS zahtevajo vlaženje plina, kar pomeni, da mora biti na izhodu iz sistemov EHS obvezno še sistem za dehidracijo zemeljskega plina, kar še dodatno podraži celoten proces [3].

V praksi bi naj imel hibridni sistem najboljše razmerje med učinkovitostjo in ceno [3]. V hibridnih sistemih bi najprej v prvi fazi z membranskimi tehnologijami odstranili večino vodika iz zemeljskega plina, nato pa bi v drugi fazi iz mešanice vodika in nekaj metana, ki so ga prečistile mem-

brane, odstranili še preostali metan s tehnologijo PSA, ki je najbolj učinkovita pri velikih koncentracijah vodika.

VIRI

- [1] <http://cngeurope.com/>
- [2] Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review, Manuel Götz, Jonathan Lefebvre, Friedemann Mörs, Amy McDaniel Koch, Frank Graf, Siegfried Bajohr, Rainer Reimert, Thomas Kolb, Renewable Energy Volume 85, January 2016, Pages 1371-1390
- [3] Blending hydrogen into natural gas pipeline networks: a review of key issues, Marc W. Melania, O. Antonia, M. Penev, NREL Technical report, marec 2013
- [4] Reduction of CO₂ emissions by adding hydrogen to natural gas, IEA greenhouse gas R&D programme, Report number PH4/24, oktober 2003
- [5] The Potential to Build Current Natural Gas Infrastructure to Accommodate the Future Conversion to Near-Zero Transportation Technology, Amy Myers Jaffe, National Center for Sustainable Transportation, STEPS Program, Institute of Transportation Studies, UC Davis, Contract No. 14-317, junij 2016
- [6] Power-to-Methane: A state-of-the-art review, Karim Ghaib, Fatima-Zahrae Ben-Fares, Renewable and Sustainable Energy Reviews 81 (2018) 433-446, avgust 2017
- [7] CO₂ Capture and Storage from Fossil Fuel Power Plants, Dimitru Cebucean, Viorica Cebucean, Ioana Ionel, Energy Procedia 63 (2014) 18 - 26
- [8] Biomass gasification technology: The state of the art overview, Antonio Molino, Simeone Chianese, Dino Musmarra, Journal of Energy Chemistry 25 (2016) 10-25
- [9] Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview, Gartzten Lopez, Maite Artetxe, Maider Amutio, Jon Alvarez, Javier Bilbao, Martin Olazar, Renewable and Sustainable Energy Reviews 82 (2018) 576-596
- [10] Review on research achievements of biogas from anaerobic digestion, Chunlan Mao, Yongzhong Feng, Xiaojiao Wang, Guangxin Ren, Renewable and Sustainable Energy Reviews 45 (2015) 540-555
- [11] The biogas handbook, Biogas cleaning, Anelli Peterson, Woodhead Publishing Limited, 2013
- [12] Exergy analysis of biomass-to-synthetic natural gas (SNG) process via indirect gasification of various biomass feedstock, Caecilia R. Vitasari, Martin Jurascik, Krzysztof J. Ptasinski, Energy 36 (2011) 3825e3837
- [13] Production of BioSNG from waste derived syngas: Pilot plant operation and preliminary assessment M. Materazzi, R. Taylor, P. Cozens, C. Manson-Whitton, Waste Management 79 (2018) 752-762