



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

## ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

## FLUIDNÍ ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

BIOMASS FLUID GASIFICATION

## HABILITAČNÍ PRÁCE

HABILITATION THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2016



## *Poděkování*

Při dokončení díla sluší se poděkovat všem, kteří k němu dopomohli. V první řadě bych rád poděkoval své ženě a dětem za trpělivost, se kterou snášeli moji tělesnou nebo duševní nepřítomnost v obdobích, kdy jsem se více věnoval práci než jim. Dále bych rád poděkoval kolegovi Martinovi Lisému, který se mnou dlouhý čas bojuje proti všem nástrahám zplyňování. Dík patří spolupracovníkům, experimentátorům a konzultantům, jakožto i zázemí Energetického ústavu FSI VUT v Brně. A v neposlední řadě patří díky i kolegům a kamarádům, kteří mi dobře míněnými poznámkami připomínali, že už bych to mohl konečně dopsat.

Díky!

## Obsah

<b>1 ÚVOD.....</b>	<b>3</b>
1.1 BIOMASA A MOŽNOSTI JEJÍHO VYUŽITÍ – TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ BIOMASY .....	4
1.1.1 <i>Termochemické přeměny</i> .....	4
1.1.2 <i>Biochemické přeměny</i> .....	6
1.1.3 <i>Mechanické procesy</i> .....	7
1.1.4 <i>Chemické přeměny</i> .....	7
1.2 POROVNÁNÍ PROCESŮ SPALOVÁNÍ A ZPLYŇOVÁNÍ.....	7
1.2.1 <i>Výhody zplyňování</i> .....	7
1.2.2 <i>Nevýhody zplyňování</i> .....	8
1.3 HISTORIE ZPLYŇOVÁNÍ.....	8
<b>2 ZÁKLADY ZPLYŇOVÁNÍ.....</b>	<b>11</b>
2.1 SLOŽENÍ A NEČISTOTY PLYNU .....	12
2.1.1 <i>Tuhý úlet</i> .....	12
2.1.2 <i>Alkalické sloučeniny</i> .....	13
2.1.3 <i>Sloučeniny obsahující dusík</i> .....	13
2.1.4 <i>Síra</i> .....	14
2.1.5 <i>Chlor</i> .....	14
2.1.6 <i>Dehet</i> .....	14
2.2 VYUŽITÍ VÝSTUPŮ ZE ZPLYŇOVÁNÍ.....	18
2.3 POŽADAVKY NA VÝSTUPY ZPLYŇOVÁNÍ .....	21
<b>3 TERMODYNAMIKA ZPLYŇOVÁNÍ.....</b>	<b>23</b>
3.1 ZÁKLADNÍ FÁZE ZPLYŇOVÁNÍ.....	23
3.1.1 <i>Fáze spalování</i> .....	24
3.1.2 <i>Fáze pyrolýzy</i> .....	24
3.1.3 <i>Fáze vytváření chemické rovnováhy – vlastní zplyňování</i> .....	24
3.2 KINETIKA ZPLYŇOVACÍCH REAKCÍ.....	27
3.2.1 <i>Chemická rovnováha</i> .....	27
3.2.2 <i>Rovnovážná konstanta</i> .....	28
3.2.3 <i>Gibbsova energie</i> .....	29
3.3 BILANCE A MODELY .....	32
3.3.1 <i>Prvková bilance</i> .....	32
3.3.2 <i>Materiálová bilance jednotlivých fází zplyňování</i> .....	34
3.3.3 <i>Hmotnostní bilance</i> .....	37
3.3.4 <i>Energetická bilance</i> .....	37
3.3.5 <i>Rovnovážný model</i> .....	39
3.3.6 <i>Kinetický model</i> .....	48
<b>4 PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ SLOŽENÍ A VÝTĚŽNOST PLYNU.....</b>	<b>49</b>
4.1 VLASTNOSTI PALIVA .....	52
4.2 DRUH ZPLYŇOVACÍHO MEDIA.....	55
4.3 MNOŽSTVÍ ZPLYŇOVACÍHO MEDIA .....	57
4.3.1 <i>Množství vzduchu</i> .....	57
4.3.2 <i>Množství vodní páry</i> .....	61
4.3.3 <i>Množství CO<sub>2</sub></i> .....	65
4.4 PRACOVNÍ PODMÍNKY – TEPLOTA .....	66
4.5 PRACOVNÍ PODMÍNKY – TLAK.....	76
4.6 TURBULENCE PROSTŘEDÍ – TYPU GENERÁTORU .....	78
4.7 DOBA SETRVÁNÍ PLYNU V GENERÁTORU .....	79
4.8 PŘÍTOMNOST INERTNÍHO MATERIÁLU A KATALYZÁTORU V LOŽI .....	79
4.9 LIMITY ZPLYŇOVACÍHO PROCESU .....	83
4.10 SOUHRN PŘEDCHOZÍCH POZNATKŮ .....	84

<b>5</b>	<b>ZPLYŇOVACÍ ZAŘÍZENÍ .....</b>	<b>85</b>
5.1	ZÁKLADNÍ TYPY ZPLYŇOVACÍCH ZAŘÍZENÍ .....	86
5.1.1	<i>Zplyňovací generátor s pevným ložem .....</i>	<i>87</i>
5.1.2	<i>Zplyňovací generátor s fluidním ložem .....</i>	<i>91</i>
5.1.3	<i>Zplyňovací generátory s unášivým ložem .....</i>	<i>94</i>
5.1.4	<i>Méně obvyklé zplyňovací technologie .....</i>	<i>98</i>
5.2	NOVÉ TYPY ZPLYŇOVACÍCH ZAŘÍZENÍ – VÍCESTUPŇOVÉ ZPLYŇOVAČE.....	101
5.2.1	<i>Integrace systému úpravy plynu do zplyňovacího zařízení .....</i>	<i>101</i>
5.2.2	<i>Oddělení zplyňování a pyrolýzy .....</i>	<i>102</i>
5.2.3	<i>Nepřímé spalování.....</i>	<i>102</i>
<b>6</b>	<b>BIOFLUID .....</b>	<b>106</b>
6.1	POPIS ZAŘÍZENÍ .....	107
6.2	POPIS EXPERIMENTU .....	108
6.2.1	<i>Příprava měření .....</i>	<i>108</i>
6.2.2	<i>Průběh experimentů .....</i>	<i>109</i>
6.3	METODIKA ODBĚRŮ A ANALÝZY VZORKŮ .....	110
6.3.1	<i>Metoda stanovení složek plynu.....</i>	<i>110</i>
6.3.2	<i>Odběry a analýza vzorků dehtu.....</i>	<i>113</i>
<b>7</b>	<b>VÝSTUPY PROVEDENÝCH EXPERIMENTŮ .....</b>	<b>117</b>
7.1	VLIV TEPLoty .....	117
7.2	VLIV TLAKU .....	120
7.3	VLIV ZPLYŇOVACÍHO POMĚRU .....	122
7.4	VLIV PŘÍDAVKU VODNÍ PÁRY .....	124
7.5	VLIV PŘÍTOMNOSTI LOŽOVÉHO MATERIÁLU .....	129
7.6	VLIV PŘÍTOMNOSTI KATALYZÁTORU VE FLUIDNÍ VRSTVĚ .....	130
<b>8</b>	<b>ZHODNOCENÍ .....</b>	<b>133</b>
	<b>SEZNAM VYBRANÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>135</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>137</b>

## 1 Úvod

S rostoucí životní úrovní roste i poptávka po základních energiích, které svým způsobem růst životní úrovně dovozují. Elektrická i tepelná energie se staly standardem po celém světě a jejich pravidelná dodávka už se začíná řadit mezi základní lidská práva. V minulosti byla jejich výroba svěřována téměř výhradně velkým dodavatelům, kteří díky centralizovaným rozvodným soustavám dodávali energie napříč celými státy. Příkladem toho je kumulace tuzemských elektráren v severních Čechách nebo nerovnoměrné rozmístění velkých zdrojů v Německu (atomové elektrárny v Bavorsku vs. větrné farmy na pobřeží Severního moře). Důsledkem toho jsou pak enormní nároky na přenosové soustavy a velké ztráty při přelévání energie z jedné strany na druhou. V současné době se čím dál tím více mluví o decentralizovaných soustavách s rovnoměrným rozložením zdrojů všude tam, kde to je možné a ekonomicky a ekologicky výhodné.

Další velkým posunem v energetice byl nástup kogenerace v devadesátých letech minulého století. Díky jejímu postupnému zavádění se radikálně zvedla účinnost konverze paliva na elektrickou a tepelnou energii. Kogenerační výrobu však z jejího základního principu lze aplikovat pouze tam, kde najde využití i vyrobené teplo. To (na rozdíl od elektrické energie) nelze transportovat ke spotřebiteli na velké vzdálenosti a výrobní je tedy nutno umístit poblíž potenciálních odběrů. V současné době tuto oblast velmi ovlivňují i velké investice do úspor energie, a to jak do snižování energetických ztrát, tak do optimalizace výrobních procesů. Odběry tepla jsou tak nižší a dosti často kolísají v čase a je třeba ji výrobu modulárně přizpůsobovat.

Dalším fenoménem dnešní energetiky je hledání nových zdrojů energie od konzervativních přístupů hledání ekonomicky a technicky dosažitelného využití dosud nevýhodných známých zdrojů po úplně nové principy a technologie přímé výroby energie z hmoty, či transformace dostupné energie (např. sluneční) na tepelnou či elektrickou. Zůstaneme-li u konzervativnějších přístupů, musíme poukázat na celosvětový trend využívání obnovitelných zdrojů paliva, tedy biomasy, který měl u nás nástup začátkem tohoto století a celosvětově o několik let dříve. Energetické využívání biomasy jde ruku v ruce s předchozími trendy – s decentralizací a s kogenerací. Ekonomicky se nevyplácí transportovat biomasu na větší vzdálenosti než 50 km a proto je vhodné, když jsou jednotlivé výrobní vůči sobě rozmístěny tak, aby měli ve svém okolí dostatečné zdroje paliva. V poslední době se vývoj velmi výrazně soustředí na energetické využití odpadů, které do budoucna nahradí velkou část spotřeby tenčících se zásob fosilních paliv.

Decentralizace kogeneračních jednotek, jejich modularita, ekonomický požadavek na dostupné palivo a požadavek na odběr tepla v místě výroby s sebou nese snižování jmenovitých výkonů jednotek. Malé výkony ale mají jednu silnou negativní stránku a tou je nízká účinnost výroby elektrické energie, která se pohybuje v intervalu 5–30 %. Navíc horní hranici tohoto intervalu atakují pouze kogenerační jednotky s interním spalováním plyných paliv.

Proces zplyňování je jedním ze známých termochemických procesů konverze tuhých paliv. Tuhé palivo je při něm transformováno na hořlavý plyn, který je následně využitelný pro výrobu tepelné a elektrické energie s vyšší účinností. Jako palivo pro tento proces se historicky využívalo uhlí a biomasa. V současné době se tato technologie s výhodou využívá i pro energetické využití odpadů.

Cílem předložené práce je především ucelený sumář poznatků a zkušeností ze zplyňování biomasy ve fluidním atmosférickém zplyňovacím generátoru.

Náplní rešeršních a výzkumných prací bylo hledání optimálního režimu zplyňování tak, aby generovaný plyn byl co nejlepší pro jeho další využití. Byly hledány optimální podmínky pro účinnost a konverzi paliva bez ohledu na nečistoty a konkrétní složení. Dále byly hledány podmínky, při kterých má generovaný plyn co nejvyšší čistotu a nejvyšší výhřevnost.

Nedílnou součástí zplyňování je čištění plynu a jeho úprava pro další energetické využití. Tato oblast je nad rámec této práce a bude jí věnována pouze minimální pozornost.

## 1.1 Biomasa a možnosti jejího využití – technologie zpracování biomasy

Technologií využívajících biomasu je v praxi celá řada. Jediná transformační technologie, která biomasu využije konečně, je spalování. Všechny ostatní technologie jsou pouze transformačními procesy úprav původního paliva na jinou formu (plyn, kapalné palivo nebo upravené tuhé palivo), která je vhodnější k využití. V následující kapitole je stručný přehled transformačních technologií s popisem základních principů a výstupů. Popisy technologií nejsou vyčerpávající, podrobné popisy, výstupy, výhody i nevýhody jsou nad rámec této práce. Přehled technologií je v Tab. 1.

**Tab. 1** Přehled technologií zpracování biomasy

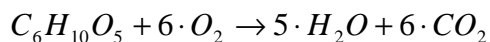
technologie	produkt	využití
<b>termochemické přeměny</b>		
spalování	teplo	vytápění, výroba elektrické energie
zplyňování	plyn	chemický průmysl, vytápění, výroba elektrické energie
rychlá pyrolýza	olej, dehet, plyn	vytápění, výroba elektrické energie, pohon vozidel, chemický průmysl
<b>chemické přeměny v kapalném prostředí</b>		
zkapalňování	olej	pohon vozidel
esterifikace	bionafta – MEŘO	pohon vozidel
<b>biochemické procesy</b>		
anaerobní digesce (metanové kvašení)	bioplyn	chemický průmysl, vytápění, výroba elektrické energie, pohon vozidel
alkoholové kvašení	etanol, butanol	pohon vozidel
kompostování	hnojivo	hnojivo
<b>chemické a mechanické přeměny</b>		
lisování	olej	pohon vozidel
mechanická úprava	štěpka, pelety, drť...	vytápění...

### 1.1.1 Termochemické přeměny

Termochemickou konverzí se obecně rozumí rozklad paliva pomocí vysokých teplot. Na palivo působí teplota, která přesahuje mez jeho chemické stability. Původní palivo se rozloží na plynnou a kapalnou část a tuhý zbytek. Termochemické procesy jsou oxidační (spalování) a redukční (zplyňování a pyrolýza).

#### • Spalování

Spalování je nejstarší a nejjednodušší metoda termické přeměny biomasy, je to jediná transformační přeměna, která transformuje energii obsaženou v palivu na teplo. Dalšími produkty jsou plynné spaliny a případný tuhý zbytek. Spalování probíhá v oxidační atmosféře. Princip spalování spočívá v ohřevu paliva na zápalnou teplotu a v následném rozkladu na konečné produkty za vzniku tepla. Spalování je řetězový děj, část uvolněného tepla se spotřebovává pro ohřev dalšího paliva. Výsledným produktem je tedy tepelná energie, která se následně využije pro vytápění, technologické procesy, nebo výrobu elektrické energie.



Vhodnou biomasou pro spalování je suchá biomasa do vlhkosti cca 50 %, optimálně okolo 20 %. Typicky se spalují dřeviny a stébelniny. Výhodou spalování je jednoduchost a znalost procesu, nevýhodou pak omezení palivem a nízká účinnost výroby elektrické energie.

#### • Pyrolýza

Rychlá pyrolýza je definována jako rychlý proces rozkladu při zvýšených teplotách (450–550 °C) bez přítomnosti kyslíku. Vyznačuje se velmi rychlým ohřevem a krátkým časem vypařování plynných produktů (pod 1 s) bez následné reakce. Výsledný produkt je

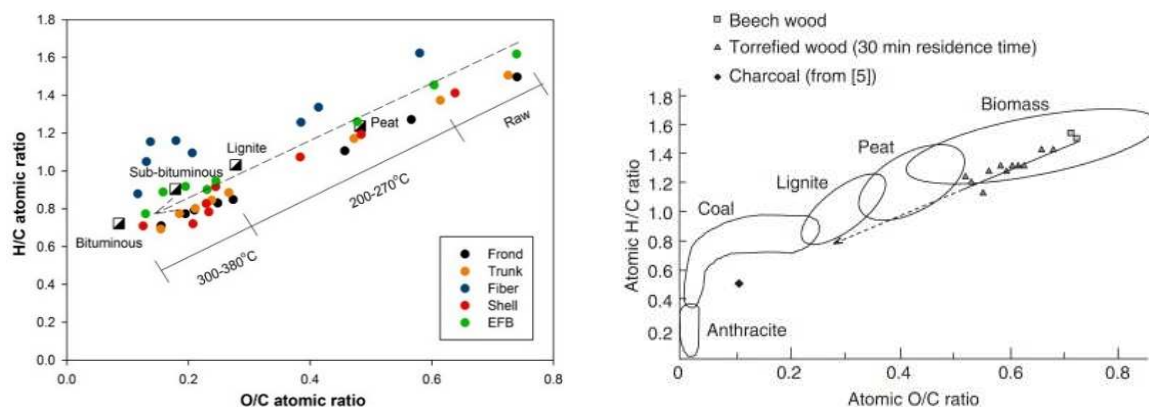
pyrolýzní dehet (bioolej, dřevní bioolej) – hnědá kapalina o hustotě  $1,2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a výhřevnosti  $16\text{--}19 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ .



Teplu potřebné pro termochemickou přeměnu musí být dodáváno z cizího zdroje. Vzhledem k 85 % podílu prchavé hořlaviny je pyrolýza biomasy poměrně jednoduchá. Bioolej lze využít jako palivo pro dieselové motory, mikroturbíny, kogenerační jednotky. Nevýhodami procesu jsou jeho investiční náročnost a pouze základní ozkoušení procesu, výhodou je univerzálnost využití produktů.

#### • Torefikace

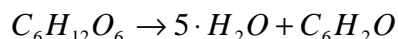
V současné době je torefikace (karbonizace či pražení) jednou z intenzivně zkoumaných metod úpravy biomasy a odpadů. Podle ČSN je torefikace mírná předběžná úprava biomasy při teplotě v rozmezí  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  až  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .<sup>1</sup> V praxi se jedná se o pomalou pyrolýzu při teplotách až okolo  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  s nízkou rychlostí ohřevu, dlouhým časem vypařování a s kratší dobou zdržení v reaktoru. V některých aplikacích se však používá přítomnost kyslíku nebo  $\text{CO}_2$ , případně proces probíhá při vyšší tlaku.<sup>2</sup> Postup zajišťuje vyšší hustotu energie, spalné teplo, výhřevnost a zlepšení spalovacích charakteristik u takto získaného biouhlí oproti vstupní biomase. Nejčastěji se využívá pro výrobu dřevěného uhlí, kdy se získá přibližně 35 % hmoty, dále je možné z procesu získat pyrolýzní dehet a cca 7 % kyseliny octové. Torefikované dřevo bylo uznáno za čisté palivo s malým množstvím kyselin ve spalinách, hoří rychleji než běžné dřevěné uhlí.<sup>3</sup> Úprava paliva torefikací má pro budoucí využití biomasy velký význam. Výhodou procesu je produkce kvalitního paliva, nevýhodou je energetická náročnost a snižování účinnosti.



**Obr. 1** Van Krevelenův diagram torefikovaného materiálu<sup>3,4</sup>

#### • Hydrotermální karbonizace

Tato technologie úpravy paliva je sice známa již přes 100 let (1913 Fridrich Bergius a spol.), do popředí zájmu však přichází až v současné době. Hodí se pro zpracování nekvalitní a mokré biomasy (mokrý proces). Jde o přeměnu uhlíku obsaženého v biomase na biouhlí během několika hodin za pomoci katalyzátoru (kyseliny citrónové). Výsledkem je látka podobná uhlí, která by mohla být vhodná k vytápění, jako průmyslová surovina např. pro průmysl barviv, plastů nebo cementu nebo také jako náhrada rašeliny.<sup>5</sup>



Proces pobíhá za teploty  $160\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ , tlaku  $0,6\text{--}4 \text{ MPa}$  s dobou zdržení  $4\text{--}24 \text{ hod.}$  Biomasa se přemění na zuhelnatělou tuhou hmotu (cca  $70\text{--}85 \%$ ), plyn ( $5\text{--}6 \%$ ) a odpadní vodu ( $10\text{--}25 \%$ ). Při procesu nevznikají žádné emise, zápach ani hluk. Navíc je tento proces exotermický, takže lze využít jeho odpadní teplo. Výsledná uhelná kaše se posléze suší na požadovanou vlhkost ( $5\text{--}25 \%$ ) a poté se lisuje na samotné biouhlí o rozměrech a tvaru dle požadavků. Nevýhodami procesu jsou energetická náročnost a nízké zvládnutí procesu.



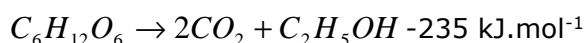
- **Zplyňování**

Zplyňování je termochemická přeměna pevného nebo kapalného paliva na plyn s podstechiometrickým množstvím kyslíku. Zplyňování zahrnuje procesy pyrolýzy, spalování a následného promíchání a reakce meziproductů na výsledný plyn. Plyn je následně možné využít ve spalovacím motoru kogenerační jednotky, ve spalovací komoře nebo využít v chemických procesech. Více podrobností obsahují následující kapitoly.

### 1.1.2 Biochemické přeměny

- **Fermentace (alkoholové kvašení)**

Technologie alkoholového kvašení přetváří rostlinné sacharidy na alkohol za účasti mikroorganismů (kvasinek). Tyto kvasinky vytvářejí enzymy, které přeměňují cukry na etanol ( $C_2H_5OH$ ) a oxid uhličitý. Vhodnou surovinou je biomasa obsahující cukry a vodu, tedy brambory, cukrová řepa (resp. melasa), ovoce atd. Často jsou využívány i obiloviny s vysokým podílem škrobu (pšenice).



Kvašení probíhá v uzavřených bioreaktorech za anaerobních podmínek a teploty okolo 32 °C. Vzniklý etanol se odděluje destilací. Teoreticky lze z 1 kg vyprodukovat 0,65 l etanolu (v praxi cca 90 %). Vzniklý etanol je vysoce hodnotné palivo pro spalovací motory o výhřevnosti 26,4 MJ.kg<sup>-1</sup>. Nevýhodou tohoto paliva je jeho schopnost vázat na sebe vodu (koroze motoru).

- **Anaerobní vyhnívání (metanové kvašení)**

Metanové kvašení je kontrolovaná bakteriální přeměna organických látek bez přístupu vzduchu za vzniku bioplynu. Hlavním činidlem procesu jsou bakterie a celý proces je závislý na jejich životních podmínkách. Životní podmínky ovlivňuje vlhkost prostředí, nepřítomnost kyslíku a světla, hodnota pH, přísun živin, odplynění a především teplota. Teplota se pohybuje od 4 do 45 °C v závislosti na kmeni použitých bakterií.

Materiál pro anaerobní vyhnívání je nevhodnější organický materiál s vysokým podílem vlhkosti (obsah sušiny do 15 %). Nejčastěji se používá močůvka, kaly, hnůj, výpalky, siláž.

Technologie pro výrobu bioplynu jsou dvě, a to mokrá fermentace (podíl sušiny do 15 %, především u živočišné výroby a čistíren odpadních vod) a suchá fermentace (podíl sušiny do 50 %).

Bioplyn je směs plynů o výhřevnosti 19–25 MJ.m<sup>-3</sup>. Bioplyn tvoří především metan (50–75 %), oxid uhličitý (okolo 20 %), vodík, dusík a kyslík. Bioplyn obsahuje také nečistoty, a to především sirovodík ( $H_2S$ ) a amoniak ( $NH_3$ ). Výťažnost bioplynu se pohybuje okolo 60 %. Vedlejším produktem anaerobní fermentace je fermentační zbytek, který lze využít jako hnojivo. Bioplyn je pro koncové využití nutno vyčistit od nečistot, tedy především od  $H_2S$ . Nejčastější aplikace bioplynu je ve spalovacím motoru kogeneračních jednotek. Výhodou procesu je jeho zvládnutí a jednoduchost. Mezi nevýhody patří nutnost úpravy plynu.

Skládkový plyn je jednou z forem bioplynu. Vzniká na skládkách komunálního odpadu, kde je velký podíl organické hmoty a jsou zde vhodné podmínky pro anaerobní fermentaci. Skládkový plyn je zachytávaný odplyňovacím systémem a po úpravě využitý v kogeneračních jednotkách. Vlastnosti skládkového plynu jsou horší než u bioplynu (menší podíl metanu, vyšší podíl nečistot), ale i přesto je skládkový plyn dobře spalitelný. Jímání a využívání skládkového plynu je velmi žádoucí, protože nejímaný skládkový plyn se uvolňuje do ovzduší a je zdrojem skleníkových plynů i plynů ohrožujících ozonovou vrstvu. Navíc je uvolňování skládkového plynu do ovzduší regulováno evropskou i českou legislativou.

- **Kompostování**

Kompostování je přirozený proces, kdy se za pomoci mikroorganismů biologicky rozložitelný odpad přemění na kompost (hnojivo). Kompostování může probíhat v aerobním i anaerobním prostředí.

Obdobným procesem jako kompostování je tzv. biosušení. Oproti kompostování, kde výstupem je nikoli palivo, ale organická hmota bohatá na živiny a minerály, vhodná ke hnojení, je biosušení forma úpravy paliva, kdy při mírně zvýšené teplotě (okolo 55 °C) dochází k vysušování paliva a tím k jeho zkvalitňování. Rozdíl oproti kompostování je ve snižování obsahu vody a častějším provzdušňování. Teplo potřebné pro ohřátí biomasy se získává aerobním rozkladem paliva. Při procesu se také uvolňuje část prchavé hořlaviny (nežádoucí).

### 1.1.3 Mechanické procesy

Mechanické procesy jsou procesy úpravy biomasy. Odpadní biomasa z výrobních procesů i biomasa po těžbě je velmi různorodé palivo, jehož forma se nehodí pro jakékoli využití. Je jej potřeba homogenizovat. Základní úpravou je drcení či štěpkování, kdy jsou velké kusy paliva drceny na třísky o rozměrech 5–50 mm. Štěpka se využívá ke spalování biomasy ve vytopenských, teplárenských či elektrárenských kotlích. Pro domovní vytápění je štěrka nevhodná (je málo homogenní). Další formy úpravy biomasy jsou briketování a peletování, kdy se vyrábí ušlechtlejší palivo v lisech za vysokých tlaků. Výstupem jsou pelety a brikety využívané při domovním vytápění.

### 1.1.4 Chemické přeměny

Chemické procesy vedou k zisku paliv, která se s výhodou využívají jako pohonné hmoty. Technologickým procesem je tzv. esterifikace resp. transesterifikace, kdy při reakci alkoholu s kyselinou vznikají estery a voda. Transesterifikací se získává metylester nenasycených mastných kyselin, u nás nejčastěji metylester řepkového oleje – bionafta.

Výroba surového rostlinného oleje ze semen olejnin je dvoustupňový proces. Běžně se využívají dva základní postupy předlisování-dolisování a předlisování-extrakce rozpouštědlem. Surový olej následně procesem čištění od mechanických nečistot a procesem rafinace. Výtěžnost oleje je až 98 %. Vedlejší produkt je glycerin (okolo 2 %).

V další práci bude pojednáno pouze o zplyňování. Tento proces byl vybrán proto, že patří mezi zvládnuté procesy termochemické přeměny a jeho hlavním (jediným) produktem je plyn, který lze využít jako palivo i pro chemické účely. Využití plynu jako paliva lze realizovat se všemi výhodami, které k plynným palivům obecně patří. Jsou to zejména absence teplotně omezujících popelovin, velmi nízké ztráty a vysoká rychlost spalování, pojící se s vysokou spalovací teplotou. Zplyňování je tak velmi progresivní metoda s širokým využitím produktů.

## 1.2 Porovnání procesů spalování a zplyňování

Přestože je spalování dominantním procesem využívání paliv k výrobě tepla a elektrické energie, nelze pominout fakt, že pyrolýza či zplyňování mají v některých situacích přednosti, které nelze opomenout.

### 1.2.1 Výhody zplyňování

- produkty zplyňování mají daleko větší potenciál využití než teplo vzniklé při procesu spalování
- je zde vyšší potenciál energetické konverze paliva
- plyn lze energeticky využít v zařízeních s interním spalováním a tedy s vyšší účinností
- provozní podmínky jsou nižší než u spalování – snižuje se riziko struskování popelovin
- aplikace pro výrobu elektrické energie mají při malých výkonech vyšší účinnost
- zplyňovací elektrárny jsou velmi modulární a rychle se staví
- v případě zplyňování a následného spalování plynu vzniká menší množství škodlivých emisí než při přímém spalování – platí obzvláště při energetické využívání odpadů

### 1.2.2 Nevýhody zplyňování

- generovaný plyn je toxický a potenciálně výbušný, je třeba zvýšené bezpečnosti při skladování a manipulaci
- řízení zplyňovacích elektráren je náročnější, řídí se současně dva, na sobě závislé, procesy
- generovaný plyn je třeba pro další použití, ve většině případů, čistit – vznikají odpady
- celý proces není 100% zvládnutý
- investice do zplyňovací jednotky i její provoz jsou v současné době vyšší než u jednotky spalovací

### 1.3 Historie zplyňování

Historie zplyňování začíná v roce 1609, kdy belgický chemik Jan Baptista Van Helmon objevil, že zahříváním uhlí a dřeva vzniká plyn.<sup>6</sup> První zmínky o zplyňovacích technologiích pocházejí z roku 1788, kdy Robert Gardner a John Barber patentovali první zplyňovací technologii. Následovala aplikace skotského inženýra Wiliama Murdocha, který v roce 1792 realizoval zplyňování uhlí v železných retortách a vzniklý plyn využíval ke svícení v jeho domě. Později konstruoval zplyňovací elektrárnu s parním motorem pro Jamese Watta a aplikoval tuto technologii v jeho slévárnách. V roce 1812 byla v Londýně poprvé skutečně instalace komerčního zařízení (osvětlení Westminsterského mostu) firmou London Gas, Light and Coke Company, následovaly jednotky ve Spojených státech v Bostonu a New Yorku (1826). I zde byl plyn využit především pro osvětlení, i když narůstal zájem o jeho využití při vytápění. V té době se používaly k výrobě plynu především dva postupy: diskontinuální pyrolýza a výroba vodního plynu rozkladem vodní páry na žhavém koksu. První komerční protiproudý zplyňovač byl zprovozněn v roce 1839. Francouzský mechanik Jean Lenoir roku 1860 sestrojil první plně funkční stacionární plynový motor a v roce 1876 sestrojil Nicolas August Otto čtyřtákní motor poháněný plynem generovaným z uhlí. Motor jako první pracoval s kompresí paliva, což byl významný pokrok v historii spalovacích motorů. Pojem „plynový pedál“ zůstal zachován právě z dob motorů na generátorový plyn. Začátkem 20. století byl zkonstruován T. H. Parkerem první automobil poháněný dřevoplynem s vlastní mobilní zplyňovací jednotkou.<sup>7</sup> Na konci 19. století se však objevily první zážehové a vznětové motory na spalování benzínu a nafty a směr vývoje zplyňovacích automobilových motorů byl de facto opuštěn.

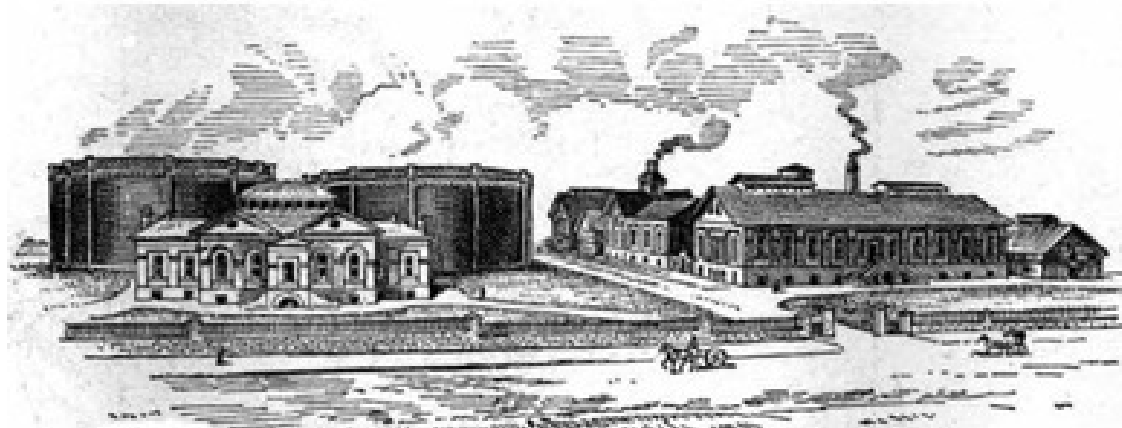
V roce 1922 vyvinul německý výzkumník Winkler fluidní zplyňovací generátor na uhelný prach a v roce 1923 si francouzský inženýr Imbert patentoval souproudý zplyňovací reaktor. Další typy reaktorů představila firma Lurgi – tlakový reaktor s pohyblivým ložem v roce 1931 a následně v roce 1941 pánové Koppers a Totzek reaktor s unášivým proudem.<sup>8</sup>



**Obr. 2** Ukázka automobilů poháněných dřevoplynem <sup>9</sup>

Rozvoj zplyňování v oblasti pohonu automobilů zcela opuštěn nebyl. Francouzská firma Panhard & Levassor dělal první plynový generátor pro motorová vozidla v roce 1920. Jeden problém byl, že ve srovnání s benzinem jako producent plynu byly o 40 procent méně energie. Auta jezdící na dřevoplyn tak byl i pomalejší a slabší. Zplyňovací technologie začaly být využívány v širším měřítku až od roku 1940 a to právě v oblasti dopravy. Druhá světová válka měla za následek nedostatek ropy a z ní vyráběných pohonných hmot.

Rozmachu zplyňování dostalo především ve skandinávských zemích, ale i ve střední Evropě a dalších, do války zatažených, regionech. V Dánsku bylo takto poháněno až 90 % vozidel i stacionárních motorů a ve Švédsku bylo toto množství okolo 40 %. Na konci druhé světové války bylo po celém světě několik desítek tisíc stacionárních instalací a několik stovek tisíc automobilů (např. ve Švédsku se aut na dřevoplyn vyráběla až do šedesátých let minulého století). Po druhé světové válce bylo využívání technologie zplyňování v útlumu a to především díky nedostatkům užívání dřevoplynu. Motory na dřevoplyn měly nízký a nestálý výkon, rychle se zanášely dehtem a trpěly zvýšeným abrazivním opotřebením vlivem popílku. Generátor dřevoplynu byl díky své hmotnosti i objemu automobilu velkou přítěží.



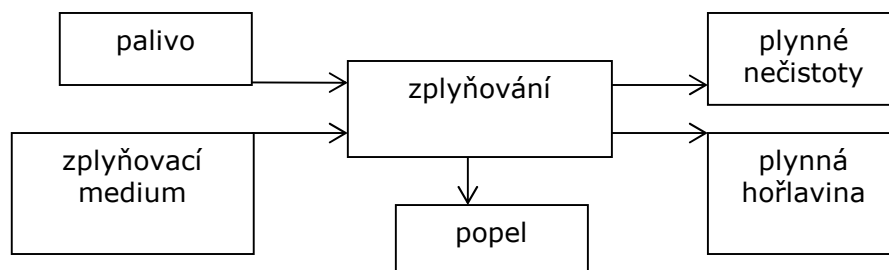
**Obr. 3** Výrobna plynu z uhlí v Baltimoru <sup>10</sup>

Další nárůst zájmu o zplyňovací technologie byl vyvolán ropnými krizemi v sedmdesátých letech minulého století, kdy se vývoj zaměřil především na energetické využití, tedy na generování plynu pro následné využití při výrobě elektrické energie a tepla. Začaly být realizovány jednotky o výkonu několika jednotek až desítek MW s aplikací plynu ve spalovacích motorech, spalovacích turbínách nebo přímým spálením plynu ve spalovací komoře parního kotle.



## 2 Základy zplyňování

Jak již bylo napsáno výše, zplyňování je jedním z termochemických procesů zpracování biomasy. Jedná se o přeměnu uhlíkatého paliva na směs hořlavých plynů za působení zplyňovacího media při vysokých teplotách. Hlavní složky plynu jsou  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  a  $H_2O$ . Kromě toho při odplynění dochází k chemickému rozkladu prchavé hořlaviny biomasy, jejímž produktem jsou různé organické látky dehtového charakteru a nižší uhlovodíky, zejména metan a etylén.



**Obr. 4** Schéma zplyňování

V podstatě při zplyňování probíhají tři základní děje:

**Pyrolýza** – při vysoké teplotě bez přítomnosti vzduchu jsou produkovány pyrolýzní plyny a je-li teplota dostačující, je ve směsi přítomno ještě dřevěné uhlí. Pyrolýzní kapaliny jsou přítomny ve velice malém množství nebo vůbec.

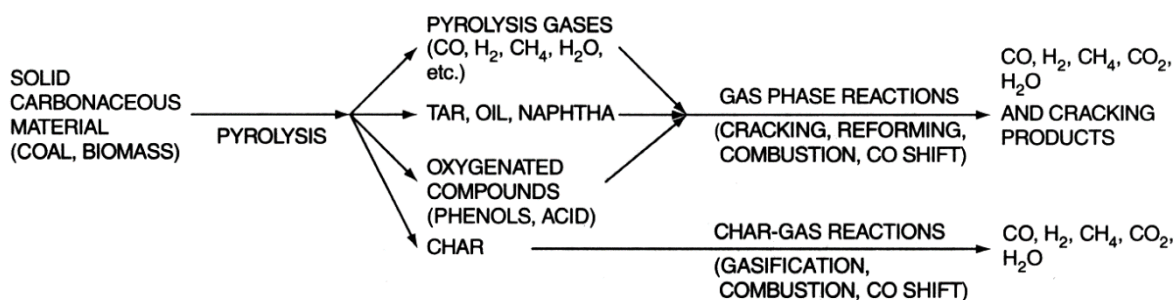
**Parciální oxidace** – je takový proces, který využívá množství kyslíku nižší jak stechiometrické, přičemž jsou výsledkem částečně oxidované produkty (plyny).

**Parní reforming** – pojem reforming byl použit původně pro popis termální konverze ropných frakcí na těkavější produkty s vyšším oktanovým číslem a reprezentoval konečný efekt mnoha současně probíhajících reakcí, jako je štěpení, dehydrogenace a izomerizace. Pojem reforming se také vztahuje na konverzi uhlovodíkových plynů a odpařených organických složek na plyny obsahující vodík, jako např. syntézní plyn, směs  $CO$  a  $H_2$ . Pro biomasu jako palivo představuje reforming zplyňování za přítomnosti jiného reaktantu než kyslíku (zplyňování vodní parou).

Užitím celulózy jako reprezentativní složky paliva jsou ilustrovány příklady kvantitativního vztahu mezi složkami v chemické látce pomocí těchto rovnic:<sup>47</sup>

- pyrolýza  $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$  rovnice 1
- parciální oxidace  $C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + CO_2 + 5H_2$  rovnice 2
- parní reforming  $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$  rovnice 3

Za ideálních podmínek jsou primární produkty zplyňování biomasy pyrolýzou, parciální oxidací nebo reformingem v podstatě stejné: vzniká vodík a oxidy uhlíku a za určitých podmínek se tvoří metan a lehké uhlovodíky.



**Obr. 5** Model zplyňování <sup>11</sup>

## 2.1 Složení a nečistoty plynu

Plyn, který je produktem zplyňovacích procesů obsahuje hořlavé složky:

- vodík
- oxid uhelnatý
- metan
- další uhlovodíky

Dále plyn obsahuje doprovodné (inertní) složky:

- oxid uhličitý
- dusík
- argon a další vzácné plyny
- vodní páru

Konkrétní složení generovaného plynu závisí na celé řadě podmínek, kterým je věnována hlavní část této práce – celá 4. kapitola Podmínky ovlivňující složení a výtěžnost plynu. Cílem optimalizace těchto podmínek je dosáhnout takového složení plynu, abychom efektivně využili zdrojové palivo. Dbá se při tom především na výhřevnost plynu, výtěžnost plynu (množství plynu generovaného z jednoho kg paliva), podíl nečistot a zastoupení jednotlivých složek plynu. Z výše uvedeného se pak určují poměrová kritéria jako je konverze uhlíku, energetická účinnost celého konverzního procesu, nebo tzv. účinnost chladného plynu. Požadavky na konkrétní složení plynu se odvíjí od požadavků koncových zařízení. Slouží-li plyn jako palivo pro spalovací motory, je třeba mít co nejmenší podíl balastních složek ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) a co nejvyšší zastoupení metanu. Plyn využívaný jako zdroj vodíku pro palivové články bude vyráběn s důrazem na vysoký podíl  $\text{H}_2$ .

I přes všechna možná primární opatření a nastavování optimálních procesních podmínek obsahuje plyn mimo hořlavých složek složky indiferentní a nečistoty. Možnosti využití plynu pro následnou výrobu elektrické energie tak brání především problémy související s čištěním tohoto produktu. Obsah nečistot v plynu způsobuje provozní problémy jednotek. Koroze, ucpávání přívodních cest a zadehtování pracovních ploch motorů a turbín může vést až k vážným poruchám provozu vadného zařízení. Tyto nečistoty nejčastěji rozdělujeme na:<sup>12,13</sup>

- prach (tuhý úlet)
- alkalické sloučeniny
- sloučeniny obsahující dusík
- dehet
- lehké uhlovodíky (metan, etan)
- těžké uhlovodíky

Pro některá zařízení může představovat potenciální problémy také chlor, fluor a křemík. Křemík je sledován zejména u spalovacích motorů, kde negativně působí na kvalitu mazacího oleje.

### 2.1.1 Tuhý úlet

Pevné částice obsažené v surovém plynu vystupujícím ze zplyňovače jsou tvořeny anorganickými zbytky paliva (popelovinami), nezreagovanou biomasou ve formě zuhelnatělého materiálu (tzv. polokoksu), případně inertním materiálem lože zplyňovače. Určitý podíl prachu tvoří také saze. Plyn s vysokým obsahem částic je typický pro fluidní zplyňovače s bublajícím a cirkulujícím ložem, a to díky turbulentním podmínkám uvnitř reaktoru. Při termickém zpracování biomasy se mohou tvořit také aerosoly, které mají negativní vliv na skleníkový efekt a na lidské zdraví.

Spolu s dehtem vytváří tuhé částice nánosy uvnitř potrubí a způsobují abrazi a zanášení použitých zařízení na úpravu a využití plynu.

Výše zmíněné saze obsažené v plynu vznikají pyrolytickým rozkladem prchavé hořlaviny (zejména lehkých uhlovodíků), který probíhá při nedostatku kyslíku a již za poměrně nízkých teplot. Mohou se tvořit na chladném povrchu, nebo přímo v plynu, se kterým následně opouštějí prostor. Lehce se lámou na menší a mohou být rozptýleny do

jednotlivých velmi malých částic. Velikost sazí se všeobecně pohybuje v rozsahu 0,4 až 1  $\mu\text{m}$ , velikost sazí z olejů pak v rozmezí 0,03 až 1  $\mu\text{m}$ .

Vzhledem ke svým vlastnostem mohou saze představovat problémy. Zejména proto, že:

- kvůli jejich velikosti je velmi obtížné je z plynu odstranit, a to i s použitím velice účinných odlučovačů,
- saze mají malý rozměr a velmi nízkou hustotu, a proto jsou snadno unášeny plynem,
- vykazují extrémní elektrostatický náboj a jsou špatně vodou smáčitelné, což je zapříčiněno jejich organickou podstatou a nízkým obsahem vlhkosti; saze tudíž odolávají i odstraňování pomocí vodní vypírky ve Venturiho atomizéru,
- samy o sobě jsou saze karcinogenní a vzhledem ke svému velkému specifickému povrchu je nanejvýš pravděpodobné, že na sebe pomocí adsorpce vážou další škodlivé polutanty, jako např. PAH; emise těchto látek do atmosféry jsou tedy z ekologického hlediska přinejmenším nežádoucí.

K odstraňování částic jsou používány (popř. testovány) cyklónové odlučovače, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače a mokré pračky.

### 2.1.2 Alkalické sloučeniny

Obsah popela je v případě biomasy nízký. Některé jeho složky však mohou být příčinou řady provozních problémů. Jsou to především alkalické kovy, jmenovitě draslík (K) a sodík (Na). Vyskytují se zvláště ve stébelnínách. Soli těchto dvou látek se vypařují do teplot 700 °C, jsou dobře tavitelné a na chladnějších plochách zařízení (pod 650 °C) tvoří depozice sklovitého popelového materiálu. Tyto nánosy se týkají především výměníků tepla, spalovacích motorů a plynových turbín zařazených za generátorem, protože pokud alkalické sloučeniny (resp. jemné částice) nejsou z plynu odstraněny, prochází celým systémem a problém kondenzace a usazenin se objevuje až za použitým filtračním zařízením. Dalším problémem je vysokoteplotní koroze použitých kovových konstrukčních materiálů, která může být zapříčiněna alkalickými solemi, zvláště, je-li přítomen vanad jako katalyzátor korozní reakce (spoluzplyňování biomasy a odpadu). Alkalické soli mohou také deaktivovat některé katalyzátory, např. v aplikacích krakování dehtu nebo výroby syntetických plynů.

Problém usazování alkalických solí je obvykle řešen ochlazením plynu a odloučením jemných částic, na nichž soli při teplotách pod 600 °C kondenzují. Přitom je třeba brát v úvahu možnost koroze zapříčiněné alkalickými solemi na povrchu vysokoteplotních keramických a kovových bariérových filtrů a ztrátu citelného tepla se snížením celkové účinnosti systému při použití nízkoteplotních, vysoce účinných metod odstraňování jemných částic, jako např. elektrostatických a rukávových filtrů nebo mokrych praček.

### 2.1.3 Sloučeniny obsahující dusík

Převážná část dusíku se ve vyrobeném plynu vyskytuje ve formě  $\text{N}_2$  a jeho množství závisí především na druhu zplyňovacího média. Mimo to se dusík vyskytuje ve formě sloučenin, kde hlavní sloučeninou obsahující dusík v surovém plynu ze zplyňování biomasy je čpavek ( $\text{NH}_3$ ).  $\text{NH}_3$  vzniká konverzí z proteinu a dalších složek biomasy obsahujících dusík. Paliva obsahující vysoký podíl proteinů (jako např. živočišné odpady) jsou proto zdrojem velmi vysoké produkce čpavku. Vysoká produkce čpavku je také v generátorech pro tlakové fluidní zplyňování díky rovnovážným faktorům v těchto reaktorech a v pyrolytických zařízeních vlivem redukčního prostředí.<sup>161</sup> Sloučeninou sekundárního významu je např. kyanid (HCN).

Ve většině zplyňovačů používajících běžnou biomasu je koncentrace čpavku poměrně nízké. Jeho obsah v produkovaném plynu je nežádoucí především proto, že při následném spalování vede k tvorbě sledovaných  $\text{NO}_x$ . Odstraňování  $\text{NH}_3$  je tudíž požadováno pro systémy nasazené v místech s přísnými emisními limity  $\text{NO}_x$ .

Odstranění sloučenin dusíku lze realizovat použitím standardních katalytických metod pro redukci  $\text{NO}_x$ , nebo lépe ještě před spalováním za použití katalyzátoru pro rozklad  $\text{NH}_3$



či, v případě akceptovatelných nízkých teplot plynu, mokrou vypírkou. V pračkách však díky své rozpustnosti ve vodě může způsobovat provozní potíže, protože jejich odstraňování z vody je velice obtížné, voda se složkami HCN a NH<sub>3</sub> nasýtí a není schopna je dále jímat. Je-li vodou jímán také v plynu obsažený dehet, přítomnost čpavku zabraňuje použití biologických metod pro čištění odpadní vody, odcházející ze zařízení na čištění plynu. Při použití niklových katalyzátorů pro rozklad dehtu je pozorován i rozklad čpavku na N<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>.<sup>14</sup>

#### 2.1.4 Síra

Vzhledem k redukčnímu prostředí ve zplyňovacím reaktoru je síra v surovém plynu zastoupena zejména sirovodíkem H<sub>2</sub>S (93–96 %), méně pak sirouhlíkem CS<sub>2</sub>, zatímco sloučeniny s kyslíkem (COS a SO<sub>x</sub>) jsou v minimálním množství. Tyto sloučeniny vznikají ze síry obsažené v palivu. Obecně se však v biomase nachází ve velmi nízkém množství (řádově setiny až desetiny procenta hmotnosti), takže koncentrace H<sub>2</sub>S jsou povětšinou pod hranicí měřitelnosti. Přesto je její odstranění z plynu pro většinu aplikací žádoucí, protože může způsobovat řadu provozních komplikací. Spolu s chlorem, fluorem a alkalickými solemi působí síra korozivně na ocelové konstrukční materiály. Zejména při častých odstávkách se může vlivem kondenzace shromažďovat v některých místech systému kyselina sírová, chlorovodíková a fluorovodíková, které způsobují kromě koroze také degradaci olejů používaných pro mazání spalovacích motorů.

Síra je silným katalytickým jedem. Princip deaktivace spočívá ve vytvoření silné vazby mezi sírou a katalyzátorem. Tím dochází ke zmenšování aktivního povrchu katalyzátoru. Regenerace je mimořádně energeticky náročná a v některých případech nemožná. Silná deaktivace sírnými produkty nastává i při malé koncentraci síry v plynu (jednotky ppm). Při použití průmyslových katalyzátorů pro podporu reformingu dehtu je nutné předčištění plynu, protože i některé katalyzátory pro redukci dehtu jsou citlivé na obsah síry.<sup>12</sup>

Pro odstranění síry jsou dostupná v praxi dobře odzkoušená zařízení mokré vypírky s aditivy (velmi nákladné), reakcí s vhodným sorbentem nebo adsorpcí na kovových katalyzátorech (např. oxidy železa).

#### 2.1.5 Chlor

Chlor je v biopalivu obsažen v poměrně nízkých koncentracích. Přesto může být příčinou tvorby HCl a perzistentních organických látek (PCDD, PCDF), které vznikají reakcemi uhlíku a chloru, podporované oxidy mědi jako katalyzátorem. V plynu se chlor vyskytuje nejčastěji ve formě HCl (ta je příčinou koroze kovových konstrukčních materiálů a omezení reaktivity některých katalyzátorů), avšak mimo vodík reaguje s celou řadou jiných prvků a sloučenin.

Některé sloučeniny chloru, zejména HCl, je možno odstranit mokrou vypírkou. Dále je možno použít bariérové filtry:<sup>15</sup>

- pevné keramické nebo kovové svíčkové filtry (teploty 500–900 °C),
- pevné tkaninové filtry (teploty do 900 °C),
- keramické filtry (teploty do 400 °C),
- teflonové filtry (teploty do 250 °C).

#### 2.1.6 Dehet

Dehet vzniká jako vedlejší produkt pyrolýzních reakcí, kdy hlavním zdrojem je prchavá hořlavina. Definice dehtu (či dehtů) jsou různé a po dlouhý čas neexistoval na dehet, jeho složení a analýzu ve vědeckém světě jednotný názor. Zvrat přišel až po iniciativě pracoviště ECN (Energy research Centre of the Netherlands), které se problematikou dlouhodobě zabývalo a vydalo o dehtu, jeho složkách, vlastnostech, jímání a analýze publikaci, tzv. „Tar protocol“, jehož definice a metody jsou v Evropě i ve světě uznávány.<sup>16</sup> Dehtem je tedy označena skupina látek s nejrůznější strukturou a chemickou povahou, definovaných jako suma organických látek s bodem varu vyšším než benzen (80,1 °C).<sup>17</sup> Obecně dehet obsahuje vyšší uhlovodíky, jako jsou například aromáty, naftalen, acetnaftalen, antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, pyren, inden, indan, bifenyl, naftacen. Dále dusíkaté látky

(pyridin, chinolin, indol, karbazol, anilin), kyslíkaté sloučeniny (fenol, 1-fenantrol, kumaron, xanten, dibenzofuran) a sírné sloučeniny (thiofenol, thiofen, thionaftalen, thioxanten). Mezi další látky obsažené v dehtu patří volný uhlík, neutrální pryskyřice a vysokovroucí uhlovodíky. Ovšem mezi dominantní látky patří zejména tyto: toluen, naftalen, antracen, fenantren, inden.

Na základě Tar Protocol vydal ke konci roku 2006 Český normalizační institut českou technickou normu ČSN P CEN/TS 15439 „Zplyňování biomasy – Dehet a částice v plynných produktech – Vzorkování a analýza“.

Obsah dehtu v plynu ze zplyňování biomasy kolísá od 1 do 15 g.m<sup>-3</sup> (extrémně až do 75 g.m<sup>-3</sup>) v závislosti na typu zplyňovače (viz. Tab. 24), teplotě v loži při zplyňování, teplotě a době setrvání plynu ve freeboardu a charakteristice paliva (granulometrii, vlhkosti, atp.).<sup>18,19,20</sup>

V plynu se dehet vyskytuje ve formě par nebo jako perzistentní aerosol. Typicky kondenzuje při nižších teplotách. Při své kondenzaci na chladných površích vytváří dehet nánosy a spolu s pevnými částicemi ucpávají potrubí a použitá zařízení. Počátek kondenzace dehtu souvisí jak s jeho koncentrací v plynu, tak s jeho složením. Při teplotách pod 400 °C mohou složky dehtu projít dehydratačními reakcemi do tvorby zuhelnatělého materiálu a koksu. Ne všechny složky dehtu jsou nežádoucí – některé sloučeniny mohou kladně ovlivnit výhřevnost plynu bez následných provozních problémů (složky 1. a 3. třídy dle Tab. 3 a benzen). Přesto bývá přítomnost dehtu v plynu označována za „Achillovu patu“ termického zplyňování biomasy. Z toho vyplývá nutnost jeho odstranění (či alespoň redukce) před dalším využitím plynu.

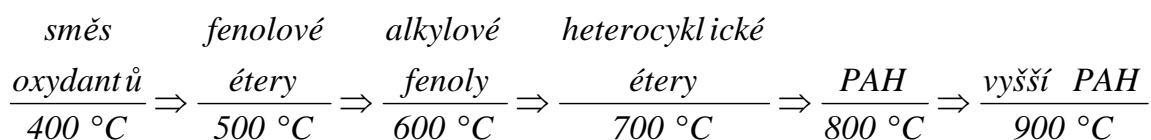
- **Princip tvorby dehtu**

Abychom lépe pochopili celou problematiku dehtu, je nutná jeho hlubší studie, především jeho vlastností, které jsou závislé na vzniku, složení atp.

Princip tvorby dehtu spočívá v ohřátí a vysušení paliva a uvolnění prchavé hořlaviny, která je následně tepelně rozložena. Prchavá složka může buď prodělat rozklad na stabilní plyny, nebo může prodělat dehydratační, kondenzační a polymerizační reakce, jejichž výsledkem je tvorba dehtu.

Při samotné pyrolýze vzniká tzv. primární dehet tvořený především nestabilními kyslíkatými sloučeninami (např. estery, kyseliny). Následné reakce v inertní atmosféře pyrolýzního generátoru jsou minimální. Nejvyšší množství dehtu se uvolňuje při teplotě 500–550 °C (při 800 °C je výtěžnost dehtu cca 20 %).

Při zplyňování není tak intenzivní dodávka tepla jako při pyrolýze, proto probíhají i sekundární reakce.<sup>21</sup> Tyto reakce na rozdíl od reakcí primárních daleko více závisí na operačních podmínkách zplyňovacího lože. Oxidovaný primární dehet a jiné nestabilní pyrolýzní produkty jsou při teplotě 850–900 °C rozloženy na stabilnější aromatické sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností (sekundární dehet). Typický vztah mezi teplotou a tvořenými složkami dehtu je znázorněn na Obr. 6. Při transformaci dehtu z primárních složek na sekundární dochází ke snížení celkové koncentrace dehtu v plynu.



**Obr. 6** Postup vzniku dehtových sloučenin<sup>22</sup>

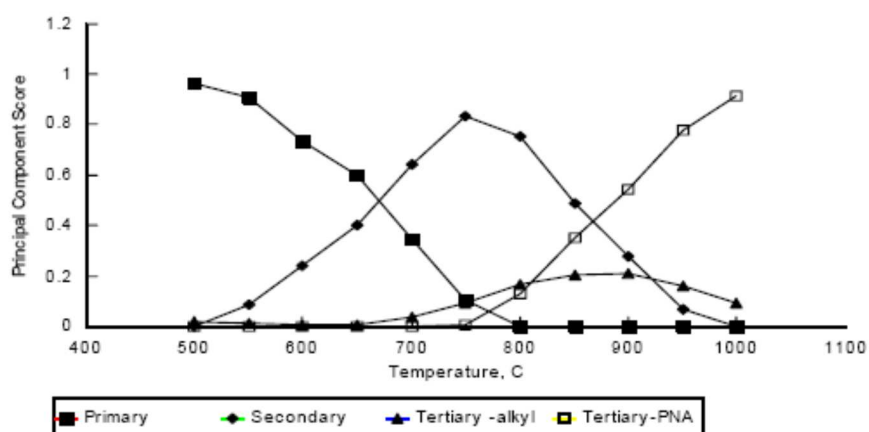
Jak již bylo napsáno výše, definitivní složení a koncentrace dehtu v plynu závisí především na provozních podmínkách (provozní teplota, doba setrvání), na vlastnostech paliva (zejména na jeho vlhkosti) a na typu zplyňovacího zařízení.

- **Klasifikace dehtu**

Vzhledem k tomu, že dehet obsahuje velice rozmanitou směs látek, používáme pro snadnou charakteristiku jeho vlastností několik rozdělení. Nejjednodušší rozdělení je podle

stupně transformace, kdy jednotlivé kategorie dehtu mají podobné fyzikálně chemické vlastnosti.

- Primární dehet – obsahuje přímé produkty pyrolýzy, zejména fragmenty biomasy, ligninu, pryskyřice, uhlovodíky jako alkanly, cykloalkany, alkeny, dále alkoholy, aldehydy, kyseliny, heterocykly, monoaromatické uhlovodíky. Hlavním zdrojem těchto látek je prchavá hořlavina. Jedná se o dehet termicky nestálý, který při vyšší teplotě přechází na dehet sekundární. Na tvorbu primárního dehtu má vliv především složení paliva a prostředí zplyňování. Primární dehet vzniká nejvíce při 500 °C, při teplotách okolo 800 °C je jeho vznik minimální.
- Sekundární dehet – vzniká v rozmezí teplot 500–1000 °C, maximum jeho koncentrace je při 750 °C, kdy se přetváří v dehet terciární. Jedná se zejména o fenoly a kresoly (složky s dvojitými vazbami).
- Terciární dehet – vzniká při teplotách nad 650 °C (max. 900 °C), jeho hlavními složkami jsou alkylaromáty (xylen, toluen, styren) a polyaromatické uhlovodíky (naftalen, pyren, metylnaftalen atp.). S rostoucí molekulovou hmotností obsah jednotlivých složek dehtu klesá, avšak jejich stabilita je daleko vyšší. Nárůst a pokles jednotlivých skupin dehtu v závislosti na teplotě jsou patrné z Obr. 7, přehled je pak v Tab. 2.



**Obr. 7** Vznik druhů dehtu jako funkce teploty <sup>23</sup>

**Tab. 2** Rozdělení dehtu podle vzniku <sup>24,25,26</sup>

Třída dehtu	Vlastnosti
primární	Nízká molární hmotnost kyslíkatých sloučenin uhlovodíků jako je levoglukosan, furfural a glykolaldehyd, produkované okolo 400–700 °C
sekundární	Fenolové a olefinové sloučeniny jako jsou fenol, kresol, xylen, produkované okolo 700–850 °C
terciální	Komplexní aromatické sloučeniny jako je benzen, naftalen, pyren a toluen, produkované okolo 850 až 1000 °C

Další možné rozdělení zavedla firma ECN. Ta složky dehtu rozdělila podle vlastností, které se jeví jako nejpodstatnější z hlediska úpravy plynu a jeho aplikace v koncovém zařízení – teploty počátku kondenzace a rozpustnosti ve vodě. Toto rozdělení je uvedeno v Tab. 3. Tato klasifikace je vhodná zejména pro sekundární a terciární složky dehtu.

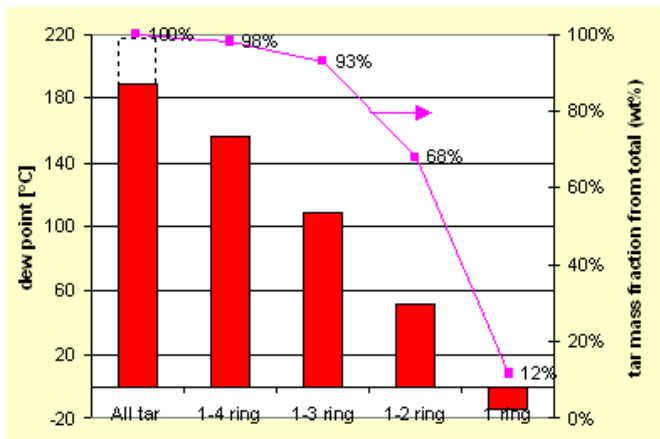
**Tab. 3** Systém klasifikace složek dehtu se zaměřením na jejich vlastnosti <sup>27,28</sup>

Třída	charakteristika	příklady složek
1	složky nezjistitelné plynovou chromatografií (GC) – kondenzují při vysokých teplotách ve velmi nízké koncentraci	fragmenty biomasy, nejtěžší dehet (smůla)
2	heterocyklické sloučeniny – vykazují vysokou rozpustnost ve vodě, velice reaktivní	fenol, kresol, quinolin, pyridin
3	aromatické složky – lehké uhlovodíky, které jsou důležité z hlediska reakčního spojení dehtu, ale ne příliš z hlediska kondenzace a rozpustnosti, vysoce těkavé, nízký rosný bod, zůstávají v plynném stavu	toluen, xylen, etylbenzen, styren, (mimo benzen, který není považován za dehet)
4	lehké polyaromatické uhlovodíky (2 – 3 kruhové PAH) – tyto sloučeniny kondenzují při relativně vysokých koncentracích při středních teplotách, majoritní skupina terciárního dehtu	naftalen, inden, bifenyl, antracen, methyl-naftalen, ethenyl-naftalen, acenafylen, acenaphten, fluoren, fenanthren,
5	těžké polyaromatické uhlovodíky ( $\geq 4$ kruhové PAH) – tyto sloučeniny mají nejvyšší kondenzační teplotu, přes své malé zastoupení (do 10 %) velice ovlivňují rosný bod dehtu	fluoranten, pyren, cysen benzo-anthracen; benzo-fluoranten; benzo-pyren; perylen; indeno-pyren; dibenzo-antracen; benzo-perylen
6	sloučeniny zjistitelné GC, avšak neidentifikovatelné	neznámé

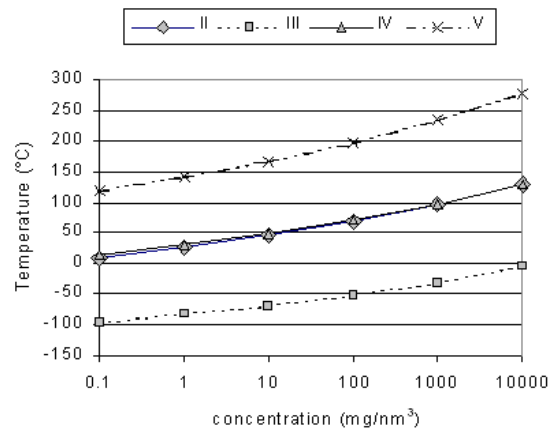
#### • Vlastnosti dehtu

Hlavními vlastnostmi dehtu jsou náchylnost jednotlivých složek dehtu ke kondenzaci a rozpustnost ve vodě.

- Rosný bod – náchylnost jednotlivých složek dehtu ke kondenzaci. Kondenzace dehtu v plynu je poměrně složitým jevem, jehož průběh závisí na tlaku, teplotě, poměrném zastoupení a obsahu jednotlivých složek, na přítomnosti chladných povrchů a dalších faktorech. Pro popis reálného chování dehtu se používá hodnota rosného bodu dehtu, která je vypočtená z jeho konkrétního složení. Teplota rosného bodu je definována jako teplota, při které je celkový parciální tlak dehtu stejný jako tlak jeho nasycených par při dané teplotě. Závislost teploty rosného bodu na zastoupení jednotlivých složek dehtu je na Obr. 8. Z obrázku je patrné, že i při odstranění nejtěžších složek dehtu (přestože jich jsou v plynu pouze 2 %) klesne rosný bod téměř o pětinu. <sup>29</sup> Nízkomolekulární komponenty plynu jsou v plynné formě, na rozdíl od vysokomolekulárních složek dehtu, které se vyskytují zpravidla ve zkondenzovaném stavu.



**Obr. 8** Závislost teploty rosného bodu na zastoupení jednotlivých složek dehtu <sup>29</sup>



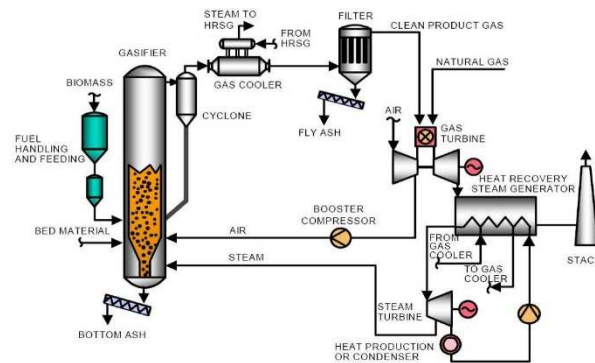
**Obr. 9** Rosný bod jednotlivých tříd dehtu v závislosti na jejich koncentraci <sup>29</sup>

- Rozpustnost ve vodě – tato vlastnost je podstatná zejména pro návrh pracích kapalin pro mokré vypírky. Samotná rozpustnost, jako fyzikální vlastnost, je však pro každou dvojici rozpouštědlo/rozpuštěná látka individuální. Složky dehtu a prací kapaliny mohou být vzájemně plně rozpustné v celém koncentračním rozsahu, rozpustné pouze v určitém koncentračním rozsahu nebo nerozpustné. <sup>30</sup>
- Toxicita – tato vlastnost sice nesouvisí s tématem práce, ale souvisí s případnou likvidací jímaného dehtu jako odpadu. Je nutné připomenout, že některé složky dehtu, především polyaromatické uhlovodíky patří mezi látky s toxickými, mutagenními a karcinogenními účinky.

## 2.2 Využití výstupů ze zplyňování

Nejčastější využití plynu vzniklého ze zplyňování je výroba tepla a elektrické energie. Další možné využití je v chemickém průmyslu. Tato kapitola popisuje principy, výhody, nevýhody a možné omezení jednotlivých aplikací. Přehled výkonu, investic a účinnosti jednotlivých technologií je uveden v Tab. 4 a Tab. 5.

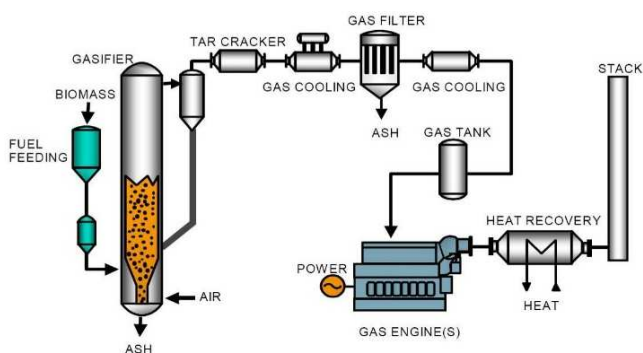
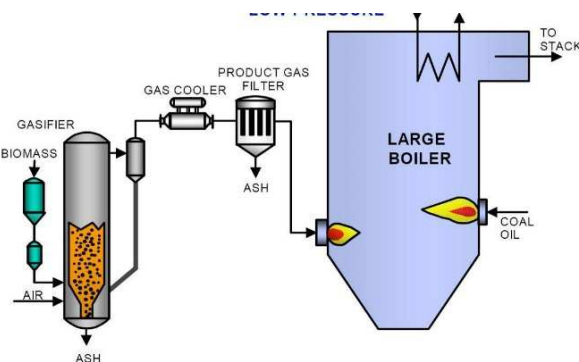
**V paroplynových cyklech** – spalování plynu ve spalovací turbíně a následném využití tepla spalin v kotli na odpadní teplo. Spalovací turbína je sice zvládnutá technologie, ale plyn generovaný ze zplyňování biomasy musí být velice čistý, hlavně od prachu. Elektrická účinnost konverze spalovací turbínou je vysoká, pohybuje se okolo 40 % a výkon jednotek se pohybuje okolo 5–20 MW<sub>e</sub>.<sup>31</sup> V případě klasického paroplynového cyklu se účinnost pohybuje okolo 70–90 %.



**Obr. 10** Aplikace plynu v paroplynovém cyklu <sup>32</sup>

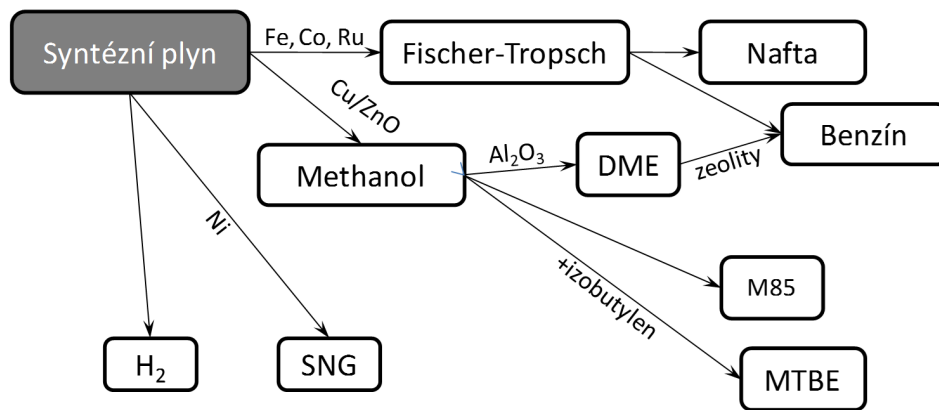
O požadavcích na plyn pro plynové turbíny se názory liší. Stručně bychom mohli říci, že dehet obsažený v plynu jdoucí do spalovací turbíny nevádí. Plyn však musí mít dostatečnou teplotu (aby dehet zůstal v plynném stavu) a musí být zaručeno jeho dokonalé spálení. Kapičky zkondenzovaného dehtu, prach a případně i vytvořené saze, na lopatkách turbíny způsobují erozi. Dehet není ani tak problém spalovací turbíny, jako spíše kompresoru, kde se plyn stlačuje na 8 bar a složky dehtu začínají kondenzovat při vyšších teplotách než za atmosférického tlaku. Problémy způsobují také alkálie (nánosy, vysokoteplotní koroze), HCl a H<sub>2</sub>S (koroze) a sloučeniny dusíku (tvorba nežádoucích emisí).

V **kogeneračních jednotkách** – aplikace plynu ve spalovacích, Stirlingových motorech či mikroturbínách. Spalovací motory (dosahují elektrické účinnosti 35–45 %<sup>31</sup>) jsou používány především ve spojení s protiproudým či souproudým zplyňovačem se sesuvným ložem. Účinnost při využití spalovacího motoru je vysoká, navíc lze využít nízkopotenciální teplo z chlazení motorů, touto cestou je možné pracovat s účinností až 85 %.<sup>33</sup> Motory vyžadují kvalitní vyčištění plynu od prachu a dehtu, jinak by docházelo k opotřebením pohyblivých částí. Používají se do výkonu 20 MW<sub>e</sub>. Možné je i využití ve vznětových motorech, avšak vyžaduje spoluspalování malého množství nafty, protože plyn se při provozním tlaku sám nevznítí.<sup>34</sup> Na chod motoru má vliv i složení plynu, zejména obsah vodíku, který výrazně ovlivňuje kinetiku spalovacích reakcí. S rostoucí koncentrací vodíku v plynu je nutné snižovat úhel zapalování (předstih). Nízká výhřevnost plynu je kompenzována nízkou spotřebou spalovacího vzduchu, takže na celkový výkon má malý vliv (snížení o 10–15 % oproti zemnímu plynu). Využití Stirlingova motoru je v současné době ve fázi výzkumu. Jeho hlavní předností jsou, na malé výkony, vysoká elektrická účinnost cyklu (nad 30 %), nízká hlučnost, nenáročná údržba a dlouhá životnost. Alternativním řešením ke klasickým spalovacím turbínám je použití jednohřídelového turbosoustrojí, kde je kompresorem stlačený vzduch ve výměníku, tvořícím součást spalovací komory energoplynu, ohříván až na teplotu 900 °C a následně expandován ve dvoustupňové expanzní turbíně. Z turbíny vystupující vzduch s teplotou cca 450 °C je využit pro zplyňování a spalování. Slabým místem je výměník spaliny–vzduch, kde může docházet k zanášení, erozi i korozi a je tedy velice náročný jak na konstrukci, tak na materiál. Díky vyšším pořizovacím nákladům je rozšíření těchto turbosoustrojí zatím nevelké. Používá se ve velkém rozmezí výkonů (10–100 MW<sub>e</sub>) o účinnostech nad 28 %.

Obr. 11 Aplikace plynu ve spalovacím motoru <sup>35</sup>Obr. 12 Aplikace plynu v parním kotli <sup>35</sup>

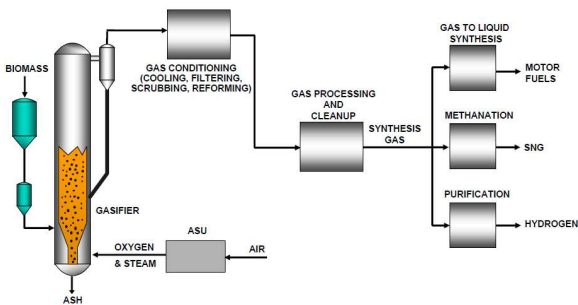
V **parních kotlích** – spálení plynu na hořácích ve spalovacích komorách kotlů pro spalování plyných paliv, případně spoluspalováním s práškovým uhlím, topnými oleji či zemním plynem, teplo je pak využito dle požadavků provozovatele (parní turbína, vytápění pecí a sušáren). Aplikace plynu ze zplyňování biomasy není omezena jeho čistotou, ale nízkou výhřevností (Wobbeho číslo je cca 10× nižší než u zemního plynu). Problém spočívá především ve stabilitě plamene. Proto je nutná úprava hořáku a zajištění co nejvyšších teplot plynu vstupujícího do hořáku. Další provozní problém může být způsoben nánosy prachu a dehtu v přívodním potrubí a na armaturách (případně v samotném hořáku). Potrubí je nutné izolovat a jako uzavírací armatury se jeví nejvhodnější využití kulových ventilů (nedochází v nich ani ke změně proudění, ani k zúžení průřezu). Lze konstatovat, že přímé spalování nemá velký přínos. Jedinou výhodou je možnost spalovat v kotli palivo, které by jinak spalovat nebylo možné. Elektrická účinnost takovéto jednotky se pohybuje od 15 do 30 %.

V **palivových člancích** – teoreticky by se plyn dal využít jako zdroj vodíku nebo metanu pro palivové články. Účinnost takovéto konverze by se pohybovala okolo 40 %.<sup>31</sup> Pro znečištění plynu (dehet, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) je praktické využití plynu ze zplyňování spíše utopíí.

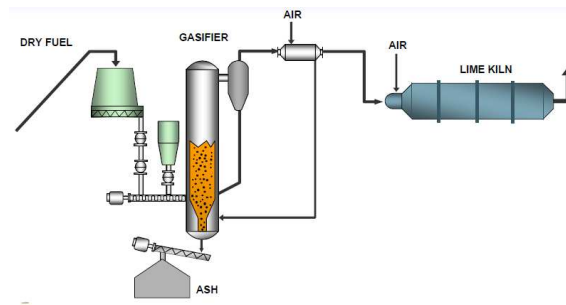


**Obr. 13** Možnosti výroby paliv ze syntézniho plynu <sup>36</sup>

**Chemický průmysl** – dále je plyn možné použít v chemickém průmyslu pro separaci jednotlivých složek (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, čpavek atp.) a jejich následné využití v dalších technologiích. Využití plynu v chemických aplikacích je omezeno spíše nežádoucími prvky, a to hlavně sírou a chlorem, které znemožňují použití některých separačních metod. Chlór a především síra patří mezi hlavní jedy katalyzátorů. Další možností využití je termochemická katalytická konverze plynu na etanol (katalyzátory na bázi rhodia) nebo na metanol (katalyzátory na bázi měď-hliník, nikel-hliník) Fischer-Tropschovou syntézou (viz Obr. 13).



**Obr. 14** Využití plynu v chemickém provozu <sup>35</sup>



**Obr. 15** Využití zplyňování v cementárenském provozu <sup>35</sup>

Ostatní energetické procesy – generovaný plyn se dost často s výhodou využívá v cementárnách a vápenkách (a dalších obdobných provozech) jako náhrada standardních paliv.

**Tab. 4** Charakteristické hodnoty vybraných technologií kombinované výroby elektrické energie a tepla <sup>37</sup>

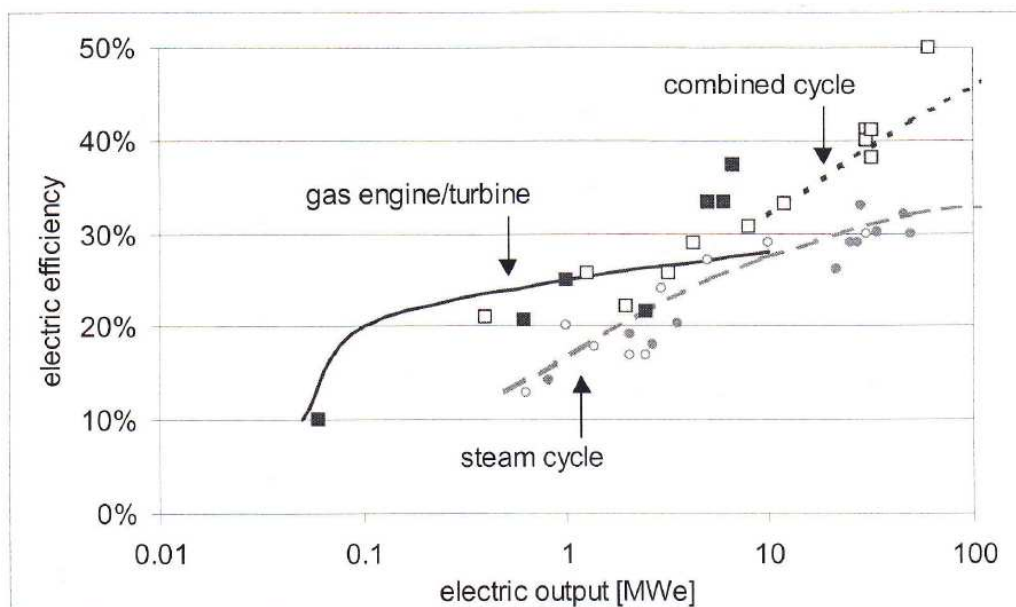
	plynový motor	mikro turbína	Stirlingův motor	ORC	parní motor
rozsah elektrického výkonu [kW <sub>e</sub> ]	15–10000	25–250	10–150	200–1500	20–1000
elektrická účinnost [%]	30–38	15–35	15–35	10–20	10–20
tepelná účinnost [%]	45–50	50–60	60–80	70–85	40–70
celková účinnost [%]	75–85	75–85	80–90	85–95	75–85
životnost [tis. hodin]	25–60	50–75	50–60		>50

**Tab. 5** Souhrn elektrické účinnosti a poměrných investic u vybraných technologií na zpracování biomasy <sup>38,39</sup>

Technologie	rozsah elektrického výkonu	elektrická účinnost	náklady na výstavbu	náklady na výrobu el. energie
	MWe	%	\$/kWe	\$/kWh
spalování/parní turbína	0,5–1	5–10		
	1–5	10–20		
	5–25	15–35	1700–4500	0,11
spalování /parní motor	0,01–1,5	10–25	700–2000	
spalování/Stirling	0,01–0,15	20–30	1000–4800	0,13
nepřímé spalování v plynové turbíně	0,3–3	20–24	3000–6100	0,11
	5–10	25–30	1200–1600	
zplyňování/spalovací motor *	0,2–1	25–30	3000–7000	0,11
zplyňování/mikroturbína	0,025–0,25	20–30	1000–1300	

\* Cena tepla 5\$/GJ, Nákup biomasy 3\$/GJ

Na Obr. 16 je zobrazeno porovnání účinnosti výroby elektrické energie při využití biomasy cestou spalování v parním kotli a cestou zplyňování a následného využití plynu ve spalovacím motoru kogenerační jednotky a v paroplynovém cyklu. Z obrázku je patrné, že elektrická účinnost technologií využívajících zplyňovací proces má vyšší účinnost.

**Obr. 16** Elektrická účinnost spalování (●,○) a zplyňování (■,□) biomasy

Křivky zobrazují teoretickou závislost, plné body znázorňují současné pilotní a průmyslové provozy, prázdné body jsou vypočtené hodnoty.

### 2.3 Požadavky na výstupy zplyňování

Podle výsledného využití plynu se velmi liší požadavky na generovaný plyn, a to jak na jeho složení, tak na čistotu. Požadavky na složení plynu mají i svůj historický vývoj. Dříve byl kladen důraz především na co nejvyšší obsah metanu v plynu, což vyplývalo především z následného užití plynu pro Fischer-Tropschovu syntézu a jako náhrada zemního plynu. V současné době je hlavním požadavkem vysoký obsah vodíku. Metan je relativně stabilní palivo, které pro zapálení vyžaduje vysokou teplotu nebo velkou energii jiskry. Vodík se oproti tomu zapálí snadno a s daleko širším intervalem horní a dolní meze zápalnosti. Obsah vodíku v nízkovýhřevném plynu by měla být dostatečně vysoká, aby se zabránilo



problému při zapalování. Přesné potřebné množství je těžko určit.<sup>40</sup> Požadavky jsou i ohledně teploty plynu, vstupujícího do koncového zařízení, zde jsou nejvíce omezené spalovací motory, kde se pohybuje maximální vstupní teplota mezi 40 a 60 °C.

Jinak jsou požadavky na plyn stejné, jako požadavky na jakékoli jiné palivo:

- co nejvyšší výhřevnost,
- co nejmenší podíl balastu (nehořlavé plyny),
- co nejmenší obsah nečistot,
- co nejméně nežádoucích emisí.

S nežádoucími emise má souvislost i sledovaná poměr atomů vodíku k atomům uhlíku v palivu. Je žádoucí, aby výsledný suchý plyn měl tento poměr co nejvyšší. Biomasa má tento poměr relativně nízký (1,4:1), u plynu je žádoucí vyšší poměr 2:1 až 4:1 (což má zemní plyn). Pro zvýšení tohoto podílu se do procesu zplyňování přidává vodní pára, mnohdy i samotný vodík. Vyšší H/C poměr má plyn z aloterního zplyňování. Vyšší poměr je lepší pro konverzi plynu na lehké uhlovodíky Fischer-Tropsch procesem.<sup>41</sup> Více vodíku také zvyšuje oktanové číslo paliva a lze tak zvyšovat kompresní poměry ve spalovacím motoru. Navíc při spalování paliva s vyšším poměrem H/C vzniká méně emisí CO<sub>2</sub>.

Použití plynu je omezeno jeho znečištěním prachem, dehty atp. Proto se v současné době veškeré úsilí výzkumu zplyňování směřuje k zamezení vzniku nečistot a k efektivnímu čištění plynu na takové hodnoty polutantů, které nejsou pro aplikaci plynu na jednotlivých zařízeních problematické. Nejméně náročné procesy využití plynu na jeho čistotu jsou procesy spojené s přímým spálením v hořácích spalovacích komor. Zde je omezení pouze v požadavcích hořáků a ty nejsou vysoké. Vyšší nároky na čistotu plynu jsou při spalování plynu v plynových turbínách či spalovacích motorech. Zde jsou požadavky zejména na dehet a prach velice přísné a dosažení požadovaných limitů je náročné. Požadavky na čistotu plynu se také vyvíjí, jsou různé u jednotlivých výrobců a provozovatelů – dodnes na jejich výši není jednoznačný názor. (Problém, je i to, že každý výrobce používá jinou metodu určení nečistot.) Souhrn dostupných požadavků na čistotu plynu pro jednotlivé aplikace je patrný z Tab. 6.

**Tab. 6** Požadavky na maximální obsah nečistot pro energetická zařízení využívající energoplyn

Sloučenina	přímé spalování	spalovací motor	spalovací turbína	palivové články
dehet	bez limitu	< 100 mg.m <sup>-3</sup> <sup>42,34</sup> 50–100 mg.m <sup>-3</sup> <sup>26</sup> < 30 mg.m <sup>-3</sup> <sup>43</sup> < 5 mg/10 kW <sup>44</sup>	< 5 mg.m <sup>-3</sup> <sup>45</sup> pouze v plynné formě <sup>43</sup>	< 1 mg.m <sup>-3</sup> <sup>46</sup>
prach	bez limitu	< 100 mg.m <sup>-3</sup> 30 mg.m <sup>-3</sup> <sup>41,26</sup> 50 mg.m <sup>-3</sup> <sup>42,34</sup> < 6 mg.m <sup>-3</sup> <sup>30</sup>	< 1 mg.m <sup>-3</sup> <sup>42</sup>	< 0,1 mg.m <sup>-3</sup> <sup>46</sup>
H <sub>2</sub> S	dle emisních limitů	< 700 mg.m <sup>-3</sup> <sup>44</sup> < 250 mg.m <sup>-3</sup> <sup>30</sup>	< 1 ppmw <sup>43</sup> <20 ppmw	< 60 ppmw <sup>45</sup>
HCl	dle emisních limitů	< 100 mg.m <sup>-3</sup> <sup>44</sup> <52 mg.m <sup>-3</sup> <sup>30</sup>	< 0,5 ppmw <sup>43</sup>	< 10 ppmw <sup>45</sup>
alkálie (Na, K, Li)	dle specifikace materiálů	< 1 ppmw	< 1 ppmw <sup>43</sup> < 20 ppmw <sup>43</sup> < 0,24 ppmw <sup>42</sup>	n.d.
velikost prachových částic	dáno hořákem	<10 μm <sup>42</sup> < 5 μm <sup>44</sup> <3 μm <sup>30</sup>	<5 μm <sup>42</sup> < 10 μm <sup>43</sup>	

### 3 Termodynamika zplyňování

Jedním z hlavních cílů této práce je popis zplyňovacího procesu. Následuje kapitola, která obsahuje průřez termodynamikou zplyňování a základní postupy k bilancím a modelům tohoto procesu.

#### 3.1 Základní fáze zplyňování

Vlastní proces zplyňování se skládá z několika po sobě jdoucích dějů. Po jistém zjednodušení můžeme celý proces zplyňování rozdělit do tří fází: <sup>47</sup>

- fáze spalování
- fáze pyrolýzy
- fáze chemické rovnováhy

Zatímco ve zplyňovacích zařízeních s pevným ložem lze předpokládat prostorové rozložení jednotlivých fází v zónách, při zplyňování ve fluidní vrstvě nejsou hranice mezi jednotlivými fázemi procesu zřetelné.

Zplyňování biomasy je proces daleko složitější, než jsou výše uvedené rovnice a zahrnuje řadu chemických reakcí. Za nejdůležitější lze považovat reakce v Tab. 7. Podíl jednotlivých reakcí v procesu závisí především na konstrukci a typu generátoru a na provozních podmínkách.

**Tab. 7** Přehled základních zplyňovacích reakcí <sup>47,48</sup>

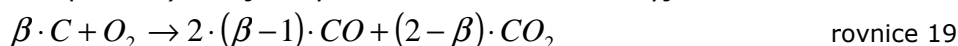
Název reakce	rovnice	reakční entalpie $\Delta_r H^0_{298}$ [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	
konverze uhlíku vodní parou (water-gas reaction)	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2^*$	+131,3	rovnice 4
	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+90,2	rovnice 5
Boudouardova reakce	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO^*$	+172,4	rovnice 6
reakce vodního plynu (water-gas shift reaction)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2^*$	-42,1	rovnice 7
	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	+40,9	rovnice 8
metanizační reakce (hydrogasification)	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4^*$	-74,8	rovnice 9
metanizační reakce	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	rovnice 10
	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	rovnice 11
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	rovnice 12
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-205,1	rovnice 13
částečné spalování	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-110,5	rovnice 14
spalovací reakce	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5	rovnice 15
	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-221,2	rovnice 16
	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-529,3	rovnice 17
	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-482,2	rovnice 18

Výše popsané hodnoty reakční entalpie  $\Delta_r H^0_{298}$  jsou určeny při standardních podmínkách ( $T_0 = 298,15$  K;  $p_0 = 101,325$  kPa). Pro endotermické reakce jsou hodnoty kladné, pro exotermické reakce záporné. Rovnice označené \* patří mezi základní zplyňovací reakce. Spalovací reakce nastávají za přítomnosti kyslíku a slouží k dodávání tepla pro endotermní reakce.

### 3.1.1 Fáze spalování

Tato fáze je podmíněna přítomností kyslíku v procesu, není přítomna u všech typů zplyňování. Fáze začíná ohříváním paliva až na teplotu varu vody, dojde k odpařování vody v palivu a následuje ohřívání na vyšší teplotu. Zdrojem tepla pro celý tento proces jsou exotermní reakce spalovaného paliva. Postupným ohříváním na vyšší teplotu (cca 250 °C) se z paliva začínají uvolňovat plynné látky, které reagují s přiváděným kyslíkem, a probíhají první exotermní reakce. Teplo z těchto reakcí prudce zvyšuje teplotu paliva, a tím prudce vzrůstá i produkce plynných hořlavých látek. Do procesu hoření se zapojuje i uhlík, který zůstává v odplyněném palivu v tuhé podobě. Jeho reakce s kyslíkem, za uvolnění velkého množství tepla, probíhá až do doby, kdy je původní vzorek paliva zbaven hořlavých látek a zůstávají pouze minerální látky tvořící popel. Produkty spalování jsou CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O a spalovací proces je popsán rovnicemi (rovnice 15 až rovnice 18).

V rovnovážném stavu je hlavní exotermickou spalovací reakcí spalování pevného uhlíku na oxid uhličitý (rovnice 15) (jde o nejrychlejší reakci v celém procesu) a částečná oxidace (rovnice 14) (ta je ale pomalá). Vzájemný vztah obou reakcí lze vyjádřit rovnicí



kde  $\beta$  nabývá hodnot od 1 do 2 a je závislý na teplotě koeficient  $\beta$  lze vyjádřit vztahem

$$\beta = \frac{[CO]}{[CO_2]} = 2400 \cdot e^{-\left(\frac{6234}{T}\right)} \quad \text{rovnice 20}$$

kde T je teplota povrchu uhlíku.

### 3.1.2 Fáze pyrolýzy

Fáze pyrolýzy je rozhodující pro vznik energeticky využitelného plynu. Její průběh je velice podobný s fází hoření a probíhá za stejných teplot. Jedná se tedy, shodně s předchozím, o ohřívání paliva, odpaření vody, další ohřev paliva na vyšší teplotu a uvolnění plynných látek z paliva, avšak bez přítomnosti oksylichovadla. Na rozdíl od pyrolýzního procesu, který může být samostatnou technologií zpracování biomasy na další produkty, je u zplyňování rozhodující heterogenní reakce mezi plynem a fixním uhlíkem, (rovnice 4 až rovnice 6 a rovnice 9). Při zahřívání paliva na teploty okolo 250–270 °C je produkováno velké množství plynu sestávajícího převážně z CO a CO<sub>2</sub>. Uvolněné látky nevstupují do reakcí s přiváděným vzduchem, který se v jejich bezprostředním okolí nevyskytuje, a zůstávají v nezměněné podobě unášeny proudem uvolněných plynů. Tento plyn je dobře hořlavý a tvoří základ produkce energetického plynu. V generátoru zůstává odplyněné palivo, které stále obsahuje tuhý uhlík, tzv. polokoks. Pohyb paliva v generátoru zapříčiní jeho přemístění do fáze spalování a zde je dokonale nebo nedokonale spálen. I v této fázi zplyňování je jediným tuhým produktem popel. Tekuté pyrolýzní produkty obsahují dehet a polyaromatické uhlovodíky. Průchodem přes vysokoteplotní zónu (teploty mezi 1100–1200 °C) se hlavní část dehtu rozloží na lehké uhlovodíky, čím delší je čas setrvání ve vysokoteplotní zóně, tím více se pyrolýzní produkty rozloží. Veškeré palivo prochází opakovaně oběma fázemi až do úplné přeměny hořlavých látek v něm obsažených. Plyn produkováný pyrolýzou má výhřevnost 5–9 MJ.m<sup>-3</sup>.

### 3.1.3 Fáze vytváření chemické rovnováhy – vlastní zplyňování

Vlastní zplyňování je souhrn reakcí mezi pyrolýzními produkty a zbytky paliva. Především jde o reakce mezi jednotlivými plynnými složkami a pevným uhlíkem, za vzniku hořlavých plynů, jako je oxid uhelnatý a vodík. Jde o soubor převážně endotermických reakcí využívajících teplo uvolněné ze spalovací fáze. Během této fáze dochází k promíchání plynných produktů předchozích fází a jejich vzájemné chemické reakce. Konečné složení plynu závisí na podmínkách, ve kterých se chemická rovnováha tvoří.

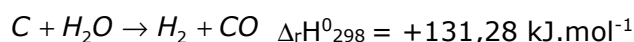
Děje v předcházejících fázích probíhají velmi rychle a řídí se zákonitostmi chemické kinetiky. Vzhledem k tomu, že jde hlavně o heterogenní reakce mezi tuhým polokoksem a

plynnými produkty je rychlost řízena difuzí. Celková rychlost procesu zplyňování je tedy mimo jiné závislá na velikosti částic polokoku. Polokoks, který z paliva zůstává po vypřechání plynných složek, je velice porézní materiál, polokoks z biomasy je daleko poréznější než zbytky po zplyňování uhlí, póry jsou také daleko větší, z toho plyne i vyšší aktivita polokoku z biomasy.<sup>49</sup> U velkých částic proces zpomaluje difúze reaktantů a produktů. Rychlost zplyňovacích reakcí uhlíků závisí především na reakčním potenciálu zplyňovacího média. Nejaktivnější je samotný molekulární kyslík, vodní pára nebo oxid uhelnatý jsou pomalejší. Nejrychlejší je reakce tedy reakce částečné oxidace (rovnice 14), která rychle spotřebuje téměř veškerý volný kyslík pro ostatní reakce. Reakce uhlíku s vodní parou je o 3–5 řádů pomalejší než spalovací reakce. Boudouardova reakce (rovnice 6) nebo další reakce polokoku s oxidem uhelnatým jsou pomalejší o šest až sedm řádů. Rychlosti reakcí s vodní parou (např. rovnice 4) jsou také rychlejší než Boudouardova reakce, přibližně dva až pětkrát. Reakce polokoku s vodíkem, kdy se formuje metan, patří mezi nejpomalejší. V literatuře můžeme najít poměr mezi reakcemi při teplotě 800 °C a přetlaku 10 kPa pro reakce s kyslíkem  $10^5$ , pro reakce s parou  $10^3$ , pro reakce s oxidem uhličitým  $10^1$  a  $10^{-3}$  pro reakce s vodíkem.<sup>50</sup> Poměr rychlostí reakcí se souhrnně dá zobrazit takto:<sup>51</sup>

$$R_{C+O_2} \gg R_{C+H_2O} > R_{C+CO_2} \gg R_{C+H_2} \quad \text{rovnice 21}$$

Plynné produkty těchto dějů poté vstupují do oblasti, kde rychlost proudění výrazně poklesne a produkty setrvávají v podmínkách téměř konstantní teploty a tlaku. Toto prostředí umožňuje, aby se molekuly plynů vzájemně srážely (reagovaly). Takto se složky plynu dostanou do rovnováhy a získáme konečnou směs plynů, která při zachování stabilních podmínek již nebude měnit své složení. Reakce chemické rovnováhy jsou při nízkých teplotách velice pomalé. Nad pyrolýzními reakcemi začínají dominovat až nad 800 °C. Spalovací reakce jsou však oproti těmto reakcím výrazně vyšší (až 10×), a to v celém teplotním rozsahu. Majoritními zplyňovacími reakcemi jsou:

- konverze uhlíku vodní parou (water-gas reaction, někdy uváděná jako heterogenní reakce vodního plynu<sup>52</sup>) – částečná oxidace pevného uhlíku vodní parou získanou odpařením vody z paliva, vlhkosti vzduchu nebo dodávanou do procesu zplyňování záměrně, reakce je endotermní a je dominantní při vysokých teplotách a nízkém tlaku.

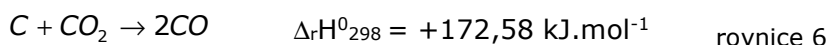


Reálný postup reakce se odehrává ve dvou po sobě jdoucích krocích. V prvním kroku dochází k disociaci vodní páry na aktivním povrchu uhlíku za uvolňování vodíku a tvorby vazby uhlík-kyslík. Tato reakce je vratná a může dojít k opětovné tvorbě molekuly vody (rovnice 24). Ve druhém kroku se uvolní molekula oxidu uhelnatého. Při teplotách pod 1000 °C je tento krok nejpomalejší a určuje rychlost celého procesu.<sup>53</sup>



Přítomnost vodíku má silný podpůrný efekt na reakce s vodní parou.

- Boudouardova reakce – endotermická reakce oxidu uhličitého s tuhým uhlíkem za vzniku oxidu uhelnatého, je pomalejší než reakce vodního plynu



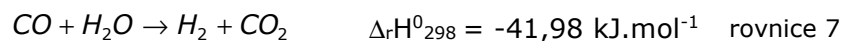
Reakce se skládá ze dvou postupných kroků. V prvním kroku se disociuje  $CO_2$  na volném povrchu uhlíku, uvolňuje se oxid uhelnatý a vytvoří se vazba kyslíku na povrchu uhlíku. Druhým krokem je vytvoření molekuly CO. Disociace oxidu uhličitého

na povrchu uhlíku je vratná reakce a může tedy docházet k přetrhání vazby uhlík-kyslík a tvorbě molekuly  $\text{CO}_2$ .



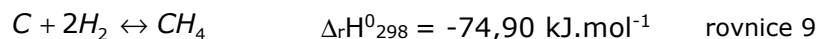
Rychlost této reakce je pod 750 °C minimální.

- reakce vodního plynu (water-gas shift conversion, homogenní reakce vodního plynu) – homogenní redukce oxidu uhelnatého vodní parou za účelem vzniku vodíku je významná zplyňovací reakce. Výhřevnost vodíku je vyšší, než výhřevnost oxidu uhelnatého a proto je žádoucí jeho co nejvyšší podíl. Optimální výtěžek je získáván při nízkých teplotách, tlak nemá na intenzitu významnou roli, pro podporu je možné přidávat katalyzátor (např.  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ )



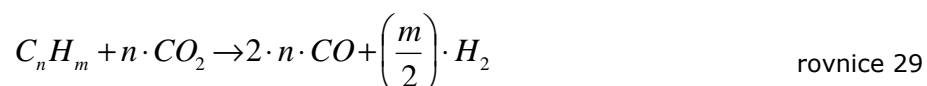
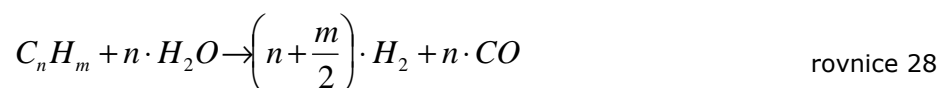
Jde o exotermickou reakci a její rovnovážný výnos klesá s teplotou. Nad 1000 °C tato reakce rychle dosáhne rovnováhy, ale při nižších teplotách potřebuje pevný katalyzátor. Z grafu na Obr. 17 je patrné, že při nízkých teplotách má tato reakce nejvyšší rovnovážnou konstantu a z toho plyne i vysoký podíl vodíku v plynu generovaném za nízkých teplot. S rostoucí teplotou roste i rychlost reakce, ale výtěžnost plynu klesá. Nejvyššího množství dosáhneme okolo 225 °C, což je však zcela mimo rozsah zplyňovacích teplot.

- metanizační reakce (hydrogasification reaction, methanation reaction) – metanizačních reakcí je celá řada nejpravděpodobněji se metan vytváří podle následující rovnice, která vyžaduje nejméně energie



Rychlost reakce je daleko nižší, než rychlost předchozích reakcí. Intenzita metanizačních reakcí vzrůstá s teplotou (optimálně nad 1100 °C) a s tlakem (0,6–0,8 MPa), případně přítomností niklového katalyzátoru. Vzhledem k vysoké výhřevnosti a dobrým spalovacím vlastnostem metanu je jeho přítomnost v generovaném plynu žádoucí, zejména při využití plynu pro spalování či na výrobu syntézních paliv.

- reformingové reakce – parní reforming (rovnice 28) a suchý reforming (rovnice 29) jsou základní principy rozkladu uhlovodíků v plynu. V základní formě se vlastně jedná o obrácené metanizační reakce (rovnice 10 a rovnice 11). Obě reakce jsou exotermické a proto při reálných zplyňovacích podmínkách je pro jejich urychlení vhodné použít katalyzátor (vliv přítomnosti katalyzátoru na proces zplyňování je podrobně rozepsán v kapitole 4.8). Obou reakcí se s výhodou využívá při snižování obsahu vyšších uhlovodíků a dehtu z plynu.



Výsledné složení plynu lze spolehlivě spočítat jen velice obtížně. Boudouardova reakce a konverze uhlíku vodní parou jsou propojeny s reakcí vodního plynu. Tedy lze pro výpočet výsledného rovnovážného složení plynu uvažovat tyto dvě a metanizační reakci, nebo metanizační reakci a homogenní reakci vodního plynu.

## 3.2 Kinetika zplyňovacích reakcí

Stechiometrické výpočty podle výše uvedených rovnic mohou určit výsledné produkty reakcí. Reakce však jsou okamžité, probíhají s určitou rychlostí a ne všechny dosahují konečného stavu. Abychom byli schopni popsat zplyňovací děje v čase, je třeba se zaměřit také na kinetiku reakcí. Kinetická rychlost reakce určuje, jak rychle jsou tvořeny produkty a zda je reakce dokončena uvnitř zplyňovacího prostoru. Do jaké míry reakce postupují je dáno rovnovážným stavem systému. Kinetika zplyňovacích reakcí a chemická rovnováha vychází z prvního a druhého zákona termodynamiky, Hessova zákona a Kirchhoffova zákona. Při úvahách o chemické rovnováze musíme brát v potaz fakt, že většina zplyňovacích reakcí jsou reakce homogenní a tedy reakce vratné.

### 3.2.1 Chemická rovnováha

Průběh jakýchkoli chemických reakcí, a tedy i také reakce zplyňování, se řídí základními chemickými zákony. Základní rovnicí přímé reakce můžeme napsat symbolickým zápisem



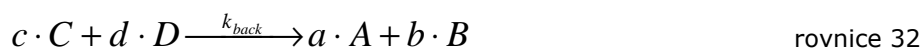
kde  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $d$  jsou stechiometrické koeficienty prvků  $A$ ,  $B$ ,  $C$  a  $D$ .

Rychlost takto definované reakce v přímém směru  $r_1$  se vyjádří pomocí koncentrací prvků  $A$  a  $B$  podle Guldberg–Waagova zákona reakčních rychlostí

$$r_1 = k_{for} \cdot C_A^a \cdot C_B^b \quad \text{rovnice 31}$$

kde  $k_{for(back)}$  je rychlostní konstanta dané reakce. Rychlostní konstanta je na koncentrací prvků nezávislá, je závislá na teplotě.

Reakce mezi plyny jsou vratné. Je-li reakce vratná, současně s přímou reakcí v systému probíhají i reakce v obráceném směru, jedná se pak o zpětnou reakci



Rychlost této reakce je definována obdobně pomocí koncentrací jednotlivých produktů

$$r_2 = k_{back} \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad \text{rovnice 33}$$

Výsledná rychlost přeměny  $r$  je rozdíl rychlostí přímé a nepřímé reakce a je dána vztahem

$$r = r_1 - r_2 = k_{for} \cdot C_A^a \cdot C_B^b - k_{back} \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad \text{rovnice 34}$$

Na začátku procesu jsou v systému pouze vstupující prvky  $A$  a  $B$  a mají tak nejvyšší koncentraci. Výsledná rychlost přeměny je nejvyšší. Reakce nejsou v rovnováze, protože platí  $r_1 > r_2$ . S postupujícím časem se koncentrace prvků  $A$  a  $B$  snižuje, snižuje se i rychlost přímé reakce a naopak narůstá koncentrace produktů rovnice  $C$  a  $D$  a zvyšuje se tak rychlost zpětné reakce, pokud je reakce vratná. Výsledná rychlost přeměny klesá. Chemická rovnováha nastává při nulové rychlosti  $r$  a tedy rovnosti konstant  $r_1 = r_2$ .

Při chemické rovnováze nenastávají změny koncentrací reaktantů (parciálních tlaků), přímé reakce jsou vyváženy reakcemi zpětnými, Gibbsova energie systému je minimální a entropie systému je na maximu.

Při rovnováze tedy platí  $r_1 = r_2$

$$k_{for} \cdot C_A^a \cdot C_B^b = k_{back} \cdot C_C^c \cdot C_D^d \quad \text{rovnice 35}$$

### 3.2.2 Rovnovážná konstanta

Rovnovážná konstanta je závislá na teplotě, na tlaku se její závislost neprokázala. Vztah pro určení rovnovážné konstanty lze definovat podle Guldbergova-Waagova zákona chemické rovnováhy pomocí poměru rychlostních konstant přímé a zpětné reakce

$$K_c = \frac{k_{for}}{k_{back}} = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} \quad \text{rovnice 36}$$

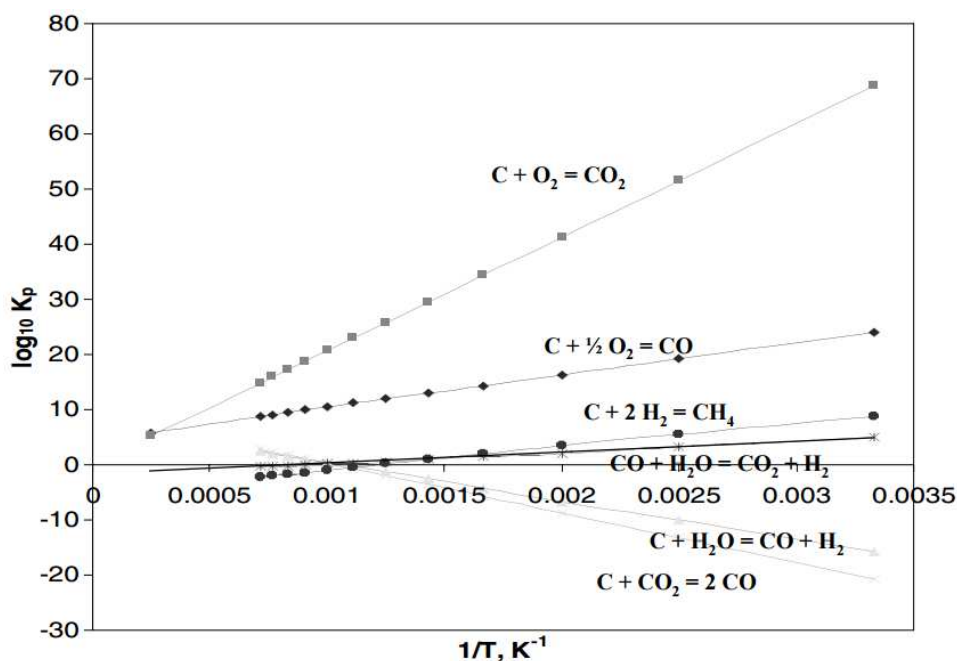
Rychlostní konstanty reakcí charakterizují počet srážek aktivovaných molekul, které spolu reagovaly v jednotce objemu. Jsou tedy závislé na koncentraci reaktantů, nikoli na koncentraci složek. Závislost rychlostní konstanty reakcí na teplotě se řídí Arrheinovým zákonem

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 37}$$

kde  $k_0$  je frekvenční faktor a  $E_a$  je aktivační energie. Kinetické parametry  $k_0$  a  $E$  jsou stanoveny experimentálně pro jednotlivé druhy biomasy. Závislost rovnovážných konstant hlavních zplyňovacích reakcí na teplotě je patrný z Obr. 17.

**Tab. 8** Závislost rovnovážných konstant heterogenní reakce vodního plynu, Boudouardovy reakce a metanizační reakce na teplotě <sup>13,54</sup>

Teplota	$K_{pw}$	$K_{pb}$	$K_{pm}$
	$K_{pw} = \frac{V_{H_2} \cdot V_{CO} \cdot p}{V_{H_2O}}$	$K_{pb} = \frac{(V_{CO})^2 \cdot p}{V_{CO_2}}$	$K_{pm} = \frac{V_{H_2} \cdot p}{V_{CH_4}}$
400 K	$7,709 \times 10^{-11}$	$5,225 \times 10^{-14}$	$2,989 \times 10^5$
600 K	$5,058 \times 10^{-5}$	$1,870 \times 10^{-6}$	$9,235 \times 10^1$
800 K	$4,406 \times 10^{-2}$	$1,090 \times 10^{-2}$	$1,339 \times 10^0$
1000 K	$2,617 \times 10^0$	$1,900 \times 10^0$	$9,632 \times 10^{-2}$
1500 K	$6,081 \times 10^2$	$1,622 \times 10^3$	$2,505 \times 10^{-3}$



**Obr. 17** Rovnovážné konstanty pro zplyňovací reakce <sup>55</sup>

Rovnovážnou konstantu lze vyjádřit molárními koncentracemi ( $C$ ), molárními zlomky ( $x$ ) a pomocí parciálních tlaků jednotlivých složek ( $p$ )

$$K_c = \frac{C_C^c \cdot C_D^d}{C_A^a \cdot C_B^b} = \prod_i \left( \frac{C_i}{C_0} \right)^{v_i} \quad K_x = \frac{x_A^a \cdot x_B^b}{x_C^c \cdot x_D^d} = \prod_i \left( \frac{x_i}{x_0} \right)^{v_i} \quad K_p = \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} = \prod_i \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{v_i}$$

rovnice 38

rovnice 39

rovnice 40

Vzájemný vztah je

$$K_p = K_c \cdot \left( \frac{R \cdot T \cdot c_0}{p_0} \right)^{\Delta v} = K_x \cdot \left( \frac{p_i}{p_0} \right)^{\Delta v} \quad \text{rovnice 41}$$

kde  $\Delta v$  změna molového čísla reakce

$$\Delta v = a + b - c - d \quad \text{rovnice 42}$$

### 3.2.3 Gibbsova energie

Pro úplný popis systému je vhodnou veličinou Gibbsova energie, která popisuje práci jinou než objemovou (při konstantní teplotě a tlaku). Gibbsova rovnice pro vnitřní energii vychází z první a druhé věty termodynamické. Gibbsova energie udává potenciál molekul, a tak souvisí s chemickou rovnováhou a může být použita jako kritérium samovolnosti děje. Gibbsova energie je definována pro izotermický děj při stálém tlaku

$$W_{p,T} = T \cdot \Delta S - \Delta U - p \Delta V \quad \text{rovnice 43}$$

Do rovnice lze dosadit  $U + pV = H$  a úpravou vznikne standardní vyjádření pro Gibbsovu energii

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{rovnice 44}$$

Změnu Gibbsovy energie v závislosti na teplotě lze vyjádřit pomocí van't Hoffovy reakční izotermy. Maximální práce reakce je podle van't Hoffa rovna

$$W_{p,T} = R \cdot T \cdot \frac{p_C^c \cdot p_D^d}{p_A^a \cdot p_B^b} \quad \text{rovnice 45}$$

po dosažení rovnice 40 pak můžeme psát vztah pro práci

$$W_{p,T} = R \cdot T \cdot K_p \quad \text{rovnice 46}$$

Protože však  $W_{p,T} = -\Delta G^0$ , platí rovnice

$$\Delta G = -R \cdot T \cdot \ln K_p \quad \text{rovnice 47}$$

Rovnovážná konstanta se pak určí z Gibbsovy rovnice:

$$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 48}$$

Pro vyjádření závislosti výše rovnovážné konstanty na teplotě vyjdeme z upraveného tvaru

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G}{R \cdot T} \quad \text{rovnice 49}$$



Dále je nutné vyjádřit jednotlivé členy rovnice Gibbsovy energie. Pro teplotu jinou než standardní je nutno reakční entalpii přepočítat dle Kirchhoffovy rovnice:

$$\Delta_r H^T = \Delta_r H^0 + \int_{T^0}^T (c_p^{\text{produkt}} - c_p^{\text{vých}}) dT \quad \text{rovnice 50}$$

Při změně teploty dochází i ke změně entropie soustavy. Tato změna je vyjádřena rovnicí

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\sum \varphi_i \cdot c_{pi}}{T} \quad \text{rovnice 51}$$

V integrálním stavu pak změnu entalpie i entropie lze vyjádřit polynomem. Zde je ale nutné používat zdroje se zvýšenou opatrností, protože polynomy, byť vychází ze stejného principu, se od sebe značně liší.

Jako příklad je zde uveden výpočet entropie a entalpie podle National Institute of Standards and Technology. <sup>56</sup> Standardní entropie je vyjádřena polynomem

$$\Delta S^0 = A \cdot (\ln T) + B \cdot (T) + \frac{1}{2} \cdot C \cdot (T^2) + \frac{1}{3} \cdot D \cdot (T^3) - \frac{1}{2} \cdot E \cdot \frac{1}{T^2} + G \quad \text{rovnice 52}$$

Polynom pro výpočet entalpie jednotlivých složek <sup>56</sup>

$$\Delta H^0 - \Delta_r H_{298}^0 = A \cdot T + \frac{1}{2} \cdot B \cdot T^2 + \frac{1}{3} \cdot C \cdot T^3 + \frac{1}{4} \cdot D \cdot T^4 - E \cdot \frac{1}{T} + F - H \quad \text{rovnice 53}$$

V obou polynomech za koeficienty A až F dosazuje rozdíl koeficientů pro jednotlivé reakce. Hodnota koeficientů pro jednotlivé plyny je uvedena v Tab. 9. Teplota se v těchto polynomech dosazuje  $T = \frac{\text{teplota (K)}}{1000}$ .

**Tab. 9** Koeficienty pro výpočet změny entalpie a entropie jednotlivých prvků s teplotou <sup>56</sup>

	C	O <sub>2</sub>	O	N	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>
<b>A</b>	21,1751	31,32234	30,03235	19,50583	33,066178	18,563083	30,092	25,56759	24,99735	-0,70302
<b>B</b>	-0,81242	-20,2353	8,772972	19,88705	-11,363417	12,257357	6,832514	6,09613	55,18696	108,4773
<b>C</b>	0,448537	57,86644	-3,98813	-8,59853	11,432816	-2,859786	6,793435	4,054656	-33,6913	-42,5215
<b>D</b>	-0,04325	-36,5062	0,788313	1,369784	-2,772874	0,268238	-2,53448	-2,67130	7,948387	5,862788
<b>E</b>	-0,01310	-0,00737	-0,74159	0,527601	-0,158558	1,97799	0,082139	0,131021	-0,13663	0,678565
<b>F</b>	710,347	-8,90347	-11,3246	-4,93520	-9,980797	-1,147438	-250,881	-118,008	-403,607	-76,8437
<b>G</b>	183,8734	246,7945	236,1663	212,39	172,707974	156,288133	223,3967	227,3665	228,2431	158,7163
<b>H</b>	716,669	0	0	0	0	0	-241,826	-110,527	-393,522	-74,8731
<b>Teplotní rozsah (K)</b>	298-6000	100-700	700-2000	500-2000	298-1000	1000-2500	500-1700	298-1300	298-1200	298-1300

Jiný příklad určení závislosti Gibbsovy energie na teplotě je uvedený níže (rovnice 54 a Tab. 10). <sup>49</sup>

$$\Delta G = \Delta H_r^{298} - a' \cdot T \cdot \ln(T) - b' \cdot T^2 - \frac{c'}{2} \cdot T^3 - \frac{d'}{3} \cdot T^4 + \frac{e'}{2 \cdot T} + f' + g' \cdot T \quad \text{rovnice 54}$$

**Tab. 10** Spalné teplo, standardní reakční Gibbsova volná energie, reakční entalpie při 298 K a 0,1 MPa a empirické koeficienty pro určení Gibbsovy energie <sup>49</sup>

Product	HHV (kJ/mol)	$\Delta_f G_{298}$ (kJ/mol)	$\Delta_f H_{298}$ (kJ/mol)	Empirical Coefficients						
				a'	b'	c'	d'	e'	f'	g'
C	393.5	0	0							
CO	283	-137.3	-110.5	$5.619 \times 10^{-3}$	$-1.19 \times 10^{-5}$	$6.383 \times 10^{-9}$	$-1.846 \times 10^{-12}$	$-4.891 \times 10^2$	0.868	$-6.131 \times 10^{-2}$
CO <sub>2</sub>	0	-394.4	-393.5	$-1.949 \times 10^{-2}$	$3.122 \times 10^{-5}$	$-2.448 \times 10^{-8}$	$6.946 \times 10^{-12}$	$-4.891 \times 10^2$	5.27	-0.1207
CH <sub>4</sub>	890.3	-50.8	-74.8	$-4.62 \times 10^{-2}$	$1.13 \times 10^{-5}$	$1.319 \times 10^{-8}$	$-6.647 \times 10^{-12}$	$-4.891 \times 10^2$	14.11	0.2234
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1411	68.1	52.3	$-7.281 \times 10^{-2}$	$5.802 \times 10^{-5}$	$-1.861 \times 10^{-8}$	$5.648 \times 10^{-13}$	$-9.782 \times 10^2$	20.32	-0.4076
CH <sub>3</sub> OH	763.9	-161.6	-201.2	$-5.834 \times 10^{-2}$	$2.07 \times 10^{-5}$	$1.491 \times 10^{-8}$	$-9.614 \times 10^{-12}$	$-4.891 \times 10^2$	16.88	-0.2467
H <sub>2</sub> O (steam)	0	-228.6	-241.8	$-8.95 \times 10^{-3}$	$-3.672 \times 10^{-6}$	$5.209 \times 10^{-9}$	$-1.478 \times 10^{-12}$	0	2.868	-0.0172
H <sub>2</sub> O (water)	0	-237.2	-285.8							
O <sub>2</sub>	0	0	0							
H <sub>2</sub>	285.8	0	0							

Hodnoty koeficientů A až G (v případě rovnice 54 koeficienty a' až g') určíme pro jednotlivé reakce podle stechiometrických rovnic. Pro obecnou rovnici  $a \cdot A + b \cdot B \longrightarrow c \cdot C + d \cdot D$  platí vztah pro výpočet koeficientů

$$A = c \cdot A_C + d \cdot A_D - a \cdot A_A - b \cdot A_B \quad \text{rovnice 55}$$

Například pro homogenní reakci vodního plynu  $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$  lze uvést následující

$$A = A_{CO_2} + A_{H_2} - A_{CO} - A_{H_2O} \quad \text{rovnice 56}$$

Dosazením koeficientů A až G do rovnice 60 a rovnice 61 a dosazením do rovnice 44 a rovnice 47 a následnou úpravou dosáhneme výsledného polynomu, který vyjadřuje závislost rovnovážné konstanty  $K_p$  na teplotě

$$\ln K_p = \frac{G-A}{R} + \frac{A}{R} \cdot \ln(T) - \frac{B}{2 \cdot R} \cdot T + \frac{C}{6 \cdot R} \cdot T^2 + \frac{D}{12 \cdot R} \cdot T^3 + \frac{H-F}{R \cdot T} - \frac{E}{2 \cdot R \cdot T^2} \quad \text{rovnice 57}$$

Podle literatury lze při určování rovnovážných konstant místo složité rovnice 57 použít Nernstovu přibližnou rovnici <sup>57</sup>

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} + \frac{\Delta C_p^{298}}{R} \left( \frac{T-298,15}{T} - \ln \frac{T}{298,15} \right) \quad \text{rovnice 58}$$

kde hodnoty  $\Delta H_{298}^0$ ,  $\Delta S_{298}^0$  a  $\Delta C_p^{298}$  vypočteme obdobně jako koeficienty A až G podle rovnice 56.

Literatura připouští i ještě více zjednodušený tvar, který lze použít s dostatečnou přesností.<sup>57</sup>

$$\ln K_p = \frac{-\Delta H_{298}^0}{R \cdot T} + \frac{\Delta S_{298}^0}{R} \quad \text{rovnice 59}$$

Tento tvar je nejčastěji aplikován v matematických modelech s teoretickými vstupními rychlostními konstantami.

### 3.3 Bilance a modely

Simulace nebo matematické modelování zplyňovacích zařízení neumí korektně určit správnou hodnotu výkonnosti a přesné složení a vlastnosti generovaného plynu, avšak poskytuje kvalitní vodítko toho, jaký mají operační parametry a vlastnosti paliva vliv na výstupy ze zplyňovacího procesu. Modelování může určit provozní limity a rizikové nebo nežádoucí oblasti, pokud existují. Modelování nemůže být nikdy náhradou experimentálních dat, především v oblasti systému reakcí tuhých částic a plynů.

Dobrý matematický model může: <sup>49</sup>

- najít optimální pracovní podmínky,
- identifikovat nebezpečné lokality,
- poskytnout informace o extrémních provozních stavech, které by se u experimentu obtížně určovaly,
- poskytnout informace ve větších měřítku a rozsahu, než experiment,
- lépe interpretovat výsledky experimentu a analyzovat stavy abnormálního chování,
- pomoci provést scale-up nebo scale-down zařízení.

Základní modelování a simulace jsou

- model termodynamické rovnováhy – pracuje na principu dosažení rovnováhy mezi vstupujícími prvky, výstupem je množství a složení výsledného plynu. Na rozdíl od reality je zde počítáno s nekonečným reakčním časem, jedná se tedy o ideální stav.
- kinetický model – studuje postup reakcí v reaktoru, ukazuje výstupy reakcí v různých částech reaktoru, Lez pomocí něj určit rozměry reaktoru a jeho hydrodynamiku.
- model proudění a dynamiky tekutin (CFD) – pracuje se zákony zachování hmoty, hybnosti, energie v diskrétní oblasti. Pokud je model dobrý, simulace může velmi věrně určit teplotní rozložení a stav plynu v jednotlivých oblastech.
- modelování umělých neuronových sítí atp.

Základní principy používané při sestavování matematických modelů zplyňovacího procesu jsou:

- Materiálová bilance – vychází ze zákona zachování hmoty a je při ní nutno správně a úplně vyjádřit všechny vstupy a výstupy do a z reaktoru. Materiálovou bilanci lze pojmenovat jako bilanci prvkovou nebo hmotnostní.
- Energetická bilance – vychází ze zákona zachování energie a jedná se o porovnání energie na vstupu (dodaná v palivu a dalších vstupujících látkách) s energií na výstupu (obsažené v plynu, popelu a dalších) se zohledněním ztrát.
- Chemická rovnováha – výsledné složení generovaného plynu je určeno rovnovážnými konstantami probíhajících chemických reakcí. Problém tohoto modelu spočívá v tom, že chemická rovnováha není ve skutečnosti dosažena a proto jsou tyto modely zjednodušené.
- Kinetika chemických reakcí – model vychází z kinetiky chemických reakcí.
- CFD model

#### 3.3.1 Prvková bilance

Prvková bilance vychází z prvkové analýzy vstupujícího paliva a skutečného složení generovaného plynu. Bilanční veličiny jsou uváděny v  $\text{kg}\cdot\text{hod}^{-1}$ .

##### • bilance uhlíku

Předpokládáme, že se uhlík obsažený v palivu přemění na  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  a část uhlíku odejde ze zplyňovacího reaktoru nevyhořelá v popelu –  $G_C^{\text{nedop}}$ .

$$\text{vstup} \quad G_C^{\text{vst}} = C^r \cdot \dot{m}_{\text{pal}} \quad \text{rovnice 60}$$

$$\text{výstup} \quad G_C^{\text{výst}} = (\omega_{\text{CO}} + \omega_{\text{CO}_2} + \omega_{\text{CH}_4}) \cdot \frac{M_C \cdot \dot{V}_3}{22,4} + G_C^{\text{nedop}} \quad \text{rovnice 61}$$

$$\text{rozdíl} \quad \Delta G_C = G_C^{\text{výst}} - G_C^{\text{vst}} \quad \text{rovnice 62}$$

- **bilance vodíku**

Veškerý vodík vstupující do procesu v palivu i zplyňovacím médiu se konvertuje na H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> a H<sub>2</sub>O.

$$\text{vstup} \quad G_H^{\text{vst}} = \left( H^r + \frac{W^r \cdot M_{H_2}}{M_{H_2O}} \right) \cdot \dot{m}_{\text{pal}} + \dot{m}_{\text{steam}} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \quad \text{rovnice 63}$$

$$\text{výstup} \quad G_H^{\text{výst}} = (\omega_{H_2O} + \omega_{H_2} + 2 \cdot \omega_{CH_4}) \cdot \frac{M_{H_2} \cdot \dot{V}_3}{22,4} \quad \text{rovnice 64}$$

$$\text{rozdíl} \quad \Delta G_H = G_H^{\text{výst}} - G_H^{\text{vst}} \quad \text{rovnice 65}$$

- **bilance kyslíku**

Kyslík obsažený v palivu a ve zplyňovacím médiu konverguje na CO, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. V bilanci neuvažujeme nezreagovaný kyslík, který by v molekulární formě odcházel v plynu.

$$\text{vstup} \quad G_O^{\text{vst}} = \left( O^r + \frac{W^r \cdot M_{O_2}}{M_{H_2O}} \right) \cdot \dot{m}_{\text{pal}} + 0,2095 \cdot \dot{V}_{\text{vzd}} \cdot \frac{M_{O_2}}{22,4} + \frac{M_{O_2}}{2 \cdot M_{H_2O}} \cdot \dot{m}_{\text{steam}} \quad \text{rovnice 66}$$

$$\text{výstup} \quad G_O^{\text{výst}} = \left( \frac{1}{2} \cdot \omega_{H_2O} + \omega_{CO_2} + \frac{1}{2} \cdot \omega_{CO} \right) \cdot \frac{M_{O_2} \cdot \dot{V}_3}{22,4} \quad \text{rovnice 67}$$

$$\text{rozdíl} \quad \Delta G_O = G_O^{\text{výst}} - G_O^{\text{vst}} \quad \text{rovnice 68}$$

- **bilance dusíku**

Při prvkové bilanci dusíku se uvažuje pouze transformace dusíku v palivu a ve vstupujícím zplyňovacím médiu na molekulární dusík. Oxidy dusíku a další dusíkaté sloučeniny (NH<sub>3</sub>) se v celkové bilanci neuvažují.

$$\text{vstup} \quad G_N^{\text{vst}} = N^r \cdot \dot{m}_{\text{pal}} + 0,7801 \cdot \dot{V}_{\text{vzd}} \cdot \frac{M_{N_2}}{22,4} \quad \text{rovnice 69}$$

$$\text{výstup} \quad G_N^{\text{výst}} = \omega_{N_2} \cdot \frac{M_{N_2} \cdot \dot{V}_3}{22,4} \quad \text{rovnice 70}$$

$$\text{rozdíl} \quad \Delta G_N = G_N^{\text{výst}} - G_N^{\text{vst}} \quad \text{rovnice 71}$$

- **bilance argonu**

Pro úplnost je možno uvažovat i bilanci argonu, který ve vstupujícím vzduchu zaujímá cca 1 % objemu. Ve většině modelů se vstupní vzduchu bere jako směs kyslíku a dusíku, argon se zanedbává.

$$\text{vstup} \quad G_{Ar}^{\text{vst}} = 0,0094 \cdot \dot{V}_{\text{vzd}} \cdot \frac{M_{Ar}}{22,4} \quad \text{rovnice 72}$$

$$\text{výstup} \quad G_{Ar}^{výst} = \omega_{Ar} \cdot \frac{M_{Ar_2} \cdot \dot{V}_3}{22,4} \quad \text{rovnice 73}$$

$$\text{rozdíl} \quad \Delta G_{Ar} = G_{Ar}^{výst} - G_{Ar}^{vst} \quad \text{rovnice 74}$$

Celková prvková bilance je vypočtena z výše uvedených hmotnostních rozdílů:

$$\Delta G = \Delta G_C + \Delta G_H + \Delta G_O + \Delta G_N + \Delta G_{Ar} \quad \text{rovnice 75}$$

Relativní chyba prvkové bilance:

$$\delta_G = \frac{\Delta G}{G_C^{vst} + G_H^{vst} + G_O^{vst} + G_N^{vst} + G_{Ar}^{vst}} \quad \text{rovnice 76}$$

### 3.3.2 Materiálová bilance jednotlivých fází zplyňování

#### • Fáze sušení

Dochází zde k ohřevu paliva z teploty okolí na teplotu varu vody, tedy, cca 100–110 °C. V procesu dochází k odpařování téměř veškeré vody. Množství odpařené vody a suchého paliva lze vyjádřit pomocí následujících rovnic. Množství vodní páry je zatíženo chybou, protože se nevypaří všechna voda obsažená v palivu. Hydrátová voda zůstává dále vázána v palivu a uvolní se až při samotném rozkladu hmoty.

Množství vodní páry vypařené z dodaného paliva [kg.hod<sup>-1</sup>]

$$\dot{m}_{H_2O}^{pal} = W^r \cdot \dot{m}_{pal} \quad \text{rovnice 77}$$

Množství suchého paliva

$$\dot{m}_{pal}^{dry} = \dot{m}_{pal} - \dot{m}_{H_2O}^{pal} \quad \text{rovnice 78}$$

m hmotnostní tok kg.hod<sup>-1</sup>

M molekulová hmotnost

ξ podíl dusíku, který konverguje na čpavek

ζ podíl síry, která konverguje na sirovodík

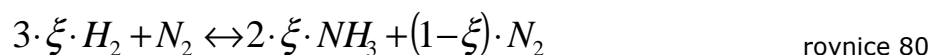
#### • Fáze uvolňování prchavé hořlaviny

Během této fáze dochází k dalšímu nárůstu teploty paliva z teploty varu na teplotu zapálení tuhého uhlíku. Dochází k uvolňování těkavých složek paliva, jako je vodík, dusík, případně síra. Dochází k tvorbě sirovodíku a amoniaku, přičemž se uvažuje, že konvertuje veškerá prchavá síra (většina na H<sub>2</sub>S, minoritě na COS), zbytek odchází v popelu. Dusík v palivu konvertuje na amoniak, zbytek na N<sub>2</sub>.<sup>58</sup>

Reakce vzniku sirovodíku



Reakce vzniku amoniaku



Biomasa obsahuje minimální podíl síry (většinou není ani uváděna v prvkovém rozboru), proto v dalším postupu je vznik sloučenin síry zanedbán. Hmotnostní toky amoniaku lze vyjádřit následujícími rovnicemi:

Množství amoniaku

$$\dot{m}_{NH_3} = \frac{2 \cdot M_{NH_3}}{M_{N_2}} \cdot \xi \cdot N^r \cdot \dot{m}_{pal} \quad \text{rovnice 81}$$

Množství N<sub>2</sub> vzniklého z palivového dusíku

$$\dot{m}_{N_2} = (1 - \xi) \cdot N^r \cdot \dot{m}_{pal} \quad \text{rovnice 82}$$

množství vodíku, které je potřebné pro vznik amoniaku

$$\dot{m}_H = 3 \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{N_2}} \cdot \xi \cdot N^r \cdot \dot{m}_{pal} \quad \text{rovnice 83}$$

Na konci této fáze z paliva zbývá tuhý uhlík, nazývaný jako polokoks (char). Polokoks lze chemicky vyjádřit CH<sub>a</sub>O<sub>b</sub>. Podle literatury<sup>58</sup> lze jednotlivé koeficienty vyjádřit

$$a = \frac{H^r \cdot \dot{m}_{pal} - \dot{m}_H}{C^r \cdot \dot{m}_{pal}} \cdot \frac{2 \cdot M_C}{M_{H_2}} \quad \text{rovnice 84}$$

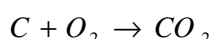
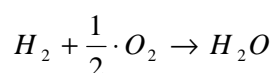
$$b = \frac{O^r}{C^r} \cdot \frac{2 \cdot M_C}{M_O} \quad \text{rovnice 85}$$

Množství polokoksu pak lze vyjádřit

$$\dot{m}_{char} = (N^r + H^r + O^r) \cdot \dot{m}_{pal} - \dot{m}_H \quad \text{rovnice 86}$$

#### • Fáze spalování

Při této fázi dochází ke spalování plynných produktů předchozí fáze (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, příp. H<sub>2</sub>S) i pevného uhlíku.



Výsledné složení plynu se vypočte jako následný děj ke stochiometrickému, kdy další reakcí oxidu uhličitého s dalším podílem uhlíku z paliva se ustaví rovnováha Boudouardovy reakce. Rovnovážnou konstantu Boudouardovy reakce můžeme psát ve tvaru

$$K_b = \frac{(p_{CO})^2}{p_{CO_2}} \quad \text{rovnice 89}$$

Každé reakci odpovídá změna standardní Gibbsovy energie. Rovnovážná konstanta je určena chemickými potenciály reagentů a produktů. Rovnovážná konstanta Boudouardovy reakce lze vyjádřit podle rovnice 48

$$K_b = \exp\left(-\frac{2 \cdot \Delta G_{T,CO}^0 - \Delta G_{T,CO_2}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 90}$$

Hodnotu Gibbsovy energie získáme podle rovnice 44  $\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$ . Změnu slučovacího tepla odvodíme pro Boudouardovu reakci

$$\Delta H_b = 2 \cdot \Delta H_{CO} - \Delta H_{CO_2} = 2 \cdot (H_{CO}^0 - H_{CO,298,15}^0) - (H_{CO_2}^0 - H_{CO_2,298,15}^0) \quad \text{rovnice 91}$$

Jednotlivé členy rovnice se pak spočítají podle rovnice 53. Za jednotlivé koeficienty pak dosadíme podle Tab. 10. Obdobný vztah můžeme psát i pro změnu entropie, kde se jednotlivé členy vypočtou pomocí polynomů pro závislost entropie na teplotě (rovnice 52)

$$\Delta S_{gs} = 2 \cdot \Delta S_{CO}^0 - \Delta S_{CO_2}^0 \quad \text{rovnice 92}$$

### • Fáze zplyňování

Fáze zplyňování je charakteristická vzájemnou interakcí mezi produkty fáze sušení, uvolňování prchavé hořlaviny a spalování. Fáze je podrobně popsána v kapitole 3.1.3. Zde jsou uvedeny rovnovážné konstanty pro hlavní reakce, které v této fázi probíhají.

Pro rovnici heterogenní reakce vodního plynu  $C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$  lze nalézt rovnovážnou konstantu

$$K_{gs} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}}{p_{H_2O}} \quad \text{rovnice 93}$$

Gibbsova rovnice pro heterogenní reakci vodního plynu

$$K_{gs} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{gs}^0}{R \cdot T}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,H_2}^0 + \Delta G_{T,CO}^0 - \Delta G_{T,H_2O}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 94}$$

- homogenní reakce vodního plynu  $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$

Rovnovážnou konstantu vyjádříme ve tvaru

$$K_{gs} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad \text{rovnice 95}$$

Gibbsova rovnice (rovnice 48) pro homogenní reakci vodního plynu

$$K_{gs} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,H_2}^0 + \Delta G_{T,CO_2}^0 - \Delta G_{T,CO}^0 - \Delta G_{T,H_2O}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 96}$$

- parní reforming  $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 \cdot H_2$

Rovnovážnou konstantu vyjádříme ve tvaru

$$K_{sr} = \frac{p_{CO} \cdot (p_{H_2})^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} \quad \text{rovnice 97}$$

Gibbsova rovnice pro parní reforming

$$K_{sr} = \exp\left(-\frac{3 \cdot \Delta G_{T,H_2}^0 + \Delta G_{T,CO}^0 - \Delta G_{T,CH_4}^0 - \Delta G_{T,H_2O}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 98}$$

- suchý reforming  $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2 \cdot CO + 2 \cdot H_2$

Rovnovážnou konstantu vyjádříme ve tvaru

$$K_{sr} = \frac{(p_{CO})^2 \cdot (p_{H_2})^2}{p_{CH_4} \cdot p_{CO_2}} \quad \text{rovnice 99}$$

Gibbsova rovnice pro parní reforming

$$K_{sr} = \exp\left(-\frac{2 \cdot \Delta G_{T,H_2}^0 + 2 \cdot \Delta G_{T,CO}^0 - \Delta G_{T,CH_4}^0 - \Delta G_{T,H_2O}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 100}$$

- metanizační reakce  $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$

Rovnovážnou konstantu vyjádříme ve tvaru

$$K_{sr} = \frac{p_{CH_4}}{(p_{H_2})^2} \quad \text{rovnice 101}$$

Gibbsova rovnice pro parní reforming

$$K_{sr} = \exp\left(-\frac{\Delta G_{T,CH_4}^0 - 2 \cdot \Delta G_{T,H_2}^0}{R \cdot T}\right) \quad \text{rovnice 102}$$

### 3.3.3 Hmotnostní bilance

Hmotnostní nebo materiálová bilance je základní bilance pro ověření experimentální činnosti na zplyňovačích. Vychází ze základního porovnání vstupů a výstupů

$$m_{vst} = m_{výst} \quad \text{rovnice 103}$$

Vstupní hmotnostní toky jsou brány palivo a zplyňovací média (vzduch, pára), do výstupů je třeba započítat hmotnost generovaného plynu, popele, dehtu a nezreagovaného uhlíku.

$$m_{pal} + m_{vzd} + m_{steam} = m_{gas} + m_{ash} + m_{tar} + m_{char} \quad \text{rovnice 104}$$

### 3.3.4 Energetická bilance

Energetická bilance lze uchopit z několika pohledů:

- energetická bilance obecně jako vyjádření kinetické, potenciální, tepelné a chemické energie
- energetická bilance jako vyjádření jednotlivých vstupů a výstupů procesu
- energetická bilance jako vyjádření potřeby tepla pro jednotlivé fáze a jejich zdroj



Energetická bilance obecně vychází ze zákona o zachování energie

$$E_{celk} = E_{kin} + E_{pot} + E_{tep} + E_{chem} \quad \text{rovnice 105}$$

kde

kinetická energie je  $E_{kin} = \frac{m \cdot v^2}{2}$  rovnice 106

potenciální energie je  $E_{pot} = g \cdot \rho \cdot z$  rovnice 107

tepelná energie je  $E_{tep} = m \cdot i$  rovnice 108

chemická energie je  $E_{chem} = m \cdot Q_i^r$  rovnice 109

Pro jisté zjednodušení můžeme zanedbat potenciální energii plynu a v případě atmosférického zplyňování energii kinetickou. Celková energie plynu pak bude

$$E_{celk} = m_{gas} (i + Q_i^r) \quad \text{rovnice 110}$$

Energetickou bilanci tak můžeme nahradit bilancí tepelnou. Rovnováha mezi teplem dodaným a uvolněným průběhem exotermických reakcí a teplem spotřebovaným reakcemi endotermickými a teplem odvedeným technologickými proudy a ztrátami

$$Q_{ohř} + Q_{vypař} + Q_{reak} + Q_{ztr} = Q_C + Q_{H_2S} + Q_{NH_3} + Q_{steam} + Q_{vzd} - Q_{gas} \quad \text{rovnice 111}$$

$Q_{ohř}$  – teplo potřebné pro ohřátí paliva na teplotu zplyňovacího lože

$Q_{vypař}$  – teplo potřebné pro odpaření vlhkosti paliva

$Q_{reak}$  – teplo potřebné pro endotermické reakce

$Q_{ztr}$  – teplo potřebné pro pokrytí ztrát do okolí

$Q_C$  – teplo uvolněné spálením pevného uhlíku

$Q_{H_2S}$  – teplo uvolněné spálením  $H_2S$

$Q_{NH_3}$  – teplo uvolněné spálením  $NH_3$

$Q_{steam}$  – teplo dodávané v páře

$Q_{vzd}$  – teplo ve vstupním plynu

$Q_{gas}$  – teplo v produkovaném plynu

Jiný způsob vyjádření tepelné bilance navazuje na materiálovou bilanci (rovnice 104)

$$Q_{pal} + Q_{med} = Q_{gas} + Q_{pop} + Q_{ztr} \quad \text{rovnice 112}$$

Kde vstupující teplo je součtem tepla dodaného v palivu

$$Q_{pal} = \dot{m}_{pal} \cdot Q_s^{pal} + \dot{m}_{pal} \cdot c_p^{pal} \cdot t_{pal} \quad \text{rovnice 113}$$

a tepla dodaného ve zplyňovacím médiu.

$$Q_{med} = \frac{\dot{m}_{vzd}}{\rho_{vzd}} \cdot c_p^{vzd} \cdot (t_{vzd} - t_{ok}) + \dot{m}_{steam} \cdot (h_{steam} - h_{ok}) \quad \text{rovnice 114}$$

Teplo uvažované ve výstupech procesu je teplo vystupující v plynu

$$Q_{gas} = \frac{\dot{m}_{gas}}{\rho_{gas}} \cdot (t_{gas} - t_{ok}) \cdot \sum (\omega_i \cdot c_p^i) + \frac{\dot{m}_{gas}}{\rho_{gas}} \cdot \sum \omega_i Q_s^i \quad \text{rovnice 115}$$

kde tepelná kapacita složek je určena pro střední teplotu.

Přestože je v biomase velmi nízký podíl popelovin, je třeba do celkové bilance zahrnout i ztrátové teplo, které s sebou odnáší ze zplyňovacího reaktoru. V některých modelech se teplo odcházející v popelu zanedbává.

$$Q_{pop} = \dot{m}_{pal} \cdot A^r \cdot c_p^{pop} \cdot (t_{pop} - t_{ok}) \quad \text{rovnice 116}$$

Tepelná kapacita odchozího popelu je brána  $1,25 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , pro studený popel platí spíše  $0,84 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .<sup>59</sup>

Jak již bylo uvažováno dříve, zplyňovací proces nikdy nedosáhne rovnováhy. Mezi ztrátami, které v procesu uvažujeme, je ztráta nezreagovaným uhlíkem, který odchází v tuhém zbytku.

$$Q_{ztr}^C = \dot{m}_{pal} \cdot C^r \cdot (1-e) \cdot Q_C^S \quad \text{rovnice 117}$$

Poslední uvažovanou složkou tepla jsou ztráty technologie do okolí, kterou lze ideově uvažovat jako sumu tepelných toků všemi povrchy zařízení. Reálně se tepelné ztráty zanedbávají nebo se určí jejich hodnota řádově v jednotkách procent celkového výkonu.

$$Q_{ztr}^{sál} = \sum k \cdot S \cdot (t_{st} - t_{ok}) \quad \text{rovnice 118}$$

Kontrola energetické bilance

$$\Delta Q = Q_{gas} + Q_{pop} + Q_{ztr}^C + Q_{ztr}^{sál} - (Q_{pal} + Q_{med}) \quad \text{rovnice 119}$$

Relativní chyba energetické bilance:

$$\delta_Q = \frac{\Delta Q}{Q_{pal} + Q_{med}} \quad \text{rovnice 120}$$

### 3.3.5 Rovnovážný model

Pro určení rovnovážného stavu soustavy je třeba určit, buď rovnovážné konstanty reakcí (stechiometrický rovnovážný model), nebo minimalizovat standardní reakční Gibbsovu energii (nestechiometrický rovnovážný model).<sup>60</sup> Při řešení nestechiometrického rovnovážného modelu nepotřebujeme pro vyřešení problému žádné znalosti konkrétních reakčních mechanismů. Stabilní rovnovážné podmínky jsou dosaženy, pokud je standardní reakční Gibbsova energie systému minimální. Nestechiometrické modely jsou tedy založeny na minimalizaci celkové standardní reakční Gibbsovy energie. Vstupy do modelu jsou prvkové složení paliva. Gibbsova volná energie se pak vyjádří

$$G_{tot} = \sum_{i=1}^N n_i \cdot \Delta_r G_{f,i}^0 + \sum_{i=1}^N n_i \cdot R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{n_i}{\sum n_i} \right) \quad \text{rovnice 121}$$

kde  $\Delta_r G_{f,i}^0$  je standardní reakční Gibbsova energie prvku  $i$  při tlaku  $0,1 \text{ MPa}$

Stechiometrický rovnovážný model vychází z hmotnostní a prvkové bilance pro generátor jako celek podle stochiometrie probíhající reakcí. Současně se však uvažuje termodynamické omezení průběhů reakcí, které mohou maximálně k rovnováze přiblížit, omezující je tu kinetika některých reakcí. Praktický výpočet vede k soustavě nelineárních rovnic, kterou lze řešit opakovaně numerickou metodou. Vstupní podmínky a předpoklady pro teoretický model jsou:<sup>60,61,62</sup>

- všechny zahrnuté reakce jsou v termodynamické rovnováze
- fluidní vrstva je dokonale promíchána, teplota a koncentrace všech složek je konstantní
- zplyňovací reaktor je dokonale izolován – adiabatický reaktor

- zplyňovací reaktor se předpokládá v ustáleném stavu, teploty konstantní, spotřeba paliva a vzduchu i jejich vzájemný poměr také konstantní
- reakční rychlost je dostatečně rychlá a doba zdržení je dostatečně dlouhá, aby bylo dosaženo rovnovážného stavu
- děje v reaktoru jsou izobarické

V některých modelech je dále uvažováno:

- jako zplyňovací médium uvažujeme suchý vzduch, jeho vlhkost zanedbáváme
- vstupující vzduch uvažujeme jako směs kyslíku a dusíku (21 % O<sub>2</sub> a 79 % N<sub>2</sub>) – zanedbáváme argon a ostatní vzácné plyny
- všechny uhlík konvertuje na plynné složky, v popelu neodchází žádný uhlík, odcházející plyn je složen ze šesti základních plynů (H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> a N<sub>2</sub>).
- v generovaném plynu není žádný volný kyslík – všechny dodávaný kyslík se účastní chemických reakcí

Vstupními daty jsou:

- elementární složení paliva – C<sup>r</sup>, H<sup>r</sup>, O<sup>r</sup>, N<sup>r</sup>, W<sup>r</sup>, A<sup>r</sup>
- spalné teplo či výhřevnost paliva – Q<sub>i</sub><sup>r</sup> nebo Q<sub>s</sub> – lze i dopočítat z prvkového rozboru
- teplota paliva – t<sub>pal</sub>
- parametry vzduchu – teplota vzduchu – t<sub>0</sub>, (barometrický tlak – p<sub>0</sub>, relativní vlhkost – φ)
- stav vzduchu vstupujícího do reaktoru (tzn. po přehřevu a stlačení) – t<sub>vzd</sub>, p<sub>vzd</sub>
- teplota reakce – t<sub>101</sub>
- parametry páry – teplota páry – t<sub>steam</sub>, množství páry – m<sub>steam</sub>
- měrné tepelné ztráty (z bilance reaktoru) – z
- (stupeň využití uhlíku – e)
- (stupeň dosažení rovnováhy water-gas shift k<sub>p1</sub> a metanizace x<sub>m</sub>)

Výstupem je pak

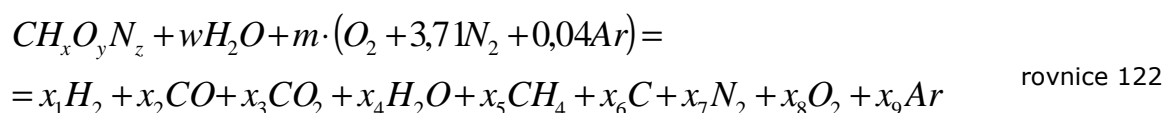
- prvkové složení generovaného plynu – x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, x<sub>3</sub>, x<sub>4</sub>, x<sub>5</sub>, x<sub>6</sub> a x<sub>7</sub> a z něj dopočítaná výhřevnost
- potřebné množství paliva pro generování 1 m<sup>3</sup> plynu – m<sub>pal</sub>
- potřebný průtok vzduchu pro generování 1 m<sup>3</sup> plynu – m

Složení plynu je ale orientační, protože narážíme na omezení rovnovážného modelu – totiž to, že chemická rovnováha je dosažena až za dlouhý čas, a tedy nemůže v reálném zařízení zcela proběhnout. Míra dosažení rovnovážného stavu závisí na chemických reakcích, přestupu hmoty a míchání proudu produktů. Z toho důvodu jsou často zaváděny korekční faktory:

- stupeň využití uhlíku (e) – vyjádření nezreagovaného uhlíku, který se neúčastní reakcí
- korekční součinitel pro rovnovážnou konstantu homogenní reakce vodního plynu (k<sub>p1</sub>)
- stupeň dosažení rovnováhy metanizační reakce (x<sub>m</sub>)

Rovnovážné modely jsou vhodné pro takové typy reaktorů s vysokou reakční teplotou, kde chemické rovnice mají vysokou rychlost, a lze dosáhnout rovnováhy za omezený čas.

Stechiometrická rovnice pro zplyňování lze vyjádřit následovně:



kde x<sub>1</sub> až x<sub>9</sub> jsou molární stechiometrické koeficienty složek generovaného plynu

w molární podíl vlhkosti dodané v palivu a páře (případně vzduchu)

m molární podíl vzduchu

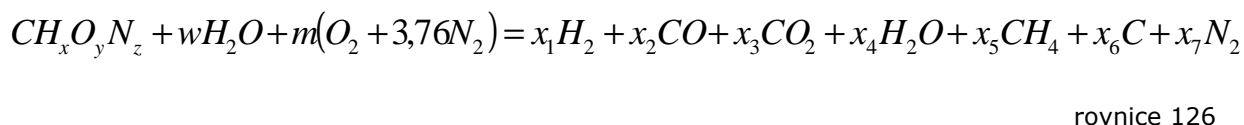
x, y a z jsou molární poměry určené z prvk. rozboru paliva [kmol<sub>prvku</sub>/kmol<sub>c</sub>] <sup>63</sup>

$$\text{molární poměr vodíku} \quad x = \frac{H^r M_C}{C^r M_H} \quad \text{rovnice 123}$$

$$\text{molární poměr kyslíku} \quad y = \frac{O^r M_C}{C^r M_O} \quad \text{rovnice 124}$$

$$\text{molární poměr dusíku} \quad z = \frac{N^r M_C}{C^r M_N} \quad \text{rovnice 125}$$

Ve většině stechiometrických modelů se neuvažuje přítomnost kyslíku v plynu, předpokládá se, že byl všechen spotřebován během spalovacích a zplyňovacích reakcí. Dále se suchý vzduch uvažuje jako směs kyslíku a dusíku, neuvažují se další příměsi (Ar, CO<sub>2</sub>, vzácné plyny). V modelech tyto minoritní prvky jsou nahrazeny dusíkem (uvažuje se tedy 79 % dusíku v suchém plynu). Některé modely počítají pouze se suchým vzduchem. Základní bilanční rovnice zjednodušená podle výše uvedených zásad je pak ve tvaru:



Základní rovnice materiálové bilance získáme z prvkových bilanci jednotlivých prvků, tedy bez ohledu na to, kdy a jakým způsobem se transformují. Rovnice jsou přepočítané na jeden kmol uhlíku v palivu.

$$\text{uhlíková bilance} \quad 1 = x_2 + x_3 + x_5 + x_6 \quad \text{rovnice 127}$$

$$\text{vodíková bilance} \quad x + 2w = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5 \quad \text{rovnice 128}$$

$$\text{kyslíková bilance} \quad y + w + 2m = x_2 + 2x_3 + x_4 \quad \text{rovnice 129}$$

$$\text{dusíková bilance} \quad \frac{z}{2} + 3,76 \cdot m = x_7 \quad \text{rovnice 130}$$

Dále lze definovat součet všech prvků dle Daltonova zákona

$$x_{tot} = x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 \quad \text{rovnice 131}$$

Dále máme k dispozici základní zplyňovací rovnice a jejich rovnovážné konstanty. V duchu vztahů pro rovnovážné konstanty uvedených v kapitole 3.3.2 a s přihlédnutím ke zplyňovací bilanční rovnici (rovnice 126) lze rovnovážné konstanty vyjádřit vztahy:

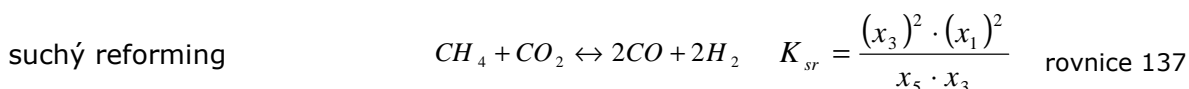
$$\text{Boudouardova reakce} \quad C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \quad K_b = \frac{x_2^2}{x_{tot} \cdot x_3} \quad \text{rovnice 132}$$

$$\text{heterogenní reakce vodního plynu} \quad C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \quad K_{cs} = \frac{x_2 \cdot x_1}{x_{tot} \cdot x_4} \quad \text{rovnice 133}$$

$$\text{metanizační reakce} \quad C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 \quad K_m = \frac{x_5 \cdot x_{tot}}{(x_1)^2} \quad \text{rovnice 134}$$

$$\text{homogenní reakce vodního plynu} \quad CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad K_{gs} = \frac{x_3 \cdot x_1}{x_2 \cdot x_4} \quad \text{rovnice 135}$$

$$\text{parní reforming} \quad CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad K_{sr} = \frac{x_3 \cdot (x_1)^3}{x_5 \cdot x_4} \quad \text{rovnice 136}$$



Za účelem modelování procesu zplyňování, musí být vybrané chemické reakce nezávislé. Závislost reakcí lze definovat tak, že jedna reakce může být napsána jako kombinace alespoň dvou ostatních reakcí. Tato skupina pak není nezávislá a výpočtový model může obsahovat opakující se informace. Z výše uvedených reakcí nemusíme uvažovat homogenní reakci vodního plynu, protože je závislá na ostatních třech reakcích. Rovnovážné konstanty dalších zplyňovacích rovnic lze v rovnovážném modelu využít. Některé modely naopak uvažují homogenní rovnici vodního plynu a metanizační reakci.

Pro model využijeme výše uvedené rovnice (rovnice 127 až rovnice 134) doplníme rovnicí energetické bilance (rovnice 138) a získáme tak 9 rovnic o 9 neznámých.

Rovnice energetické bilance vychází z dříve uvedených vztahů (rovnice 113 až rovnice 118)

$$\sum x_i h_i^f = \sum x_j (h_j^f + c_p \cdot \Delta t)$$

$$m_{pal} \cdot q_{pal} + w \cdot Q_{výp} + m \cdot q_{vzd} = x_1 (Q_S^{H_2} + c_p^{H_2} \cdot t) + x_2 (Q_S^{CO} + c_p^{CO} \cdot t) + x_3 (c_p^{CO_2} \cdot t) + x_4 (c_p^{H_2O} \cdot t + Q_{výp}) + x_5 (Q_S^{CH_4} + c_p^{CH_4} \cdot t) + x_6 (Q_S^C + c_p^C \cdot t) + x_7 (c_p^{N_2} \cdot t)$$
 rovnice 138

Teplo dodané vstupním vzduchem

$$q_{vzd} = (Q_{vzd} \cdot c_{p,O_2} + N_{vzd} \cdot c_{p,N_2} + W_{vzd} \cdot c_{p,H_2O}) \cdot t_{vzd} + W_{vzd} \cdot Q_{výp}$$
 rovnice 139

měrná energie toku paliva (jsou zahrnuty ztráty popelem, nedopalem a do okolí)

$$q_{pal} = Q_S^{pal} + c_{p,pal} \cdot t_{pal} - [A^r \cdot c_{p,A^r} + C^r \cdot (1-e) \cdot c_{p,C}] \cdot t_{101} - C^r (1-e) \cdot Q_S^C - Q_{ztr}^{sál}$$
 rovnice 140

### • Vstupy do modelu

- Objemové složení vlhkého vzduchu

Vzduch využívaný jako okysličovací medium není suchý, ale obsahuje i vodní páru. Pro účely matematického modelu je třeba určit přesné množství vodní páry a od toho se odvíjející množství kyslíku a dusíku. Měrná vlhkost vzduchu se učí podle následujícího vztahu:

$$x_{vzd} = 0,622 \cdot \frac{\varphi \cdot p_{vzd}''}{p_0 - \varphi \cdot p_{vzd}''}$$
 rovnice 141

Parciální tlak nasycené vodní páry je závislý na teplotě vzduchu a lze jej určit ze vztahu <sup>64</sup>

pro 0–200 °C

rovnice 142

$$\ln p_{vzd}'' = \frac{-5,80022 \cdot 10^3}{T} - 5,51626 - 4,6864 \cdot 10^{-2} \cdot T + 4,1765 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 1,445 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 + 6,546 \cdot \ln(T)$$

$$\text{pro } 0-80 \text{ °C } \ln p_{vzd}'' = 23,58 - \frac{4044,2}{235,6 + t}$$

rovnice 143

Složení vlhkého vzduchu přepočítáme pomocí Daltonova zákona – tlak vlhkého vzduchu je roven součtu parciálních tlaků suchého vzduchu a vodní páry, resp. dusíku, kyslíku a vodní páry.

$$p_{N_2} + p_{O_2} + p_{H_2O} = p_0$$
 rovnice 144

$$p_{H_2O} = \varphi \cdot p'' \quad \text{rovnice 145}$$

$$p_{N_2} + p_{O_2} = p_0 - \varphi \cdot p'' \quad \text{rovnice 146}$$

Poměr parciálních tlaků dusíku a kyslíku lze vyjádřit poměrem

$$p_{O_2} = \frac{20,99}{79,01} \cdot p_{N_2} = \frac{p_{N_2}}{3,76} \quad \text{rovnice 147}$$

$$p_{N_2} + \frac{p_{N_2}}{3,76} = p_0 - \varphi \cdot p'' \quad \text{rovnice 148}$$

$$p_{N_2} = \frac{p_0 - \varphi \cdot p''}{1,266} \quad \text{rovnice 149}$$

Objemové složení vlhkého vzduchu je pak:

$$W_{vzd} = \frac{p_{H_2O}}{p_0} \quad \text{rovnice 150}$$

$$N_{vzd} = \frac{p_{N_2}}{p_0} \quad \text{rovnice 151}$$

$$O_{vzd} = \frac{p_{O_2}}{p_0} \quad \text{rovnice 152}$$

- Měrná kapacita, entalpie a entropie

Měrná tepelná kapacita, entalpie i entropie plynu je závislá na teplotě. Pro potřebu modelu je nutné všechny veličiny vyjádřit pomocí polynomů<sup>65</sup>

$$c_p = A + B \cdot T + C \cdot T^2 + D \cdot T^3 + \frac{E}{T^2} \quad \text{rovnice 153}$$

Koeficienty A až E lze pro jednotlivé prvky nalézt v Tab. 9. Polynomy pro entalpii a entropii jednotlivých složek plynu byly uvedeny již dříve (rovnice 52 a rovnice 53)

- Spalné teplo paliva

Pro výpočet spalného tepla z prvkového rozboru hořlaviny existuje celá řada empirických vzorců. V našem případě bude využit vzorec podle Reeda<sup>66</sup>

$$Q_s^{pal} = 349,1 \cdot \frac{C^r}{1 - W^r} + 1178,3 \cdot \frac{H^r}{1 - W^r} - 15,1 \cdot \frac{N^r}{1 - W^r} - 103,4 \cdot \frac{O^r}{1 - W^r} - 21,1 \cdot \frac{A^r}{1 - W^r} \quad \text{rovnice 154}$$

- Pomocné veličiny

molární hmotnost paliva 
$$M_{pal} = \frac{12 + x + 16 \cdot y + 14 \cdot z}{1 - W^r} \quad \text{rovnice 155}$$

vlhkost vstupující v palivu 
$$w = \frac{M_{pal} \cdot W^r}{M_{H_2O} \cdot (1 - W^r)} \quad \text{rovnice 156}$$

vlhkost vstupující v palivu a páře 
$$w = \frac{M_{pal}}{M_{H_2O}} \cdot (SB + W^r) \quad \text{rovnice 157}$$

množství vzduchu 
$$m = ER \cdot \left(1 + \frac{x}{4} + \frac{y}{2}\right)$$
 rovnice 158

- Množství plynu

Průtok plynu vycházejícího z generátoru lze určit měřením nebo výpočtem. Měření plynu de facto není realizovatelné. Plyn s sebou odnáší částičky ložového materiálu (vyhořelé palivo, inertní materiál atp.), které velmi znesnadňují jakákoli měření. Prach v kombinaci s dehtem navíc vytváří na stěnách potrubí i měřících elementů nánosy, které jednak zabraňují měření, navíc zanáší měřicí přístroje. Testováno bylo několik měřících metod, ale všechny vykazovaly velkou chybovost.

Vhodnějším způsobem je výpočet množství generovaného plynu pomocí prvkové bilance dusíku. Objemový tok dusíku je dán součtem dusíku obsaženého v nasávaném vzduchu a dusíku uvolněného z paliva. Porovnáním tohoto množství s koncentrací dusíku v palivu dostaneme objemový průtok plynu

$$V_{gas} = \frac{0,78 \cdot V_{air} \cdot \rho_{vzd} + m_{pal} \cdot N^r}{\rho_{gas} \cdot x_7}$$
 rovnice 159

- stupeň dosažení rovnováhy metanizační reakce <sup>68</sup>

$$X_m = -4448,641 \cdot C^4 + 11635,115 \cdot C^3 - 11304,516 \cdot C^2 + 4833,906 \cdot C - 766,946$$

- stupeň využití uhlíku

$$e = \frac{G_C^{výst}}{G_C^{vst}} = \frac{12,01}{22,4} \cdot \frac{(x_2 + x_3 + x_5)}{m_{pal} \cdot C^r}$$

### • Úprava bilančních rovnic

pro výpočet neznámých v modelu využijeme bilanční rovnice (rovnice 127 až rovnice 130), rovnici Daltonova zákona (rovnice 131), rovnici energetické bilance (rovnice 138) a rovnice rovnovážných konstant vybraných zplyňovacích reakcí. Pro účely modelu je nutné bilanční rovnice jednotlivých prvků upravit tak, aby odpovídaly jednotkám:

uhlíková bilance 
$$m_{pal} \cdot C^r \cdot e \cdot \frac{224}{1201} = x_2 + x_3 + x_5 + x_6$$
 rovnice 160

vodíková bilance 
$$m_{pal} \cdot 224 \cdot \left( \frac{H^r}{2016} + \frac{W^r}{18} \right) + m \cdot W_{vzd} = 2x_1 + 2x_4 + 4x_5$$
 rovnice 161

kyslíková bilance 
$$m_{pal} \cdot 224 \cdot \left( \frac{O^r}{32} + \frac{W^r}{36} \right) + m \cdot \left( O_{vzd} + \frac{W_{vzd}}{2} \right) = x_2 + 2x_3 + x_4$$
 rovnice 162

dusíková bilance 
$$m_{pal} \cdot N^r \cdot \frac{224}{28} + m \cdot N_{vzd} = x_7$$
 rovnice 163

### • Výpočet rovnovážných konstant

Při pohledu do literatury zabývající se rovnovážnými modely zplyňovacích reaktorů lze snadno nabýt dojmu, že snadno získáme vztah pro jednotlivé rovnovážné konstanty. Čím více takto zaměřené literatury prostudujeme, tím více se tento pocit vytrácí. Téměř každý zdroj uvádí pro výpočet rovnovážných konstant jiný polynom, v polynomech jsou dosti často chyby či jsou zaměňovány polynomy pro různé reakce. Pro dokreslení situace jsou

pro jednotlivé reakce ponechány polynomy nalezené v literatuře (viz Tab. 11 až Tab. 14). Polynomy pro matematický model byly zkonstruovány podle postupu popsaném v kapitole 3.2.

Boudouardova reakce

rovnice 164

$$\ln K_b = -16,8583 + 2,5855 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,8379 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,1332 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - \\ - \frac{23975}{T^2} + \frac{20156}{T} - 3,1437 \cdot \ln T$$

Heterogenní reakce vodního plynu

rovnice 165

$$\ln K_r = -13,6983 - 0,6928 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,1122 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,00132 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - \\ - \frac{121888}{T^2} + \frac{15843}{T} + 1,6885 \cdot \ln T$$

Homogenní reakce vodního plynu

rovnice 166

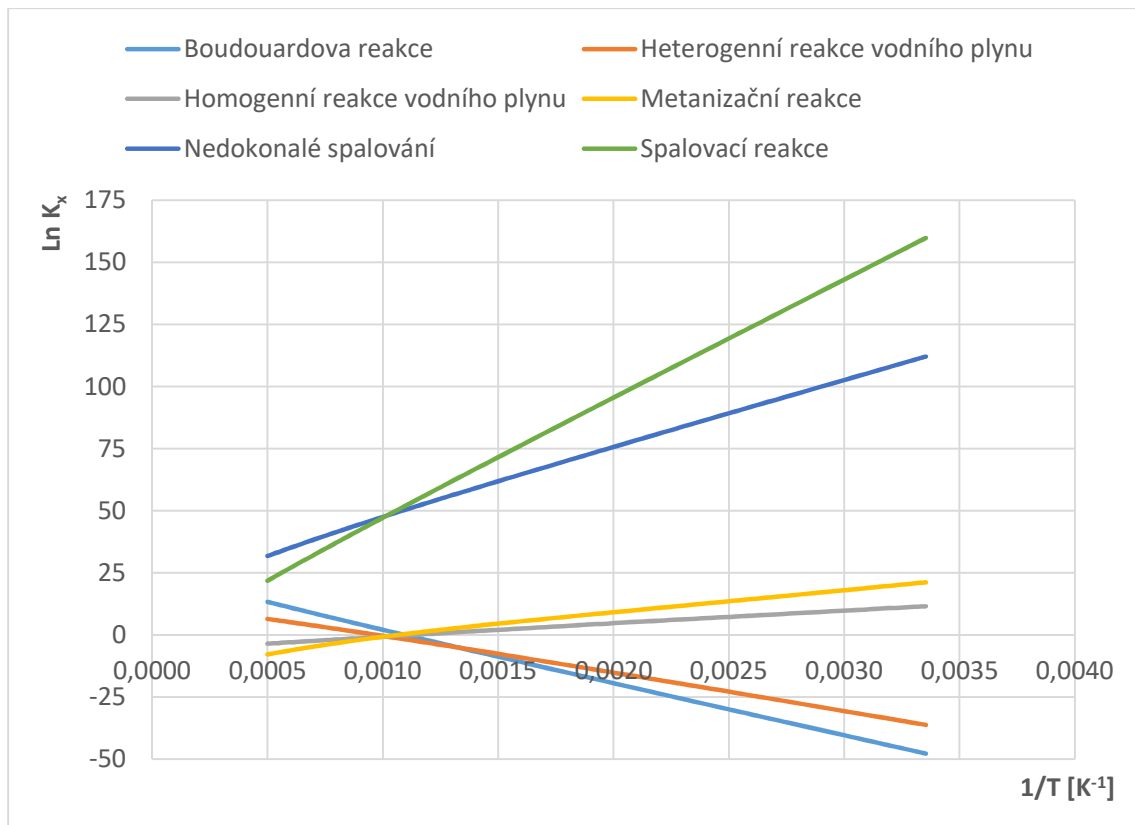
$$\ln K_{gs} = -3,5141 - 3,278 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,9501 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,1345 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 - \\ - \frac{97913}{T^2} - \frac{4313}{T} + 1,4552 \cdot \ln T$$

Metanizační reakce

rovnice 167

$$\ln K_m = -3,4789 - 5,0492 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,7377 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 - 0,0534 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + \\ + \frac{197091}{T^2} - \frac{8966}{T} + 4,550 \cdot \ln T$$





**Obr. 18** Graf závislosti vybraných rovnovážných konstant na teplotě

**Tab. 11** Tabulka polynomů pro výpočet rovnovážných konstant Boudouardovy reakce převzatých z literatury

zdroj

$$K_b = -\exp\left(\frac{-9012}{T} + 9,207\right)$$

$$K_b = -\exp\left(\frac{-20751}{T} + 21,20\right)$$

$$\log K_b = 3,2673 - \frac{8820,69}{T} - 1,208714 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,153734 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 2,295483 \cdot \log T \quad 68$$

$$\ln K_1 = \frac{7082848}{T} + (-6,567) \ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} T + \frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{0,70 \cdot 10^{-5}}{2(T)^2} + 32,541 \quad 69$$

$$K_b = -\exp\left(\frac{-207809}{T} + 20,32\right) \quad 70$$

$$K_b = -\exp\left(-\frac{70924,7}{T^2} - \frac{20510,4}{T} + 21,2\right) \quad 71$$

**Tab. 12** Tabulka polynomů pro výpočet rovnovážných konstant Heterogenní reakce vodního plynu převzatých z literatury

	zdroj
$K_r = -\exp\left(\frac{-16117}{T} + 17,09\right)$	
$\ln K_2 = \frac{5872,45}{T} + 1,86 \ln T - 2,69 \times 10^{-4} T - \frac{58200}{T^2} - 18$	69
$\log K_r = -3345778 - \frac{4825,986}{T} - 5,671122 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,8255 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 14,5157 \cdot \log T$	68

**Tab. 13** Tabulka polynomů pro výpočet rovnovážných konstant Homogenní reakce vodního plynu převzatých z literatury

	zdroj
$K_{gs} = -\exp\left(\frac{-15108 \cdot \ln T + 4,2170 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,3563 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 0,2035 \cdot 10^{-9} \cdot T^3 + \frac{47829}{T} + 2,9069}{T}\right)$	61
$K_{gs} = -\exp\left(\frac{4664}{T} + 4,29\right)$	
$K_{gs} = -\exp\left(\frac{4276}{T} + 3,961\right)$	72
$K_{gs} = -\exp\left(1,86 \cdot \ln T + 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T + \frac{5870,53}{T} + \frac{58200}{T^2} + 18,007\right)$	62
$K_{gs} = -\exp\left(1,077 \cdot \ln T + 5,44 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1,125 \cdot 10^{-7} T^2 + \frac{5693,5}{T} + \frac{49170}{T^2} - 13,148\right)$	
$K_{gs} = \exp\left(\left(\frac{1000}{T} - 1\right) \cdot \left(\left(\frac{1000}{T} - 1\right) \cdot \left(0,63508 - 0,29353 \left(\frac{1000}{T} - 1\right)\right) + 4,1778\right) + 0,31688\right)$	73

**Tab. 14** Tabulka polynomů pro výpočet rovnovážných konstant Metanizační reakce převzatých z literatury

	zdroj
$\log K_{sr} = -13,06361 + \frac{4662,8}{T} - 2,09594 \cdot 10^{-3} \cdot T + 0,3863 \cdot 10^{-6} \cdot T^2 + 3,034338 \cdot \log T$	68
$\log K_{sr} = 32,541 + \frac{7082848}{T} + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T - \frac{2,164 \cdot 10^{-6}}{6} \cdot T^2 - 6,567 \cdot \log T + \frac{0,701 \cdot 10^{-5}}{2 \cdot T^2}$	62
$\log K_{sr} = 11,79 + \frac{3348}{T} + 1,86 \cdot 10^{-3} \cdot T - 1,095 \cdot 10^{-7} \cdot T^2 - 5,957 \cdot \log T$	61
$K_m = \exp\left(\frac{-26830}{T} + 30,11\right)$	72

- **Validace modelu**

Model musí být validován s výstupy experimentu, nejčastěji je k tomu využívána směrodatná odchylka (root mean square error).<sup>60,62</sup>

$$RMSE = \sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (EXP_i - MOD_i)^2}{N}}$$

rovnice 168

### 3.3.6 Kinetický model

Kinetické modely poskytují možnost vyšetřit celý průběh zplyňovacího procesu probíhajícího od začátku do konce popisováním lokálních podmínek v generátoru. Detailně je sledován čas a teplota při průchodu látek zplyňovacím procesem. Z matematického hlediska obsahují soustavu diferenciálních rovnic vytvořených na základě zákona kontinuity, energetické bilance, zákona zachování hybnosti včetně změny rychlosti chemických reakcí, přestupu hmoty a přestupu tepla. Za to musejí popisovat mechanismus reakcí probíhajících na povrchu částic a počítat s teplotním rozdílem mezi plynem a částicemi. Výsledkem kinetického modelu je teplotní profil a koncentrace jednotlivých látek podél axiální osy reaktoru.

Kinetický model se sestává ze dvou složek

- reakční kinetika – obsahuje ložovou hydrodynamiku, hmotnostní a energetickou bilanci pro získání výtěžnosti plynu, dehtu a polokoksu při dodaných operačních podmínkách
- hydrodynamika reaktoru – nula, jedno, dvou, tří dimenzionální model

## 4 Podmínky ovlivňující složení a výtěžnost plynu

Následující kapitoly se podrobně věnují vlivu vstupních a operačních faktorů na kvalitu a množství generovaného plynu. Produktem zplyňování je plyn, jehož hlavní složky jsou: oxid uhelnatý (CO), oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>), vodík (H<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), další uhlovodíky, dusík (N<sub>2</sub>), a nečistoty. U plynu je sledována především kvalita plynu (výhřevnost, složení) a množství plynu vzniklého při zplyňování (výtěžek), dále pak množství nečistot a jejich složení. Pro hodnocení kvality plynu i zplyňovacího procesu je třeba definovat několik ukazatelů:

**Výtěžek plynu** je dán poměrem hmotnostních toků suchého plynu a vstupujícího paliva. Někteří autoři vyjadřují výtěžnost plynu jako objem plynu vzniklého z 1 kg paliva [m<sup>3</sup>·kg<sup>-1</sup>]

$$Y = \frac{\dot{V}_{sp}}{\dot{m}_{pal}} [-] \quad \text{rovnice 169}$$

**Výhřevnost plynu** – výhřevnost je definována jako teplo uvolněné dokonalým spálením jednoho m<sup>3</sup> paliva a ochlazením spalin na 20 °C, přičemž voda obsažená ve spalinách zůstává v plynném stavu. V praxi se výhřevnost počítá buďto z naměřeného spalného tepla dle rovnice 170 nebo ze známého složení generovaného plynu a výhřevnosti jednotlivých složek (viz rovnice 172)

$$Q_i^r = Q_S - 2454 (W^r + 8,94 \cdot H_2) \quad [kJ \cdot m_n^{-3}] \quad \text{rovnice 170}$$

$$Q_i^r = Q_{CO} \cdot V_{CO} + Q_{H_2} \cdot V_{H_2} + Q_{CH_4} \cdot V_{CH_4} + \dots \quad [kJ \cdot m_n^{-3}] \quad \text{rovnice 171}$$

$$Q_i^r = 12,626 \cdot V_{CO} + 10,789 \cdot V_{H_2} + 35,796 \cdot V_{CH_4} + 63,704 \cdot V_{C,H_y} \quad [MJ \cdot m_n^{-3}] \quad \text{rovnice 172}$$

**Energetická výtěžnost plynu** je jedním z hlavních ukazatelů účinnosti celého zplyňovacího procesu. Jedná se o součin vygenerovaného množství plynu a jeho výhřevnosti. Celková účinnost je často definována jako cold-gas efficiency (CGE) – poměr mezi chemickou energií obsaženou v generovaném plynu (spalné teplo/výhřevnost) a energií obsaženou v dodaném suchém palivu za referenčních podmínek (0 °C, 101,325 kPa)<sup>74</sup>. CGE je vhodným kritériem pro hodnocení energetického obsahu vyrobeného plynu a zplyňovacího generátoru. CGE se pohybuje v rozmezí 65 % až 80 %.

V jiných literárních zdrojích se užívá tzv. hot-gas efficiency (HGE), což je poměr celkové generované energie (výhřevnost plynu, entalpie plynu, entalpie nečistot) a energie dodané. HGE je vhodným ukazatelem účinnosti generátoru a obsahu energie využitelné pro výrobu elektrické energie v plynových motorech.

$$CGE = \frac{Q_{gas}^s \cdot \dot{V}_{gas}}{\dot{m}_{pal} \cdot Q_{pal}^s} [-] \quad \text{rovnice 173}$$

$$HGE = \frac{Q_i^{gas} \cdot \dot{V}_{gas} + \dot{V}_{gas} \cdot c_p \cdot (T_{gas} - T_0) + \dot{V}_{pop} \cdot Q_i^{pop} + \dot{V}_{tar} \cdot Q_{tar}}{\dot{m}_{pal} \cdot Q_i^r + Q_{el} + Q_{steam}} [-] \quad \text{rovnice 174}$$

**Celková účinnost generátoru** (overall efficiency – OE) je definována poměrem tepelných toků na výstupu na výstupu k celkovým energetickým proudům na vstupu generátoru. Na výstupu se započítává chemická i tepelná energie suchého plynu, tepelná energie vodní páry. Na vstupu je započítán energetický tok paliva (výhřevnost i fyzické teplo), tepelná energie vzduchu, tepelná energie dodávané vodní páry. Celková účinnost umožňuje posoudit velikost ztrát energie způsobených provozem jednotlivých ztrát zařízení a ztrát v procesu transformace jednotlivých druhů energie. Při porovnání výše uvedených účinností platí rovnice 175.

$$OE > HGE > CGE \quad \text{rovnice 175}$$

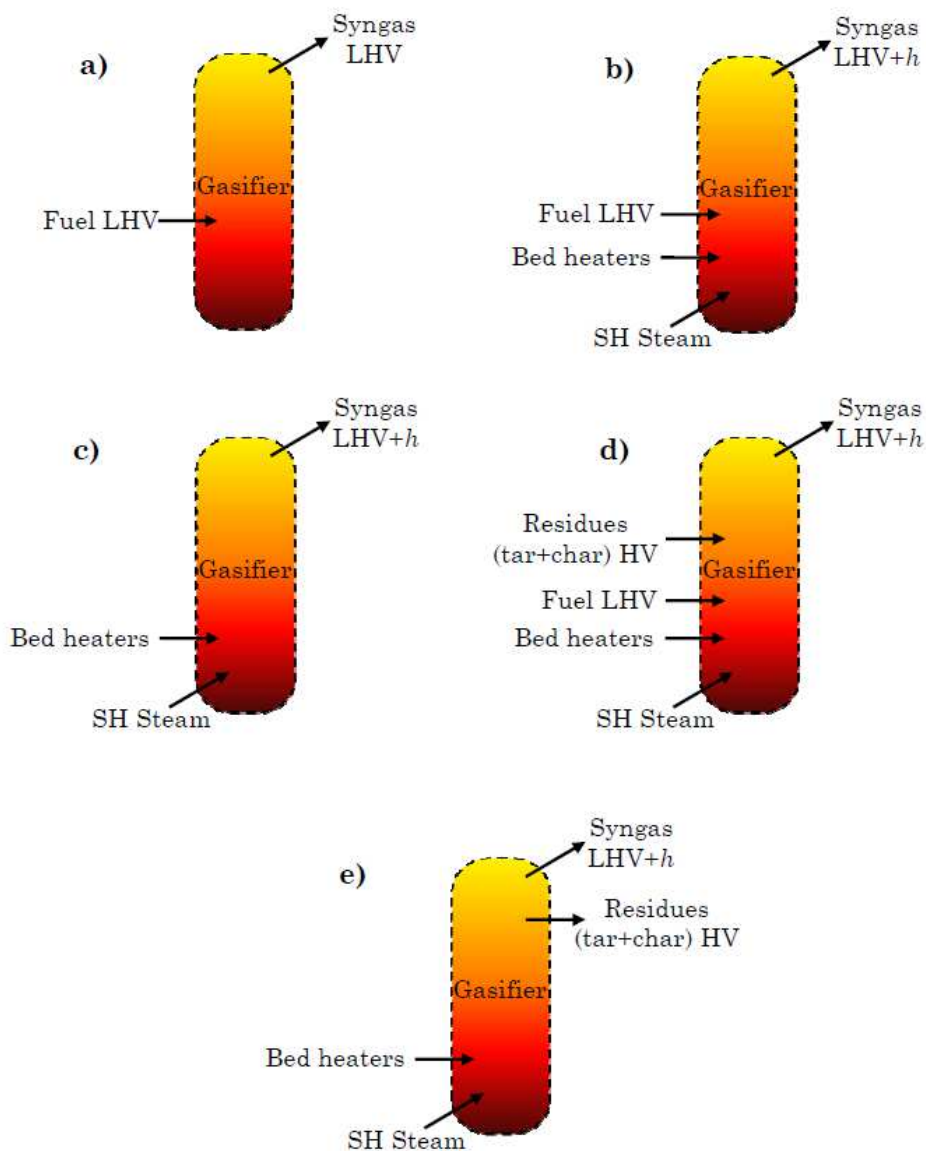
V literatuře se objevují i další vyjádření účinnosti zplyňovacích zařízení – viz rovnice 176 až rovnice 179.<sup>75</sup>

$$\text{Net gas efficiency } NGE1 = \frac{m_{\text{syngas}} \cdot (Q_{\text{gas}} + i_{\text{gas}})}{W_{\text{ele}} + W_{\text{boiler}}} \quad \text{rovnice 176}$$

$$\text{Net gas efficiency } NGE2 = \frac{m_{\text{syngas}} \cdot (Q_{\text{gas}} + i_{\text{gas}})}{W_{\text{ele}} + W_{\text{boiler}} + Q_{\text{pal}} - m_{\text{tar}} \cdot Q_{\text{tar}} - m_{\text{pop}} \cdot Q_{\text{pop}}} \quad \text{rovnice 177}$$

$$\text{Net gas efficiency } NGE3 = \frac{m_{\text{syngas}} \cdot (Q_{\text{gas}} + i_{\text{gas}}) + m_{\text{tar}} \cdot Q_{\text{tar}} + m_{\text{pop}} \cdot Q_{\text{pop}}}{W_{\text{ele}} + W_{\text{boiler pop}}} \quad \text{rovnice 178}$$

$$\text{Effectivity of carbon emission } ^{76} ECE = \frac{m_{\text{gas}} \cdot Q_{\text{gas}}^s}{m_{\text{pal}} \cdot Q_{\text{pal}}^s + Q_{\text{ele}} + m_{\text{pal}} \cdot i_{\text{pal}}} \quad \text{rovnice 179}$$



**Obr. 19** Zobrazení určení zplyňovacích účinností a) CGE, b) HGE, c) NGE1, d) NGE2, e) NGE3 <sup>75</sup>

Mezi další ukazatele, pomocí kterých se ukazuje kvalita zplyňovacího procesu, patří:

- **Konverze H<sub>2</sub>O** – opět jeden z ukazatelů používaných zejména při procesu zplyňování s vodní parou. Konverze znázorňuje množství vodní páry, která se během procesu rozloží na základní prvky. Tyto prvky se pak dále účastní dalších zplyňovacích reakcí.

$$W_{ratio} = \frac{\sum H_2O_{in} [kg/h] - \sum H_2O_{out} [kg/h]}{\sum H_2O_{in} [kg/h]} \quad \text{rovnice 180}$$

- **Carbon conversion efficiency** <sup>77,75</sup> – je definována jako množství uhlíku v palivu, bez množství pevného uhlíku odcházejícího ze zplyňovacího reaktoru, vztaheno na množství uhlíku v palivu. Obvykle se pohybuje mezi 70 a 90 %. Účinnost konverze uhlíku je jedním z hlavních ukazatelů přeměny uhlíku na žádoucí produkt.

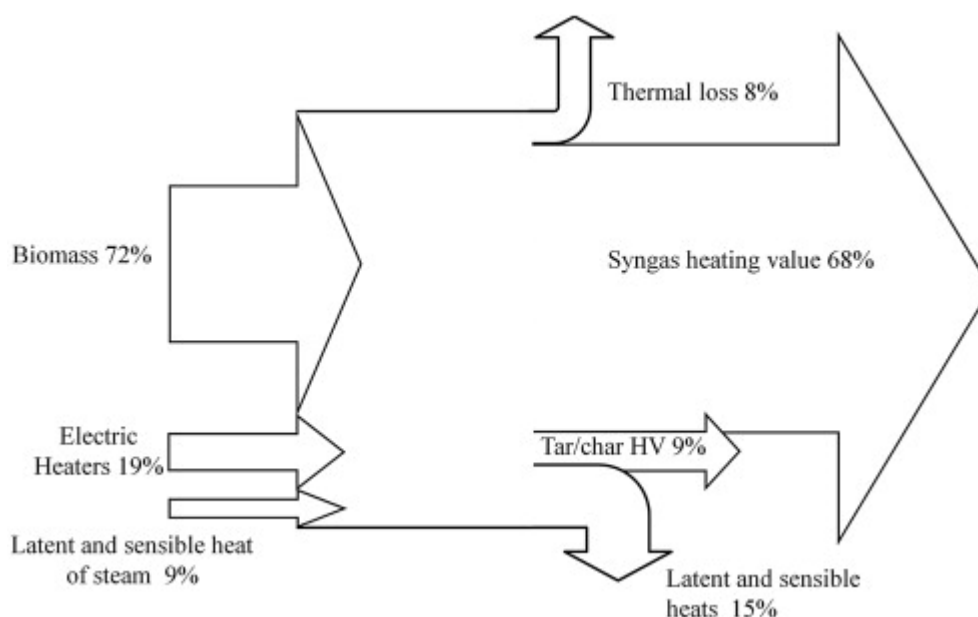
$$\eta_C = \frac{\dot{m}_{C, \text{syngas}}}{\dot{m}_{C, \text{fuel}}} = \frac{\frac{V_{gas}^{such}}{22,4} \cdot 1000 \cdot [V_{CH_4} + V_{CO} + V_{CO_2} + 2 \cdot (V_{C_2H_6} + V_{C_2H_4} + V_{C_2H_2})]}{m_{pal}^{such} \cdot (1 - X_{ash}) \cdot \frac{C}{12}} \quad \text{rovnice 181}$$

- **Konverze vodíku**

$$\eta_H = \frac{\frac{V_{gas}}{22,4} \cdot 1000 \cdot [2 \cdot H_2 + 4 \cdot CH_4 + 6 \cdot C_2H_6 + 2 \cdot C_2H_2]}{m_{pal}^{such} \cdot (1 - X_{ash}) \cdot H + 2 \cdot m_{pal}^{mokr\acute{e}} \cdot \frac{H_2O}{18} + 2 \cdot \frac{m_{steam}}{18}}$$

- **Rozklad vodní páry** (steam decomposition)

$$SD = \frac{V_{gas}^{such} \cdot 1000 \cdot (2 \cdot C_2H_4 + H_2 + 2 \cdot CH_4) \cdot \frac{18}{22,4}}{m_{steam} + m_{pal} \cdot W^r} \quad \text{rovnice 182}$$

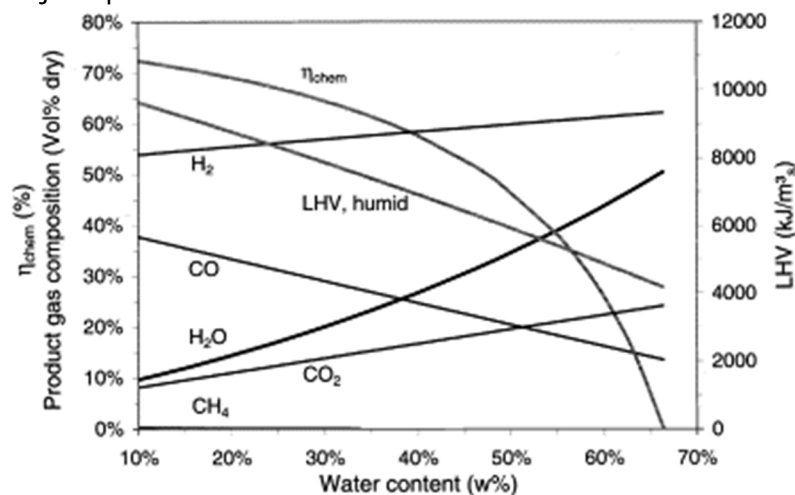


**Obř. 20** Diagram tepelných toků pro max. využití tepla ( $T_{fb} = 857 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $S/B = 0,75$ ,  $\tau = 2,4 \text{ s}$ ) <sup>78</sup>

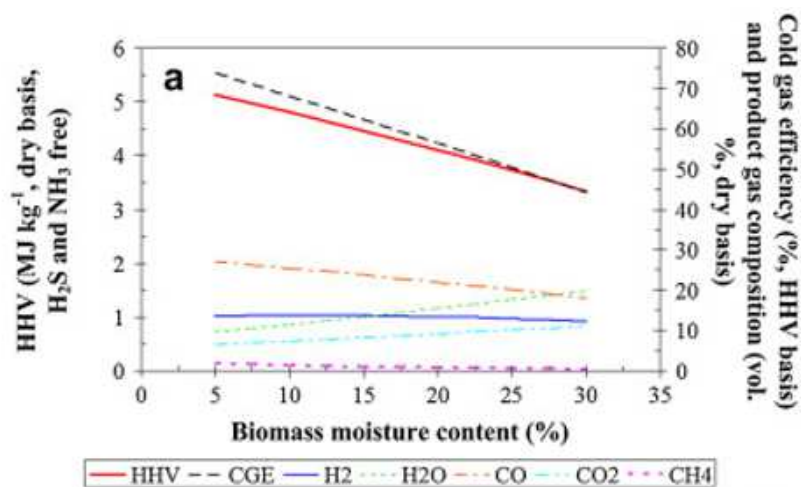
#### 4.1 Vlastnosti paliva

Jeden ze základních vlivů na zplyňování mají bezesporu vlastnosti použitého paliva. Hlavní závislost reaktivity zplyňovacího procesu je na podílu prchavé hořlaviny v palivu. Biomasa, která obsahuje cca 75 % prchavé hořlaviny, daleko lépe konverguje na plyn než černé uhlí s podílem prchavé hořlaviny okolo 10 %. Biomasa také produkuje menší množství popela, který je navíc vysoce porézní. Reaktivita na poréznosti paliva velmi závisí. S rostoucí porézností reaktivita roste (neplatí pouze pro kvalitní uhlí), protože vyšší poréznost podporuje rychlost difuze. Nevýhodou biomasy, resp. vysokého podílu prchavé hořlaviny, je skutečnost, že paliva s vyšším podílem prchavé hořlaviny se snadněji zplyňují, ale produkují plyn s vyšším množstvím dehtu, který je navíc hůře odstranitelný.<sup>79</sup>

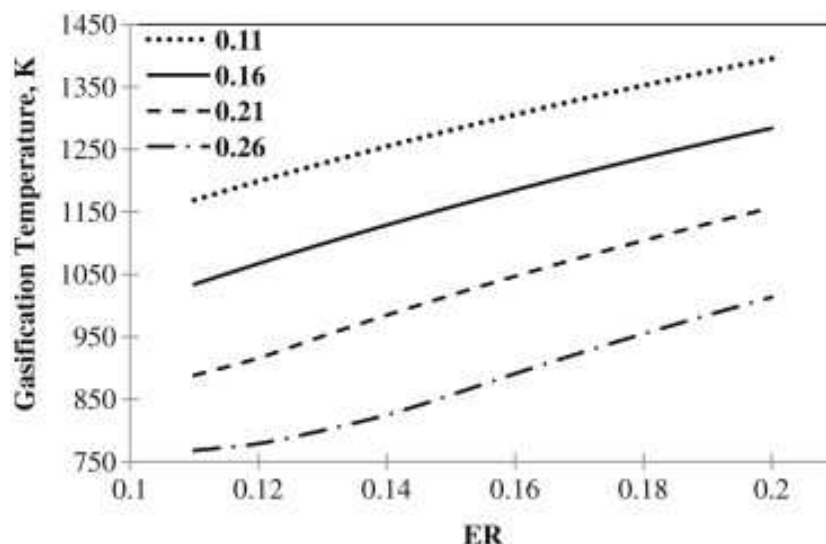
Vyšší vlhkost paliva má vliv především v potřebě vyššího tepla dodaného pro vysušení paliva a tím zvyšuje podíl  $\text{CO}_2$  v plynu. Zvyšuje se také podíl vodní páry a vodíku v plynu, což je dáno i intenzivnějším průběhem homogenní reakce vodního plynu (rovnice 7) a parního reformingu (rovnice 28). Tato reakce zapříčiňuje nárůst  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$ , podíl  $\text{CO}$  a  $\text{CH}_4$  klesá.<sup>80</sup> Vlivem nárůstu obsahu vodní páry v plynu ale klesá jeho výhřevnost. Při nárůstu vlhkosti paliva z 10 % na 30 % lze pozorovat pokles výhřevnosti o 20 %.<sup>81</sup> Účinnost konverze uhlíku s rostoucí vlhkostí roste, optimální vlhkost z hlediska účinnosti je mezi 15 a 20 %.<sup>81</sup> Negativní dopad má zvýšená vlhkost paliva i na chemickou účinnost. To je dáno především nižší výhřevností, ale také vyšší spotřebou energie pro odpaření vody z paliva. Teoreticky bylo spočítáno, že při obsahu biomasy vody přibližně 66 %, je veškerá uvolněná energie využita k udržení procesu a chemická účinnost je nulová.<sup>80</sup> To je také patrné z Obr. 21. Další závislosti jsou patrné z Obr. 22 a Obr. 23.



Obr. 21 Závislost složení plynu, výhřevnosti a účinnosti na obsahu vlhkosti v palivu<sup>80</sup>



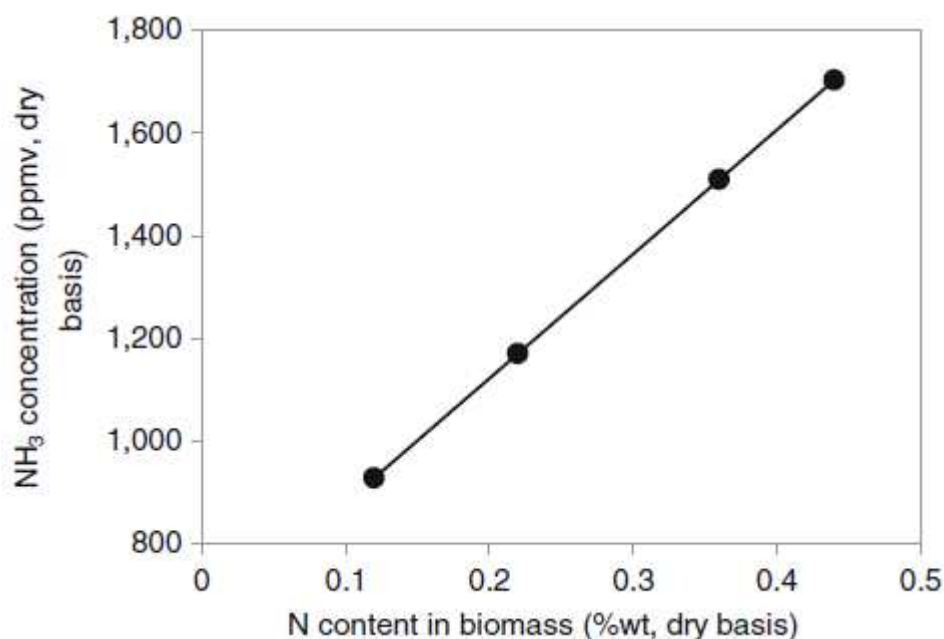
Obr. 22 Vliv vlhkosti biomasy na složení a spalné teplo produkovaného (ER = 0,34)<sup>82</sup> obd.<sup>83</sup>



**Obr. 23** Vliv zplyňovacího poměru na zplyňovací teploty pro různé hodnoty vlhkosti paliva <sup>84</sup>

Velký vliv na výhřevnost plynu má i prvkové složení paliva, především obsah uhlíku a kyslíku, poměr O/C a poměr C/H. Výhřevnost vlhkého plynu klesá s rostoucím obsahem kyslíku, ale při nízkém poměru C/H se závislost neprokázala. Výhřevnost vlhkého plynu je pro konkrétní podíl kyslíku v palivu téměř konstantní. Vyšší C/H poměr vykazuje vyšší chemickou účinnost. To lze vysvětlit tím, že při vyšších poměrech C/H, je plynný produkt v reaktoru méně recirkulován. Místo toho je více uhlíku transportováno přímo do spalovací zóny, což je termodynamicky prospěšné.<sup>80</sup> Některé studie uvádějí, že vyšší zplyňovací účinnosti lze dosáhnout pro paliva s nižším poměrem O/C, jako je uhlí, než s palivy s vyšším O/C poměrem, jako je dřevo.<sup>85</sup>

Prvkové složení paliva je důležité i pro sledování tvorby nečistot. Vyšší obsah palivového dusíku vede k navýšení koncentrace amoniaku ve výsledném plynu, jak je patrné z Obr. 24.<sup>86</sup>



**Obr. 24** Koncentrace NH<sub>3</sub> v produkovaném plynu z atmosférického zplyňování v závislosti na množství dusíku v palivu pro různé druhy biomasy <sup>86</sup>



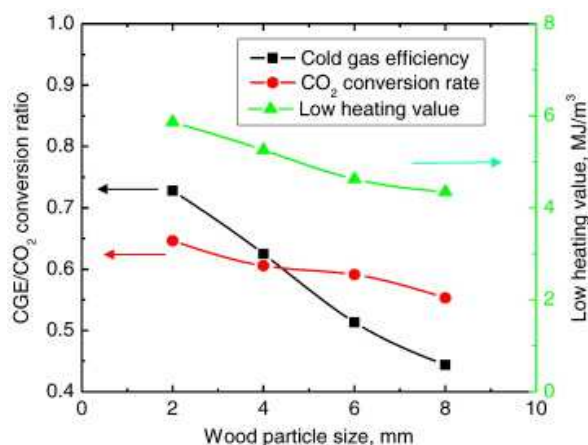
**Množství popela** v palivu nemá na proces zplyňování výraznější vliv, má vliv pouze na koncepci odvodu popela ze zařízení. Také je potřeba odstraňovat tuhý úlet z generovaného plynu. Popel může způsobovat spékání během zplyňovacího procesu, což zejména u nedřevní biomasy může mít rozhodující vliv na aplikovatelnost plynu. V reaktoru hraje popel roli zejména při zplyňování ve fluidní vrstvě, kdy bývá přítomen základních zplyňovacích reakcí a může působit jako katalyzátor.<sup>87</sup> V závislosti na konkrétním složení, může mít popel katalytický vliv na zplyňovací reakce.

Podstatný je také vliv **velikosti částic** na složení plynu. Menší částice paliva mají větší aktivní povrch na jednotku paliva, větší poréznost částice vede k rychlejšímu přestupu tepla, rychlejší difuzi a vyšším rychlostem zplyňovacích reakcí.<sup>88</sup> Při méně porézních materiálech není jednotná teplota na povrchu částičky a uvnitř a dochází k výkyvům procesu i složení generovaného plynu, navíc je pro chemické reakce potřeby vyšší teplota.<sup>87</sup> Na velikosti částic je také závislá rychlost procesu zplyňování. Proces zplyňování malých částic řídí především kinetika zplyňovacích a pyrolýzních reakcí, ale se zvyšujícím se rozměrem začíná být proces zpomalován difuzí reaktantů a plynných produktů. Snižujícím se rozměrem částiček množství  $H_2$  a  $CO$  roste, množství  $CO_2$  a  $CH_4$  klesá.<sup>89,90,91</sup> Další pozitivní vliv malých částiček je na výtěžnost plynu, LHV a CCE. S klesajícím rozměrem částiček paliva roste výtěžnost plynu a CCE (viz Tab. 15 a Obr. 25).<sup>89</sup> Toto potvrzují i další studie.<sup>92,90</sup> Zvyšování velikosti částic má negativní vliv na množství sloučenin dusíku, kdy s rostoucí velikostí částic roste i podíl konverze palivového dusíku na  $NH_3$ . Na konverzi uhlíku při zplyňování ve fluidní vrstvě velikost částic paliva nemá podstatný vliv. Malé částice ale způsobují vyšší teplotní nestabilitu podél osy.<sup>93</sup> Při zplyňování ve stacionárním fluidním loži dochází k tomu, že se zvyšujícím se podílem malých částic roste množství uhlovodíků a těžkých složek dehtu.<sup>77</sup> Je to z toho důvodu, že se lehčí menší částice pohybují v horních částech fluidní vrstvy a pyrolýzní produkty a molekuly dehtu mají velice krátký čas na rozklad před odchodem z reaktoru.

**Tab. 15** Experimentální výsledky výzkumu vlivu velikosti částice<sup>77</sup>

Velikost částiček biomasy (mm)	0,6–0,9	0,45–0,6	0,3–0,45	0,2–0,3
Průměrná velikost (mm)	0,75	0,53	0,38	0,25
Výtěžnost plynu ( $m_n^3/kg_{pal}$ )	1,53	1,93	2,37	2,57
Výhřevnost plynu ( $MJ/m_n^3$ )	6,98	7,94	8,71	8,74
Účinnost konverze uhlíku (%)	77,62	84,40	90,60	95,10
Rozklad vodní páry (SD) (%)	32,34	42,55	52,67	56,45

Podmínky experimentů: hmotnostní tok biomasy = 0,512 kg/h; vzduch = 0,6  $m_n^3/h$ ; hmotnostní tok páry = 0,8 kg/h; ER = 0,23; teplota v reaktoru = 800 °C; S/B = 1,56.



**Obr. 25** Vliv velikosti částiček dřeva na CGE, konverzní poměr a výhřevnost plynu<sup>83</sup>

Při porovnání rozdílů typů pevného paliva tedy reaktivita závisí na několika faktorech:

- poróznost paliva (vnitřní struktura, povrch atp.)
- krystalická struktura pevného uhlíku
- katalytický efekt složek popele

## 4.2 Druh zplyňovacího média

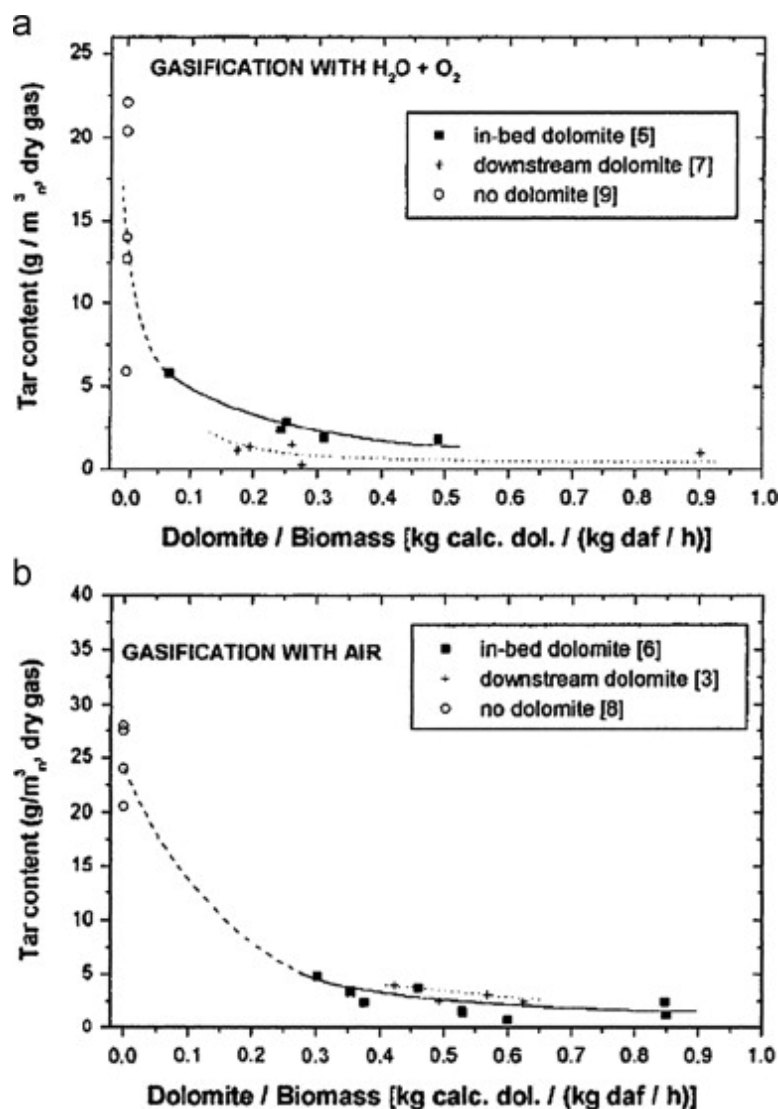
Druh zplyňovacího média má zásadní vliv na proces i výstupy zplyňování. Mluvíme-li o druhu zplyňovacího média, je třeba definovat zplyňovací proces s ohledem na zdroj tepla pro zplyňovací reakce. Z tohoto pohledu rozdělujeme zplyňování a autotermní a alotermní. Autotermní zplyňovací proces je takový, kde teplo pro endotermické zplyňovací reakce je získáváno částečnou oxidací paliva. Je tedy potřeba takového zplyňovacího média, kde je kyslík v atomární nebo molekulární formě. V případě alotermního zplyňování k částečné oxidaci nedochází, teplo je získáváno z externího zdroje. Nejčastěji se tak děje cirkulací písku nebo katalytického materiálu ohřátého na provozní teplotu reaktoru (okolo 850 °C), ohřevem stěn nebo předeřevem zplyňovacího média. Mezi výhody alotermního zplyňování patří produkce plynu o vysoké výhřevnosti a širší využití plynu. Nevýhodou je složitější zařízení.<sup>94</sup>

Jako zplyňovací médium (moderátor, agent) se v praxi používá vzduch, čistý kyslík, pára, nebo jejich kombinace. Ve fázi výzkumu jsou v současné době i zplyňovací procesy s CO<sub>2</sub> a vodíkem jako zplyňovacím médiem.

Vzduch se používá v největší míře, protože je nejdostupnější, jeho použití je nejlevnější a nejsou s ním žádné provozní problémy. Nevýhodou je, že vzniklý plyn obsahuje velký podíl dusíku (50–60 %) a to má za následek nízkou výhřevnost plynu, která se pohybuje mezi 4 a 7 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>. Vzduch je dobré před vstupem do reaktoru předeřhát, protože studený vzduch způsobuje snižování teploty fluidního lože a větší potřebu tepla generovaného exotermickými reakcemi. To má za následek vyšší potřebu vzduchu, vyšší podíl N<sub>2</sub> v plynu a nižší podíl hořlavých složek. Nárůst výhřevnosti se zvyšující se teplotou předeřhátého vzduchu je patrný především při nižším ER.<sup>95</sup> Také vzniká více dehtu. Použití vzduchu je výhodné především u jednoduchých zařízení, kdy je využíváno kvalitní (velmi suché) palivo.

Používání čistého kyslíku je spojeno s náklady a riziky pojící se s jeho produkcí. Výsledný produkt je pak plyn s téměř nulovým obsahem dusíku a střední výhřevnosti – okolo 10 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>. Proces probíhá ve vysokých teplotách a produkovaný plyn obsahuje velice malé množství dehtu. Čistého kyslíku se většinou používá při tlakovém zplyňování, v atmosférických zplyňovačích se kyslík používá v kombinaci se vzduchem nebo vodní parou.

Zplyňování s použitím vodní páry je vysoce endotermický proces. Energie potřebná pro termální rozklad paliva je dodávána buď z externího zdroje, nebo částečnou oxidací paliva. Externí zdroj je v průmyslových aplikacích spalovací komora, kterou prochází ložový písek nebo katalyzátor. Písek naakumuluje tepelnou energii, kterou následně předá ve zplyňovacím reaktoru. V praxi se nejčastěji využívá směs vodní páry s kyslíkem (výhřevnost plynu okolo 14 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> a vysoký podíl vodíku v plynu) nebo vzduchu (výhřevnost plynu okolo 8 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>).<sup>96</sup> Přítomnost vodní páry také výrazně zvyšuje intenzitu rozkladu dehtu na průmyslových i přírodních katalyzátorech, jak je patrné z Obr. 26.



**Obr. 26** Obsah dehtu vplynu v závislosti na relativním množství dolomitu pro dvě umístění aplikace dolomitu a dva různé zplyňovací agenty (a) zplyňování se směsí H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>, GR = 0,86–1,16, T = 820–840 °C a (b) zplyňování se vzduchem, ER = 0,22–0,26, T = 800–850 °C <sup>97</sup>

Využití oxidu uhličitého jako moderátoru je v současné době velmi perspektivní zejména ve spojitosti s nakládáním s CO<sub>2</sub> jako odpadním produktem. Separace a opětovné využití CO<sub>2</sub> ze spalovacího procesu (klasického či oxyfuel) zvyšuje celkovou účinnost technologie. Přidáváním CO<sub>2</sub> do procesu vede k vyšší konverzi uhlíku a nižší tvorbě dehtu.<sup>98</sup> V porovnání se zplyňováním s vodní parou je výhřevnost při aplikaci CO<sub>2</sub> mírně nižší, což je důsledek naředění plynu oxidem uhličitým. Katalytický reforming produktů zplyňování s CO<sub>2</sub> je rychlejší než reforming s vodní parou.

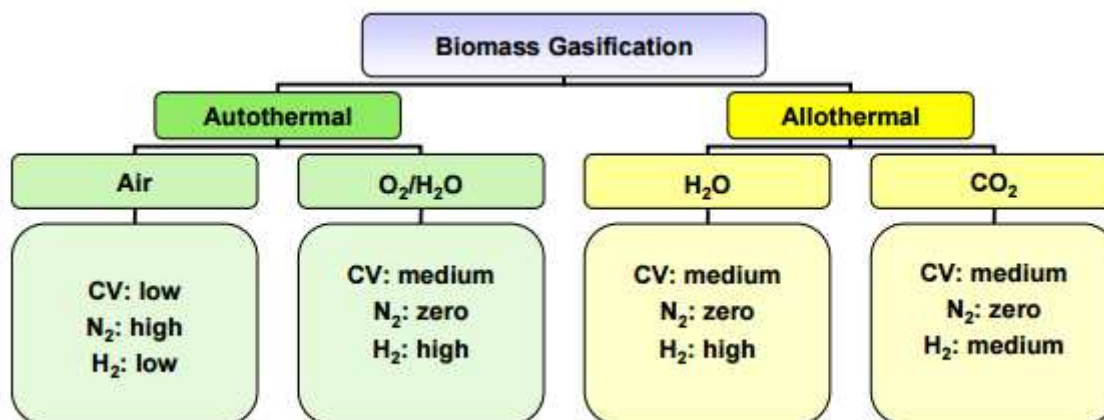
V dostupné literatuře není příliš mnoho kvalitních porovnání použití jednotlivých médií a jejich dopad na výstupy zplyňování. Jedno porovnání zplyňování dřevní biomasy ve fluidním reaktoru ukazuje velký přínos užití CO<sub>2</sub>.<sup>98</sup>

**Tab. 16** Porovnání zplyňování s různými zplyňovacími médii <sup>99</sup>

		H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>
Výtěžnost plynu	m <sup>3</sup> /kg <sub>such pal</sub>	1,417	1,46	1,478
CGE	%	88,7	88,7	99,0
konverze uhlíku	%	92,2	90,0	102,3
Výtěžnost dehtu	g/kg <sub>pal</sub>	2,057	0,950	1,817

Zplyňování s vodíkem při vyšších tlacích vede k vyššímu obsahu metanu a zvýšení výhřevnosti.

Stručně a souhrnně řečeno – vzduch je nejlevnější medium. Jeho použití ale vede k nízké výhřevnosti plynu, vysokému obsahu dusíku a nečistot z něj vznikajícím a vyšší tvorbě dehtu. Alotermní zplyňování s vodní parou vede k vysokým ziskům vodíku, vysoké výhřevnosti a účinnosti zplyňovacího procesu. Podíl dehtu je nižší. Negativem je nutnost dodávky tepla a složitost zařízení. Zplyňování s čistým kyslíkem, resp. směsí kyslíku a vodní páry, je do jisté míry kompromisem výše uvedených. Přehled druhů zplyňovacích médií a jejich dopadů je na Obr. 27 a v Tab. 16.



**Obr. 27** Přehled zplyňovacích médií (CV...calorific value – výhřevnost) <sup>100</sup>

### 4.3 Množství zplyňovacího media

Jak již bylo psáno v předchozí kapitole, zplyňovací medium slouží k oksyločení paliva a moderování celého zplyňovacího procesu. Vedle použitého druhu má zásadní vliv na složení generovaného plynu také množství média dodávaného do zplyňovacího procesu. V této kapitole je pozornost věnována především množství dodávaného vzduchu a množství dodávané vodní páry.

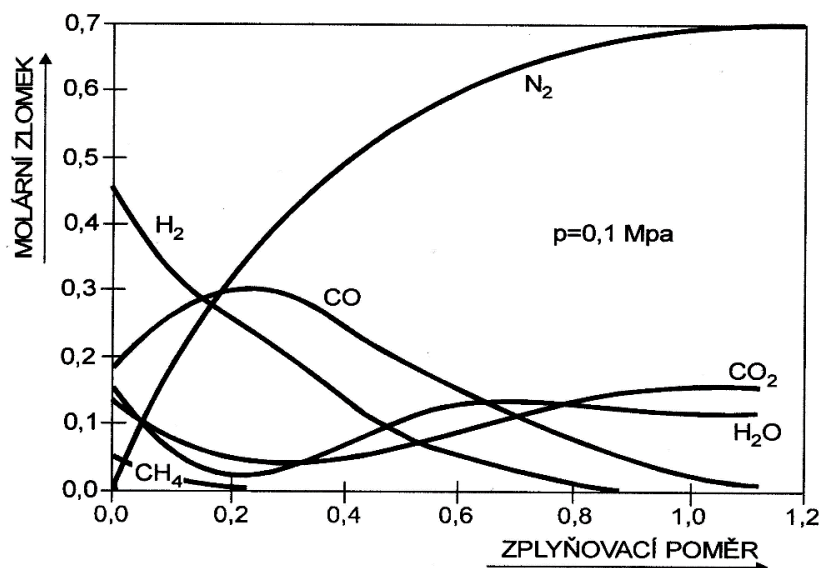
#### 4.3.1 Množství vzduchu

Pro posouzení množství dodávaného oksyločovačla se definuje tzv. zplyňovací poměr (excess air ratio – ER), který je definován jako poměr reálně dodávaného oksyločovačla ku množství teoreticky potřebnému k dokonalému spálení (stechiometrické množství).

$$ER = \frac{V_{vzd}^{real}}{V_{vzd}^{stechiom}} \quad [-]$$

rovnice 183

V literatuře se uvádí teoretická velikost rozmezí zplyňovacího poměru 0,2 až 0,4, v závislosti na typu zplyňovacího zařízení, palivu (především obsahu vlhkosti) a dalších okolnostech. <sup>53</sup> V rozmezí ER 0,2 až 0,3 je také plyn nejbohatší na CO. <sup>101</sup> Různé výzkumy tyto teorie potvrzují. <sup>77,102,103</sup> Teoretická závislost složení plynu na zplyňovacím poměru je patrná z Obr. 28.



**Obr. 28** Teoretická závislost složení plynu ze zplyňování biomasy vzduchem na zplyňovacím poměru <sup>53</sup>

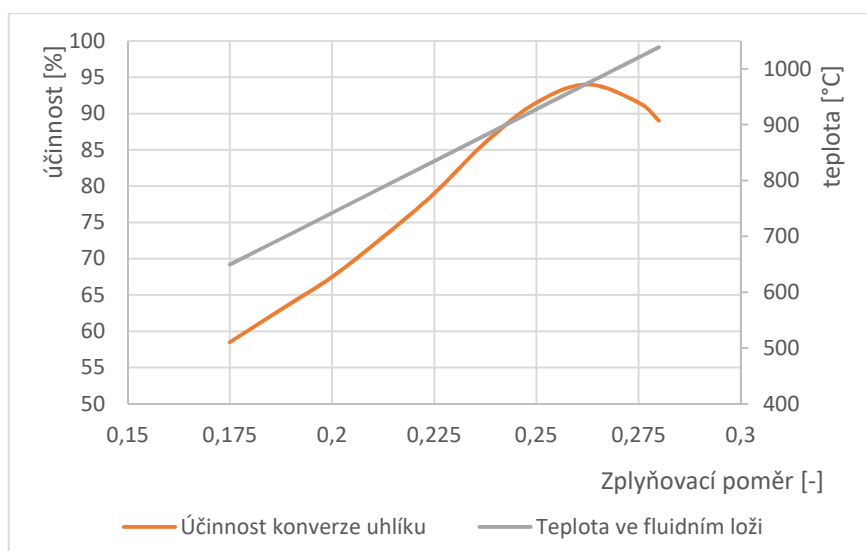
Zvyšujeme-li ER od nuly, účinnost zplyňování roste, protože spalovací reakce probíhají velmi pomalu a dominují reakce zplyňovací.<sup>103</sup> Je to patrné především v nárůstu obsahu CO v plynu a tedy v nárůstu výhřevnosti (i přes pokles CH<sub>4</sub>). Současně roste i množství generovaného plynu. Při překročení určité hodnoty však dochází ke zlomu a účinnost začíná klesat. Začíná dominovat reakce dokonalého spalování (rovnice 15) nad reakcí spalování nedokonalým (rovnice 14), a tedy ke zvyšování podílu CO<sub>2</sub>. Pokles výhřevnosti je tedy dán především zvyšujícím se množstvím N<sub>2</sub> a produktů spalování (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O) v plynu. To má za následek menší konverzi vodní páry a nižší podíl uhlovodíků v plynu, plyn obsahuje příliš mnoho produktů spalování (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O) na úkor hořlavých složek (CO, H<sub>2</sub>). Také začínají převládat další oxidační reakce nad zplyňovacími reakcemi s vodní parou. Toto lze s jistotou předpokládat u ER vyšším než 0,4.

**Tab. 17** Experimentální výsledky pro rozdílné ER <sup>77</sup>

ER	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
množství vzduchu (m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /h)	0,50	0,55	0,60	0,65	0,70
výtěžnost plynu (m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /kg <sub>pal</sub> )	0,19	0,21	0,23	0,25	0,27
výhřevnost plynu (MJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup> )	8,817	8,839	8,708	8,164	7,277
účinnost (%)	76,26	84,49	90,6	84	70,6
Steam decomposition (SD) (%)	48,36	50,66	52,67	47,76	40,41

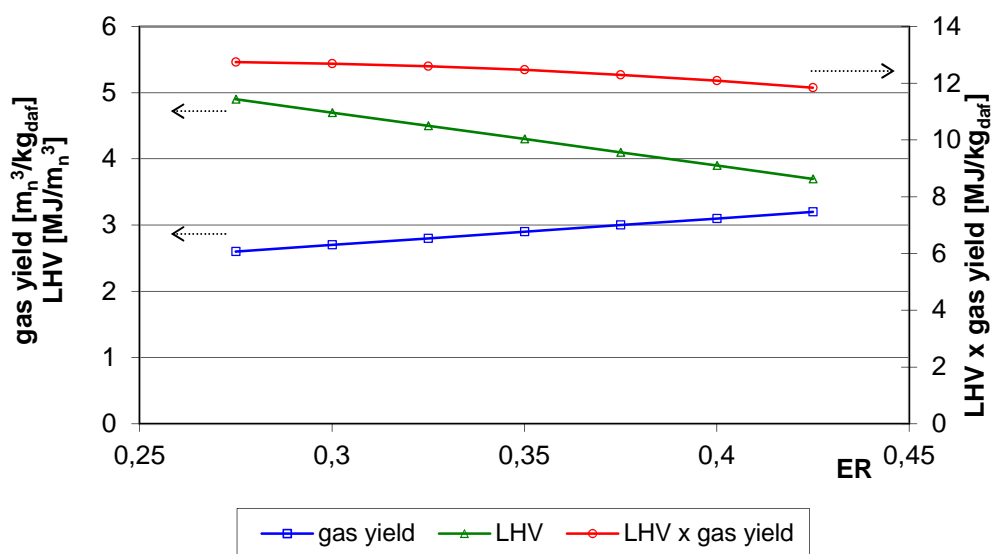
Podmínky experimentů: hmotnostní tok biomasy = 0,512 kg/h; vzduch = 0,6 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/h; hmotnostní tok páry = 0,8 kg/h; ER = 0,23; teplota v reaktoru = 800 °C; S/B = 1,56.

Vliv ER nespočívá pouze ve změně vstupních koncentrací jednotlivých složek plynu. Dalším efektem, který ale není většinou v literatuře zmiňován, je nárůst teploty ve zplyňovacím reaktoru. Se zvyšujícím se ER se zvyšuje koncentrace kyslíku v reaktoru, roste četnost exotermických spalovacích reakcí a tím narůstá teplota ve zplyňovacím reaktoru a mění se podmínky zplyňování. Dopadem jsou pak změny rychlostí jednotlivých reakcí, vyšší konverze biomasy a vyšší kvalita plynu.<sup>88</sup> Další důvod pro zvyšování ER (při zachování zplyňovací teploty) může být nárůst vlhkosti paliva. Proto se na změnu ER nelze dívat pouze jako na změnu samostatného nezávislého parametru, ale je třeba brát v úvahu i další souvislosti. Více o vlivu teploty na účinnost zplyňovacího procesu a složení plynu v kapitole 0. Z Obr. 29 je patrný vliv změny ER na účinnost konverze uhlíku v palivu. Je zde znázorněna i závislost ER a teploty.



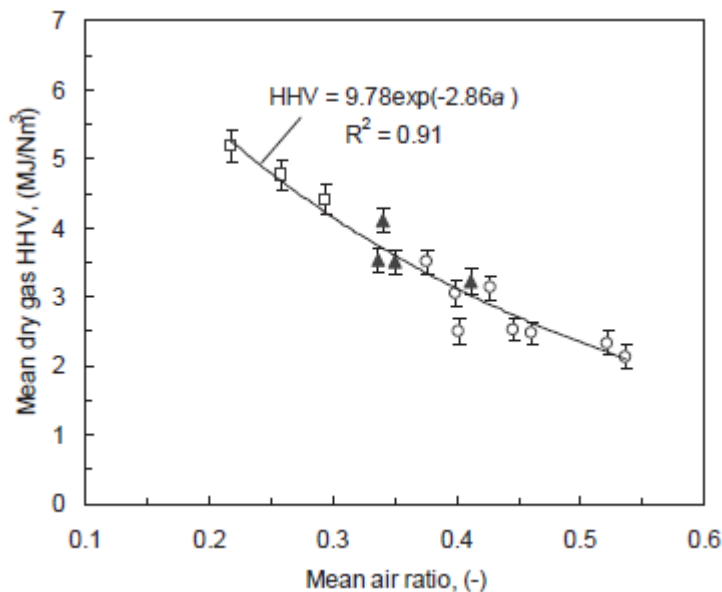
**Obr. 29** Závislost konverze uhlíku a teploty v loži na ER <sup>49</sup>

Přesná optimální hodnota ER, při které dochází ke zvratu a výhřevnost plynu začne klesat, není univerzální, toto maximum je nutno nalézt pro každé zařízení, každé palivo a každý pracovní režim. Z výzkumů plyne optimální velikost ER pro fluidní atmosférické zplyňovače v intervalu 0,22–0,27. <sup>77</sup>



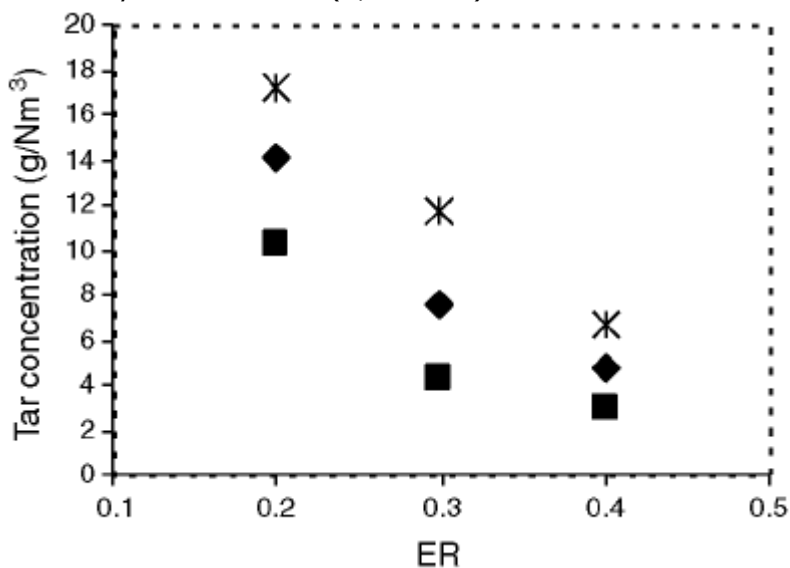
**Obr. 30** Vliv zplyňovacího poměru (ER) na výhřevnost a výtěžnost plynu (gas yield) <sup>18</sup>

Při zkoumání závislostí na ER v intervalu 0,12–0,25 dochází k nedokonalé konverzi paliva, což vede mimo jiné i k výrazně vysokému obsahu dehtu, který je obsažený v plynu – proces se blíží čisté pyrolýze. Takto nízké ER vede k vysokému podílu CO, který ke konci intervalu klesá, a nízkému podílu CO<sub>2</sub> (ke konci roste). Mírně také klesá podíl vodíku, roste HHV (je nízká, ale naroste v uvedeném intervalu ER cca o 1/3), roste i konverze uhlíku a výtěžnost plynu (mírně). <sup>104</sup>



**Obr. 31** Závislost spalného tepla suchého plynu na zplyňovacím poměru <sup>101</sup>

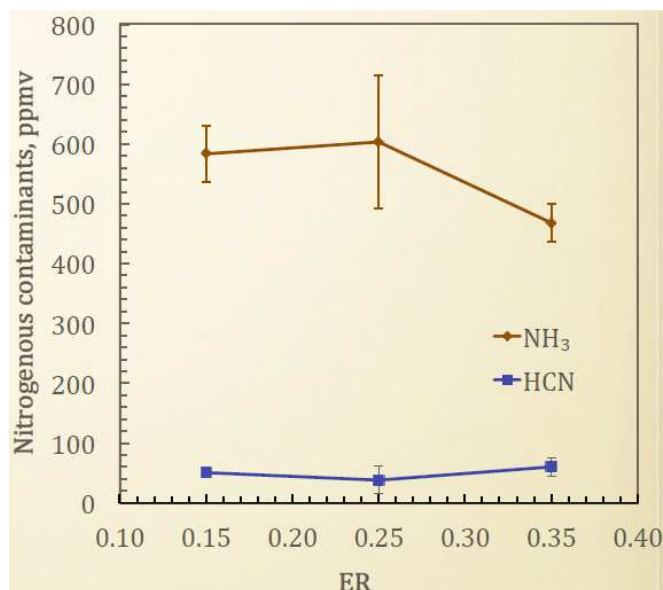
S rostoucím poměrem ER klesá výtěžnost a koncentrace dehtu z důvodu vyšší dostupnosti kyslíku v pyrolýzní zóně. V intervalu ER 0,22–0,32 při teplotě v reaktoru 700 °C klesá koncentrace dehtu o 30 %. Klesají všechny složky dehtu mimo PAH. <sup>49</sup> Tento účinek je výraznější při vyšších teplotách. <sup>105,106</sup> Jiné studie ukazují, že s rostoucím ER (0,2–0,4) roste podíl lehkých uhlovodíků (3,5–10 %). <sup>107</sup>



**Obr. 32** Změna koncentrace dehtu v závislosti na ER a zplyňovací teplotě (\*800 °C, ♦ 850 °C, ■ 900 °C) <sup>108</sup>

Při zkoumání tvorby dalších polutantů lze konstatovat, že konverze palivového dusíku na NH<sub>3</sub> klesá s rostoucím poměrem ER z 60 % na 20 % (při navýšení ER z 0,35 na 0,55).

<sup>21</sup> Obr. 33 zase ukazuje vliv ER na vznik NH<sub>3</sub> a HCN při změně RE v intervalu 0,15–0,35.



**Obr. 33** Průběh tvorby dusíkových nečistot v závislosti na výši ER <sup>109</sup>

Při hledání optimálního poměru ER je třeba si uvědomit, co je žadáným výstupem zplyňovacího procesu. Můžeme hledat:

- nejvyšší účinnost, tedy součin výtěžnosti plynu a HHV
- nejvyšší výhřevnost plynu
- nejvyšší obsah H<sub>2</sub>, CO nebo CH<sub>4</sub>
- nejnižší obsah polutantů

Z dostupných zdrojů vyplývají tyto závěry: <sup>18,77,101,104</sup>

- nejvyšší účinnosti (výtěžnost x HHV) lze dosáhnout při poměru ER v intervalu mezi 0,22 a 0,27
- optimální velikost ER z hlediska konverze uhlíku je ER = 0,25
- výhřevnost plynu klesá úměrně rostoucímu ER (jak je patrné např. z Obr. 30 či Obr. 31)
- s klesajícím ER roste podíl vodíku a metanu, nejvyšší zastoupení CO v plynu odpovídá intervalu ER 0,2–0,25, podíl CO<sub>2</sub> s rostoucím ER roste
- s rostoucím poměrem ER klesá obsah dehtu v plynu
- s klesajícím ER roste poměr H<sub>2</sub>/CO

#### 4.3.2 Množství vodní páry

Jak již bylo napsáno výše, přidávání vodní páry do procesu zplyňování má pozitivní dopad především na výhřevnost výsledného plynu. Vodní páru zavádíme do zplyňovacího reaktoru samostatně (v případě alotermního zplyňování), nebo v kombinaci se vzduchem či čistým kyslíkem. Pro posouzení vlivu množství vodní páry na proces zplyňování a jeho výstupy se zavádí ukazatel poměru páry a paliva – steam-fuel (steam to biomass) ratio (S/B). Poměr ukazuje množství vodní páry dodávané do zplyňovacího procesu ve formě vlhkosti paliva, vlhkosti vzduchu a dodávané přehřáté páry v poměru k hořlavině v palivu.<sup>110</sup>

$$SB = \frac{m_{air} \cdot W_{air} + m_{steam} + m_{fuel} \cdot W^r}{m_{fuel} \cdot (1 - W^r - A^r)} \quad [kg/h] \quad \text{rovnice 184}$$

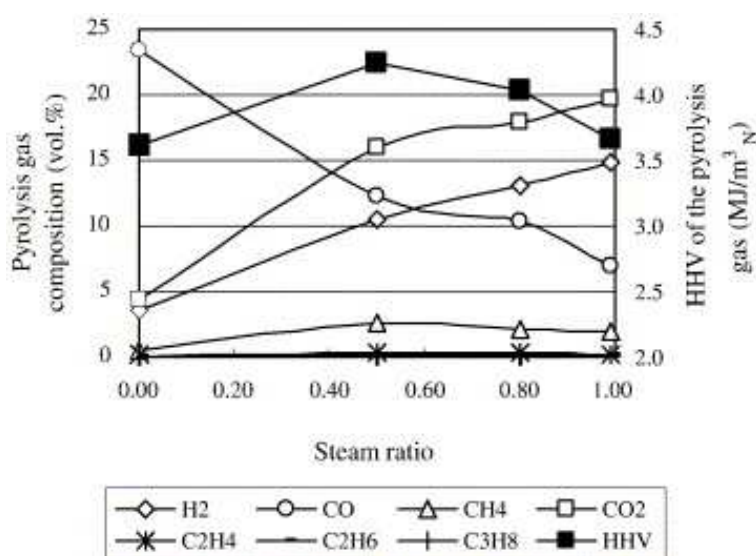
Další možné ukazatele jsou poměr vodní páry ku uhlíku (S/C), všech vstupujících atomů vodíku ku atomům uhlíku (H/C) a poměr GR.<sup>111</sup>

$$GR = \frac{H_2O + O}{m_{fuel} \cdot (1 - W^r - A^r)} \quad [kg/h] \quad \text{rovnice 185}$$

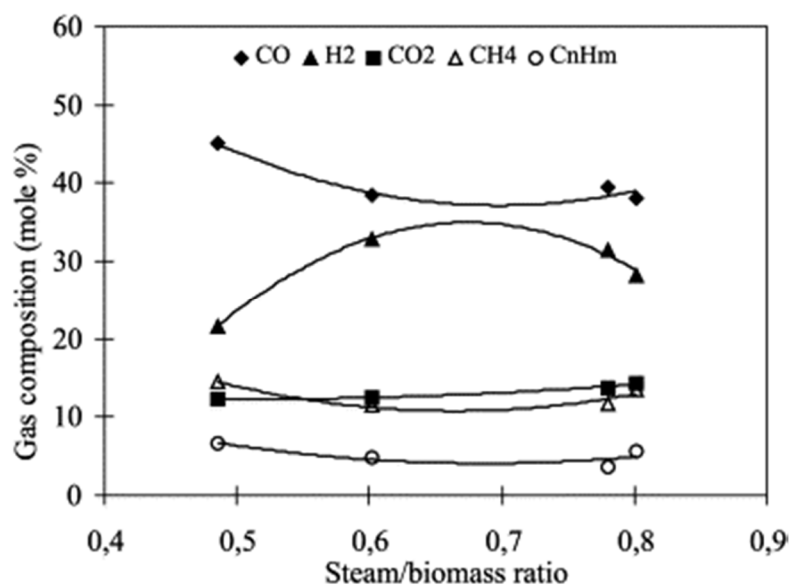


Přídavek vodní páry a tedy zvýšení koncentrace  $H_2O$  v prostoru zplyňovače má jednoznačně pozitivní vliv na výtěžnost i složení plynu, ovšem stejně jako u množství vzduchu je třeba hledat optimum. Zvýšení parciálního tlaku vodní páry vede k vyšší intenzitě homogenní reakce vodního plynu, reakce konverze uhlíku vodní parou a reformingové metanizační reakce a tedy především k růstu podílu  $H_2$  v plynu. Na druhou stranu jsou tyto reakce endotermické a potřebují vyšší teplotní hladinu v reaktoru, což vede k podpoře spalovacích reakcí. Vyšší poměr S/B vede k vyššímu poměru  $H_2/CO$  a vyšší konverzi paliva.<sup>112, 104</sup>

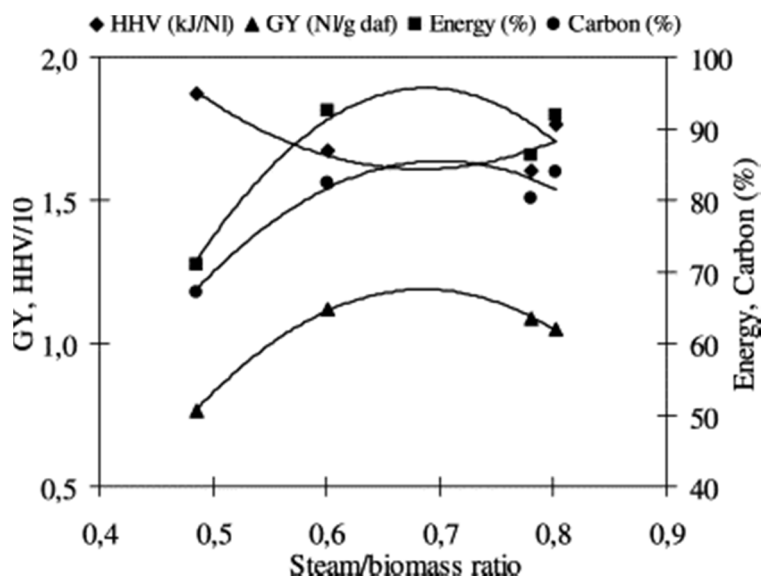
Podle některých zdrojů s rostoucím podílem dodávané vodní páry a poměrem S/B roste intenzita water-gas shift reaction, zvyšuje se podíl  $H_2$  a  $CO_2$ , klesá  $CO$ , klesá také LHV i množství dehtu, roste výtěžnost plynu.<sup>102,104</sup> Intenzita tohoto efektu se snižuje s rostoucím množstvím přiváděné páry. Jiné zdroje však poukazují na provázanost všech tří výše uvedených reakcí a hodnotí přídavek vodní páry jako pozitivní co se týče nárůstu jak vodíku a  $CO_2$ , tak i celkové výhřevnosti, resp. spalného tepla (viz Obr. 34.). Rostoucí poměr S/B vede i k vyšší účinnosti konverze biomasy, CGE a CCE (tento trend je dohledatelný i v jiné literatuře).<sup>112</sup>



Obr. 34 Efekt poměru S/B na složení plynu a spalné teplo<sup>103</sup>

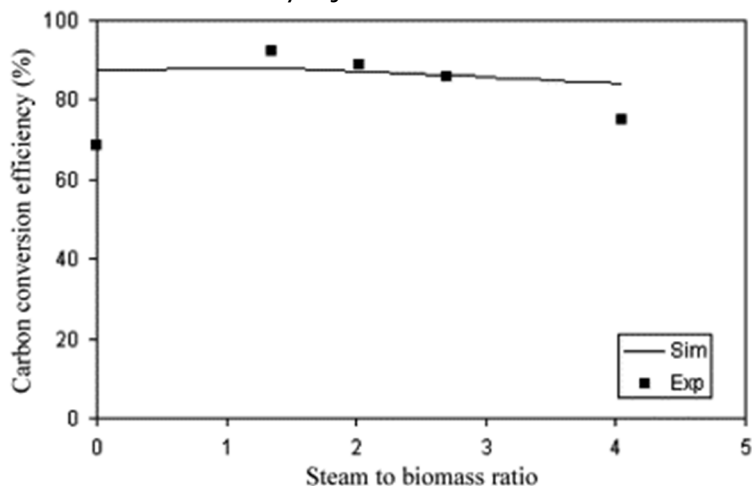


Obr. 35 Efekt poměru S/B na složení plynu<sup>113</sup>



**Obr. 36** Efekt poměru S/B na spalném teple, výtěžnosti plynu, energetické konverzi a konverzi uhlíku <sup>113</sup>

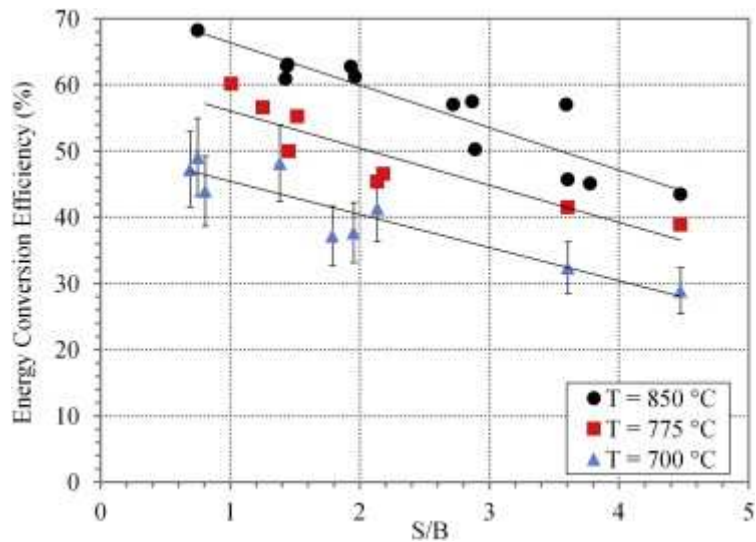
Hraničním množstvím přiváděné vodní páry do zplyňovacího procesu se jeví poměr S/B 2,7, od kdy se složení plynu nemění a další navyšování přídavku vodní páry vede pouze k nárůstu H<sub>2</sub>O ve výsledném plynu. <sup>77</sup> Z hlediska složení plynu je optimální velikost S/B třeba hledat v intervalu 0–1, spíše 0,4–0,8. Do výše poměru S/B = 0,5 převládají reakce vodního plynu a konverze uhlíku vodní parou. Při zvyšování poměru S/B však při zachování ostatních podmínek konstantních dochází k poklesu teploty v reaktorů a dochází ke zpomalení především homogenní reakce vodního plynu a začíná být dominantní spalovací reakce (rovnice 15). Některé zdroje uvádí optimální poměr S/B z hlediska velikosti HHV a CGE okolo 0,5, je to dáno zlomem ve vývoji metanu a dalších uhlovodíků. <sup>103,114</sup>



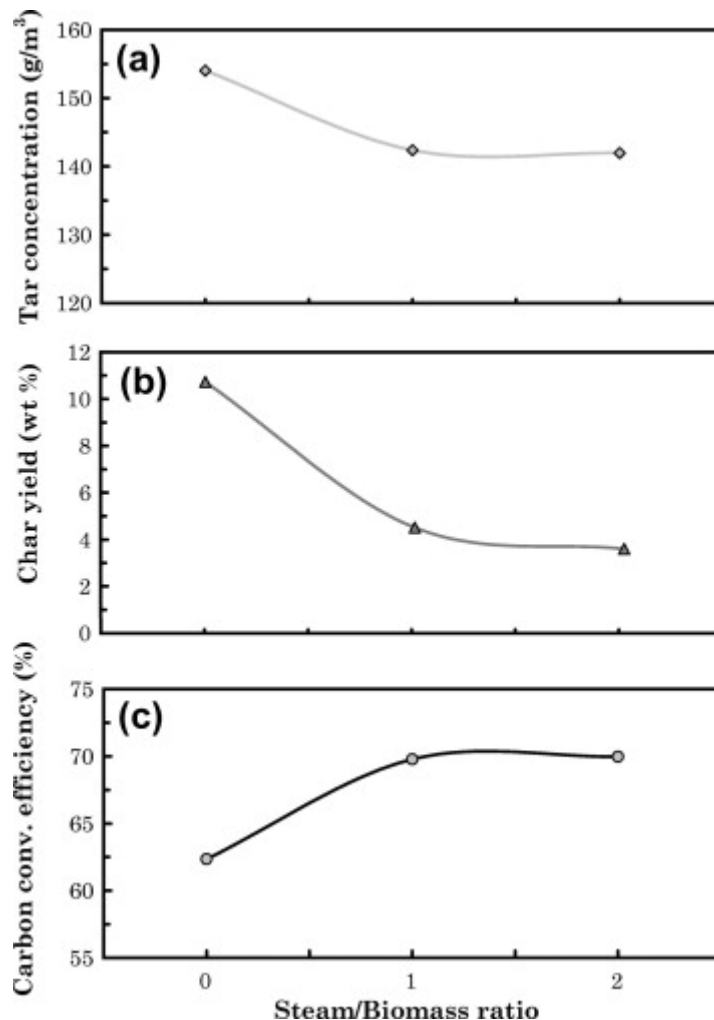
**Obr. 37** Vliv poměru S/B na účinnost konverze uhlíku, množství paliva 0,445 kg/h; teplota 800 °C, množství vzduchu 0,5 N m<sup>3</sup>/h <sup>115</sup>

Vzhledem k tomu, že teplota páry, dodaná do zplyňovače je nižší než teplota ve fluidním loži, je pro zvýšení teploty páry zapotřebí značné množství tepla, což může vést ke snížení teploty ve zplyňovacím loži nebo ke zvýšení intenzity exotermických reakcí (vyšší ER). Dodávání vodní páry nad prahovou hodnotu poměru S/B, tedy má negativní dopad na výsledný produkt, naroste podíl produktů spalování (CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O). Zvýšení teploty páry vedlo ke zvýšení výhřevnosti topného plynu a snižuje dehty, saze a tuhý zbytek. <sup>116</sup>

Se zvyšováním S/B klesá celková energetická účinnost. <sup>78</sup> Energetická náročnost přípravy páry je vyšší než pozitivní dopady zvyšování poměru S/B.

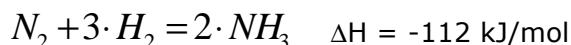


**Obr. 38** Vliv teploty a poměru S/B na celkovou energetickou konverzi <sup>78</sup>



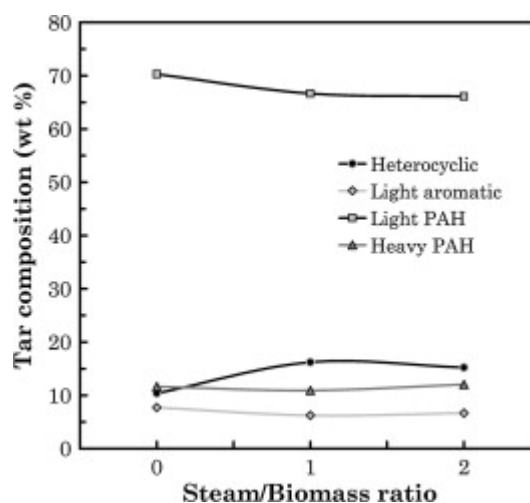
**Obr. 39** Vliv S/B na koncentraci dehtu, množství polokoku a CCE <sup>117</sup>

Při sledování dopadu přidavků vodní páry na vznik a koncentrace nečistot v generovaném plynu lze konstatovat, že aktivita reakce vodíku s dusíkem za vzniku  $\text{NH}_3$  (rovnice 186) narůstá se zvyšujícím se poměrem S/B.<sup>118</sup> Největší efekt je při změně S/B v intervalu mezi 0 a 1,35.



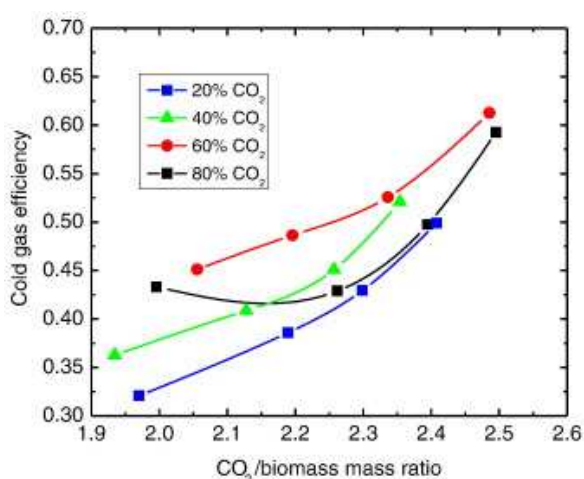
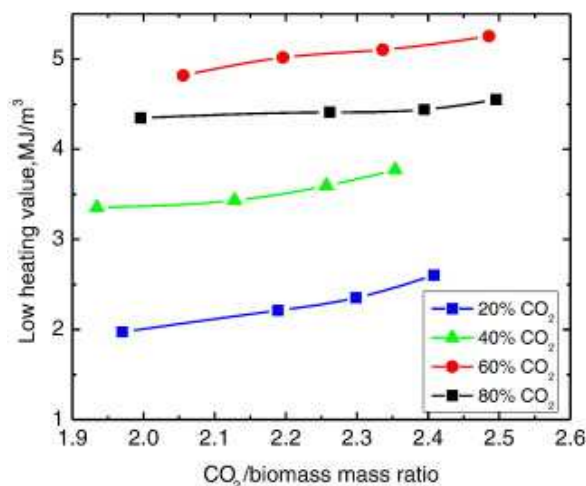
rovnice 186

Při zkoumání závislosti tvorby obsahu dehtu na poměru S/B bylo zjištěno, že při zvyšování poměru S/B z 1,13 na 1,45 dojde k poklesu dehtu z 10,2 na 7,2 g/m<sup>3</sup>.<sup>119</sup> Jak je patrné z Obr. 40 nedochází k poklesu všech složek dehtu. Dehty 2. třídy v intervalu S/B rostou a koncentrace dehtu ostatních tříd rostou nad poměr S/B = 1. Jiné zdroje ukazují, že při rostoucím S/B 0,5–2,5 je patrná vyšší redukce dehtu, ale je k tomu nutná přítomnost katalyzátoru usnadňujícího reformní reakce.<sup>120</sup>

Obr. 40 Vliv S/B na složení dehtu <sup>117</sup>

### 4.3.3 Množství CO<sub>2</sub>

Přidavku CO<sub>2</sub> do zplyňovacího procesu ještě nebyla věnována velká pozornost, proto jsou výsledky zkoumání dopadu množství tohoto media strohé. Obr. 41 a Obr. 42 ukazují výsledky modelování zplyňovacího procesu ve fluidní vrstvě s přidavkem různého množství CO<sub>2</sub>.

Obr. 41 Vliv poměru CO<sub>2</sub>/palivo na CGE pro různá množství CO<sub>2</sub> <sup>83</sup>Obr. 42 Vliv poměru CO<sub>2</sub>/palivo na výhřevnost plynu pro různá množství CO<sub>2</sub> <sup>83</sup>

Z grafů je patrný pozitivní vliv na účinnost procesu a to již při 20% obohacení vzduchu oxidem uhličitým. Na výhřevnost plynu má velký vliv 60% obohacení zplyňovacího vzduchu oxidem uhličitým. <sup>83</sup> Pozitivní vliv je patrný také z konverze uhlíku a množství dehtu, kdy

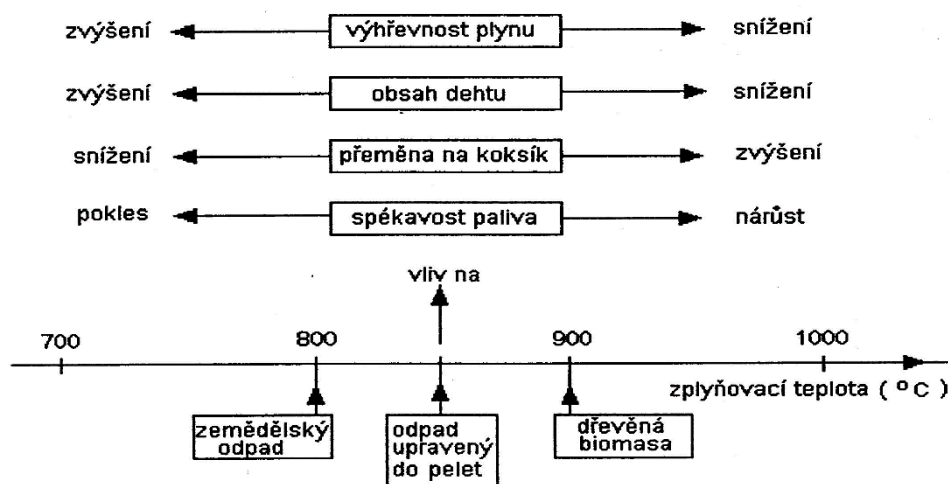
konverze uhlíku s rostoucím poměrem CO<sub>2</sub>/palivo mírně roste a množství uvolněného dehtu s rostoucím poměrem klesá.<sup>121</sup>

Pro posuzování výsledku konverze dodávaného CO<sub>2</sub> do zplyňovacího procesu je definován konverzní poměr CO<sub>2</sub>:

$$X_{CO_2} = \frac{M_{CO_2}^{agent} - M_{CO_2}^{gas}}{M_{CO_2}^{agent}} \quad \text{rovnice 187}$$

#### 4.4 Pracovní podmínky – teplota

Zplyňovací teploty ve fluidních zplyňovacích se pohybují mezi 700 a 850 °C pro biomasu a 950 a 1100 °C pro uhlí. Volba vhodné teploty závisí na mnoha faktorech, především na vlastnostech vstupujícího paliva, typu zplyňovacího zařízení, zplyňovacím médiu a požadovaných výstupech ze zplyňování. Při atmosférickém zplyňování biomasy jsme limitováni především vlastnostmi paliva, a to konkrétně charakteristickými teplotami popele. Zde je nutno brát v potaz fakt, že hodnoty teplot měknutí popele zjišťované standardními cestami podle normy ČSN EN 14961-1 nelze při zplyňování brát v potaz. Reálné hodnoty v redukčním zplyňovacím prostředí jsou daleko nižší. Kukuřičná či pšeničná sláma se například začíná spékat okolo 700 °C, přičemž laboratorně určená teplota měknutí popele je minimálně 800 °C.<sup>122</sup> I u dřevní biomasy se teplota měknutí popele snižuje z 1045 °C na 955 °C.



**Obr. 43** Vliv zplyňovací teploty na parametry a kvalitu vyráběného plynu <sup>159</sup>

Jak je patrné z Obr. 43, na teplotě nezávisí jen rychlost jednotlivých chemických reakcí, ale i další parametry zplyňovacího reaktoru.

Zaměříme-li se přímo na zplyňovací proces, zjistíme, že pracovní teplota má na proces zplyňování velmi podstatný dopad. Výše teploty přímo ovlivňuje rychlost i pravděpodobnost průběhu chemických reakcí. Závislost rychlosti reakce na teplotě je zřejmá z Arrheinova vztahu (rovnice 188).

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{rovnice 188}$$

V případě autotermního zplyňování má zvyšování teploty přímý vliv také na zvýšení ER, neboť je potřeba více kyslíku pro spalovací reakce. Dochází tím k navýšení koncentrace produktů spalování a poklesu koncentrace hořlavých složek, což zpravidla vede ke snížení výhřevnosti generovaného plynu. Se zvyšující se teplotou roste využití uhlíku paliva (vyšší konverze uhlíku), které mírně vyrovnává snižování výhřevnosti plynu. V případě alotermního zplyňování k tomuto efektu nedochází a zvyšující se teplota má velmi výrazný

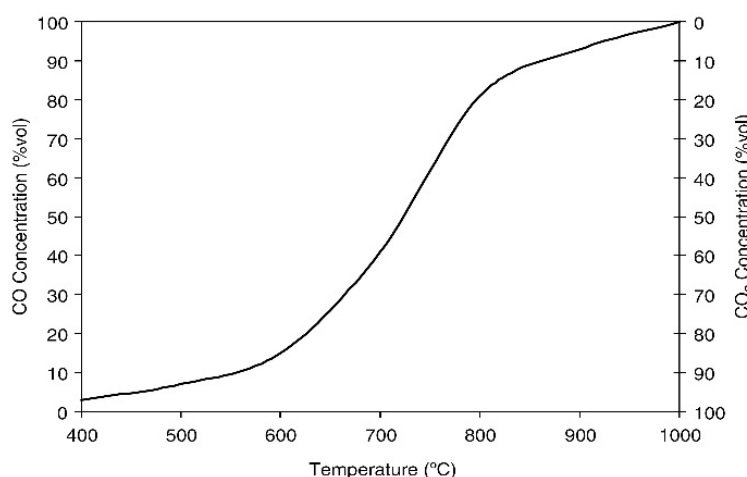
pozitivní dopad na kvalitu výsledného plynu. Dále se při zvyšující teplotě snižuje koncentrace dehtu a narůstá riziko spékavosti paliva.

Jak bylo napsáno výše, má změna teploty vliv především na průběh chemických reakcí. Lze ji odvodit pomocí van't Hoffovy reakční izotermy

$$-\frac{\Delta G^\circ}{R \cdot T} = \ln K_p \quad \text{rovnice 189}$$

Derivováním podle teploty dostaneme pro reakce probíhající za konstantního tlaku van't Hoffovu reakční izobaru. Zahřátí reakční směsi tedy vyvolává další průběh reakce v tom směru, v němž má endotermický charakter. Dodání tepla zvenku vyvolá změnu směřující k pohlcení tohoto tepla – snaha o ustavení původní teploty. Ochlazení směsi podpoří reakci ve směru exotermického charakteru (snaha o nahrazení odebraného tepla). V souladu s Le Chatelierovým principem pak zvýšení teploty posouvá rovnovážný stav exotermních reakcí na levou stranu rovnice (strana vstupů) a endotermních reakcí na stranu produktů – probíhají zpětné reakce. Proto jsou endotermické zplyňovací reakce s rostoucí teplotou silnější. To má za následek navyšování množství vodíku a snižování podílu metanu v plynu, stejně tak zvyšování CO a CO<sub>2</sub>. Zde je ale otázka, jak ke zvyšování teploty dochází. Pokud je to díky vyššímu ER, tedy díky vyšší intenzitě spalovacích reakcí, pak efekt zvyšování koncentrace CO ve výsledném plynu nemusí být patrný, dokonce mohou být trendy opačné.

Grafy na Obr. 44 až Obr. 46 ukazují výsledné koncentrace složek plynů vzešlých z nejdůležitějších zplyňovacích reakcí v závislosti na teplotě.



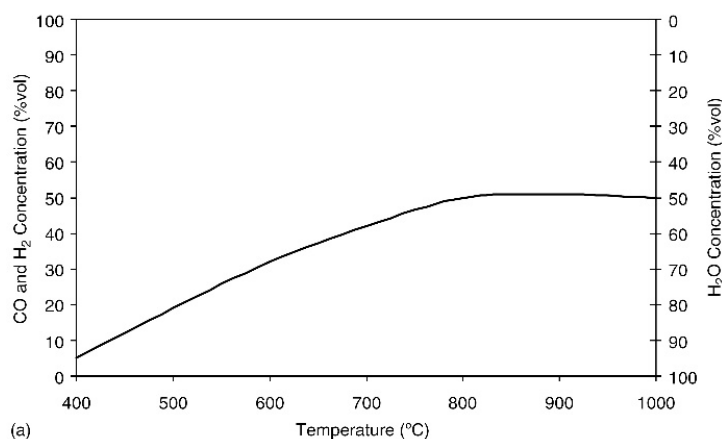
**Obr. 44** Vliv teploty na produkty Boudouardovy reakce <sup>13</sup>

Boudouardova reakce (rovnice 6) se odehrává v následujících krocích<sup>123</sup>:

- (1) difuze reakčního plynu (CO<sub>2</sub>) na povrchu uhlíku (filmová difuze),
- (2) difuze CO<sub>2</sub> do částičky uhlíku jeho porézní strukturou (pórová difuze),
- (3) reakce mezi CO<sub>2</sub> a uhlíkem na povrchu,
- (4) vnější difuze produkovaného plynu (CO) z místa reakce uvnitř částičky (pórová difuze) a eventuálně
- (5) transfer CO z povrchu částičky do okolí (filmová difuze).

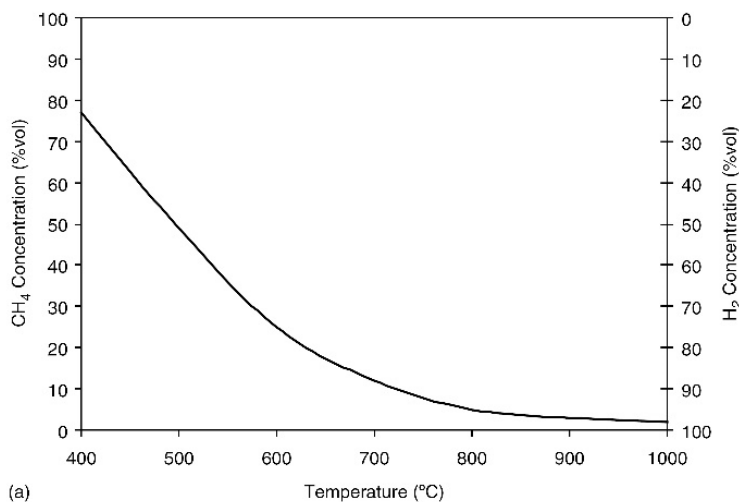
Z těchto kroků je pouze krok 3 chemickou reakcí, ostatní kroky jsou fyzikální a transportní procesy, které jsou závislé na struktuře pórů pevné částičky a teplotě. Především teplota je hlavním parametrem pro určení rychlosti celé reakce. Při nízkých teplotách je celý proces ovlivněn pomalou reakční rychlostí, při vysokých teplotách kontroluje rychlost této reakce difuzní mechanismus. Podle některé literatury hraniční teplotou mezi kinetickou a difuzní oblastí při spoluspalování biomasy a uhlí je teplota okolo 1150 °C.<sup>124</sup> Zdroje zabývající se zplyňováním čisté biomasy uvádí, že kinetická oblast je

při teplotách nižších než 875 °C, následuje přechodová oblast a od 900 °C je reakce řízená difuzními procesy.<sup>125, 126</sup>



**Obr. 45** Vliv teploty na produkty reakce vodního plynu<sup>13</sup>

Z grafů na Obr. 44 a Obr. 45 je patrný vliv teploty na výstupy z Boudouardovy reakce a heterogenní reakce vodního plynu (rovnice 4) – s rostoucí teplotou roste výtěžek z těchto dvou reakcí, tedy zvyšuje se podíl CO a H<sub>2</sub> v generovaném plynu. Optimální teplota pro získání plynu bohatého na H<sub>2</sub> a CO je okolo 800 °C, další nárůst teploty již má pouze malý efekt. Průběh výstupů z metanizační reakce (rovnice 9) na Obr. 46 je pravým opakem, tzn. výtěžek metanu s rostoucí teplotou ve zplyňovacím reaktoru klesá.<sup>13</sup> S rostoucí teplotou poměr H<sub>2</sub>/CO klesá.<sup>104</sup>

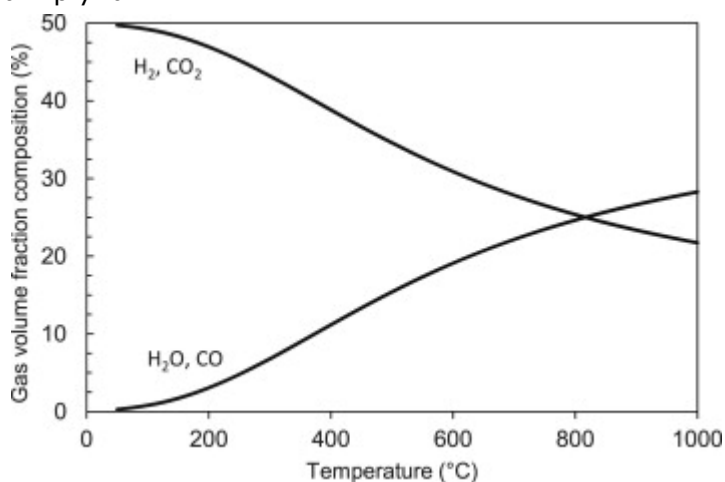


**Obr. 46** Vliv teploty na produkty metanizační reakce<sup>13</sup>

Některé zdroje uvádí rozdílné zkušenosti se závislostí oxidu uhelnatého na teplotě. Podle těchto zdrojů objem CO ve výsledném plynu s rostoucí teplotou klesá. Teoretickou oporu tyto závěry nemají nebo chybnou – vyšší aktivita CO a vodní páry (homogenní reakce vodního plynu).<sup>90,77</sup> Jde však o reakci exotermickou, jejíž rovnováha se při vyšších teplotách se kloní na stranu vstupů, tedy CO a H<sub>2</sub>O.

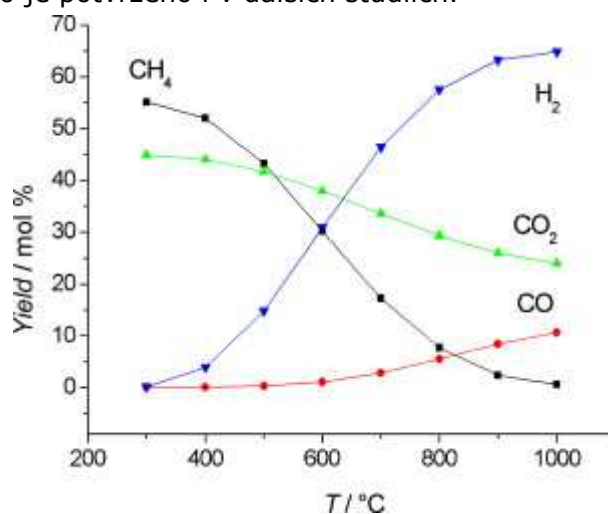
Při zkoumání chování dalších důležitých reakcí nelze pominout homogenní reakci vodního plynu, která uvádí vztah mezi produkty zplyňování CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O. Jak je patrné z grafu na Obr. 47, v souladu s La Chatelierovým principem a se rovnováha této exotermické reakce posouvá s rostoucí teplotou na stranu vstupů, s rostoucí teplotou tedy

narůstá podíl oxidu uhelnatého a vodní páry v plynu. Tato reakce tedy snižuje možný vysoký obsah vodíku v plynu.<sup>127</sup>

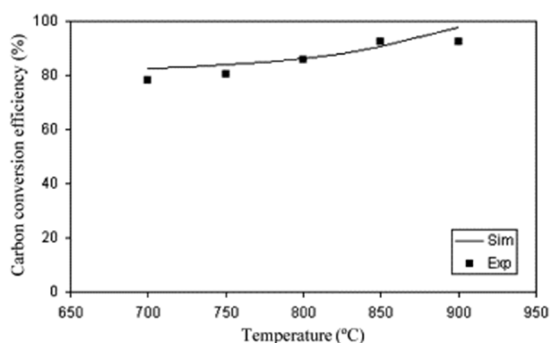


**Obr. 47** Termodynamická rovnováha složek homogenní reakce vodního plynu<sup>128</sup>

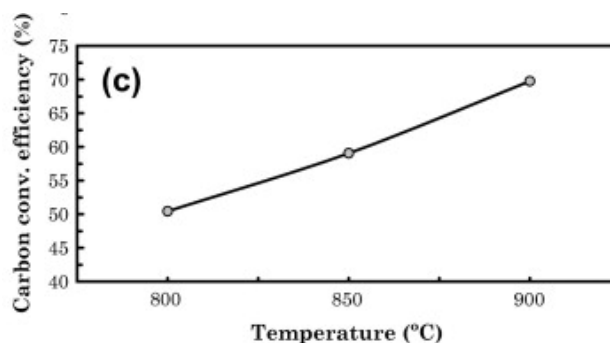
Další studie uvádí nárůst množství vodíku při zplyňování vodní parou až o 20 % mezi teplotami 700 a 900 °C. Je to výsledek reakce parního reformingu a krakování uhlovodíků, jejichž intenzita roste se zvyšující se teplotou.<sup>91</sup> Některé studie ukazují optimální teplotu pro produkci vodíku ještě vyšší (okolo 1000 °C), současně s nárůstem obsahu vodíku klesá množství dehtu v plynu.<sup>129</sup> Na Obr. 48 je zobrazené výsledné složení plynu v závislosti na teplotě zplyňování. Toto je potvrzeno i v dalších studiích.<sup>104</sup>



**Obr. 48** Vliv teploty zplyňování na složení plynu<sup>130</sup>



**Obr. 49** Vliv zplyňovací teploty na účinnost konverze uhlíku<sup>115</sup>



**Obr. 50** Vliv zplyňovací teploty na CCE<sup>117</sup>



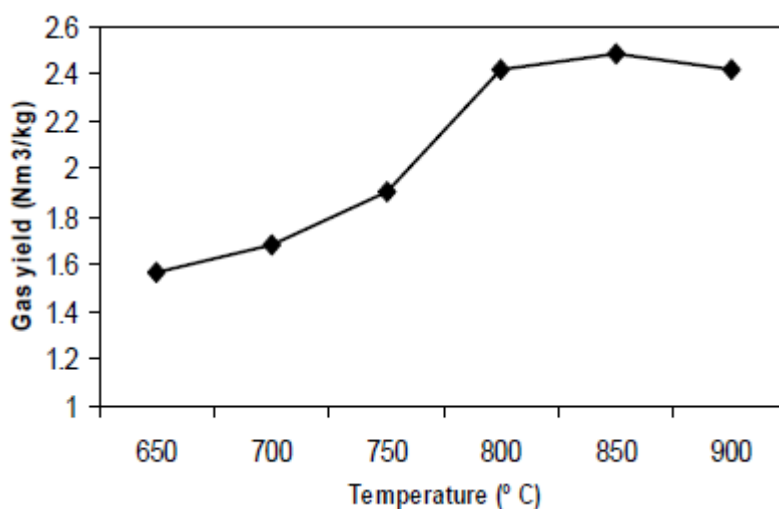
S rostoucím poměrem S/B dopad změny teploty na výsledné množství CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub> roste, zatímco pro CO a CH<sub>4</sub> klesá. S rostoucím provozním tlakem dopad změny teploty na výsledné složení plynu roste.<sup>131</sup>

Zvyšování teploty má pozitivní vliv na ukazatele kvality procesu zplyňování. S rostoucí teplotou roste účinnost konverze uhlíku a klesá množství polokoksu. Další studie ukazují, že s rostoucí teplotou roste i množství generovaného plynu (Obr. 51), což je dáno právě vyšší konverzí pevného paliva na plynné produkty. Zvýšení výhřevnosti, vyšší konverze uhlíku a vyšší výtěžnost plynu vede k vyšší CGE, jak je patrné z grafu na Obr. 52.<sup>41</sup> Souhrnný přehled vlivu zvyšování teploty na ukazatele kvality zplyňování je obsažen v Tab. 18.

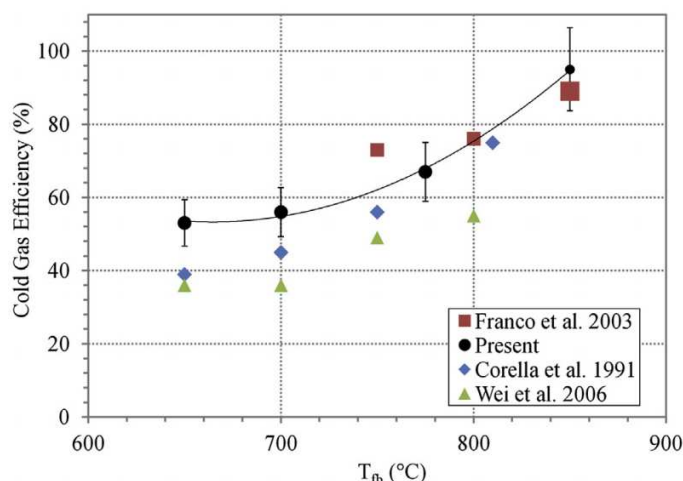
**Tab. 18** Experimentální výsledky rozdílných zplyňovacích teplot <sup>77</sup>

Zplyňovací teplota (°C)	700	750	800	850	900
Výtěžnost plynu (m <sub>n</sub> <sup>3</sup> /kg <sub>biomasy</sub> )	1,43	1,51	2,23	2,45	2,53
Výhřevnost plynu (MJ/m <sub>n</sub> <sup>3</sup> )	7945	7651	8560	8223	7362
Účinnost konverze uhlíku (%)	78,17	80,66	85,9	92,35	92,59
Rozklad vodní páry (SD) (%)	16,85	18,95	29,08	32,84	33,09

Podmínky experimentů: hmotnostní tok biomasy = 0,445 kg/h; velikost částic paliva 0,3–0,5 mm; vzduch = 0,5 m<sub>n</sub><sup>3</sup>/h; hmotnostní tok páry = 1,2 kg/h; ER = 0,22; S/B = 2,7.

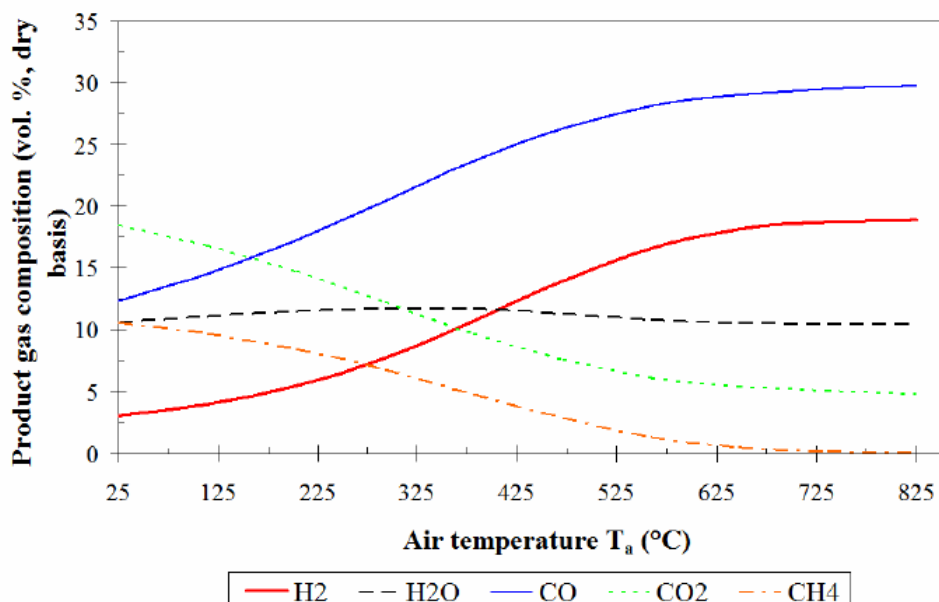


**Obr. 51** Vliv zplyňovací teploty na výtěžnost plynu <sup>114</sup>



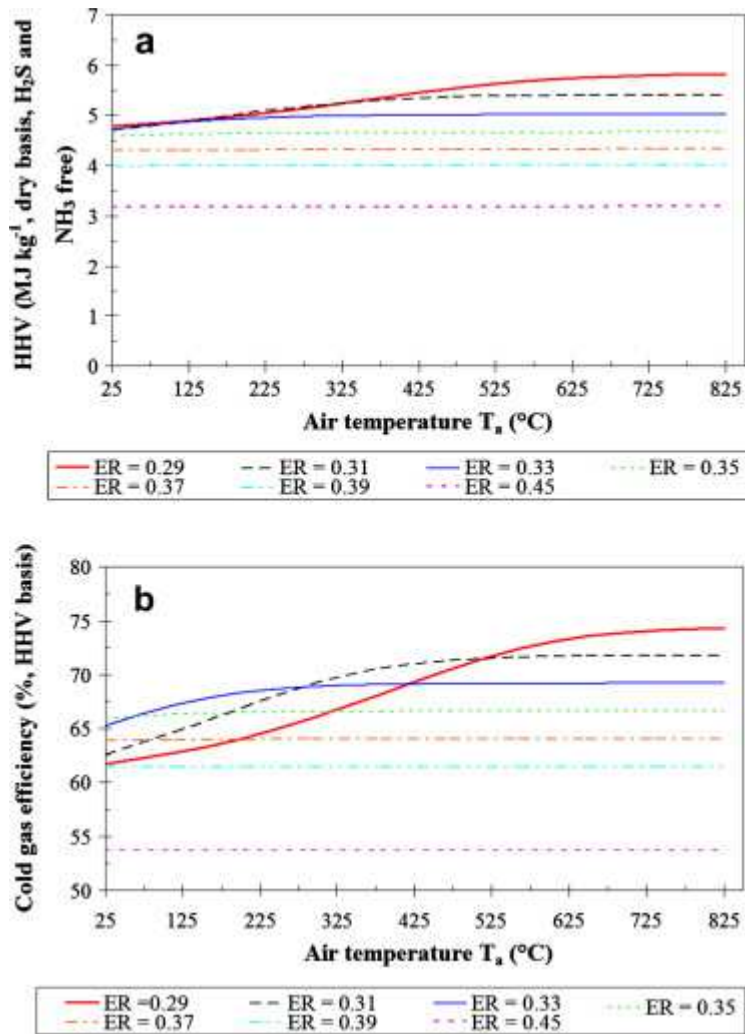
**Obr. 52** Porovnání závislosti CGE na zplyňovací teplotě ( $S/B = 0,8$ )<sup>78</sup>

Zvláštním jevem je vliv teploty zplyňovacího media, konkrétně vzduchu, na spalné teplo a CGE. Vzduch o vyšší teplotě dodává do systému energii a při udržení teplotní rovnováhy v reaktoru není potřeba takové intenzity exotermických (nejčastěji spalovacích) reakcí, jako je tomu v případě, kdy vzduch je přehříván pouze minimálně. Pozitivní vliv na složení plynu je patrné z Obr. 53. S rostoucí teplotou zplyňovacího vzduchu roste zastoupení především hořlavých složek CO a H<sub>2</sub>.

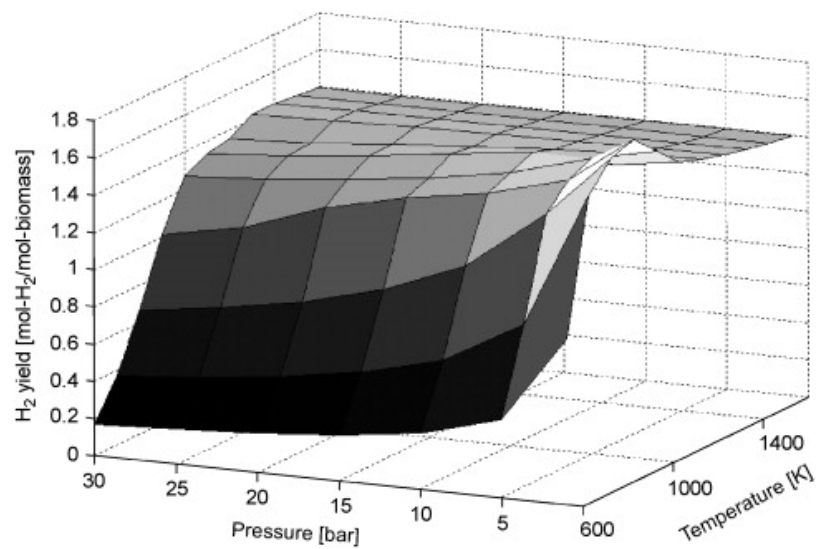


**Obr. 53** Vliv teploty vstupujícího vzduchu na složení produkovaného plynu pro  $ER = 0,29$ <sup>82</sup>

Jak je patrné z grafu na Obr. 54 má zvyšování teploty vstupního vzduchu pozitivní dopad také na spalné teplo plynu, pro celkovou účinnost však již výsledky nejsou tak jednoznačné. Pozitivní vliv na spalné teplo je také patrný především pro nižší hodnoty ER, pro vyšší hodnoty je tento vliv zanedbatelný.

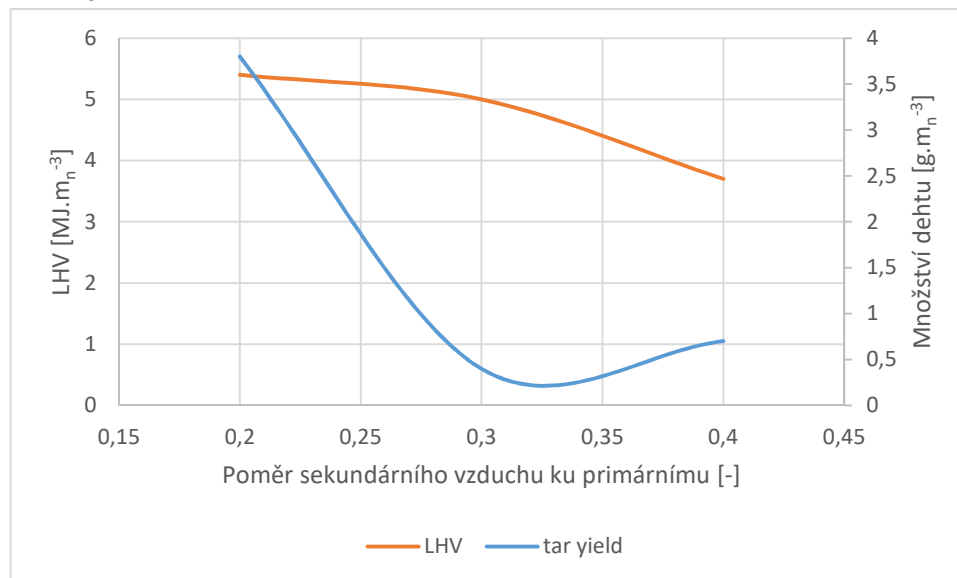


**Obr. 54** Vliv teploty vstupujícího vzduchu na (a) výhřevnost plynu (pro různé ER) a (b) CGE <sup>82</sup>



**Obr. 55** Závislost výtěžnosti H<sub>2</sub> na teplotě a tlaku <sup>132</sup>

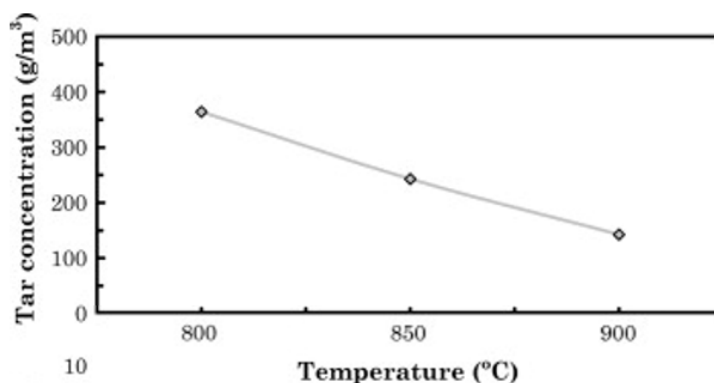
Samostatnou záležitostí je přidávání sekundárního vzduchu do zplyňovacího reaktoru. To se děje za účelem zvýšení teploty mimo fluidní lože (nejčastěji ve freeboardu). Podporuje se tak termický rozklad dehtu. Negativním dopadem je snížení výhřevnosti plynu, jak ukazuje Obr. 56.



**Obr. 56** Vliv přidavku sekundárního vzduchu na výhřevnost plynu a koncentraci dehtu (zpracováno dle <sup>133</sup>)

Zvyšování zplyňovací teploty s sebou přináší i řadu nevýhod. V první řadě je to riziko spékání popelovin ve fluidní vrstvě zplyňovacího reaktoru, které vede ke slepení jednotlivých elementů fluidní vrstvy a k nutné odstávce zařízení. Dále jsou to více kondenzovatelné dehty, tedy s rostoucí teplotou roste podíl vyševroucích složek dehtu a roste teplota rosného bodu dehtu. Vzniklé dehty tedy na stěnách zařízení začínají kondenzovat již při vyšší teplotě. S rostoucí teplotou také klesá termická účinnost zařízení a tepelná kapacita generovaného plynu. To vše vede ke snížení čistého energetického výstupu.<sup>134</sup>

Změna zplyňovací teploty má také vliv na množství a složení nečistot. Hlavní sledovanou složkou je dehet, jehož složky vznikají v různých fázích zplyňovacího procesu. Dále jsou sledovány nečistoty obsahující síru a sloučeniny dusíku, především amoniak.

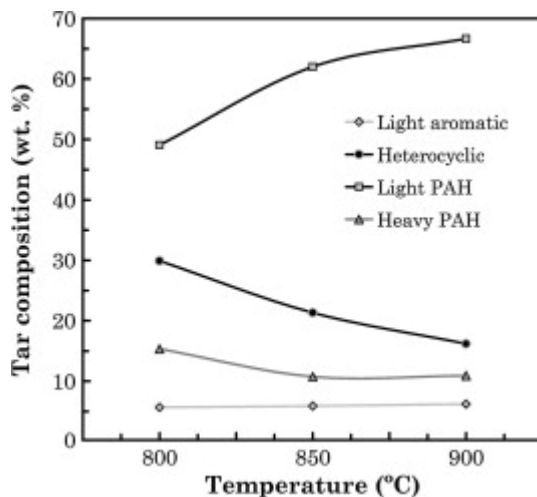


**Obr. 57** Vliv zplyňovací teploty na koncentraci dehtu <sup>117</sup>

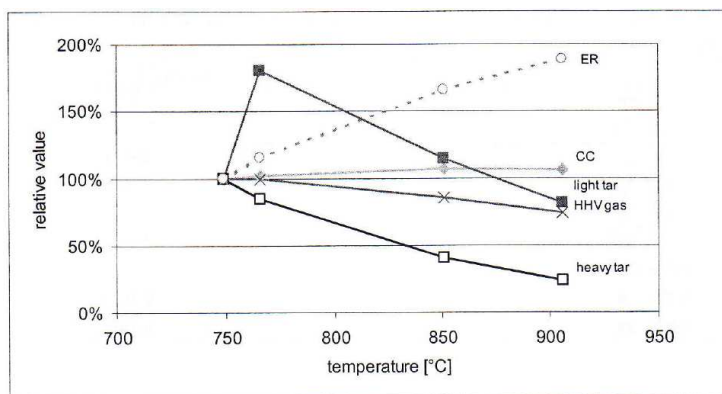
Z výzkumů je patrné, že množství generovaného dehtu se zplyňovací teplotou úzce souvisí. S rostoucí teplotou velmi výrazně klesá celkový obsah dehtu v plynu a to přibližně o 40 % při změně teploty ze 700 °C na 900 °C.<sup>135</sup> Některé studie ukazují i větší pokles koncentrace dehtu (viz Obr. 57). Nárůst teploty má velmi podstatný vliv i na koncentraci jednotlivých složek dehtu.

Se změnou teploty se formují různé složky s různou intenzitou – s rostoucí teplotou klesá podíl složek dehtu 2. třídy, ale roste podíl složek 4. třídy. Jak ukazuje graf na Obr. 58, s rostoucí teplotou jsou rozkládány především primární složky vznikající přímo rozkladem paliva lehčí složky, jako jsou fenoly BTX atp.<sup>93,136</sup> S rostoucí teplotou naopak roste zastoupení 4. a 5. třídy dehtu, což jsou lehké a těžké polyaromatické cyklické uhlovodíky

Snížení množství dehtu v generovaném plynu je výsledkem reformingových reakcí. Zatímco reakce suchého reformingu je mírně exotermická a s rostoucí teplotou její aktivita klesá, reakce parního reformingu je silně endotermická a její intenzita roste jak s rostoucí teplotou, tak s koncentrací vodní páry v plynu. Na rozklad dehtu má dále pozitivní vliv přítomnost katalyzátoru ve fluidní vrstvě – o vlivu katalyzátoru na složení plynu bude pojednáno dále.

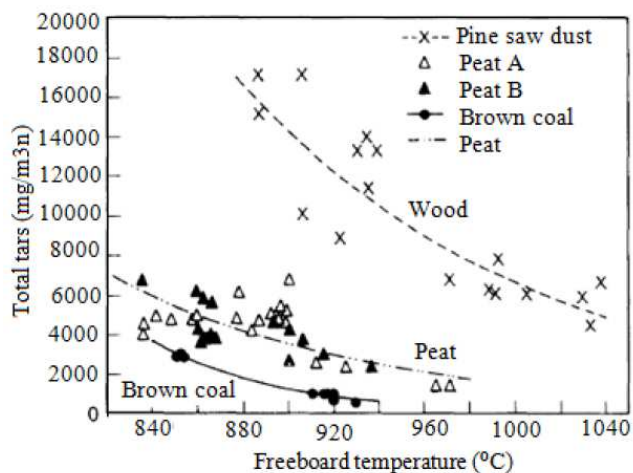


**Obr. 58** Vývoj složení dehtu v teplotním rozsahu 800-900 °C<sup>117</sup>



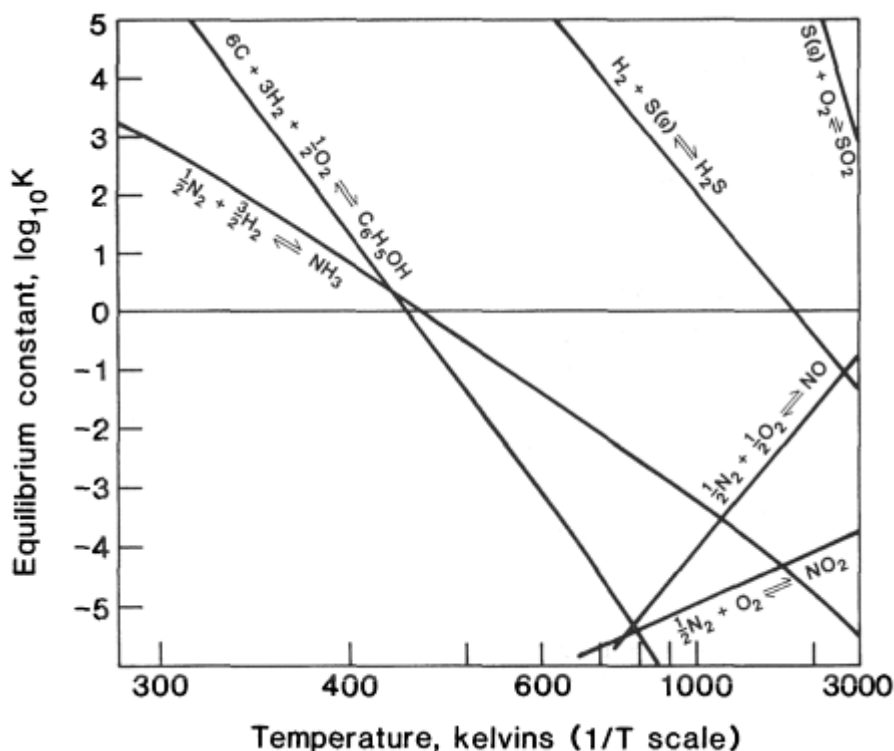
**Obr. 59** Vliv zplyňovací teploty na vybrané vlastnosti plynu<sup>93</sup>

Pro konečné množství a složení dehtu v plynu není rozhodující pouze teplota v oblasti zplyňování, ale také teplota v prostoru, kde probíhají reakce chemické rovnováhy, u zplyňovače se stacionárním fluidním ložem tedy ve freeboardu. I zde s rostoucí teplotou jsou dehty v produkovaném plynu redukovány, a to až o několik desítek procent.<sup>136</sup> Rostoucí teplota ve freeboardu je však nejčastěji získána zavedením sekundárního vzduchu a spalovacími reakcemi a to vede k výslednému snížení výhřevnosti plynu.



**Obr. 60** Efekt teploty freeboardu na celkové množství dehtu <sup>20</sup>

Intenzitu vzniku dalších nečistot lze vyčíst z grafu závislosti rovnovážných konstant na teplotě (Obr. 61). Většina reakcí tvorby polutantů je exotermická a jejich intenzita s teplotou klesá, výjimkou je pouze tvorba některých složek oxidů dusíku. Navíc v redukčním prostředí zplyňovacího reaktoru, díky nízké koncentraci kyslíku, neprobíhají oxidační reakce, proto se při studiu dalších polutantů lze zaměřit pouze na některé.



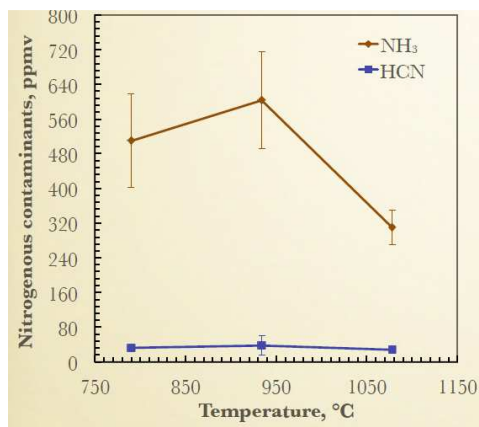
**Obr. 61** Závislost rovnovážných konstant vybraných reakcí na teplotě

Sloučeniny síry se u zplyňování biomasy neuvažují. Ze sloučenin dusíku může vznikat v malé míře kyanovodík (HCN), ale především vzniká amoniak (NH<sub>3</sub>). Amoniak se formuje podle exotermické rovnice 190 převážně z palivového dusíku. S rostoucí teplotou se rovnováha přesouvá na stranu vstupů a množství generovaného amoniaku se teoreticky snižuje.



rovnice 190

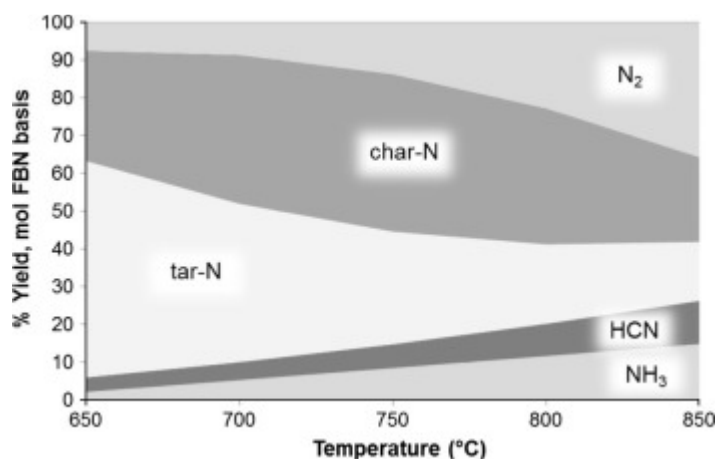
Většina publikací s experimentálně získanými daty tento trend potvrzují. Na Obr. 62 jsou znázorněny výsledky experimentů, kde je potvrzeno klesající množství amoniaku s rostoucí teplotou, jiné studie uvádí, že s rostoucí teplotou v intervalu 700–900 °C klesá obsah amoniaku o 60–80 % a konverze palivového dusíku na  $\text{NH}_3$  klesá z 80 na 35 %.<sup>137</sup> Stejný trend potvrzují i další studie.<sup>138,137</sup> Vliv teploty při tlakovém zplyňování s vodní parou je z hlediska produkce  $\text{NH}_3$  zanedbatelný.<sup>139</sup>



**Obr. 62** Vliv teploty na množství dusíkových nečistot obsažených v generovaném plynu<sup>109</sup>

Koncentrace  $\text{NH}_3$  i  $\text{HCN}$  roste s teplotou ve freeboardu.<sup>136</sup> Je to dáno především tím, že konverze dusíku na dusíkaté složky dehtu s rostoucí teplotou klesá a vyšší koncentrace dusíku ve freeboardu pak vede k vyšší konverzi na  $\text{NH}_3$  a  $\text{HCN}$ .<sup>140</sup> Velkou roli zde hrají i tlak. Zatímco při atmosférickém tlaku s rostoucí teplotou koncentrace  $\text{NH}_3$  ve výsledném plynu roste, při tlakovém zplyňování je tento efekt přesně opačný.

U některých studií se však setkáváme i s opačnými výsledky – viz Obr. 63. Ten je výsledkem rozsáhlé studie o transformacích vzdušného i palivového dusíku na produkty obsažené v generovaném plynu.<sup>141</sup>



**Obr. 63** Vliv zplyňovací teploty na přetvoření palivového dusíku a dusíkatých složek dehtu na lehké plynné formy dusíku<sup>142</sup>

#### 4.5 Pracovní podmínky – tlak

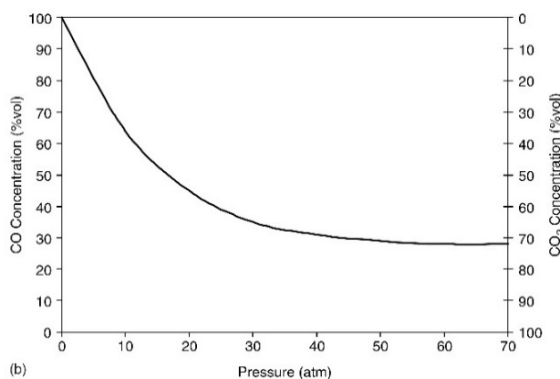
I když provoz o vyšším tlaku než tlaku atmosférickém klade značné požadavky na konstrukci i provoz generátorů, je tlakové zplyňování často žádoucí. Vyšší tlaky vedou k nižším objemovým průtokům, což znamená větší objemové zatížení a menší rozměry reaktoru. Dále mnoho navazujících procesů vyžaduje na vstupu vyšší tlak generovaného plynu a stlačovat zplyňovací medium je zpravidla snazší a bezpečnější než stlačovat hořlavý

a znečištěný plyn. Před kompresí by se musel plyn řádně vyčistit, aby nedocházelo k zanášení a zařízení a především ke kondenzaci dehtu.

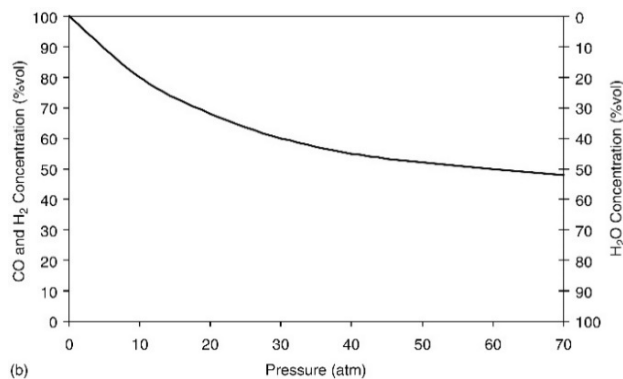
Změna tlaku ovlivňuje rychlost chemické reakce pouze u plynů a to pouze u takových reakcí, které nejsou ekvimolární, tedy při kterých dochází ke změně objemu (počtu molů). Opět v duchu Le Chatelierova zákona se jedná se o vliv koncentrace přítomných látek, neboť zvýšení tlaku vede ke zvýšení koncentrace plynu, na kterou chemická soustava bude reagovat tak, že se jí bude snažit eliminovat. U reakcí, při nichž dochází ke snížení počtu molů plynných produktů (např. metanizační reakce (rovnice 9)) se bude chemická rovnováha při zvyšování tlaku posouvat zleva doprava a bude tudíž vyšší výtěžnost produktů (v tomto případě metanu). U reakcí, kde dochází ke snižování počtu molů (např. Boudouardova reakce (rovnice 6) či heterogenní reakce vodního plynu (rovnice 4)) je efekt opačný a průběh reakcí je vyšším tlakem potlačován. U reakcí, při kterých se látkové množství plynných složek nemění, nelze tlakem stupeň konverze ovlivnit.

Zvýšení tlaku vede ke zvýšení koncentrace plynu a tím pádem i k urychlení chemické reakce a zvýšení pravděpodobnosti srážek molekul. Ta je druhým nejdůležitějším faktorem rychlosti chemické reakce. Zvýšení tlaku tedy vede k vyšší konverzi uhlíku a vyšší výtěžnosti plynu. Na druhou stranu je vliv tlaku na výsledné složení plynu relativně malý. Pro výraznou změnu složení plynu i jeho kvality, konverzi uhlíku i CGE je třeba změnit tlak řádově o jednotky MPa. Tlakové zařízení, které umožní zplyňování za podmínek vysokých teplot i vysokých tlaků je značně investičně náročné a nelze je stavět pro příliš vysoké výkony. Zvýšení tlaku s sebou navíc nese vyšší spotřebovanou energii na straně přípravy vzduchu a to velmi ovlivňuje celkovou účinnost zařízení.

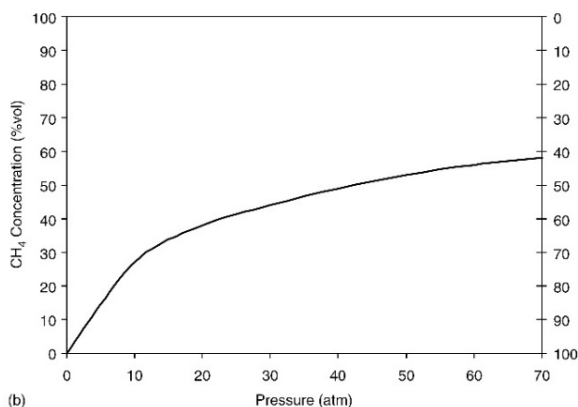
Jak je patrné z grafů na Obr. 64 a Obr. 65 má změna tlaku přesně opačný efekt než změna teploty – s rostoucím tlakem v zařízení koncentrace CO a H<sub>2</sub> v plynu z těchto reakcí klesají.<sup>47</sup> Metanizační reakce (Obr. 66) je pravým opakem, tzn. výtěžek metanu klesá s teplotou a roste s vzrůstajícím tlakem ve zplyňovacím reaktoru.<sup>47</sup> Toho se s výhodou využívá při tlakovém zplyňování, kdy je hlavním žádaným prvkem v generovaném plynu metan, případně další uhlovodíky.



**Obr. 64** Vliv tlaku na produkty Boudouardovy reakce<sup>13</sup>



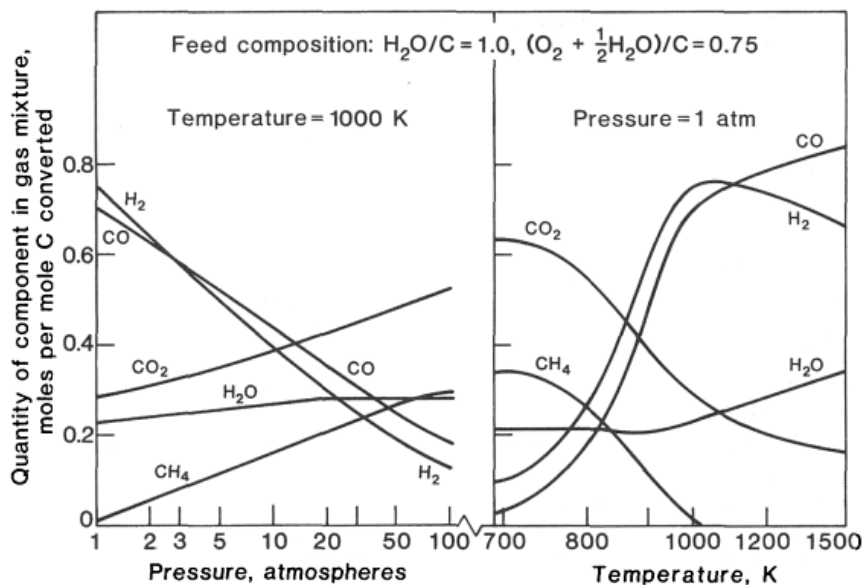
**Obr. 65** Vliv tlaku na produkty reakce vodního plynu<sup>13</sup>



**Obr. 66** Vliv tlaku na produkty metanizační reakce<sup>13</sup>



Celkový vliv tlaku na složení plynu je patrné z Obr. 67. V rozmezí 1 až 100 bar dochází k téměř konstantnímu poklesu koncentrace CO a H<sub>2</sub>, zatímco koncentrace CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>O rostou.<sup>75</sup>



**Obr. 67** Vliv tlaku a teploty na rovnovážné složení plynu

Změna tlaku má vliv také na koncentraci dehtu. S rostoucím tlakem narůstá podíl uhlovodíků v plynu, což by mělo vést ke zvýšení množství generovaného dehtu. Z dostupné literatury je však zřejmé, že s rostoucím tlakem se výrazně snižuje koncentrace některých složek dehtu, a to zejména fenolů a složek patřících do 2. a 3. třídy. Naopak narůstá koncentrace těžkých uhlovodíků, které patří do 4. a 5. třídy (dělení dle ECN). Celkový objem dehtu v generovaném plynu s rostoucím tlakem klesá.<sup>143,144</sup>

Vyšší tlak má také pozitivní vliv na kalcinaci dolomitu či jiného přírodního katalytického materiálu, který přidáváme do lože. Za normálních podmínek se kalcinační teplota pohybuje okolo 800 °C, s rostoucím tlakem klesá.

Oproti vlivu teploty je vliv celkového tlaku i parciálního tlaku CO<sub>2</sub> velmi diskutabilní. Bylo provedeno velké množství experimentů na různých druzích polokoksu a výsledky se dají shrnout takto – změna tlaku má velmi malý vliv, který navíc s narůstající teplotou ještě klesá. Stejně závěry platí i pro vliv parciálního tlaku CO<sub>2</sub>.<sup>145,146,147</sup>

#### 4.6 Turbulence prostředí – typu generátoru

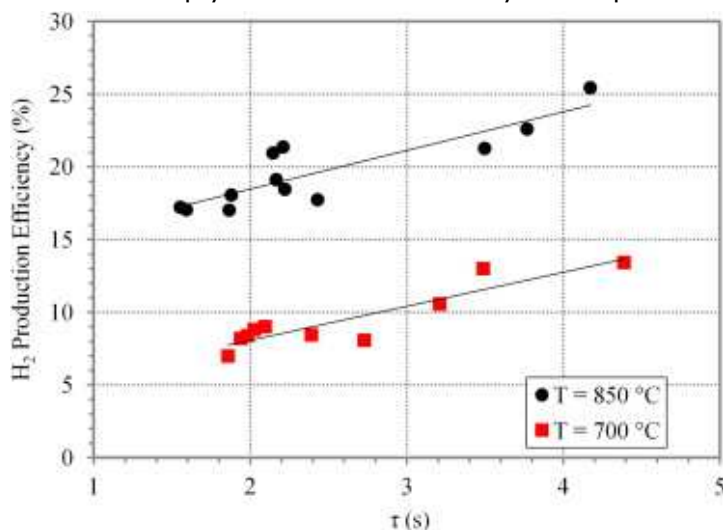
Rovnovážné konstanty potřebné pro výpočet složení plynu platí pro velice úzký interval všech výše zmíněných faktorů a není možné je používat pro všechny typy zplyňovacích generátorů.

Na výsledné složení plynu má samozřejmě vliv i konkrétní technologie zplyňování. Konkrétní porovnání vlivu jednotlivých technologií na hlavní ukazatele (složení, výhřevnost a nečistoty plynu, konverze uhlíku a CGE) je nad rámec této práce, základní porovnání technologií, včetně výhod a nevýhod, je popsána v kapitole 5.

Typ zplyňovače – v neposlední řadě množství a složení dehtu závisí i na typu zplyňovacího zařízení. Zatímco protiproudé zplyňovací zařízení produkuje dehet, kde dominují primární a sekundární složky, dehet odcházející ze souprůdného zplyňovače je zastoupen téměř výhradně složkami terciárními. Při vyšších teplotách klesá zastoupení směsi oxidantů a fenolů (charakteristické pro dehet ze sesuvných protiproudých zplyňovačů), ale výrazně roste zastoupení éterů a polyaromatických látek (PAH), jako jsou naftalen, anthracen, fenantren, které jsou více stabilní a hůře rozložitelné.<sup>12,20</sup> Dehet ze zplyňovače s fluidním ložem tedy tvoří mix sekundárních a terciárních složek dehtu.<sup>148</sup>

#### 4.7 Doba setrvání plynu v generátoru

Doba zdržení plynu ve zplyňovacím generátoru má obdobný vliv jako teplota. Delší doba setrvání má za následek dostatek času pro chemické reakce, celý systém se tak může výrazně přiblížit stavu chemické rovnováhy. Delší doba setrvání vede k vyšší konverzi paliva, vyšší výtěžnosti plynu, snížení uhlíku v popelu, zvýšení výhřevnosti a vyšší CGE. Vliv doby setrvání na zvýšení obsahu vodíku v plynu je patrné z Obr. 68. Doba setrvání závisí především na rozměrech zplyňovacího zařízení a rychlosti proudění plynu v něm.



**Obr. 68** Vliv doby setrvání na účinnosti produkce H<sub>2</sub> <sup>78</sup>

Delší doba přítomnosti plynu ve freeboardu vede ke snížení koncentrace primárních a sekundárních složek dehtu (složky 2. a 3. třídy dle dělení ECN) a formují se plyny, nenasycené C<sub>2</sub> až C<sub>4</sub> uhlovodíky a polyaromatické uhlovodíky (složky 4. a 5. třídy). Celkové množství dehtu v plynu s rostoucí dobou setrvání klesá.

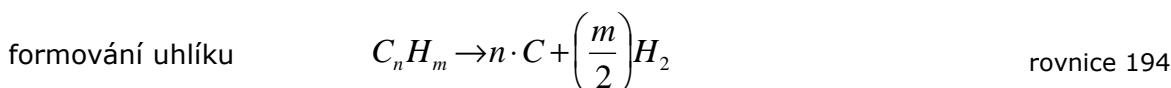
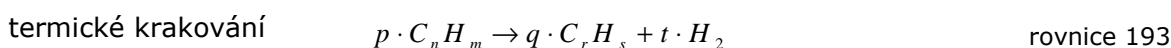
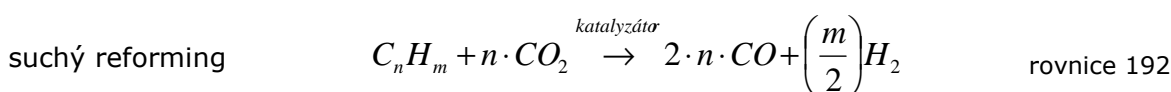
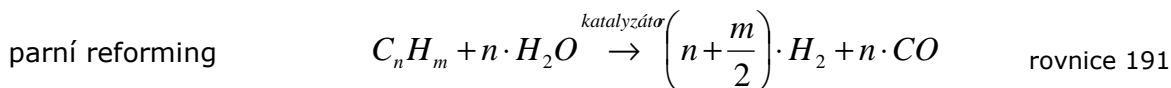
#### 4.8 Přítomnost inertního materiálu a katalyzátoru v loži

Hlavním účelem přítomnosti vrstvy materiálu ve fluidní vrstvě je stabilita procesu a přenos tepla mezi částicemi podstupujících exotermní a endotermní procesy. Teplo vznikající při exotermických procesech je akumulováno do materiálu lože a intenzivním mícháním lože je přenesena k procesům, které přívod tepla vyžadují. Tímto způsobem se omezují velké teplotní špičky v oxidační zóně a zajišťuje se téměř rovnoměrné rozložení teplot v celém fluidním loži, i v horní části, která bývá jinak chladnější. Zvyšuje se tak i stabilita fluidního lože. Funkce akumulátoru a distributora tepla se u materiálu dodávaného do procesu zplyňování ve fluidním loži využívá velmi často. Jako nejvhodnější materiál je křemičitý písek, který je vůči dalším možným reakcím inertní. Do zplyňovacích generátorů s fluidním ložem je však často přidáván materiál, který slouží jako katalyzátor reformingovým reakcím. Dosahuje se tak snížení množství dehtu v plynu. Katalytický materiál v loži může být velmi efektivní při redukování úrovně dehtu na nebo blízko maxima přípustného limitu pro užití v koncových zařízeních. <sup>75</sup>

Některé studie ukazují, že přítomnost křemičitého písku ve fluidní vrstvě může vést k redukcí dehtu o 30–50 %.<sup>42</sup> Daleko perspektivnější jsou však přírodní katalyzátory na bázi vápence či hořčíku (vápenec, olivín, dolomit). Při použití křemenného písku ve fluidním loži dosahuje množství dehtu při teplotách 850–900 °C koncentrace okolo 1 g.m<sup>-3</sup>, s olivínem za stejných podmínek je množství dehtu v plynu pouze 140 mg. m<sup>-3</sup>.<sup>75</sup> Nevýhodou katalyzátorů oproti křemičitému písku je jeho křehkost. Částice katalyzátoru se tak ve fluidním loži rozměňují na stále menší částice, které jsou při podkročení mezní velikosti unášeny proudem generovaného plynu z fluidního lože. Přítomnost katalyzátoru má zásadní vliv i na složení plynu, zejména na množství vodíku. Určitou pozitivní roli hraje i přítomnost polokoksu ve fluidním loži. Jeho přítomnost zvyšuje konverzi uhlovodíků (dehtu i metanu).

Přítomnost inertního materiálu ve fluidním loži s sebou ale nese jedno nebezpečí. Při interakci mezi ložovým materiálem a anorganickými složkami paliva může dojít ke vzájemným reakcím. Reakcemi alkalických kovů a křemíku mohou vznikat aglomeráty obsahující inertní materiál, popel i částečně vyhořelé palivo.<sup>144</sup> Aglomeráty mají vysokou hustotu, propadnou fluidní vrstvou na dno a zvyšují tam tlakovou ztrátu. Navíc mají teplotu měknutí okolo 770 °C a mohou se nalepit na rošt či stěny reaktoru. Toto nebezpečí hrozí především při použití křemičitého písku, u přírodních katalyzátorů na bázi vápníku tvorba aglomerátů nebyla prokázána.

Použití katalyzátorů není pro termochemickou konverzi biomasy na energetický plyn nutné, ale jejich požití však vede k podpoře reformingových reakcí a tím k redukci obsahu nežádoucího dehtu a dalších uhlovodíků za vzniku lehčích složek uhlovodíků, vodíku a oxidu uhelnatého.



Jak je z reakcí patrné, díky oběma reformingovým reakcím získáváme z nežádoucích sazí a dehtu výhřevné složky plynu, které zlepšují kvalitu plynu. Další možnou cestou by mohlo být termické krakování, které však probíhá při příliš vysokých teplotách (nad 1100 °C) a produkuje saze.

Podrobné pojednání o katalyzátorech je nad rámec této práce, proto zde bude uveden jen stručný přehled problematiky.

Katalyzátorů je k dispozici celá řada. Buďto jsou to přírodní katalyzátory jako je magnezit, olivín, dolomit (CaCO<sub>3</sub>.MgCO<sub>3</sub>) či vápenec, nebo průmyslové katalyzátory na bázi kovu, nejčastěji alkalické kovy (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) a nikl (NiO). Dolomit je aktivnější při nižších teplotách, olivín má vysokou aktivitu až nad 850 °C, celkově je v rozsahu 800–900 °C aktivnější dolomit.<sup>25</sup>

Na použité katalyzátory jsou kladeny požadavky:

- Aktivita – aktivita katalyzátoru závisí na celé řadě aspektů. Jednak je to velikost aktivního povrchu, která je do velké míry závislá i na poréznosti nosiče katalyzátoru. Další podmínkou vysoké účinnosti je vhodná operační teplota. Při použití přímo ve zplyňovacím loži jsme omezeni optimální zplyňovací teplotou. Neméně důležitý je i výběr vlastního katalyzátoru. Tento požadavek lépe splňují kovové katalyzátory.
- Odolnost vůči deaktivaci – deaktivace je způsobena především třemi důvody. Hlavní je zanášení aktivního povrchu i mezikrystalického prostoru úsadami pevného uhlíku. Dále snižují aktivitu katalyzátoru tzv. katalytické jedy, které se naváží na aktivní povrch a tak jej zmenšují. Hlavním katalytickým jedy je síra, která je, byť v malém množství, v biomase přítomna. Dalším faktorem je tepelná nestálost krystalků katalyzátoru, ty se spékají dohromady a tak se snižuje aktivační povrch. Z toho důvodu je třeba hledat vhodný katalyzátor pro danou pracovní teplotu. Odolnější vůči deaktivaci jsou přírodní katalyzátory.
- Snadná regenerace – regenerace probíhá především průchodem vodní páry skrze katalyzátor, kdy probíhá rozklad uhlíku a navazování na molekuly vodní páry. Celý proces bývá dosti energeticky náročný. Regenerují se pouze umělé katalyzátory, u přírodních katalyzátorů se regenerace nevyplatí vzhledem k jejich pořizovací ceně.

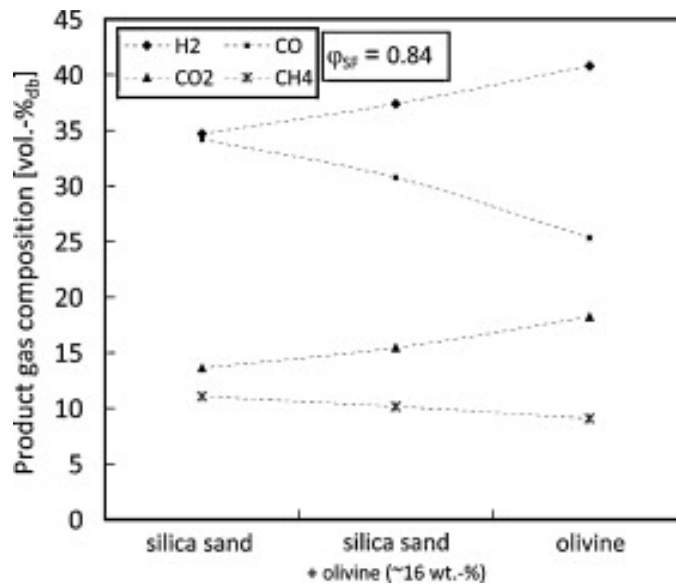
- Odolnost vůči otěru – tato podmínka je nutná především ve fluidním loži, kde dochází ke srážkám mezi katalyzátorem, palivem a popelem při vysokých rychlostech. Proto je nutné, aby provedení katalyzátoru bylo provedeno s ohledem na tyto požadavky. Z tohoto pohledy nejsou přírodní katalyzátory vhodné, protože (s výjimkou olivínu) mají po kalcinaci nízkou mechanickou pevnost a snadno podléhají otěru.
- Nízká cena – je vázána na rychlost deaktivace a tedy i na životnost celého katalyzátoru. Nízká cena je u přírodních katalyzátorů, průmyslové katalyzátory jsou dosti drahé.

**Tab. 19** Příklad složení nejběžnějších ložových materiálů <sup>149,150</sup>

Element	Křemičitý písek	Olivín	Dolomit	Nikl	Popel z biomasy
MgO	–	48,5–50,0	21,4	–	15
CaO	–	0,05–0,10	30,5	–	44,3
SiO <sub>2</sub>	98	41,5–42,5	0,15	7	–
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,4	6,8–7,3	0,20	–	–
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	0,4–0,5	0,061	12	–
NiO	–	0,3–0,35	–	70	–
MnO	–	0,05–0,10	–	–	–
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	–	0,2–0,3	–	–	–
NiCO <sub>3</sub>	–	–	–	5	–
K <sub>2</sub> O	–	–	–	–	14,5
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	–	–	–	–

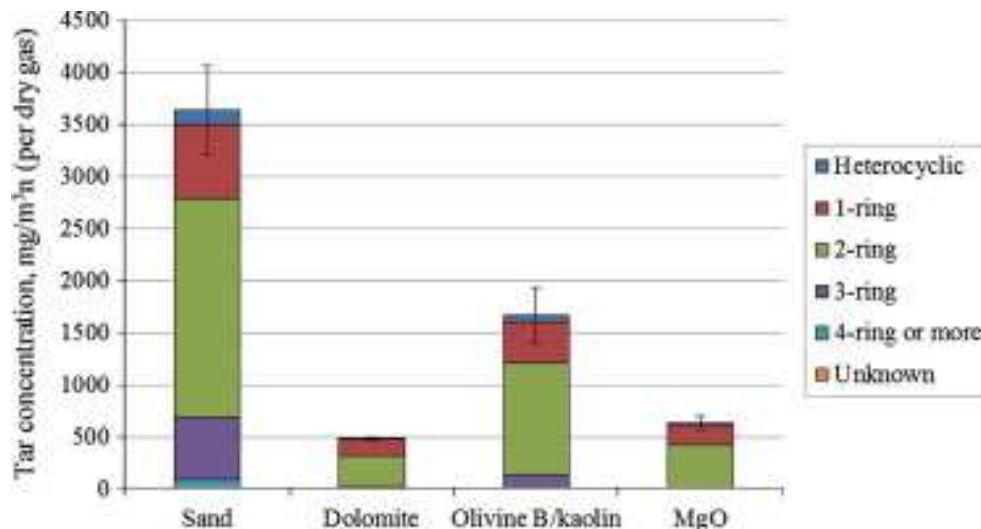
Přírodní katalyzátory jsou levné a snadno dostupné, je však třeba, aby prošly kalcinací, která je dosti energeticky náročná. Také mají nižší aktivitu (díky malému aktivnímu povrchu) a proto je třeba větší množství. Dále je třeba je provozovat při vysokých teplotách – teploty okolo 800 °C jsou sice dostačující, ale vyšší účinnosti bychom dosáhli při vyšší teplotě. Materiál je také po kalcinaci křehký a při zplyňování ve fluidním loži dochází k aktivnímu otěru, dochází k navyšování koncentrace prachových částic v plynu a katalyzátor je třeba do lože doplňovat. Katalyzátor je vhodný pro rozklad metanu a lze jej také využít pro stabilitu fluidní vrstvy.

Proti tomu mají průmyslové katalyzátory daleko vyšší aktivitu a je tedy potřebné menší množství (až 100x). Katalyzátor lze také vyrobit tak, aby jeho nejvyšší účinnost byla při vhodných teplotách. Při vhodně použitém nosiči také nedochází k takovému otěru. Nevýhoda průmyslových katalyzátorů je především v jejich vysoké ceně a náchylnosti k deaktivaci.

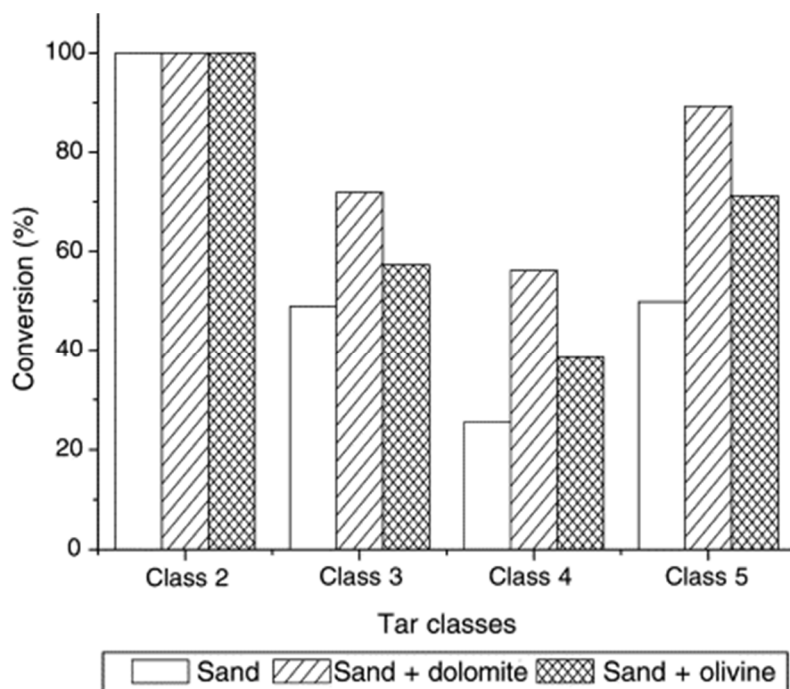


**Obr. 69** Vliv přítomnosti ložového materiálu na složení plynu, teplota 850 °C <sup>151</sup>

Jak je patrné z Obr. 69, druh inertního materiálu ve fluidním loži má na složení plynu velký vliv. Výsledky výzkumu potvrzují pokles u metanu a výrazný nárůst zastoupení vodíku. <sup>151</sup> Na Obr. 70 můžeme vidět vliv různých materiálů na množství a složení dehtu. Potvrzuje se zde nízká aktivita písku a vysoká aktivita dolomitu a hořečnatých materiálů. Poslední porovnání můžeme vidět na Obr. 71, kde je posuzována konverze jednotlivých tříd dehtu. Z výsledků je opět parná velká aktivita dolomitu.



**Obr. 70** Vliv druhu inertního materiálu na koncentraci dehtu, teplota 850 °C <sup>152</sup>



**Obr. 71** Vliv druhu ložového materiálu na zastoupení jednotlivých tříd dehtu v generovaném plynu, teplota ve fluidním loži 900 °C<sup>25</sup>

#### 4.9 Limity zplyňovacího procesu

Zplyňovací proces má také svoje omezení. Některá vyplývají z vlastností paliva, jiná jsou dána provozními podmínkami a typem zplyňovacího zařízení.

- Vlhkost paliva – vlhkost paliva je omezující především při zplyňování v reaktorech s pevným ložem, kde způsobuje problémy s posunem paliva. Při zplyňování ve fluidním loži má vyšší vlhkost za následek vyšší spotřebu tepla při ohřevu paliva, což má zpravidla dopad ve snížení výhřevnosti generovaného plynu, a to poměrně výrazně – snížení výhřevnosti o 30 % při zvýšení vlhkosti o 10 %. Další studie uvádějí snížení výhřevnosti ze 4,5 MJ/m<sup>3</sup> při 20% vlhkosti na 1,5 MJ/m<sup>3</sup> při 50% vlhkosti.<sup>153</sup> Hraniční vlhkost je 66 %. Vlhkost má také vliv na použitelnost paliva v dané technologii. Horní hranice vlhkosti pro souprůdné zplyňovače je obecně považována za ne více než 25 % a u protiproudého generátoru je maximální obsah vlhkosti nastavena na 50 %.<sup>154</sup> Přesto je obecně žádoucí snížit vlhkost pod 30 % i pro protiproudý typ generátoru, aby se snížilo teplo spotřebované při ohřevu paliva a odpaření vody.
- Palivový systém – velikost, tvar, hustota, vlhkost i složení mají velký vliv na způsob dopravy paliva do reaktoru. Limitem je i schopnost paliva být rozdrčeno na malé částice.
- Vlastnosti popele – stejně jako u dalších termických procesů jsou omezující charakteristické teploty popele, a to především teplota měknutí popele. Obecně lze říci, že hodnota charakteristických teplot závisí na množství Na<sub>2</sub>O a K<sub>2</sub>O. Z tohoto vychází nejlépe dřevní palivo, které má nevyšší hodnoty teploty měknutí popeloviny. Problém je u většiny stébelnin, i když i zde jsou výjimky jako amarant nebo šťovík. Problematické jsou i odpady, ale to je dáno především nehomogenitou a značnou proměnlivostí paliva.

#### 4.10 Souhrn předchozích poznatků

Následující tabulka sumarizuje poznatky z předchozích kapitol. Jsou v ní shrnuty základní teze vlivu rostoucího tlaku, teploty a poměrů S/B a ER, velikosti částic paliva a přítomnost katalyzátoru ve fluidním loži.

**Tab. 20** Souhrn poznatků vlivu provozních parametrů na výstupy zplyňovacího procesu <sup>mj. 155,156</sup>

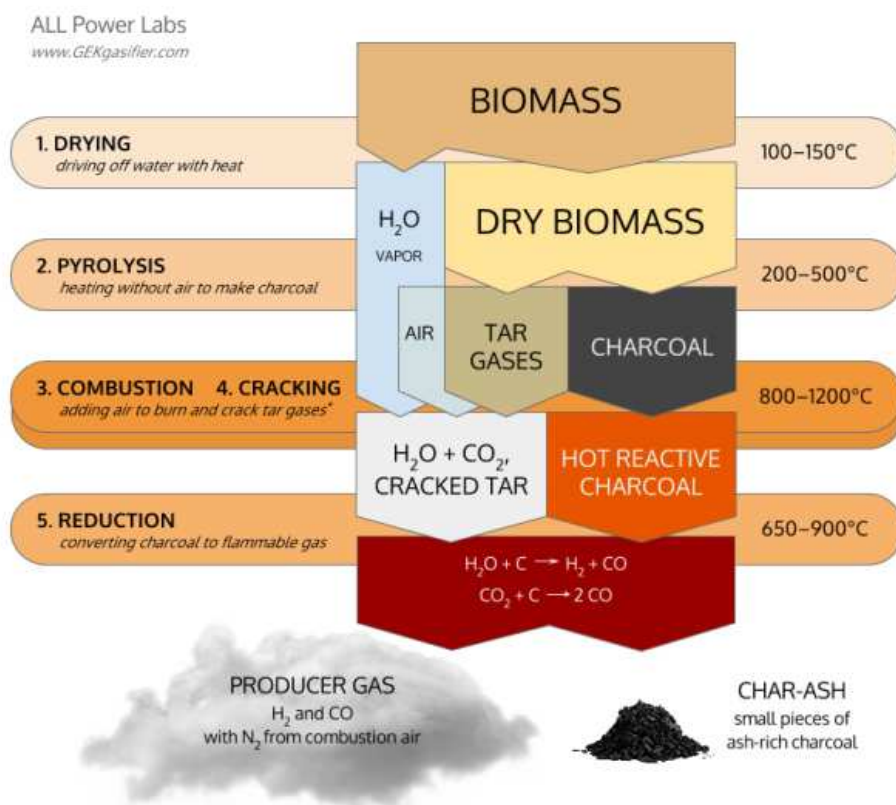
	rostoucí				zmenšující se velikost částic paliva	přítomnost katalyzátoru
	teplota	poměr S/B	poměr ER	tlak		
H <sub>2</sub>	roste	roste	klesá	klesá	roste	roste
CH <sub>4</sub>	klesá	klesá	klesá	roste	klesá	klesá
výtěžnost	roste	roste	roste	mírně roste	roste	roste
CGE	roste	nejednoznačné	mírně klesá	mírně roste	roste	roste
konverze uhlíku	roste	nejednoznačné	roste	roste	roste	roste
výhřevnost	roste	roste	klesá	mírně roste		roste
množství dehtu	klesá	klesá	klesá	klesá	roste	klesá

## 5 Zplyňovací zařízení

Ke zplyňování biomasy lze použít mnoho technologických zařízení lišících se vnitřním uspořádáním. Obecně se zplyňovací reaktory nazývají generátory. Generátor obsahuje několik tzv. zón, ve kterých probíhají odlišné termochemické procesy. V čisté formě se tyto zóny vyskytují pouze u otevřeného typu souprůdného zplyňovače, v ostatních typech jsou různě modifikovány, či mají jiné pořadí. Jedná se o tyto zóny:

- sušící zóna – v této části generátoru dochází k ohřátí paliva a postupnému odpaření vody, teplota se pohybuje do 150 °C, do této zóny je třeba dodávat teplo. Odpařená voda s případnou uvolněnou prchavou hořlavinou je odváděna dále do procesu.
- pyrolýzní zóna – zde dochází k rozkladu paliva teplem, které je vedením nebo prouděním dodáno ze spalovací zóny. Uvolňují se zde nekondenzovatelné plyny – voda, oxid uhličitý, uhlovodíky, vodík, oxid uhelnatý a kondenzovatelné plyny (dehet) – organické kyslíkaté sloučeniny (alkoholy, aldehydy, kyseliny) a heterosloučeniny. Teplota se pohybuje v rozmezí 300–700 °C.
- oxidační zóna – zde dochází ke spalování paliva na oxid uhličitý a vodu; teplota 700 – 1400 °C, uvolněné teplo je využito v ostatních zónách k ohřevu paliva a uskutečnění rozkladu paliva a endotermických redukčních reakcí. V oxidační zóně dochází k navýšení koncentrace CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O a snížení výhřevnosti plynu.
- redukční zóna – zde už dochází k vlastnímu zplyňování, teplota 800–1000 °C. Probíhají zde zplyňovací reakce jako je Boudouardova reakce, reakce vodního plynu, metanizační reakce, reakce parního i suchého reformingu a další. U souprůdného zplyňovače se zde formuje výsledné složení plynu.

V zónách a), b), d) dochází ke spotřebě tepla, v zóně c) k jeho uvolňování. Pro stálý průběh zplyňování je třeba mít mezi spotřebovaným a uvolněným teplem rovnováhu.



Obr. 72 Zóny procesu zplyňování <sup>157</sup>



## 5.1 Základní typy zplyňovacích zařízení

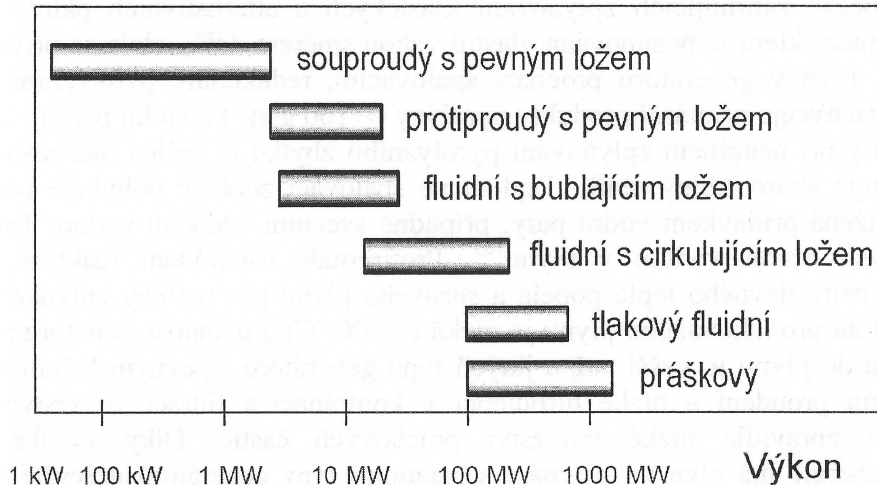
Ve fluidních generátorech, nejsou mezi jednotlivými zónami procesu zřetelné hranice.

Do dnešního dne byla vyvinuta řada konstrukcí zplyňovacích zařízení. Některé koncepce se liší zásadně, u některých jde pouze o detaily. V zásadě lze rozdělit zplyňovací zařízení do tří skupin:

- s pevnou vrstvou lože v souproutém, nebo protiproudém uspořádání – technologie Lurgi, BGL, SASOL
- s fluidní vrstvou, a to buď hustou nebo bublající, případně cirkulující fluidní vrstvou – technologie HTW, KRW, Carbona
- ostatní – zahrnuje reaktory s unášivým ložem (lože nesená proudem plynu), s tavenými solemi a hybridní a speciální konstrukce, používá se především pro zplyňování uhlí při vysokých teplotách a tlacích, dále plazmové zplyňovače a rotační pece pro zplyňování odpadů – technologie Shell, Texaco, PRE-NFLO, Destec

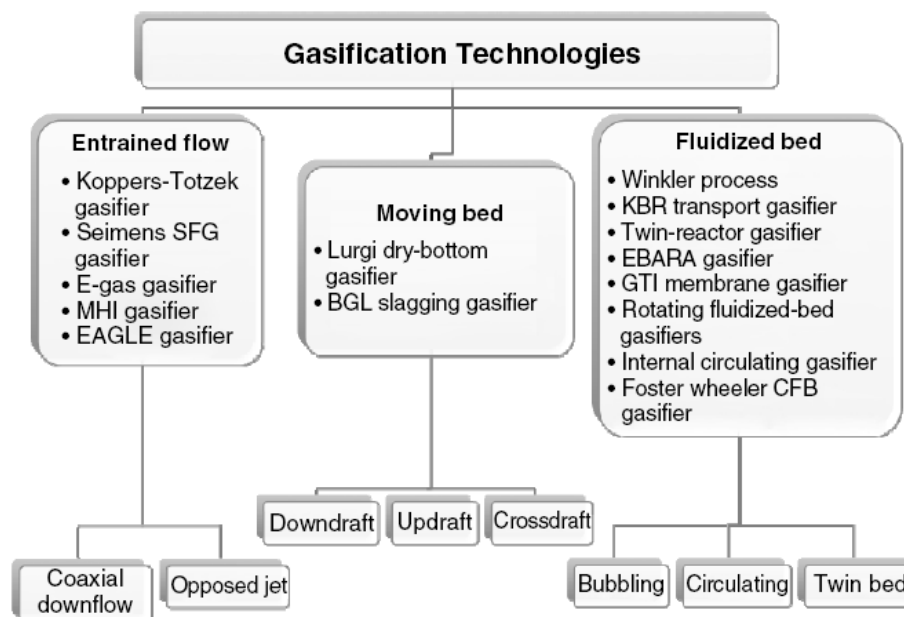
V současné době jsou používány především generátory s pevným a fluidním ložem. Zplyňování v pevném loži je metoda méně investičně náročná a vhodná pro menší výkony, zplyňování zde probíhá při atmosférickém tlaku. Fluidní generátory jsou výhodnější až u vyšších výkonů, proces zde probíhá buď při atmosférickém, nebo vyšším tlaku (1,5–2,5 MPa) a celé zařízení je složitější. Rovněž přiřazení energetického zařízení využívajícího generátorový plyn závisí na velikosti požadovaného výkonu.<sup>158,159,160</sup>

Zkušenosti při vývoji a realizacích zplyňovacích generátorů ukázaly, že každá ze zplyňovacích technologií má vhodnou výkonovou oblast použití, danou jak technickými, tak ekonomickými možnostmi. Zatímco protiproudé generátory lze vhodně uplatnit pro tepelné výkony do 30 MW při obsahu dehtu ve výsledném plynu 20–100 g.mn<sup>-3</sup> a souprouté generátory s hrdlem pro výrobu elektrické energie jen do 1,5 MW (obsah dehtu 0,1–1,2 g.mn<sup>-3</sup>), u fluidních generátorů je výkon řádově větší (obsah dehtu 1–15 g.mn<sup>-3</sup>).<sup>161</sup> Přehled doporučených výkonů pro jednotlivé typy zplyňovacích zařízení je na Obr. 73.



**Obr. 73** Typický výkon různých zplyňovacích generátorů<sup>162</sup>

V následujících kapitolách je podrobnější popis vybraných technologií zplyňování. Nejedná se o vyčerpávající přehled, ale o výčet nejznámějších zařízení na zplyňování uhlí, biomasy a odpadů. Popis dalších technologií a některé význačné aplikace můžeme najít na internetových stránkách a v literatuře.<sup>161,163,33,164</sup>



**Obr. 74** Typy zplyňovačů a jejich komerční aplikace <sup>49</sup>

### 5.1.1 Zplyňovací generátor s pevným ložem

Ve zplyňovacích generátorech s pevným (sesuvným) ložem (fixed bed, moving bed) se operační teplota pohybuje okolo 1400 °C a jako zplyňovací medium se v drtivé většině aplikací používá vzduch. Základními výhodami zplyňovacích generátorů s pevným ložem je jednoduchost celého zařízení, možnost využití velmi vlhké biomasy a efektivní ekonomické využití u nízkých výkonů. Nevýhodou je dlouhý čas setrvání plynu ve zplyňovači, vyšší obsah dehtu a nemožnost využití pro vysoké výkony.<sup>165</sup> Zplyňovací generátory s pevným ložem je možné provozovat jako atmosférické nebo pod tlakem okolo 3 MPa. Mezi nevýhody patří fakt, že sesuvné zplyňovače jsou provozovány většinou jako autotermní, což vede k nižší výhřevnosti generovaného plynu. Také promíchávání paliva a přenos tepla v těchto typech zplyňovačů jsou poměrně špatné, takže je obtížné dosáhnout rovnoměrného rozložení paliva, teploty a složení plynu v celém průřezu zplyňovače.<sup>49</sup>

Generátory lze podle způsobu proudění vzduchu rozdělit na tři základní typy:<sup>33</sup>

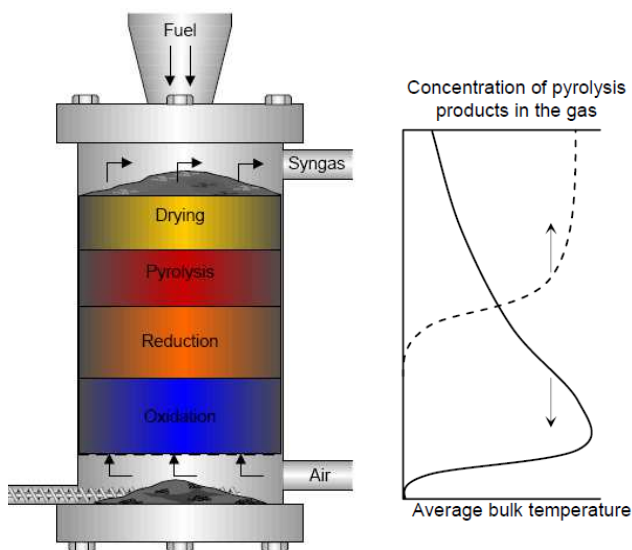
- protiproudý (updraft, counter current),
- souproudý (downdraft, co-current) a
- s křížovým prouděním (crossdraft).

#### • Protiproudý

Jedná se o nejstarší a nejjednodušší zplyňovací technologii. Základní schéma je na Obr. 75. Palivo je zaváděno shora, postupným odhoříváním klesá dolů, vzduch je zaváděn zespodu pod rošt, produkovaný plyn je odváděn z horní části reaktoru. Plyn odcházející z nejnižší spalovací zóny je nositelem tepla, kterým je ohříván celý reaktor. Díky teplu, které je obsaženo v plynu, mohou v další (redukční) zóně probíhat endotermické reakce. Plyn je průchodem skrz palivo ochlazen na 250–300 °C a má poměrně vysoký obsah dehtu, který se uvolňuje v pyrolýzní zóně a plyn již nemá potřebnou teplotu pro jeho rozklad. Na druhou stranu je plyn málo znečištěn od prachu, protože se unášený popílek zachytí při průchodu plynu vrstvou paliva. Protiproudé zplyňovače mají vysokou termickou účinnost a nízkou tlakovou ztrátu, která dána konstrukcí zařízení. Zplyňovací medium po vstupu do zařízení přichází do kontaktu s popelem a pevným uhlíkem a dochází tak k vysoké konverzi paliva. Vysoká termická účinnost je dána také tím, že plyn z pyrolýzní zóny prochází oblastí nízkých teplot a nedochází ke spalování hořlavých složek. Plyn bývá bohatý na metan. Zplyňovač je vhodný pro méně kvalitní paliva o vysoké vlhkosti, s vysokým podílem popeloviny i s nízkým podílem prchavých složek.

Tento typ zplyňovačů se s výhodou využívá v kombinaci s přímým spalováním plynu, protože plyn nemusí být čištěn a celý energetický obsah je tak využit.

Protiproudé zplyňovače se mohou dělit podle skupenství odchozího popele. Rozeznáváme:



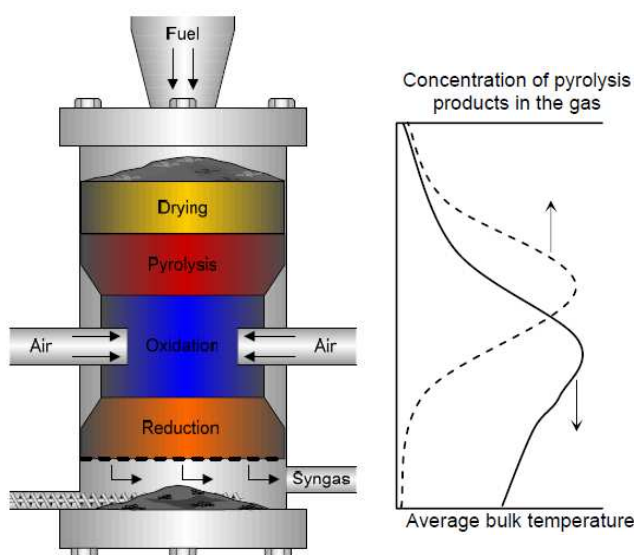
- zplyňovače se suchým popelem – popel odchází v sypkém stavu, takto jsou koncipovány zplyňovače např. firmy Lurgi nebo SASOL. Teplota uvnitř zplyňovacího reaktoru nesmí překročit teplotu měknutí popeloviny, teploty se tedy pohybují maximálně do 1200 °C pro dřevo a níže pro další druhy biomasy a odpadů.
- výtavné zplyňovače – popel odchází ve formě tekuté strusky. Tato technologie se využívá pro paliva s velmi nízkými teplotami tečení a teplota v reaktoru se pohybuje nad 1500 °C. Jako zplyňovacího media se u tohoto typu používá směs kyslíku a vodní páry.

**Obr. 75** Protiproudý zplyňovací generátor s pevným ložem <sup>164,144</sup>

Protiproudé zplyňovače se používají pro nižší výkony – cca 2–30 MW<sub>t</sub> a od stovek kW do jednotek MW elektrických. Pro vysokou účinnost je třeba, aby byla dosažena rovnoměrná doba zdržení všech částic paliva a došlo tak k jejich dokonalému rozkladu. Tato podmínka je omezující při scale-up protiproudých zplyňovačů. Průměr zařízení, který indikuje jeho maximální výkon, tak nemůže být zvětšován neomezeně.<sup>52</sup>

### • Souproudý

Do souproudého zplyňovacího generátoru (Obr. 76) je palivo zaváděno shora, vzduch je zaváděn také shora, nebo stěnou. Produkovaný plyn je odváděn z dolní části reaktoru, pod roštem. Zde se dehet obsažený v plynu krakuje, a proto je znečištění dehtem ze všech technologií nejnižší. Na druhou stranu díky průchodu popelem plyn obsahuje více prachových částic. Plyn má nižší výhřevnost, protože plyn obsahující pyrolýzní produkty prochází oxidační zónou a je částečně spálen. Také je náročnější na návrh zplyňovací komory (dochází ke klenbování), výkon zařízení lze jen obtížně regulovat. Tyto typy zplyňovačů jsou velmi citlivé na velikost vstupního paliva (zrnitost 4–10 cm) a obsahu vlhkosti v palivu. Palivo nesmí obsahovat jemnou frakci a vlhkost se musí pohybovat do 25 %. Proto se u těchto zařízení spíše než štěrka používají pelety nebo špalíky kusového dřeva.

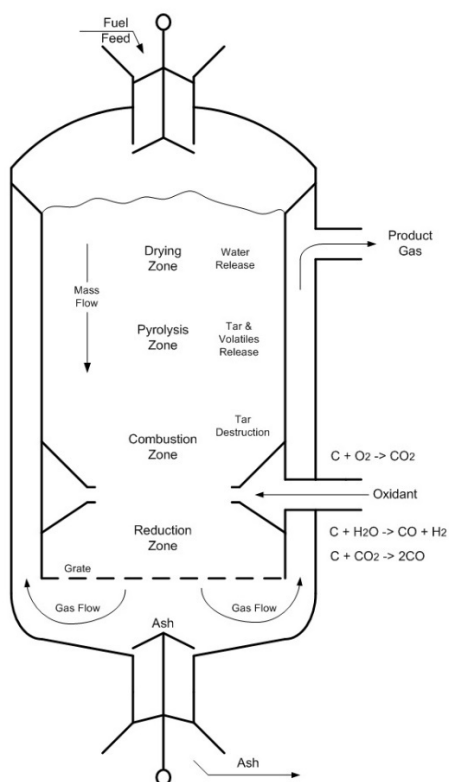


**Obr. 76** Souproudý zplyňovací generátor s pevným ložem <sup>164</sup>

Díky nízkému obsahu dehtu se souproudé zplyňovače využívají nejčastěji v kombinaci se spalovacími motory, kdy i přes velmi přísné požadavky na čistotu plynu není třeba plyn

výrazně čistit. Přes některé nevýhody je právě tento typ zplyňovačů nejrozšířenější, zaujímá až 75 % trhu.<sup>13</sup>

Sesuvné zplyňovače se souproutým uspořádáním mají dva základní konstrukční typy:

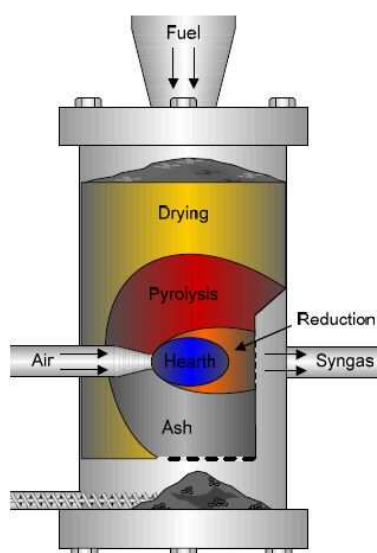


- Nejpoužívanější konstrukce souproutového reaktoru je od francouzského inženýra Imbertena, který navrhl hrdlo ve tvaru „V“ (Imbert gasifier, throated). Konstrukce vychází z patentu podtlakového reaktoru z roku 1923. Charakteristické jsou zúžením v oblasti spalovací zóny, kde je také přiváděno zplyňovací medium. Dalším charakteristickým prvkem je vedení generovaného plynu z dolní části reaktoru po stěnách vzhůru, kde plyn předává část tepla a ohřívá tak vstupující palivo. Typický zplyňovací reaktor typu Imbert je na Obr. 77. Další varianty jsou patrné z Obr. 79.
- Druhým typem souproutového zplyňovače je zplyňovač s otevřeným vrškem (throatless, open top gasifier). Jedná se o jednoduchý, avšak málo využívaný typ zplyňovacího reaktoru. Tvarem připomíná protiproudý reaktor (obvyčejná válcová nádoba bez zúžení), rozdíl je v tom, že vzduch je dodáván do horní části reaktoru a prochází celým zařízením. Tyto typy zplyňovačů lze používat výhradně jako atmosférické a jsou vhodné pro lehčí typy paliv, jako jsou např. slupky a skořápky. Schéma je patrné z dolní části Obr. 79. Jedná se o málo využívaný zplyňovač.

**Obr. 77** Schématické znázornění souproutového zplyňovače typu Imbert<sup>166</sup>

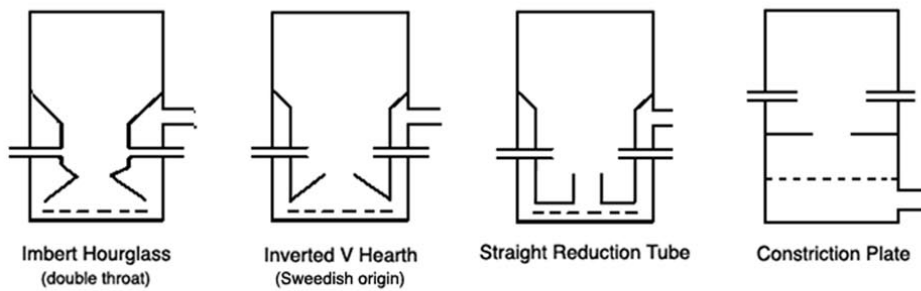
#### • S křížovým proudem

Téměř nepoužívaný typ zplyňovače, do kterého je palivo zaváděno svrchu, zplyňovací medium z boku zplyňovacího reaktoru a plyn je odváděn také skrz stěnu proti zaváděnému zplyňovacímu mediu. Ke zplyňování dochází při vysokých teplotách (okolo 1500 °C), což vede ke značným požadavkům na materiál. Základní schéma je na Obr. 78. Tento typ zplyňovačů je využíván především pro zplyňování dřevěného uhlí s velmi nízkým obsahem popelovin. Produkovaný plyn má velmi nízký obsah dehtu a lze jej před použitím pouze odprašovat.

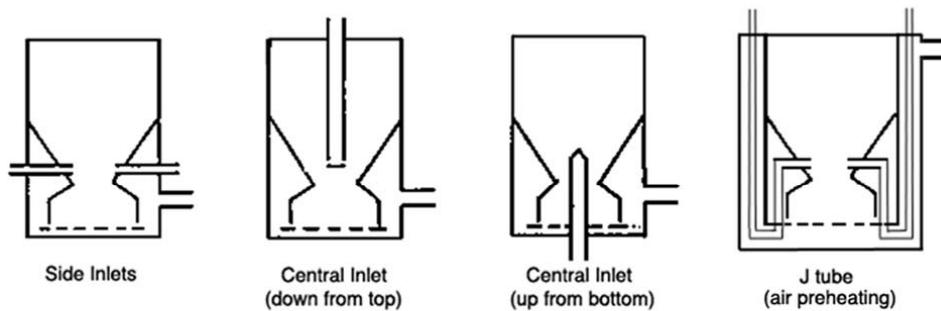


**Obr. 78** Zplyňovací generátor s křížovým proudem<sup>164</sup>

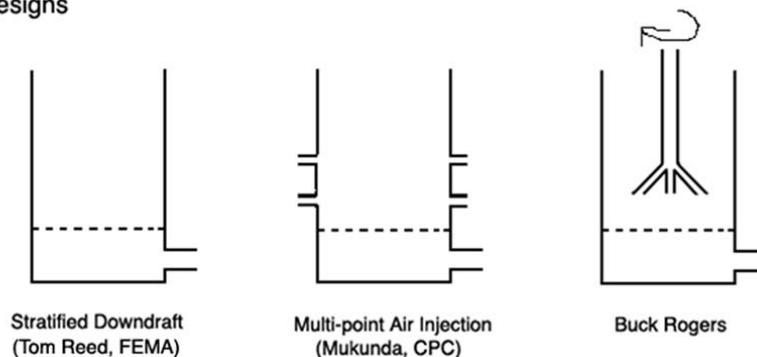
Nozzle and Constriction Closed Top Designs (aka: Imbert type)



Air Inlet Variations  
(shown with Imbert Hourglass single throat type)



Open Core Designs



**Obr. 79** Konstrukční typy souprůdných zplyňovačů <sup>167</sup>

Vzhledem k poměrně nízkým maximálním výkonům jsou sesuvné zplyňovače využívány spíše na lokálních úrovních. Jejich konstrukce a provoz nejsou příliš náročné. Větší jednotka je v dánském Harboøre, další jednotky jsou pak např. v australském Griffithu (7,5 MW<sub>t</sub>) a ve Finsku v Kankaanpää a Kauhajoki (oba 5 MW<sub>t</sub>). U nás tuto technologii aplikují firmy Boss Engineering z Bučovic, Agrorobot Nová Ves nebo DSK Teplice, Tarok Rakovník (většinou protiproudé jednotky se spalovacím motorem). Další výhodné využití je v pecích na úpravu železné rudy, kdy jsou zplyňovače navrženy jako vertikální tavící šachty, do kterých je mimo paliva zavedena i železná ruda a vápenec. Generovaný plyn se spaluje a dodává tak teplo k výrobě oceli.

Pro jednotky s pevným ložem je nevhodnější kusové palivo jako špalíky, pelety či brikety. Příliš drobné palivo způsobuje velkou tlakovou ztrátu.

**Tab. 21** Přehled výhod a nevýhod zplyňovacích reaktorů s pevným ložem <sup>31,34,168</sup>

Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>protiproudý</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>malá tlaková ztráta</li> <li>vysoká termická účinnost</li> <li>dobrý kontakt mezi palivem a zplyňovacím agentem</li> <li>možnost různorodého materiálu</li> <li>robustní a jednoduchá konstrukce</li> <li>není problém se scale-up</li> <li>žádný uhlík v popelu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>vysoký obsah dehtu a vlhkosti v plynu</li> <li>dlouhý čas startu do spuštění spalovacího motoru</li> <li>nízká schopnost reagovat na potřeby plynu (nízká flexibilita)</li> <li>energetický obsah dehtu více než 20 %</li> <li>nízká produkce H<sub>2</sub> a CO</li> <li>potřeba posuvného roštu pro odstranění tuhých zbytků</li> <li>nízká efektivita použití katalyzátoru</li> <li>obtížné najíždění a řízení teploty</li> <li>tvorba strusky na roštu</li> <li>potřeba homogenního paliva</li> </ul>
<b>souproudý</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>flexibilní adaptace produkce plynu na základě jeho potřeby</li> <li>nízké znečištění plynu dehty a prachem</li> <li>jednoduchá konstrukce</li> <li>vysoká konverze uhlíku</li> <li>vysoký čas setrvání paliva v zařízení</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>nelze použít palivo příliš malých rozměrů</li> <li>potřeba paliva o nízké vlhkosti</li> <li>nízká schopnost reagovat na potřeby plynu (nízká flexibilita)</li> <li>nízký přestup tepla</li> <li>obtížné najíždění a řízení teploty</li> <li>omezený scale-up</li> </ul>
<b>křížový proud</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>nízké rozměry</li> <li>rychlá reakce na požadavky na plyn</li> <li>flexibilní produkce plynu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>vysoká tendence k tvorbě strusky</li> <li>vysoká tlaková ztráta</li> </ul>

### 5.1.2 Zplyňovací generátor s fluidním ložem

Technologie založená na reakcích ve fluidní vrstvě (fluid bed), byla vyvinuta firmou Winkler v roce 1921. Dlouhý čas byla využívána pouze pro aplikace na zplyňování uhlí. V poslední době se však využívá především na zplyňování biomasy a pro svůj velký potenciál má ve světě mnoho instalací. Pro fluidní zplyňovače existuje také nejvíce technologických variací a úprav. Na rozdíl od předchozích typů generátorů ve fluidním loži nelze jednotlivé procesy, jako je sušení, pyrolýza a oxidace paliva oddělit. Všechny probíhají současně a v celém objemu fluidní vrstvy. Pouze v místech přivádění oxidačního media lze předpokládat, že probíhají oxidační reakce s vyšší intenzitou. Zplyňování biomasy ve fluidní vrstvě probíhá typicky při teplotách 750–950 °C, pro zplyňování uhlí platí teploty vyšší. Nejvyšší teploty jsou omezeny teplotami měknutí popele, kdy by mohlo začít docházet k tvorbě aglomerátů, což by vedlo k zapečení fluidní vrstvy a nutnosti odstavení celé technologie. Při určování teplotní hranice je třeba brát na zřetel, že ke spékání popele v redukční atmosféře zplyňovacího reaktoru začíná docházet při nižších teplotách, než jsou laboratorně určeny teploty měknutí popele.

Hlavní výhodou této technologie pro zplyňování je konstantní rozložení teploty ve zplyňovací zóně. Díky energickému promíchávání fluidní vrstvy je vrstva izotermní, výborně vede teplo a má rovnoměrné složení. Intenzivní promíchávání také umožňuje zplyňovat i velmi různé typy paliva a mezi pozitiva patří i velká setrvačnost, která je dána velikostí fluidní vrstvy a teplem, které je v ní akumulováno.

Nevýhodami jsou zejména vysoký podíl prachu v plynu a nevyužitelnost pro malé výkony.<sup>49,165</sup> Další nevýhodou je nízká konverze uhlíku, která je způsobena a neustálým

promícháváním tuhých látek.<sup>169</sup> Vysoký stupeň promíchávání napomáhá udržovat konstantní teplotu, ale znamená to, že každá částice, která opouští lože, obsahuje částečně zplyněný tuhý zbytek. Odcházející částice tak způsobují ztráty zplyňovače. Tento problém eliminují zplyňovače s cirkulující fluidní vrstvou. Další velký problém zplyňovačů s fluidním ložem je malý rozptyl bublin kyslíku do fluidní vrstvy. Vznikají tak místa s lokálními maximy koncentrace kyslíku, kde probíhá čisté spalování a snižuje se tím výhřevnost plynu a účinnost zplyňování. Vzniku velkých bublin se dá předcházet vhodnou distribucí kyslíku do fluidního lože.

U fluidních generátorů dochází ke zplyňování drobně rozdrčeného paliva ve vznosu. Fluidní generátory se staví jako autotermní i jako alotermní, podle rychlosti media se zplyňovače (stejně jako kotle) dělí na dva základní typy:

- zplyňovač s režimem stabilního (bublajícího) fluidního lože, kdy většina materiálu zůstává ve fluidním loži (Obr. 80a),
  - zplyňovač s režimem cirkulujícího fluidního lože, kdy většina materiálu z lože ulétá, je z plynu odstraněna (většinou v horkém cyklonu) a vrací se zpět do lože (Obr. 80b).
- Dále lze fluidní generátory dělit podle tlaku v reaktorové nádobě na:

- atmosférické, u nichž je pracovní tlak cca 0,1 MPa,
- tlakové, jejichž pracovní tlak se pohybuje v mezích 1,5–2,5 MPa.

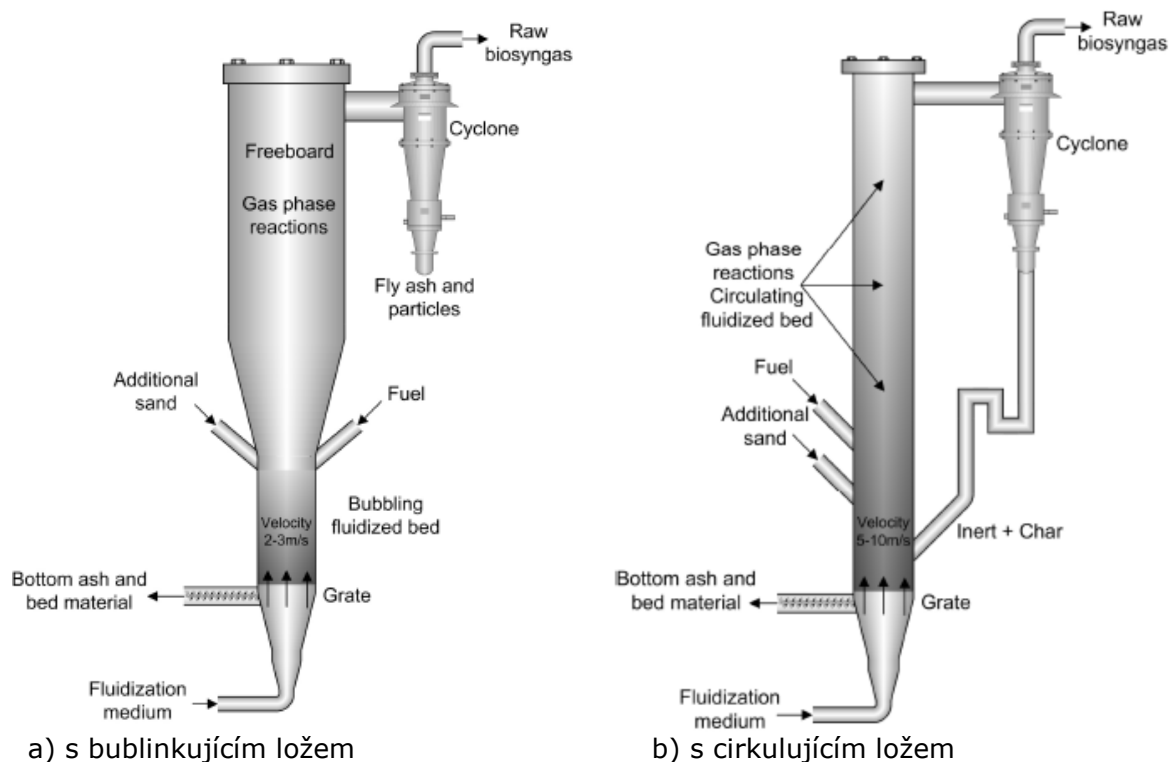
U tlakových fluidních generátorů je nutné před generátor předřadit vzduchový kompresor. Zařízení s tímto generátorem má vysokou celkovou účinnost díky začlenění spalovací turbíny v cyklu. Dalšími výhodami tlakového systému je velice nízké množství dehtu<sup>170</sup> a jeho malý rozměr. Vysoký tlak naopak působí potíže v podávání paliva do generátoru. Tato technologie je využívána především pro zplyňování uhlí; pro zplyňování biomasy se používají zařízení o atmosférickém tlaku.

Pro vyšší stabilitu teplot fluidního lože se přidává inertní materiál – různé druhy písků či katalytický materiál (ten navíc omezuje množství vzniklého dehtu). Nejčastěji se používá křemíkový písek a olivín.

Ve srovnání s generátorem se sesuvným ložem má fluidní generátor následující charakteristiky:<sup>171,172,173</sup>

- umožňuje použití širšího rozsahu paliva, včetně odpadů s velkým obsahem popele,
- nevyžaduje zvláštní opatření k zabránění spékání paliva – díky nízké reakční teplotě, která je nižší než teplota měknutí paliva,
- umožňuje dosáhnout velkého výkonu, aniž by ovlivňoval kvalitu produkovaného plynu,
- umožňuje vyrobit plyn s nižším obsahem dehtu,
- umožňuje zapojit tlakový fluidní generátor se spalovací turbínou přímo v integrovaném paroplynovém systému,
- vyžaduje náročnější opatření k odlučování prachu a k dosažení vysokého stupně konverze uhlíku,
- složitější regulace provozu generátoru,
- větší vlastní spotřeba energie pro zajištění dodávky zplyňovacího media do generátoru.

Technologie zplyňování ve fluidním loži je oproti loži sesuvnému složitější, avšak její výhody, hlavně možnost vyšších výkonů a variability paliva, převažují. Od osmdesátých let, kdy se tato technologie začala využívat ve větším měřítku, bylo již po celém světě postaveno velké množství zařízení. V České republice se zplyňováním ve fluidním loži komerčně zabývala firma Ateko Hradec Králové, která postavila zařízení ve vápence v Prachovicích o tepelném výkonu 2,6 MW.



**Obr. 80** Typy zplyňovacích generátorů s fluidním ložem <sup>164</sup>

- **zplyňovač se stacionárním fluidním ložem (Bubbling Fluid Bed, BFB)**

Sušení biomasy, pyrolýza a oxidace se odehrávají ve fluidní vrstvě, fáze chemické rovnováhy se odehrává v menší míře již ve fluidní vrstvě, hlavně však v prostoru nad fluidní vrstvou, tzv. freeboardu. Proto je nutné sledovat nejen teplotu fluidního lože, ale také teplotu freeboardu. Právě teplota freeboardu a čas, který tam plyn stráví, jsou hlavními parametry určujícími výsledné složení plynu.

Pro zvýšení nízké konverze uhlíku se materiál zachytává v cyklónu a zavádí zpět do spodní části reaktoru

Zplyňovací medium je zaváděno do spodní části fluidního lože a způsobuje fluidaci materiálu, menší část je zavedena nad fluidní vrstvu pro podporu reakcí nad fluidní vrstvou.

- **zplyňovač s cirkulujícím fluidním ložem (Circulating Fluid Bed, CFB)**

Stejně jako u kotlů je mezi zplyňovači se stacionární a cirkulující fluidní vrstvou rozdíl v hydrodynamice. Cirkulující fluidní vrstva není jen stacionární zplyňovač rozšířený o systém vracení nezreagovaného paliva, ale liší se zásadně. Zplyňovač s cirkulující fluidní vrstvou nemá patrnou hladinu fluidní vrstvy, ale fluidní vrstva je v celém objemu reaktoru, až do cyklonu. Díky tomu je čas setrvání plynu a paliva mnohonásobně delší než u předchozích technologií, což se pozitivně promítá do konverze uhlíku a celkové účinnosti technologie. Rychlost fluidizačního media se pohybuje vysoko nad rychlostí úletu částic paliva. Pohybuje se mezi  $3,5-10,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , zatímco u zplyňovače se stacionární fluidní vrstvou se tato rychlost pohybuje v intervalu  $0,5-3,0 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ .



**Tab. 22** Přehled výhod a nevýhod zplyňovacích reaktorů s fluidním ložem <sup>31,168</sup>

Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>stacionární i cirkulující fluidní lože</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• velké výkony</li> <li>• dostatečné promíchávání a kontakt paliva a plynu</li> <li>• vysoká konverze uhlíku</li> <li>• vysoké teplotní zatížení</li> <li>• dobrá možnost regulace teploty</li> <li>• jednoduché najíždění a řízení</li> <li>• bez pohyblivých částí</li> <li>• možnost scale-up</li> <li>• možnost přímého i nepřímého ohřevu</li> <li>• možnost recyklace nezreagovaného paliva</li> <li>• vysoká teplotní stabilita</li> <li>• nižší produkce dehtu (CFB)</li> <li>• flexibilní zatížení</li> <li>• kompaktní konstrukce z důvodu vysoké výměny tepla a reakčních rychlosti v důsledku intenzivního míchání v loži,</li> <li>• rovnoměrné rozložení teplotního profilu,</li> <li>• možnost využití více druhů paliva (vlhkost, obsah popela, zrnitosti paliva),</li> <li>• relativně nízká provozní teplota</li> <li>• možnost využití katalytických materiálů přímo v reaktoru a tak podpořit rozklad dehtu</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• ztráta uhlíku v popelu</li> <li>• vysoký obsah prachu v plynu</li> <li>• znečištění plynu dehtem (BFB)</li> <li>• možnost spékání popela</li> <li>• nízká provozní teplota – omezení spékáním popela</li> <li>• vysoké investiční a provozní náklady</li> <li>• vyšší čas setrvání plynu</li> <li>• nižší propustnost</li> <li>• velká tlaková ztráta</li> <li>• potřeba speciálních materiálů (otěr)</li> <li>• bezpečnostní rizika</li> <li>• vysoká teplota vyrobeného plynu s obsahem alkalických kovů ve formě páry,</li> <li>• složitější provoz v důsledku kontroly přívodu media a paliva,</li> <li>• obtížná regulace technologie</li> <li>• spotřeba energie pro kompresi plynu</li> </ul>

### 5.1.3 Zplyňovací generátory s unášivým ložem

Zplyňování v unášivém loži nebo také hořákové zplyňování (entrained flow) je v poslední době stále více v zájmu firem zabývajících se zplyňováním. Svědčí o tom zvyšující se nabídka zařízení a také velké množství výzkumných článků, které referují o hledání optimálních operačních parametrů tohoto procesu. Generátory s unášivým ložem používají palivo o vysoké jemnosti (0,01–1 mm), velikost paliva je kritický a omezující faktor. Zplyňovací medium (obvykle směs kyslíku a vodní páry) vstupuje do reaktoru kolmo na proud paliva. Vzniklý plyn pak prochází skrze generátor a probíhá v něm zplyňovací reakce. Provozní teploty jsou velmi vysoké, pohybují se v intervalu 1300–1600 °C (až do 2000 °C pro uhlí), a zplyňování je většinou tlakové, provozní tlak je 2,5–8,0 MPa. Doba zdržení je pod 1 s. Mimo uhlí a biomasy se tyto reaktory s výhodou využívají i pro zplyňování kalů (uhelné kaly, kaly ČOV atp.). Popel z tohoto typu fluidních zplyňovačů odchází v suché formě, častější jsou ale zplyňovače výtavné, kde je popel odváděn formou strusky. Zplyňovací generátory s unášivým ložem jsou nejčastěji používány v paroplynových cyklech, kde jsou výhodou jak vysoké teploty, tak vysoký tlak plynu. Generátory se také využívají jako zdroj syntézního plynu pro chemický průmysl a palivové články. To je také jedním z důvodů jeho současné atraktivnosti.

Mezi hlavní výhody patří vysoká flexibilita technologie.<sup>169</sup> Další výhodou je velmi nízká koncentrace dehtu v generovaném plynu, čemuž přispívá především vysoká reakční teplota. Vysoká teplota a velmi jemné částice paliva také vedou k vysoké konverzi paliva. Hlavní složkou plynu je vodík. Metan a další uhlovodíky v plynu téměř nejsou obsaženy.

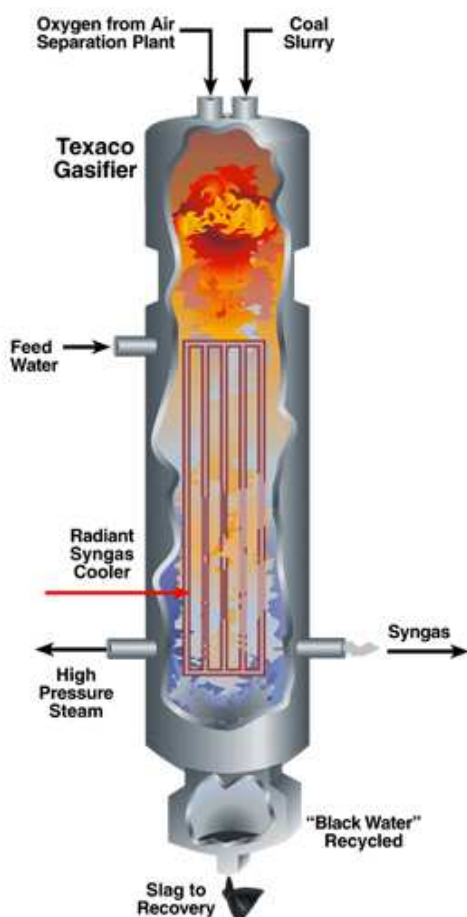
Jednou z nevýhod je potřeba úpravy paliva na velmi jemné částičky, palivo bývá drceno v mlýnech, což zvyšuje investiční i provozní náklady. Potřeba mletí paliva na velmi malé kousičky, je u vláknitého materiálu, jakým je biomasa, problém. Z toho důvodu není biomasa pro tyto typy zplyňovačů vhodná. Další nevýhodou biomasy pro tento typ zplyňovačů je jejich popel, který je díky vysokému množství přítomných alkálií velmi agresivní.

Některé systémy nepoužívají palivo v suché formě, ale všechno palivo (i suchý dřevní prach) je upraven do formy pasty, která je do reaktoru posléze zavedena.

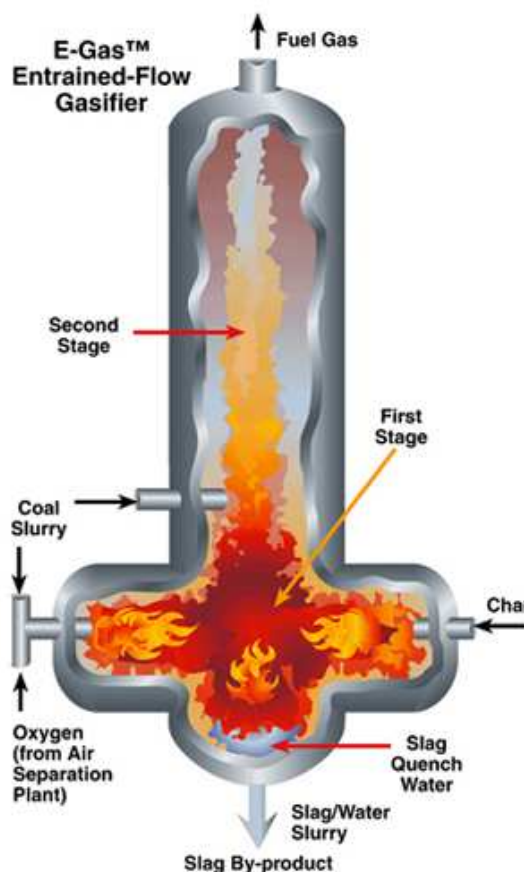
Zplyňovače (především výtavné) nejsou vhodné pro paliva s vysokým obsahem popeloviny, protože s rostoucím obsahem popeloviny klesá účinnost zařízení (ztráta fyzickým teplem tuhých zbytků). Hydrodynamika unášivých zplyňovačů je podobná práškovým kotlům, ale design zplyňovačů se od kotlů velmi liší. V současnosti se používají dva typy unášivých zplyňovačů

- **zplyňovač s horním vstupem paliva**

Jedná se o válcovitou nádobu, kde palivo a zplyňovací médium (kyslík) vstupuje shora. Zařízení se podobá práškové spalovací komoře. Generovaný plyn i popel procházejí zplyňovací komorou souproudě a může zde docházet k dalším zplyňovacím reakcím. Ve spodní části je pak popel od plynu separován a odváděn do výsypky. Na Obr. 81 je zobrazen tento typ zplyňovacího generátoru s chladičem plynu, který využívá vysokého teplotního spádu pro výrobu přehřáté páry.



**Obr. 81** Zplyňovací reaktor s unášivým ložem – horní vstup <sup>174</sup>



**Obr. 82** Výtavný zplyňovací reaktor s unášivým ložem – boční vstup <sup>174</sup>

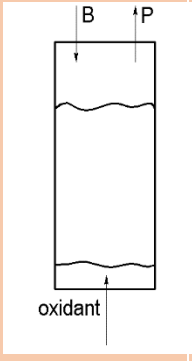
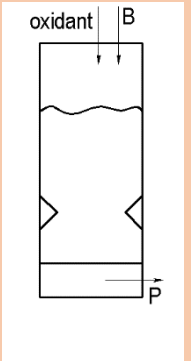
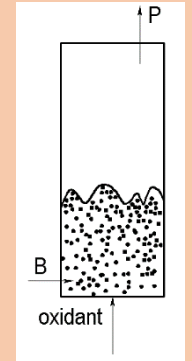
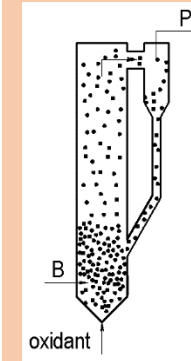
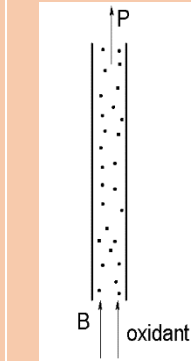
- **zplyňovač s bočním vstupem**

Tento typ zplyňovače je na Obr. 82. Palivo i zplyňovací médium vstupují do zplyňovací komory v dolní části reaktoru. Trysky paliva a okysličovadla umožňují vysoký stupeň promíchání. Produkovaný plyn je zaveden do horní části reaktoru, kde dochází k promíchávání a k reformingovým i redukčním reakcím. Vysoká koncentrace kyslíku a rychlé exotermické reakce způsobují vysoké teploty, které jsou vysoko nad teplotou tečení popelovin. Popel se ve formě strusky odvádí ze spodní části reaktoru. Výhodou je vysoký záchyt popele a nízký obsah tuhého úletu v generovaném plynu. Některé typy zplyňovačů mají i systém vrácení nevyhořelého paliva (polokoksu) do zplyňovací komory.

**Tab. 23** Přehled výhod a nevýhod zplyňovacích reaktorů s unášivým ložem <sup>31,168</sup>

Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>unášivé lože</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• vysoké výkony</li> <li>• vysoká flexibilita</li> <li>• široká palivová základna</li> <li>• možnost aplikace kapalných a pastovitých paliv (odpadů)</li> <li>• vysoká konverze uhlíku</li> <li>• bezproblémový scale-up</li> <li>• dobrá možnost řízení a regulace</li> <li>• krátký čas setrvání</li> <li>• velmi nízká koncentrace dehtu</li> <li>• vysoká teplota tavení popele</li> <li>• vysoká propustnost</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• velké množství energie je obsaženo ve formě tepla plynu</li> <li>• nízká účinnost CGE</li> <li>• krátká životnost exponovaných dílů zařízení</li> <li>• vysoké investiční a provozní náklady</li> <li>• nutnost úpravy (mletí) paliva</li> </ul>

**Tab. 24** Základní typy a charakteristiky zplyňovacích generátorů <sup>13,52,163,79,175</sup>

Typ	protiproudý	souproudý	stacionární	cirkulující	unášivý
					
skupina	pevná sesuvná vrstva		atmosférická fluidní vrstva		unášená vrstva
$t_{\max}$ (°C)	700 – 900	900 – 1200	< 900	< 900	< 1990
$t_{p,out}$ (°C)	250 – 300	700 – 850	700 – 900	700 – 950	< 1260
řízení	velmi jednoduché	jednoduché	střední	střední	komplikované
výkonový rozsah	1–30 MW <sub>t</sub>	1–2 MW <sub>t</sub>	2–25 MW <sub>t</sub>	10–150 MW <sub>t</sub>	20–250 MW <sub>t</sub>
výkonový rozsah	0,08–3 MW <sub>e</sub>	0,08–1 MW <sub>e</sub>	1–20 MW <sub>e</sub>	5–100 MW <sub>e</sub>	2–50 MW <sub>e</sub>
požadavky na kvalitu paliva	střední	vysoké	nízké	nízké	vysoké
vlastnosti paliva	rozhodující	velmi rozhodující	méně rozhodující	méně rozhodující	velmi jemné částice
velikost paliva	5–100 mm	20–100 mm	1–100 mm	1–100 mm	<1 mm
maximální vlhkost	<60 %	<25 %	<55 %	<55 %	<85 %
maximální množství popele	<25 %	<6 %			<20 %
obsah prachu	střední	nízký	velmi vysoký	velmi vysoký	velmi vysoký
obsah dehtu	velmi vysoký	velmi nízký	střední	nízký	velmi nízký
obsah dehtu	30–150 g/m <sup>3</sup>	0,015–5 g/m <sup>3</sup>	10–40 g/m <sup>3</sup>	5–12 g/m <sup>3</sup>	0,01–4 g/m <sup>3</sup>
CGE	20–60 %	30–60 %	<70 %	50–70 %	okolo 50 %
konverze uhlíku	40–85 %	<85 %	<70 %	70–95 %	až 99 %
investice	nízké	nízké	střední	vysoké	vysoké

zkratky v obrázcích: B – biomasa, P – produkovaný plyn

### 5.1.4 Méně obvyklé zplyňovací technologie

V následující kapitole je výčet méně využívaných zplyňovacích technologií. Tyto technologie jsou většinou spjaté se zplyňováním odpadů a do popředí zájmu se dostávají až v poslední době.

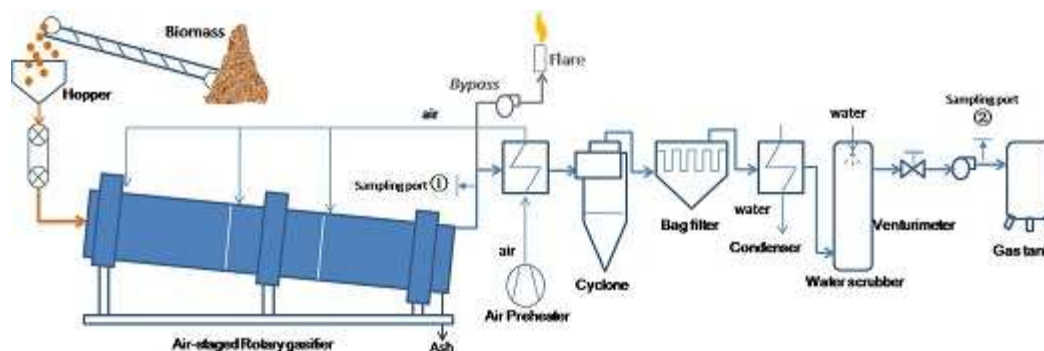
#### • Rotační pece

Rotační pece jsou horizontální válcové nádoby, které jsou nakloněny pod úhlem cca 3 %. Z jedné strany je do pece dopravováno palivo, které se sklonem pece, odvalováním a přísunem nového paliva posouvá skrze pec. Rychlost posunu paliva je možno regulovat rychlostí rotace pece. Při průchodu pecí dochází k termickému rozkladu. Rotační pece se s úspěchem používají především pro termické využití tuhých, kapalných průmyslových i komunálních odpadů a kalů. Používají se pro spalování, existují i pyrolýzní jednotky a tato technologie lze využít samozřejmě i pro zplyňování. Výhodou je dlouhý čas setrvání paliva v peci a velká univerzálnost stran palivové základny. Nevýhodou je vysoká vrstva paliva, kterou je třeba v průběhu rozdrůžovat. K tomu jsou u některých aplikací umístěny vestavby, které spečenou vrstvu narušují a umožňují tak kontakt okysličovadla plynu a nezreagovaného materiálu.

Nejčastější aplikace zplyňovací rotační pece je na upravený tuhý odpad v cementářenských provozech.

**Tab. 25** Přehled výhod a nevýhod zplyňovacích reaktorů s rotační pecí <sup>31</sup>

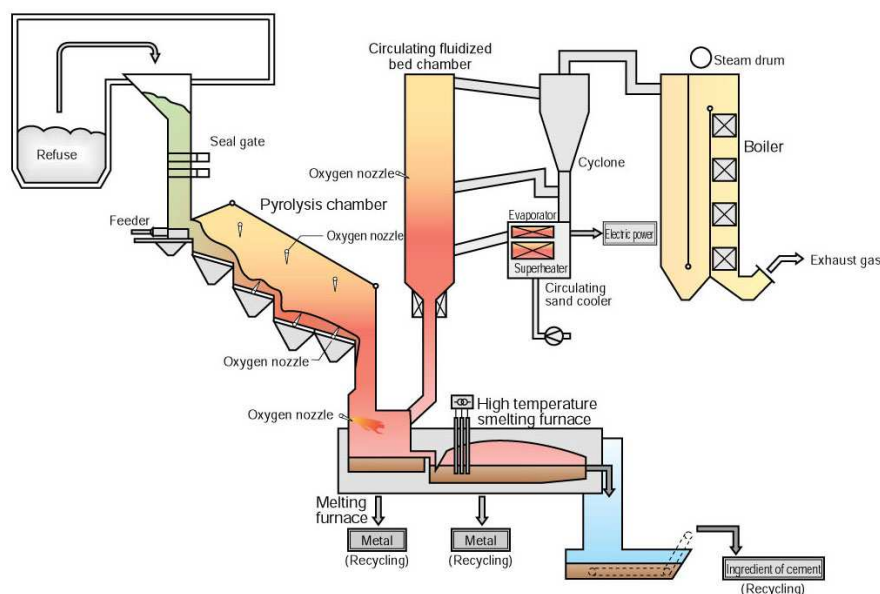
Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>rotační pec</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>nízká závislost na typu paliva</li> <li>vysoká konverze</li> <li>možnost využít pro pastové odpady</li> <li>možnost scale-up</li> <li>jednoduchá konstrukce i řízení</li> <li>nízké investiční náklady</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>obtížné najíždění</li> <li>nízká kapacita přestupu tepla</li> <li>vysoká koncentrace dehtu v plynu</li> <li>nízká tepelná účinnost</li> <li>omezená flexibilita procesu</li> <li>vysoké provozní náklady</li> </ul>



**Obr. 83** Schéma využití rotační pece v technologii zplyňování <sup>176</sup>

#### • Zplyňovače s pohyblivým roštem

Zplyňovací reaktory s pohyblivým roštem jsou úpravou klasických roštových ohnišť na zplyňovací podmínky. Zásadní rozdíl je termická konverze se podstechiometrickým množstvím okysličovadla (ER pod 0,5) a dodávání vodní páry do procesu. Používají se pro zplyňování odpadů a obdobných vysokopopelnatých nehomogenních paliv. Princip technologie spočívá ve zplyňování paliva v první komoře a následném spálení generovaného plynu, jak je patrné z Obr. 84.



**Obr. 84** Schéma spalovny odpadů se zplyňovací technologií <sup>177</sup>

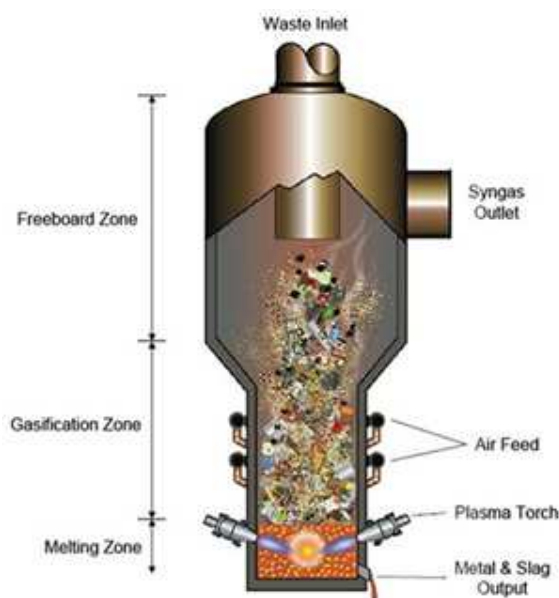
- **Plazmové zplyňování**

Hlavním technologickým článkem plazmové zplyňovače je plazmový hořák, který se skládá z elektrod. Mezi těmito grafitovými elektrodami vzniká po přivedení elektrického proudu oblouk, do kterého je zaveden plazmový plyn (vzduch, argon, dusík), který se transformuje na plazmu. V plazmovém oblouku dochází k rozkladu organického paliva na plyn. K rozkladu paliva dochází při teplotách cca 2700–4500 °C a při atmosférickém tlaku. Složky paliva, které nelze transformovat na plyn jsou roztaveny a odváděny ze spodní části zplyňovače ve formě strusky (vintrifikát). Plazmové zplyňování se nejčastěji využívá pro zplyňování odpadů, případně biomasy. Nároky na palivo nejsou vysoké, vsázka paliva může být různorodá, plazmové reaktory jsou vhodné i pro zpracování odpadu s vysokým obsahem inertní složky a vlhkosti. Plazmové reaktory pracují s téměř 100% konverzí uhlíku. Produkovaný plyn odchází ze zplyňovače o velmi vysoké teplotě (1000–1200 °C).

Dlouhý čas a vysoká teplota vedou k efektivnímu rozkladu dehtu, i další škodliviny, jako jsou dioxiny a furany, jsou rozloženy. Vysoká teplota v reaktoru a následné rychlé zchlazení vzniklého syntetického plynu minimalizují vznik dioxinů.

Zplyňovací reaktor je často doplněn druhou částí, kde dochází k rozkladu dehtu a dalším zplyňovacím reakcím.

Nevýhodou je vysoká energetická náročnost. Energie potřebná pro plazmový výboj je cca 1200–2500 MJ/t, tedy přibližně 10 % energie paliva.<sup>178</sup> Z provozního hlediska je problematická kombinace vysokých teplot ve zplyňovači a přítomnost sloučenin chlóru, které vyskytují jak v biomase, tak především v odpadech.



**Obr. 85** Schéma plazmového zplyňovače <sup>179</sup>

**Tab. 26** Přehled výhod a nevýhod plazmových zplyňovacích reaktorů <sup>31</sup>

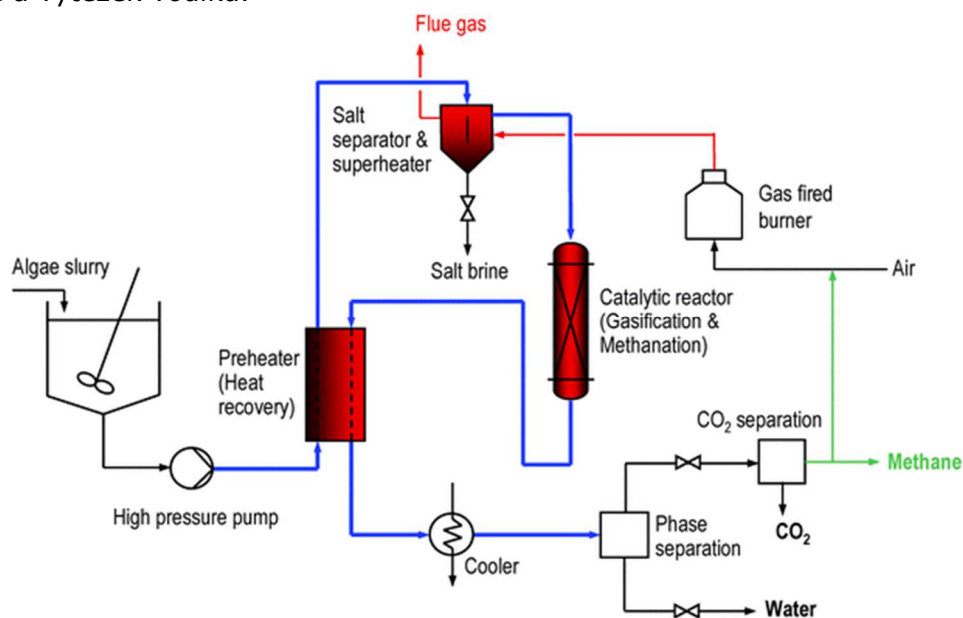
Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>plazmový zplyňovač</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>vysoká teplota tavení popele</li> <li>možnost scale-up</li> <li>velmi krátký čas setrvání</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>přítomnost nanočástic v plynu</li> <li>přítomnost pohyblivých částí v reaktoru</li> <li>nekontinuální proces</li> <li>časté výměny elektrod</li> <li>bezpečnostní problémy</li> <li>vysoké provozní náklady</li> </ul>

### • Zplyňování vodou v nadkritickém stavu

Hydrotermální zplyňování je termochemický konverzní proces, při kterém jsou organické látky přeměňovány na plynné produkty ve vodě za vysokých tlaků a teplot. Konverze a zplyňování organických uhlovodíků ve vodě o nadkritických parametrech byly zkoumány od poloviny sedmdesátých let minulého století. Využití tohoto principu se zvažuje stále častěji i díky tomu, že jsou dostupnější materiály použitelné v takto agresivním prostředí, jako je voda při vysokém tlaku a teplotě. Voda v nadkritickém stavu ( $p > 22,13$  MPa a  $T > 374,12$  °C) má jedinečné vlastnosti jako rozpouštědlo i jako reakční složka. Rozpustnost organických látek a plynů je podstatně zvýšeno, a materiály, které jsou nerozpustné ve vodě nebo vodní páře, se rozpouští snadněji, zatímco rozpustnost anorganického materiálu se snižuje. Za tohoto stavu ve vodní suspenzi probíhá velmi rychlá konverze organického paliva (biomasa, BRO) na plynný produkt bohatý na metan a vodík.

Hlavní složky ve vyrobeném plynu jsou  $H_2$  a  $CH_4$  (v sumě cca 80 % při konverzi biomasy). Obsah  $CO$  je nízký, protože vzniklý oxid uhelnatý reaguje s vodní parou a vodíkem za vzniku metanu, vodíku a  $CO_2$  (metanizační reakce a homogenní reakce vodního plynu).<sup>180</sup> Výhřevnost plynuje nad  $25 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-3}$ . Tvorba dehtu a polokoksu je omezena rychlým rozkladem paliva na plynné složky. Při reakčních teplotách pod 450 °C je hlavní složkou metan, při teplotách nad 600 °C je hlavní složkou plynu vodík.<sup>181</sup>

Použití katalyzátorů může vést ke snížení reakční doby a reakční teploty a tím i ke snížení investičních a provozních nákladů. Kromě toho mohou katalyzátory zvýšit míru konverze a výtěžek vodíku.

**Obr. 86** Schéma katalytického zplyňování ve vodě s nadkritickými parametry <sup>182</sup>

**Tab. 27** Přehled výhod a nevýhod zplyňovacích reaktorů s nadkritickou vodou <sup>181</sup>

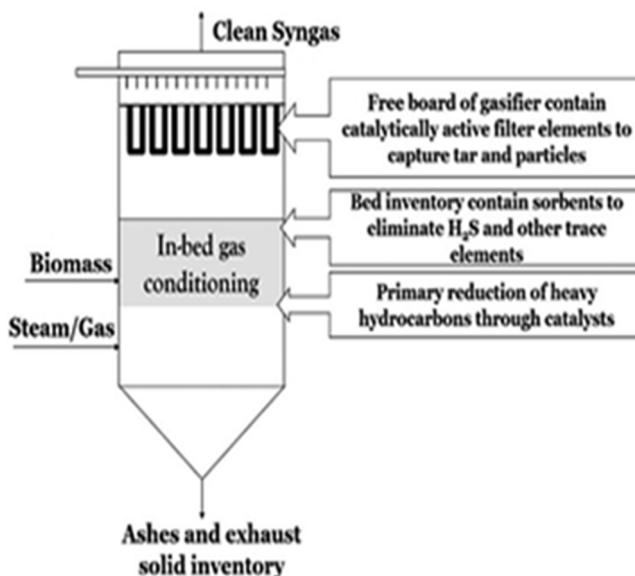
Typ zplyňovače	Výhody	Nevýhody
<b>nadkritická voda</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• využití mokrého a nízkovýhřevného paliva</li> <li>• plyn bohatý na vodík</li> <li>• nízký obsah dehtu v plynu</li> <li>• vysoká konverze paliva</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nutnost speciálních materiálů</li> <li>• koroze</li> <li>• vysoká potřeba energie pro ohřev</li> <li>• vysoké investiční a provozní náklady</li> </ul>

## 5.2 Nové typy zplyňovacích zařízení – vícestupňové zplyňovače

V předchozí kapitole jsou popsány základní typy a principy zplyňovacích zařízení. Zplyňovací reaktory se však při průmyslových aplikacích nepoužívají v jejich základní formě, ale během času vznikly různé modifikace těchto základních typů. Účelem této kapitoly je vyzdvihnout některé modifikace a jejich vliv na proces zplyňování a kvalitu produktů.

### 5.2.1 Integrace systému úpravy plynu do zplyňovacího zařízení

Jedním ze směrů vývoje je snaha o integraci zařízení. Pro většinu instalací zplyňovacích zařízení platí, že za zplyňovacím generátorem následuje řada zařízení pro úpravu plynu – čištění od dehtu, prachu, chlazení, kondenzace vodní páry atp.). Integrovaní snahy směřují k tomu, aby se co nejvíce procesů úpravy plynu realizovalo přímo ve zplyňovacím zařízení. Nejedná se však pouze o podporu primárních opatření. Poslední vývoj v oblasti inovativních katalyzátorů, sorbentů a vysokoteplotní filtračních médií nabízí možnost integrovat v jednom reaktoru zařízení pro procesy zplyňování biomasy i pro čištění plynu a kondičních procedur potřebných k získání čistého plynného paliva. Takto upravená technologie umožňuje okamžitou a efektivní přeměnu na energii (vysokoteplotní palivové články, spalovací mikroturbíny, kogenerační jednotky) nebo další katalytickou úpravu na biopaliva druhé generace nebo chemikálie.

**Obr. 87** Schématické znázornění systému zplyňování s integrovaným čištěním a úpravou plynu <sup>183</sup>

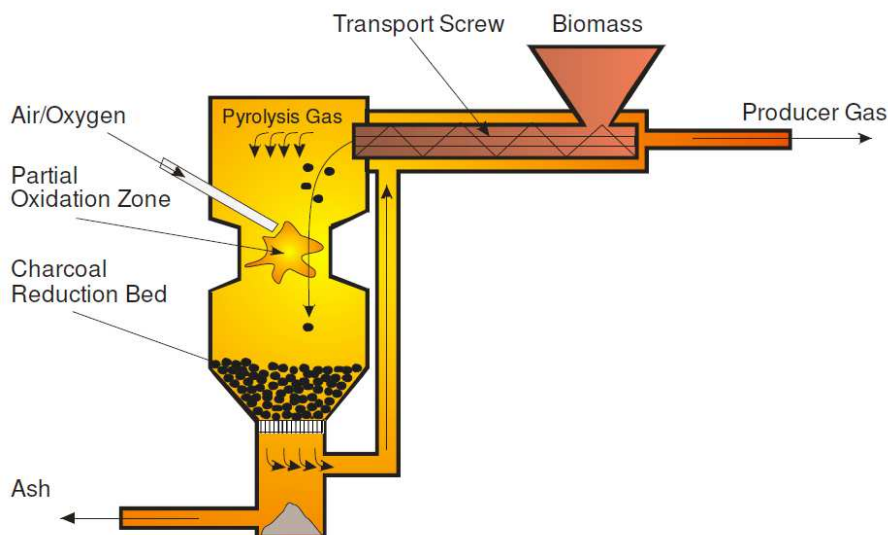
Konkrétní princip úprav tedy spočívá v instalaci keramických filtračních elementů do freeboardu zplyňovače se stacionární fluidní vrstvou. Integrací se zvýšila kompaktnost zařízení a snížily se tepelné ztráty plynu při jeho transportu do dalších zařízení a tepelné ztráty do okolí. Vyšší teplota plynu tak vede k vyšší konverzi dehtu a dalších složek na katalyzátorech.<sup>175</sup> Princip technologie je patrný z Obr. 87. Zařízení bylo zatím provozováno v laboratorních podmínkách a nemá komerční instalaci.



### 5.2.2 Oddělení zplyňování a pyrolýzy

Z hlediska účinnosti je žádoucí, aby plyny opouštěl zplyňovací zařízení s co možná nejnižší teplotou, ale pro redukci dehtu potřebujeme naopak teploty velmi vysoké. Fyzickým oddělením jednotlivých fází zplyňovacího procesu lze těchto protichůdných požadavků docílit.

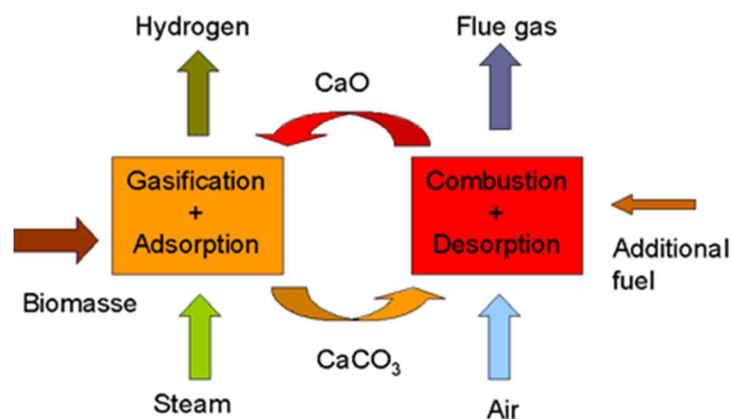
Zplyňovací zařízení Viking z Dánské technické univerzity odděluje fáze sušení a pyrolýzy od fází oxidace a redukce. Jak je patrné z Obr. 88 k sušení a pyrolýze dochází ještě ve šnekovém dopravníku. Při pyrolýze se uvolní pyrolýzní plyn bohatý na dehet. K tomuto plynu je přimícháno zplyňovací médium a proběhne částečná oxidace, která zvýší teplotu plynu nad 1200 °C. Při této teplotě se dehet obsažený v plynu rozloží. V této části zařízení jsou navíc nainstalovány keramické katalyzátory k urychlení reformingových reakcí. Plyn je zaveden do spodní části reaktoru, kam je zaváděn také polokoks z pyrolýzy. Zde dochází ke zplyňovacím reakcím a dalšímu rozkladu dehtu při redukčních reakcích. Horký plyn, který odchází z reaktoru, je vyčištěn od prachu a připraven k dalšímu použití. Teplo potřebné pro sušení a pyrolýzu je získáváno při chlazení plynu.<sup>184</sup> Tímto způsobem lze snížit obsah dehtu v plynu z 50 g.m<sup>-3</sup> na 25 mg.m<sup>-3</sup>.<sup>185</sup> Pracovníci z Dánské technické univerzity přišli s touto myšlenkou mezi prvními. Na jejich práci navázala další výzkumná pracoviště i průmysloví partneři a v současné době se můžeme setkat s celou řadou obdobná řešení s pevným nebo fluidním ložem.<sup>186,187,188,189</sup>



**Obr. 88** Zplyňovací zařízení Viking s odděleným pyrolýzním a zplyňovacím ložem <sup>185</sup>

### 5.2.3 Nepřímé spalování

Technologie nepřímého palování oddělují fázi oxidace od ostatních zplyňovacích fází. V zařízení jsou dva od sebe oddělené reaktory. V prvním reaktoru dochází k alotermnímu zplyňování, v druhém pak ke spalování polokoksu. Mezi oběma reaktory cirkuluje ložový materiál, nejčastěji přírodní katalyzátor (olivín). Olivín napomáhá ve zplyňovacím loži k rozkladu dehtu. Deaktivovaný olivín je zavedený společně s polokoksem do spalovacího reaktoru, kde dojde ke spálení polokoksu a desorpci a aktivaci katalyzátoru. Katalyzátor je ohřát na vysokou teplotu a zaveden zpět do zplyňovacího lože, kde naakumulované teplo předá. Mezi výhody tohoto uspořádání patří plyn o vysoké výhřevnosti (neobsahuje dusík, a o nízké koncentraci dehtu. Princip je patrný z Obr. 89.

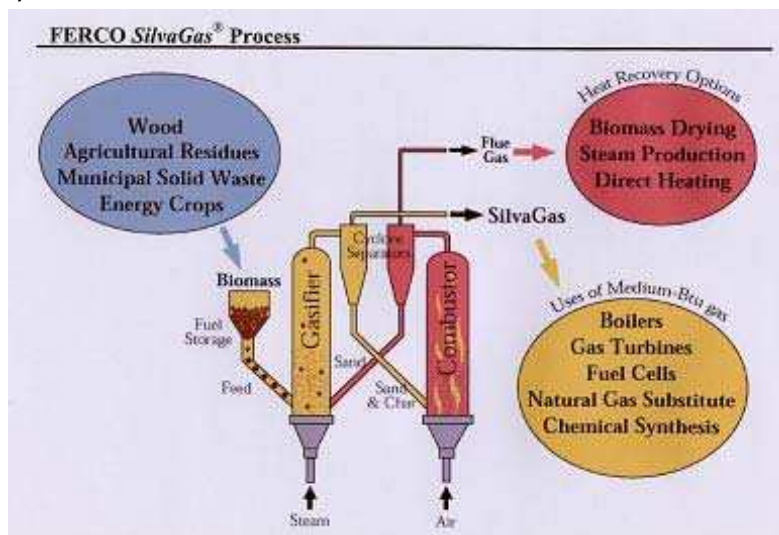


**Obr. 89** Princip zplyňovačů s nepřímým spalováním <sup>190</sup>

Mezi nejznámější aplikace tohoto principu patří technologie firmy FERCO, aplikace patentu pracovníků TU Vídeň a technologie Blue Tower.

- **FERCO Silvagás Process**

Společnost Fereco Enterprises vystavěla technologii na principu dvou navzájem propojených zařízení s cirkulující fluidní vrstvou. Jedním zařízením je fluidní zplyňovač, druhým zařízením fluidní kotel. Jde o alotermní zplyňování v cirkulujícím fluidním loži, avšak polokoks se nevrací zpět do zplyňovacího reaktoru, ale je společně s cirkulujícím pískem odváděn do fluidního kotle, kde je spálen. Písek se během spalovacího procesu v kotli nahřeje, následně je v cyklónu separován z proudu spalin a je dopraven zpět do zplyňovacího reaktoru, kde dodává teplo pro endotermické reakce. Jako zplyňovací médium slouží vodní pára a zařízení generuje plyn o výhřevnosti  $17,5 \text{ MJ.m}_n^{-3}$ . Zařízení je instalováno např. v anglickém Winkleighu nebo ve Vermontu v USA, kde je doplněno o mokrou vypírku čištění plynu. Plyn je následně využit v paroplynovém cyklu se spalovací turbínou od firmy Siemens.

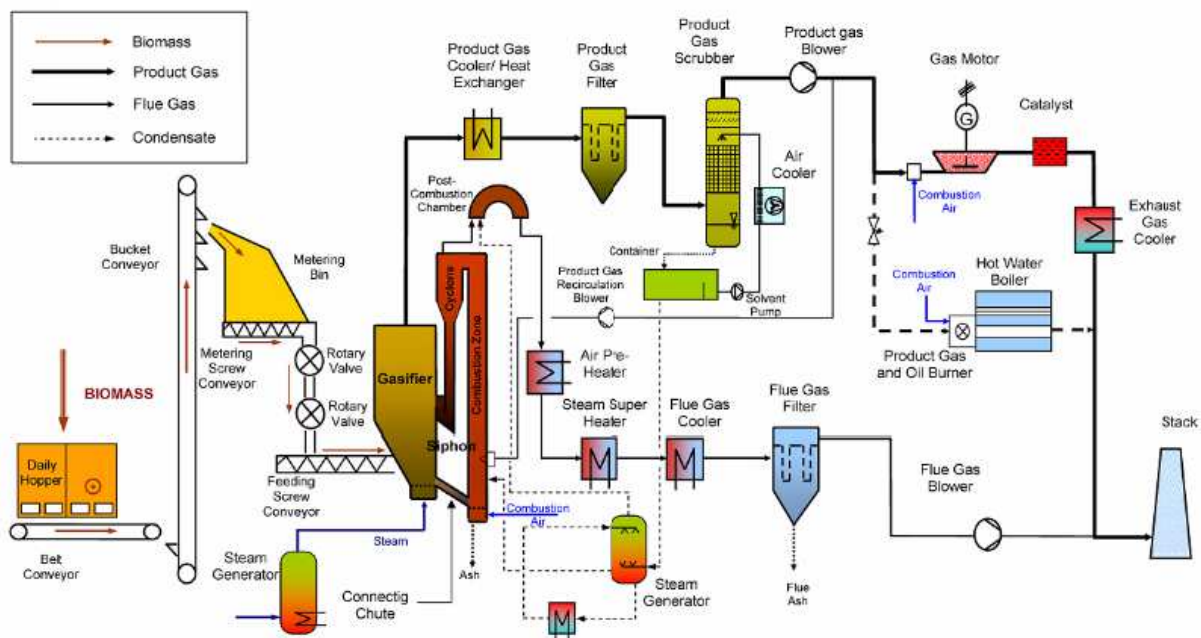


**Obr. 90** Zplyňovací proces SilvaGas® <sup>191</sup>

- **Güssing**

V roce 2000 byla uvedena do provozu jednotka postavena rakouskou firmou Rapotec GmbH. Jedná se o fluidní generátor, kde zplyňovací médium je pára. Celý proces je založen na uzavřené cirkulaci a je sestaven ze zplyňovací zóny a spalovací komory, kde se jako fluidační médium využívá vzduch. Přídavný katalytický materiál (olivín) cirkuluje mezi oběma komorami a přenáší teplo ze spalovací části. Palivo je dávkováno šnekovým podavačem. Vzduch je hnán ventilátorem do spalovací komory a ve fázi najíždění systému také do zplyňovací zóny.<sup>192</sup> Výkonu zařízení je  $2 \text{ MW}_e$  a  $4,5 \text{ MW}_t$ .

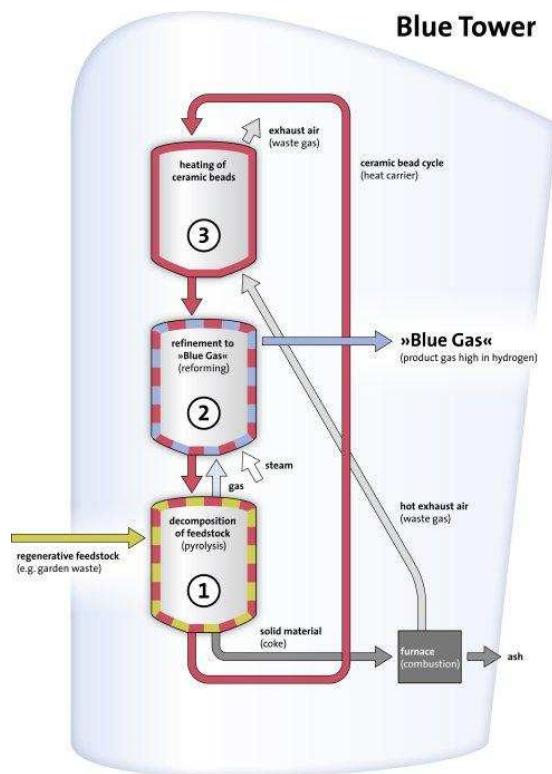
Zplyňování biomasy zde probíhá při teplotách 850–900 °C ve fluidním loži. Produkovaný plyn musí být následně ochlazen a vyčištěn od prachu a dehtu v pračce plynu pomocí organických rozpouštědel a spalován ve spalovací turbíně. Olej a vznikající uhlíkatý zbytek se odvádí do spalovací komory, kde je spalován při teplotách 1000–1050 °C. Do spalovací komory je zaváděn také inertní materiál cirkulující vrstvy. Velký průtok tohoto materiálu zajišťuje dostatečný přísun tepla pro udržení teploty potřebné teploty v reakční zóně. Díky těsné integraci obou komor jsou důsledně minimalizovány tepelné ztráty.<sup>151</sup>



**Obr. 91** Zjednodušené schéma technologie v Güssingu<sup>193</sup>

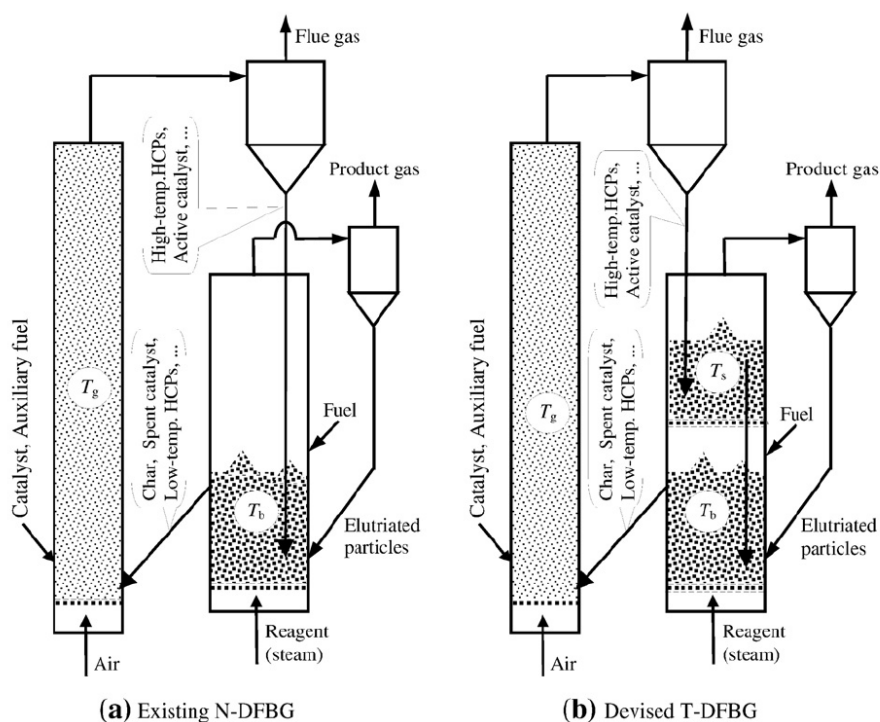
• **Blue tower**

V roce 2006 uvedla společnost Solar Millennium do provozu inovativní zařízení Blue Tower. Jako palivo je zde používána odpadní biomasa a hnůj v množství cca 3000 m<sup>3</sup>/hod. produktem je vodík. Proces probíhá ve třech oddělených zařízeních (viz Obr. 92). Palivo je dodáváno do spodní nádoby, kde při teplotě 600 °C probíhá pyrolýzní rozklad paliva. 80 % paliva je přeměněno na plyn, který je odváděn do další nádoby, kde probíhá parní reforming plynu. Zbýlý polokoks je odváděn do spalovací komory, kde je spálen a teplo je využito pro vyhřívání keramického filtru. Parná reforming probíhá při teplotě 950 °C. Plyn odchází na další využití. Poslední nádoba slouží k nahřívání keramického filtru. Keramický filtr poté odchází do nádoby na reforming, kde se účastní procesu čištění. Poté je keramický materiál odveden do pyrolýzní nádoby a zpět do nahřívací nádoby.



**Obr. 92** Schéma technologie Blue Tower<sup>194</sup>

Výzkumníci z IHI Corporation z Japonska zkombinovali obě předchozí inovace. Jak je patrné z Obr. 93, technologie je založená na zplyňovači s dvojitým ložem, z nichž se v jednom odehrává aloterní fluidní zplyňování a druhé lože je určeno pro spalování a ohřev katalyzátoru-teplonosiče. Inovace spočívá v zařazení roštu do zplyňovací části zařízení. Ohřátý a aktivovaný katalyzátor je dopraven na rošt a tímto katalytickým ložem prochází generovaný plyn. Dochází zde k intenzivním reformingovým reakcím, čímž se eliminují dehty a uhlovodíky v plynu obsažené. Katalyzátor je poté skrze rošt zaveden do zplyňovací části, kde již plní svoji standardní roli teplonosného media a katalyzátoru pro primární redukci dehtu. Tato jednoduchá inovace redukuje množství dehtu o 25 %, zvyšuje obsah vodíku o cca 5 % a snižuje obsah uhlovodíků v plynu o 3 %. Výhřevnost plynu klesá z  $16,3 \text{ MJ.m}_n^{-3}$  na  $15,24 \text{ MJ.m}_n^{-3}$ . Bližší podrobnosti v literatuře.<sup>195</sup> Obdobou jsou výzkumné projekty na TU ve Vídni.<sup>196</sup>



**Obr. 93** Konceptní schéma pro (a) standardní reaktor s duálním fluidním ložem (N-DFBG) a (b) novou koncepcí s oddělenými zónami v reaktoru<sup>195</sup>

## 6 Biofluid

V následujících kapitolách budou shrnuty výsledky experimentů, které byly prováděny jednak za účelem osvojení si dovedností provozovat fluidní zplyňovací generátor na různé druhy paliva a dále za účelem k ověření teoretických poznatků. K realizaci experimentů bylo využito stávající poloprovozní zařízení Biofluid.

Zařízení Biofluid 100, nebo později Biofluid 2, je experimentální poloprovozní stand atmosférického zplyňovače se stacionární fluidní vrstvou. V laboratořích Energetického ústavu byl vybudován v roce 2000 a od té doby je na něm prováděn výzkum týkající se zplyňování biomasy a čištění plynu. Zařízení bylo vyrobeno ve firmě ATEKO Hradec Králové, řídicí a měřicí systém kompletovala firma Energovýzkum Brno. Celkový pohled na zařízení je na Obr. 94.

Původní zařízení se skládalo pouze ze zásobníku paliva, zplyňovacího generátoru, cyklonu pro separaci nevyhořelého polokoku a fléry pro spalování generovaného plynu. Postupem času byla jednotka obohacena o další zařízení, podle požadavků aktuálního výzkumu. Od roku 2001 byla k zařízení připojována experimentální vodní pračka plynu pro výzkum čištění plynu mokrou cestou, v roce 2003 pak byl instalován druhý zásobník, aby mohlo dojít k dávkování směsi dvou paliv v různých poměrech a současně byl instalován i horký katalytický filtr pro zkoumání čištění plynu přírodním katalyzátorem. V roce 2006 byly pořízeny dva menší otápěné filtry pro výzkum štěpení dehtu niklovými katalyzátory a následně byla k zařízení instalována i kogenerační jednotka TEDOM. Posledním přidaným zařízením byla spalovací komora na testování hořáků na generovaný plyn. V letech 2013 a 2014 proběhla v rámci projektu NETME na zařízení kompletní rekonstrukce, zařízení bylo upraveno dle dosavadních zkušeností, byly odstraněny některé součásti, které se již nevyužívaly a doplněn plynem pro stabilizaci vlastností a průtoku plynu. Zásobník paliva byl doplněn mezizásobník, aby palivo mohlo být doplňováno bez nutnosti odstávky. V té době došlo k přejmenování na Biofluid 2.

Na zařízení probíhá dlouhodobý výzkum a to především díky podpoře dotačních agentur. Realizoval se zde výzkum projektů GAČR, MPO, MŠMT (Eureka), FRVŠ, TAČR a další. Pro komerční sféru zde bylo prováděno množství testů, především zjišťování vhodnosti paliv ke zplyňování. Zařízení slouží pro výukové účely, především jako experimentální zařízení pro diplomové a disertační práce.

Přibližné parametry reaktoru pro jmenovitý výkon za použití dřevní štěpky jako paliva jsou uvedeny v Tab. 28.

Pro přidavek vodní páry do procesu zplyňování byl k zařízení přidán parní vyvíječ, který generuje sytou páru o tlaku 4,5 bar. Po redukci na potřebný přetlak (cca 50 kPa) je pára zavedena do trubkového přehříváku s hořákem na propan-butan. Zde je možno páru přehřát až na 480 °C. Přehřátá pára je zavedena do přívodu zplyňovacího vzduchu pod roštem fluidního reaktoru tak, aby došlo k pomísení obou medií. Maximální hmotnostní tok páry je 24 kg.hod<sup>-1</sup>. Při přepočtu na poměr S/B lze při maximálním výkonu parního vyvíječe dosáhnout poměru cca S/B = 1.

**Tab. 28** Parametry experimentálního zařízení Biofluid 2

výkon (v produkovaném plynu)	kW <sub>t</sub>	46
příkon (v palivu)	kW <sub>t</sub>	56
spotřeba dřeva	kg.h <sup>-1</sup>	20
průtok vzduchu	m <sub>n</sub> <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	22
množství generovaného plynu	m <sub>n</sub> <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>	33

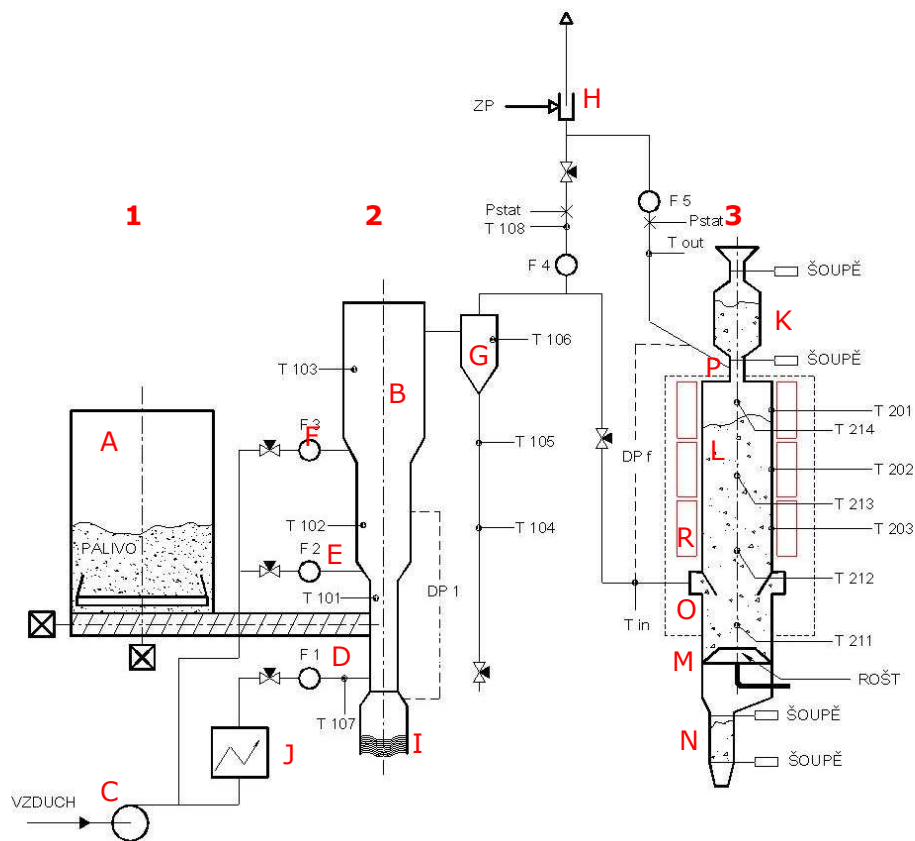


**Obr. 94** Zařízení Biofluid 100 – 1–zásobník paliva, 2–zplyňovací reaktor, 3–horký filtr

### 6.1 Popis zařízení

Na Obr. 95 je zjednodušené schéma experimentálního zařízení. Palivo je odebíráno ze zásobníku (A) opatřeného hrablem pro rozduřování klenby paliva a je podáváno šnekem poháněným motorem s frekvenčním měničem do reaktoru (B). Dmychadlo (C) vhání vzduch do reaktoru pod rošt, jakožto primární (D), a dále na dvou výškových úrovních jako sekundární (E) a terciární (F). Vyrobený plyn je zbaven úletu v cyklonu (G). Výstupní plyn je pak spalován na hořáku (H) vybaveném stabilizačním hořákem na zemní plyn a vlastním přívodem vzduchu. Popel z reaktoru se vypouští do nádoby (I). Aby bylo možno zkoumat vliv přehřevu vzduchu, je za dmychadlem zařazen elektrický ohříváč (J).

Pro čištění plynu pomocí přírodního katalyzátoru (dolomitu) byl v roce 2002 k zařízení připojen kontinuálně pracující horký filtr. Čerstvý dolomit je do filtru přiváděn z nádoby (K), na jejímž vstupu a výstupu jsou šoupátka. Filtr je válcová nádoba (L), na jejímž dně je rotační rošt (M) zajišťující vyhrnování pasivované náplně do odpadní nádoby (N), která je rovněž na vstupu i výstupu vybavena šoupátkem. Plyn odebíraný za cyklonem se přivádí do spodní části reaktoru (O), proudí vzhůru katalytickým ložem a vystupuje z horní části reaktoru (P). Reaktor je vybaven elektrickým otápěním (R) a možností přívodu vzduchu. Podrobný princip vysokoteplotního filtru byl již dříve popsán v publikacích.<sup>197</sup> Veškerá data z měření (teploty, tlaky, tlakové diference, frekvence atd.) jsou automaticky ukládány do připojeného PC měřícím softwarem XMEAS od firmy Energovýzkum. Interval jednotlivých záznamů je 10 sekund.



**Obr. 95** Schéma zařízení Biofluid 100: 1-zásobník paliva, 2-zplyňovací reaktor, 3-horký filtr; A-zásobník paliva, B-zplyňovací reaktor, C-dmychadlo, D-vstup primárního vzduchu, E-vstup sekundárního vzduchu, F-vstup terciálního vzduchu, G-cyklon, H-stabilizační hořák, I-zásobník popele, J-elektroohřívák vzduchu, K-zásobník čerstvého dolomitu, L-lože horkého filtru, M-rošt, N-zásobník pasivovaného dolomitu, O-vstup plynu do HF, P-výstup plynu z HF, R-topná tělesa

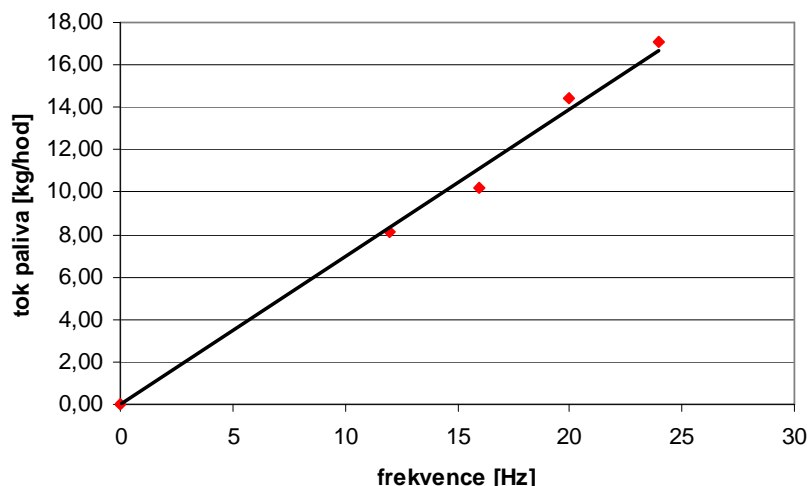
## 6.2 Popis experimentu

Vlastní měření probíhala většinou jako dvoudenní nebo vícedenní bloky. První den bylo nutné pro experimenty nachystat zplyňovací generátor, filtry a měřící aparaturu. V dalších dnech pak probíhalo samotné měření. Celému tomuto bloku samozřejmě předcházelo vyjasnění si cílů měření, tzn., za jakým cílem se měření koná, co se bude měřit, nastavení provozních podmínek atp. To vedlo k zefektivnění práce při samotném měření.

### 6.2.1 Příprava měření

Den před samotným měřením probíhaly přípravy zařízení, bylo nutno celé zařízení vyčistit od prachu, ze svodové trubky od cyklonu odstranit polokoks, sundat rošt a odstranit (někdy napečené) zbytky fluidní vrstvy z předchozího měření.

Dále bylo nutné doplnit do zásobníku palivo. Pro většinu paliva bylo nutné provést podávací zkoušku, aby se ověřilo dávkování paliva šnekovým podavačem. U podávací zkoušky se měřila závislost množství paliva dodaného do reaktoru na frekvenci šneku a kontroloval se sklon paliva ke klenbování v zásobníku a zapěchování ve šneku. Schopnost kontinuální dodávky paliva do fluidního lože během experimentů je zásadním klíčem k úspěšné realizaci. Proto tomuto kroku byl dáván patřičný důraz. Během experimentů se jako nejvhodnější palivo ukázala klasická dřevní štěpka, kterou bylo nutno přesít a odstranit tak částice větší než 30 mm (omezení šnekem dopravy paliva). Dřevní štěpka je vhodná především díky schopnosti vytvořit stabilní fluidní vrstvu, která zabránila většímu kolísání zplyňovacího procesu. Odpady z nábytkářského průmyslu (piliny, hobliny) jsou příliš suché, rychle vyhoří a k vytvoření potřebné vrstvy nedojde. To je potřeba kompenzovat dodáváním inertního materiálu, což ale znamená komplikace při měření.



**Obr. 96** Ukázka závislosti množství podávaného paliva na frekvenci šneku pro smrkovou štěpku

V případě, že cílem experimentů bylo zkoumání možností čištění plynu, bylo třeba připravit také filtrační zařízení. Zde bylo nutné vyměnit jejich náplň a vyčistit vstupní potrubí. Výměna náplně spočívala v jejím vyroštování a dosypání cca 60–80 litrů dolomitu či štěrku horní násypkou. U dolomitu též proběhla kalcinace.

Dále byla provedena zkouška funkčnosti celého zařízení, měřících přístrojů a přichystány sondy a nádoby pro odběry vzorků pro off-line analýzy.

### 6.2.2 Průběh experimentů

Experimenty byly jak časově, tak personálně náročné. Bylo při nich nutné zajistit stabilní chod zplyňovacího reaktoru, obměňovat náplň filtrů, kontrolovat chod filtrů a on-line měření a odebírat jednorázové vzorky plynu a dehtu. Na měření se většinou podílelo 3–5 lidí. Měření trvalo od cca 6:00, kdy se zahájily přípravy k zapálení zplyňovacího generátoru, do 16–20 hodiny podle situace. Následující popis vychází z konkrétního měření 20. 2. 2011 a lze jej použít jako obecný popis průběhu experimentu.

- Režim reaktoru

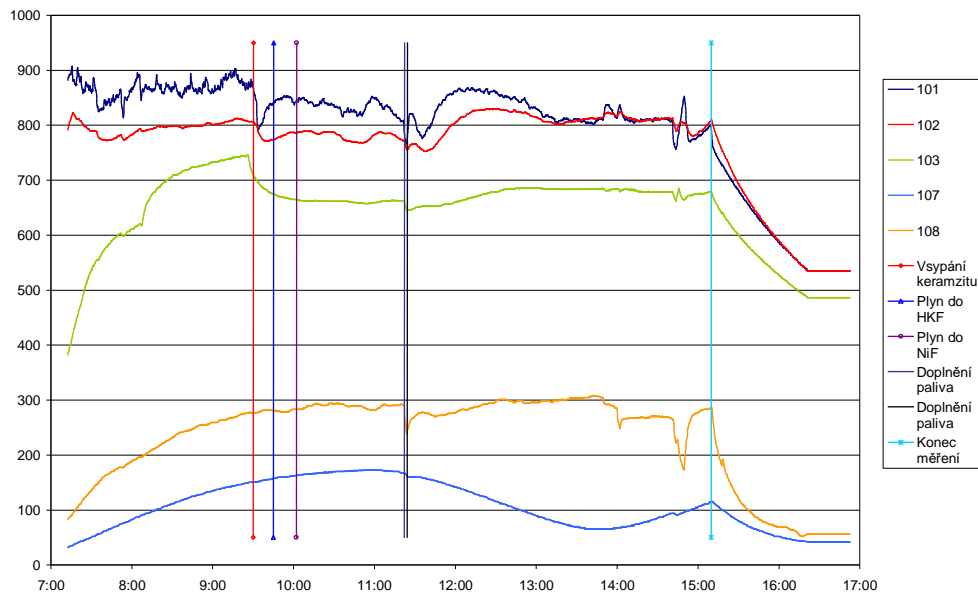
Generátor byl po zapálení v 6:10 pozvolna (kvůli různým teplotním dilatacím) nahříván na provozní teplotu 810 °C. Jako palivo bylo nejdříve použito hoblin a pilin (z předchozího měření) později byla dosypána dřevní štěpka, jež vytvořila hustou fluidní vrstvu a teploty byly stabilní (viz Obr. 97). Generátor pracoval nejprve ve spalovacím režimu (množství primárního vzduchu cca 30 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, s minimálním množstvím paliva), teprve po překročení teploty ve fluidním loži (101) nad 700 °C byl nastaven zplyňovací režim (primární vzduch 21 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, terciální vzduch 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, množství paliva kolem 12 kg.h<sup>-1</sup>).

Těsně před zahájením samotného měření na katalyzátoru bylo zařízení na krátký čas odstaveno z důvodu doplnění paliva, aby později nedošlo během odběrů. Množství primárního vzduchu bylo konstantní po celou dobu měření (21 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), terciální vzduch byl vypnut. Ten slouží pouze při prohřívání generátoru – pomocí částečné oxidace plynu se vyhřívá horní část reaktoru.

Teploty byly regulovány mezi 790 °C až 820 °C. Regulace teplot se při konstantním množství vzduchu prováděla změnou frekvence šneku přivádějícího palivo do fluidního reaktoru. Frekvence podávacího šneku byla pro piliny a hobliny okolo 22 Hz, pro štěpku pak okolo 11 Hz.

Od zapálení generátoru byl plyn pouštěn na hořák, kde byl (za pomoci stabilizačního hořáku na zemní plyn) spálen. Jak je patrné z grafů, v 9:50 byl plyn puštěn do horkého filtru a cca v 10:00 pak do filtru s niklovým katalyzátorem. Samotné odběry plynu a dehtu proběhly od 11:30 (dosypání paliva) do ukončení experimentu (15:10).





**Obr. 97** Graf průběhu teplot v reaktoru

### 6.3 Metodika odběrů a analýzy vzorků

Pro ověřující experimenty bylo nutné zvolit jednotnou metodu měření, odběru vzorků a jejich analýzu, abychom do vyhodnocování zanesli co nejméně chyb. Na druhou stranu rostla naše zkušenost s danou tematikou i přístrojové vybavení a je logické, že ruku v ruce s tímto byly metody inovovány. Na výsledky a jejich vyhodnocení by však tyto změny neměly mít negativní vliv.

Pro kvalifikované vyhodnocení experimentů je nutné sledovat

- vlastnosti vstupního vzduchu – teplota, tlak, průtok
- vlastnosti paliva – vlhkost, složení, výhřevnost, objemový tok
- vlastnosti plynu – teplota, tlak, průtok, složení
- provozní podmínky zplyňování – teplotu, absolutní tlak a tlakovou diferenci
- provozní podmínky katalýzy – teplotu, tlakovou diferenci a absolutní tlak

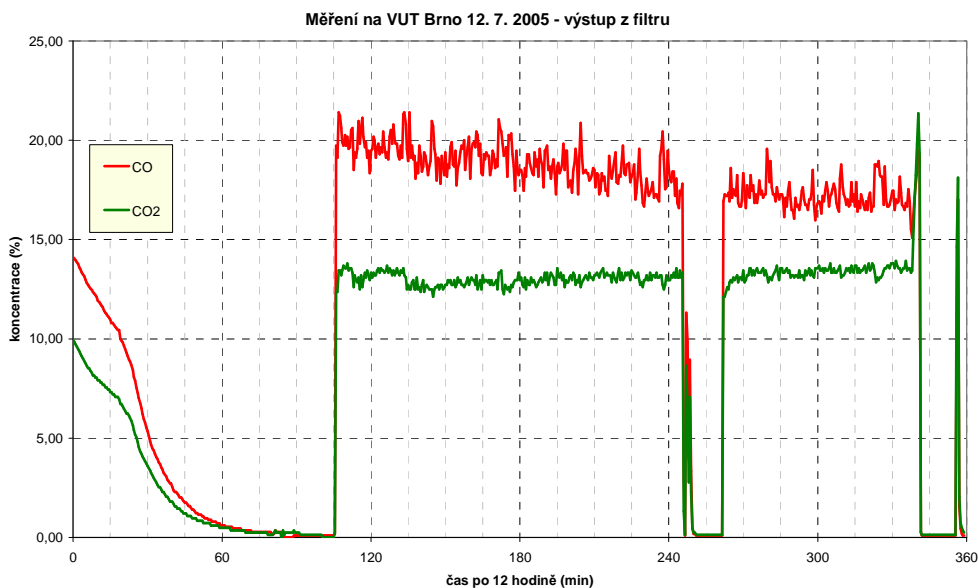
#### 6.3.1 Metoda stanovení složek plynu

Pro analýzu složení generovaného plynu lze v zásadě rozlišit on-line měření a měření diskontinuální – odběrem do vzorkovnic a následný rozbor na analyzátoru v laboratoři.

- On-line měření

Pro online měření byl zvolen přístroj na principu absorpce infračerveného záření. Infračervená spektroskopie je metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek 0,8–1000  $\mu\text{m}$  analyzovaným materiálem. Sensory využívají schopnosti plynů s více než jedním typem atomu absorbovat infračervené záření (např. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Plyn je detekován měřením absorpce na určité frekvenci IČ záření, která odpovídá vibraci nebo rotaci molekulární vazby mezi rozdílnými atomy. S nárůstem koncentrace měřeného plynu se snižuje úroveň IČ záření, které dorazí od zdroje záření k senzoru na konci optické trasy (přibližně logaritmická závislost).<sup>198</sup>

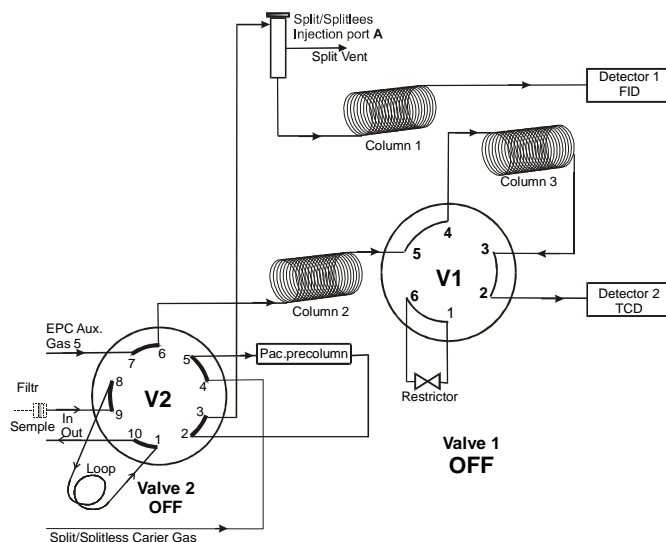
Plyn byl odebírán většinou na výstupu z filtru, občas pro porovnání byla měřící sonda zavedena na vstup do filtru. Za výstup z potrubí byly zařazeny probublávačky naplněné toluenem a vodou, kde došlo k částečnému vyprání dehtu a prachu z plynu. Poslední zbytky prachu a aerosol dehtu se odloučily pomocí buničité vaty a filtračních papírů na další části čistící trati. Analyzátor je schopen sám nasávat plyn, takže nebylo třeba výrazného přetlaku plynu. Takto byly detekovány pouze CO, CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Data byla snímána počítačem.



**Obr. 98** Příklad výstupu z on-line měření – obsah CO a CO<sub>2</sub> – 12. 6. 2007

- Jednorázové odběry

Pro podrobnější rozbor byl plyn odebírán do skleněných vzorkovnic, tzv. myší. Vzorkovnice se před měřením naplnily vodou, připojily se na měřící místa a podtlakem vzniklým při vypouštění vody do nich byl nasát plyn. Důležité bylo, aby měřící místa byla vždy vyhřátá alespoň na 350 °C (tím se zamezí kondenzaci dehtu), a aby odběrová hadička byla naplněna plynem, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku vzduchem. Odebraný vzorek byl analyzován na plynovém chromatografu, nejdříve na pracovišti VŠCHT v Praze, později přímo v laboratořích EÚ v Brně.



**Obr. 99** Schéma GC HP 6890 použitého pro stanovení složení plynu ze zplyňování

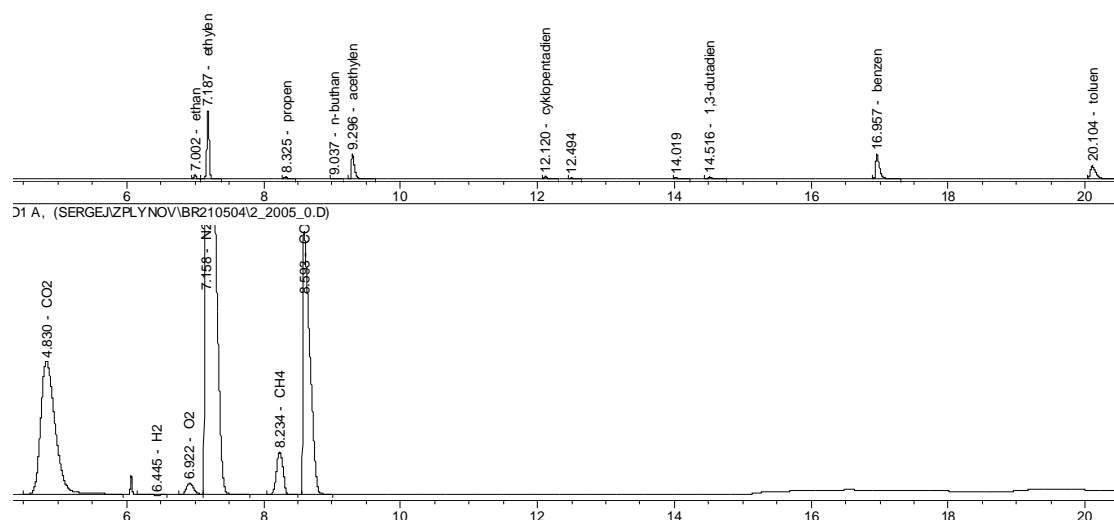


**Obr. 100** Provádění odběrů plynu

Plynová chromatografie (GC) je analytická a separační metoda, která má výsadní postavení v analýze těkavých látek.<sup>199</sup> GC umožňuje identifikovat a stanovit látky plynné a látky, které lze převést do podoby par zahřáním, derivatizací nebo pyrolýzou (kapaliny i pevné látky) s vysokou účinností separačního procesu.<sup>200</sup> Princip separace látek plynovou chromatografií je následující. Kolonou se stacionární fází prochází stále nosný plyn. Vzorek se vnese (nastříkne) do vyhříváného bloku (injektoru), kde se odpaří a ve formě par je

unášen nosným plynem do kolony. Složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony ve stacionární fázi a pak desorbují čerstvým nosným plynem. Nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka ze vzorku postupuje kolonou svou vlastní rychlostí závislou na distribuční konstantě složky. Látky postupně vycházejí z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribučních konstant a vstupují do detektoru. Detektor indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu. Signál detektoru je vhodně upraven a plynule se zaznamenává. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram. Popsaná chromatografická technika se označuje jako eluční. Dojde-li na chromatografické koloně k separaci všech  $n$ -složek analyzovaného vzorku, obsahuje chromatogram  $n$ -elučních křivek - píků. Podle polohy píku v porovnání se standardem lze vyslovit předpoklad o identitě látky. Plocha píku je úměrná množství látky ve vzorku.<sup>201</sup> Ukázka záznamu je na Obr. 101.

Důležitou součástí chromatografu jsou detektory, které využívají různé fyzikální nebo fyzikálně-chemické principy s cílem co nejpřesněji a nejspolehlivěji určit koncentraci nebo objemové množství jedné nebo několika plynných složek ve směsi plynu. Analyzátoři na principu fyzikálním měří některou fyzikální veličinu, jejíž vztah ke složení analyzovaného plynu je přesně definován. Z fyzikálních veličin se pro analýzu plynů nejčastěji využívá absorpce infračerveného nebo ultrafialového záření, rozdílná tepelná vodivost, paramagnetismus apod. Činnost analyzátorů na principu fyzikálně-chemickém spočívá ve sledování fyzikálních jevů provázejících chemickou reakci, které se účastní určovaný plyn nebo kterou podstatně ovlivňuje. K fyzikálně-chemickým analyzátorům patří například přístroje založené na měření reakčního tepla a zejména stále častěji používané analyzátoři na bázi elektrochemických chemických senzorů.<sup>202</sup> Přehled detektorů je patrný z Tab. 29, bližší rozbor principů jednotlivých detektorů je nad rámec této práce, lze jej však najít v literatuře.<sup>199,200,201,202,203,204</sup>



**Obr. 101** Chromatografický záznam signálu s FID (uhlovodíky) a TCD (permanent. plyny)

**Tab. 29** Přehled detektorů pro plynovou chromatografii

senzory na fyzikálním principu	senzory na fyzikálně-chemickém principu
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ rezonanční piezoelektrické</li> <li>○ tepelně-vodivostní</li> <li>○ paramagnetické</li> <li>○ konduktivity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ polovodičové s pevnou fází</li> <li>○ CHEMFET</li> <li>○ termokatalytické</li> <li>○ elektrochemické</li> </ul>
optické a optoelektronické senzory	senzory pro chromatografickou analýzu
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ infračervené</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ plamenový ionizační (FID)</li> <li>○ fotoionizační</li> </ul>



**Obr. 102** Vzorky plynu z měření 23. 10. 2007

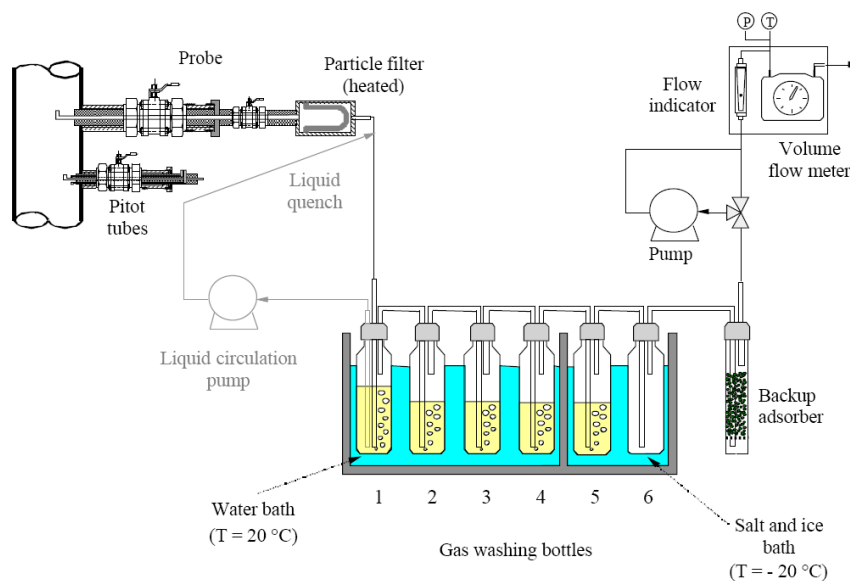
### 6.3.2 Odběry a analýza vzorků dehtu

Pro stanovení obsahu dehtu v generovaném plynu neexistuje dosud žádná všeobecně platná a závazná norma. V rámci spolupráce několika vědeckých pracovišť byl ovšem vytvořen dokument známý jako Tar Protocol, který má sloužit coby univerzální směrnice pro odběr a analýzu vzorků dehtu a prachu.<sup>205</sup>

- Tar Protokol

Cíl autorů byl standardizovat jak metodu odběru a analýzy, tak definici dehtu, aby bylo možné porovnávat výsledky z různých pracovišť. Aktuální informace o této směrnici jsou k dispozici na internetu.<sup>206</sup> Navržená odběrová trať je univerzální a může sloužit jak pro stanovení obsahu dehtu v plynu, tak pro simultánní odběry dehtu a prachu. Sestava je složena z několika základních částí (viz Obr. 103):

- odběrové sondy a prachového filtru
- série promývaček s absorbérem
- záložního sběrače zbytkového dehtu
- zařízení na podporu průtoku a měření množství protečeného plynu



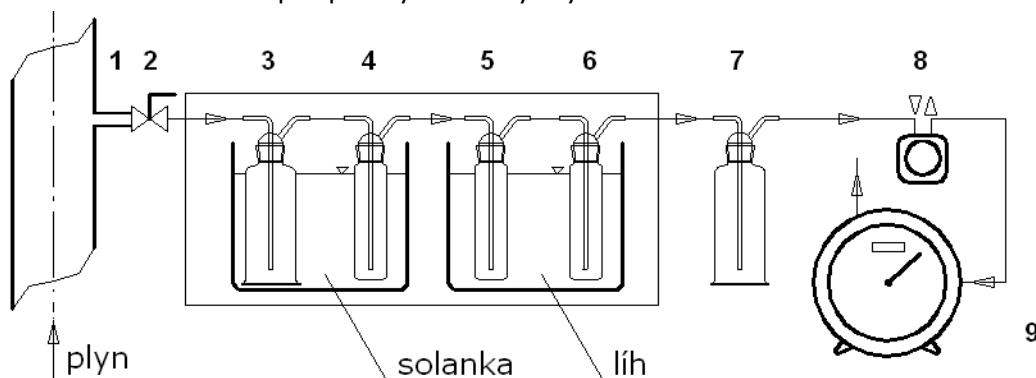
**Obr. 103** Odběrová trať dle Tar Protokolu <sup>205</sup>

Kromě správného sestavení odběrové trati je nutno dodržet několik dalších zásad:

- teplota v místě odběru má být vyšší než 350 °C,
- odběrová trať by měla sestávat z prvků ze skla a PTFE (při teplotách pod 200 °C), v oblastech s vyššími teplotami je vhodné použít trubky z nerez oceli, aby nedocházelo k rozkladu materiálu hadiček z PTFE,
- doporučený průtok plynu přes odběrovou trať je 2–10 dm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, a minimální absolutní tlak v kanálech odběrové trati 0,6 bar,
- nejmenší doporučené množství odebraného plynu je 0,1 m<sup>3</sup>,
- doporučeným rozpouštědlem pro odběry dehtu je isopropanol (středně těkavá látka); alternativou je také aceton (vysoce těkavá látka), avšak vzhledem k jeho těkavosti je nutno dbát některých omezení týkajících se styku s horkým plynem.
- Upravená použitá trať

Odběrová trať byla z důvodu personálního zabezpečení, úspornosti a rychlosti měření mírně upravena, byla použita modifikace. Úpravy byly konzultovány s pracovníky VŠCHT Praha.

Schéma reálné trati je na Obr. 104. Vzorkovaný plyn je veden odběrovou trubicí (1) přes kulový ventil (2) a teflonovou spojovací trubičku do sady promývaček s acetonem (3 až 6). Promývačky 3 a 4 jsou chlazené ve studené lázni ze solanky (okolo -10 °C), promývačky 5 a 6 jsou ponořeny v lihové lázni o teplotě -39 °C. Po průchodu záložní filtrační promývačkou (7) a čerpadlem (8) vstupuje plyn do bubnového plynoměru (9), odkud vystupuje do atmosféry. Promývačky jsou propojeny teflonovou hadicí. Zbytek aparatury je spojen hadicí z PVC. Za účelem dosažení těsnosti jsou přes všechny spoje převlečeny silikonové hadičky. Pro zvýšení intenzity přenosu tepla a hmoty jsou promývačky 3, 4 a 5 naplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 mm. Průtok plynu je zvyšován použitím čerpadla nebo redukován pomocí Hormanovy hadicové tlačky či kulového ventilu. Jako náplň promývaček byl vybrán aceton.



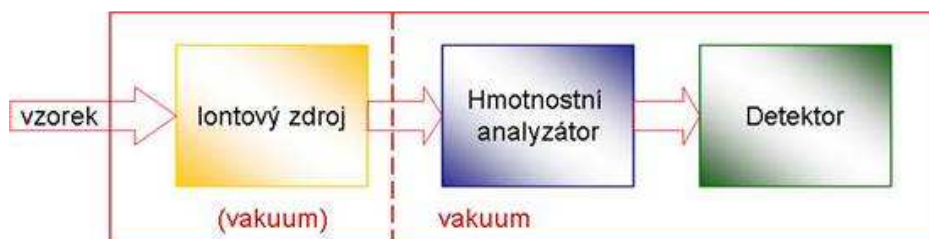
**Obr. 104** Schéma trati pro odběr vzorků dehtu

- Odběr a rozbor vzorků dehtu

Během odběru bylo zařízení ve stabilním provozu bez vnějších zásahů do jeho chodu. Odebíráno je minimálně 50 l plynu a doba trvání odběru se pohybuje mezi 15 a 30 minutami. Po odebrání potřebného množství, byl aceton s jímaným dehtem slit do vzorkovnice, promývačky a skleněné kuličky propláchnuty acetonem (aceton přidán do vzorkovnice) a vzorek byl uložen a odeslán k analýze. Vzorky byly v rámci spolupráce analyzovány na VŠCHT v Praze.

Analýza obsahu dehtu v plynu byla prováděna pomocí plynové chromatografie s využitím hmotnostního spektrometru (GC-MS). Avšak ne všechny složky dehtu jsou přístupné GC analýze a ne všechny z látek zjištěných pomocí GC jsou pak identifikovatelné (viz kapitola 2.1.6). GC analýza obvykle určí více než 80 % dehtu. Zbytek je materiál s vysokou molární hmotností  $M > 350 \text{ g.mol}^{-1}$ . Neidentifikovatelné látky jsou pak většinou látky neznámé. Hmotnostní spektrometrie (MS) slouží k identifikaci neznámých sloučenin, kvantifikaci známých sloučenin a objasňování struktury látek. Rozděluje látky podle toho, jak se jejich ionty chovají v elektrickém nebo magnetickém

poli. Síla na jednotkový náboj je konstantní, ale zrychlení je nepřímo úměrné hmotnosti, umožňuje proto i přesnou separaci izotopů. Metoda je však velmi energeticky náročná.



**Obr. 105** Princip hmotnostní spektrometrie

Hlavní součásti hmotnostních spektrometrů jsou (viz Obr. 105):<sup>207</sup>

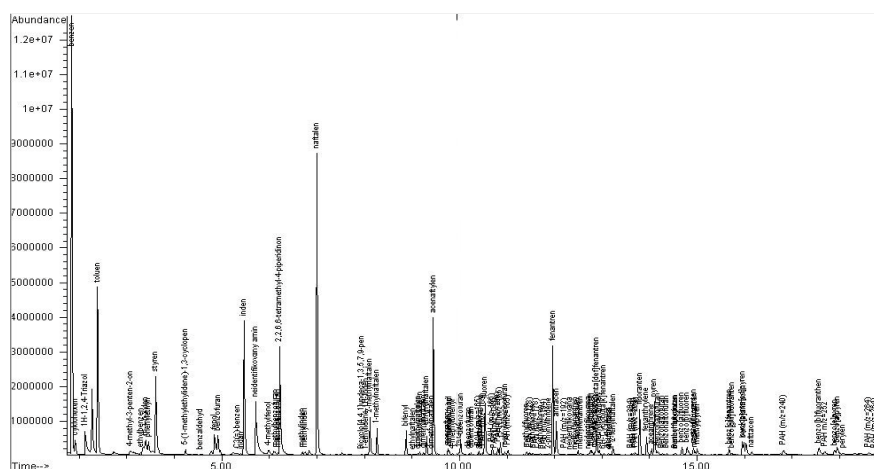
- Iontový zdroj – slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (tzv. ionizace)
- Hmotnostní analyzátor – slouží k rozdělení iontů v plynné fázi za vysokého vakua podle poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ )
- Detektory – slouží k detekci iontů po jejich separaci podle  $m/z$  a k určení relativní intenzity jednotlivých iontů

Hmotnostního spektrometru se s výhodou využívá i v kombinaci s plynovou chromatografií (GC-MS).

V našem případě byl pro stanovení kvalitativního a kvantitativního složení dehtu použit plynový chromatograf Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem Hewlett Packard MSD 5973 umístěný na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Před stanovením složení a obsahu dehtu je vzorek upraven následujícím způsobem:

- filtrace vzorku na jemném papírovém filtru
- proplach přepravní baňky 20–25 ml čistého rozpouštědla
- proplach papírového filtru s prachem stejnou kapalinou
- změření celkového objemu získaného roztoku
- homogenizace roztoku
- odběr 1 ml kapaliny pro analýzu

Data z MS detektoru jsou zaznamenávána v režimu celkového iontového chromatogramu (TIC, Total Ion Chromatogram) v intervalu 10–400 absolutních atomových jednotek. Výsledné chromatografické záznamy jsou zpracovány a vyhodnoceny za pomoci softwaru ChemStation.



**Obr. 106** Záznam signálu s GC-MS typického vzorku dehtu ze zplyňování biomasy.



**Obr. 107** Vzorek dehtu po vyjmutí z chladicí lázně



**Obr. 108** Vzorky dehtu



**Obr. 109** Trať pro odběry vzorků dehtu

## 7 Výstupy provedených experimentů

Jak je napsáno v úvodu, cílem práce je především ucelený sumář poznatků a zkušeností ze zplyňování biomasy ve fluidním atmosférickém zplyňovacím generátoru. Následující kapitola shrnuje dosavadní zkušenosti se zplyňováním biomasy v reálném fluidním zplyňovacím zařízení. Experimenty nebyly primárně prováděny pro tuto práci, ale byly prováděny v rámci projektů základního i aplikovaného výzkumu a smluvního výzkumu, které byly v průběhu posledních patnácti let na standu Biofluid realizovány.

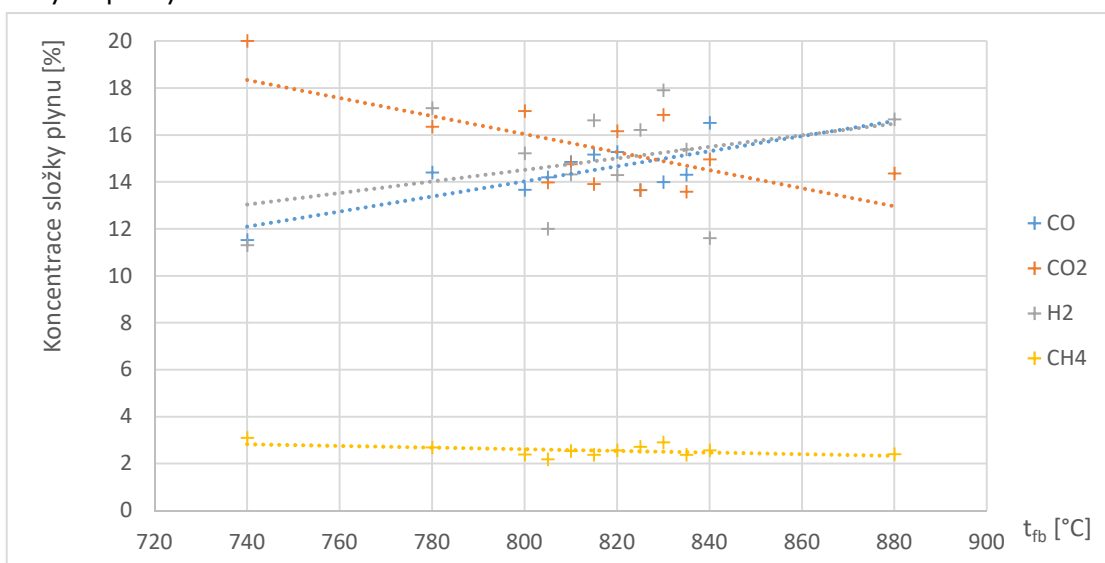
Popis zařízení a postup experimentů i metody měření byly popsány v předchozí kapitole. Výsledky zde posuzované jsou vybrány z množiny výsledků tak, aby byla proměnlivá pouze sledovaná veličina a všechny ostatní podmínky byly zachovány co nejvíce konstantní.

Výstupy jsou zpracovány se záměrem hledání optimálního režimu zplyňování tak, aby generovaný plyn byl co nejvyšší kvality pro jeho další využití. Byly hledány optimální podmínky pro účinnost a konverzi paliva bez ohledu na nečistoty a konkrétní složení. Výběr parametrů byl proveden v duchu kapitoly 4.

### 7.1 Vliv teploty

Při zkoumání procesu zplyňování je vliv teploty zásadní. Teplota se nejlépe reguluje a lze ji nastavovat v poměrně širokém pásmu. V porovnání s ostatními parametry má změna teploty na výsledný plyn největší dopad. Experimenty byly provedeny za těchto podmínek: tlak v reaktoru 16 kPa, ER = 0,25–0,38, S/B = 0, bez přítomnosti ložového materiálu a katalyzátoru. Palivo dřevní štěpka o zrnitosti 0–30 mm, vlhkost paliva 15–30 %.

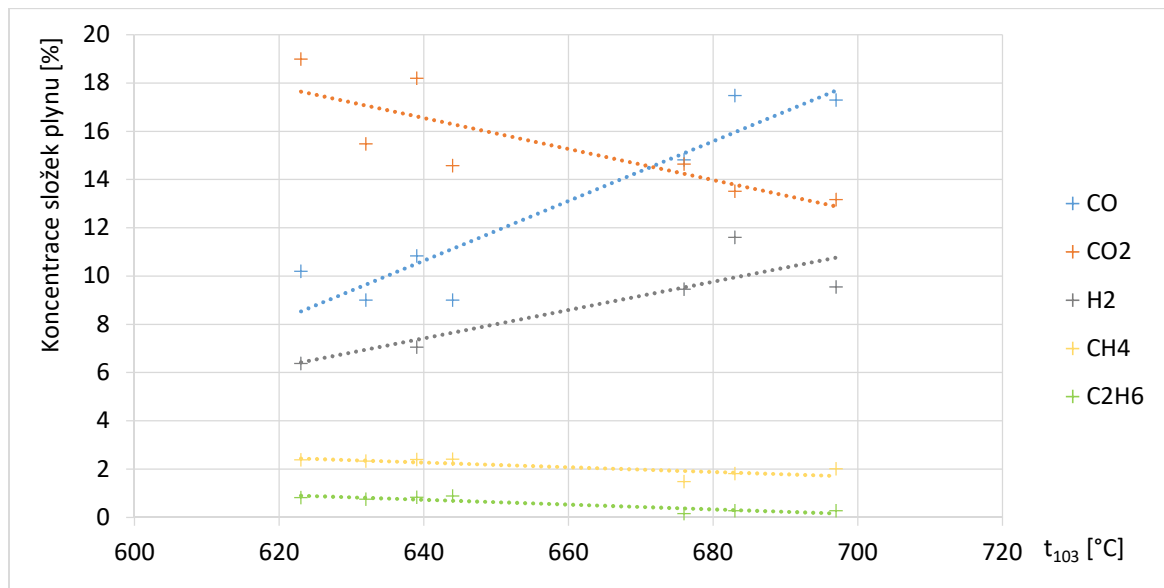
Z výsledků experimentů uvedených na Obr. 110 je zřejmé, že zvyšováním teploty rostou hořlavé složky plynu CO a H<sub>2</sub>, naopak klesá podíl CO<sub>2</sub> a mírně i metan. Je to dáno snižující se rychlostí metanizačních reakcí (rovnice 10 až rovnice 13). Tyto výsledky jsou v souladu se závěry kapitoly 4.



**Obr. 110** Vliv teploty fluidního lože na koncentraci hlavních složek plynu

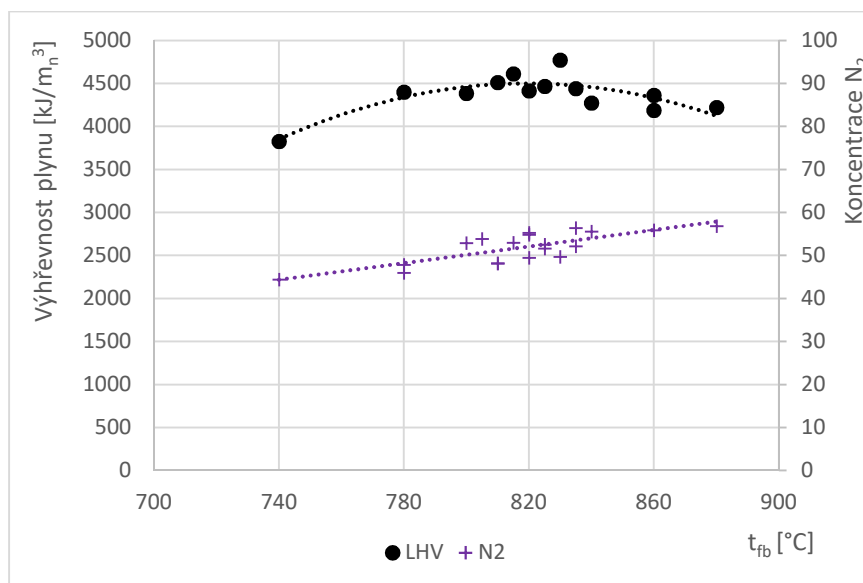
Pro porovnání vlivu teploty fluidního lože a teploty freeboardu, tedy v prostoru, kde probíhají reakce chemické rovnováhy, je zde zařazen Obr. 111. Z grafů je patrné, že se zvyšující se teplotou freeboardu rovněž roste podíl vodíku a oxidu uhelnatého a klesá podíl oxidu uhličitého a metanu. Z porovnání závislostí složení plynu na obou teplotách vyplývá, že závislost na teplotě freeboardu je daleko vyšší než závislost na teplotě ve fluidním loži. Ze zkušeností vyplývá, že je velmi prospěšné, když je teplota freeboardu co nejvyšší. Reakce probíhají velmi rychle a celý reaktor se procesně blíží stavu rovnováhy.





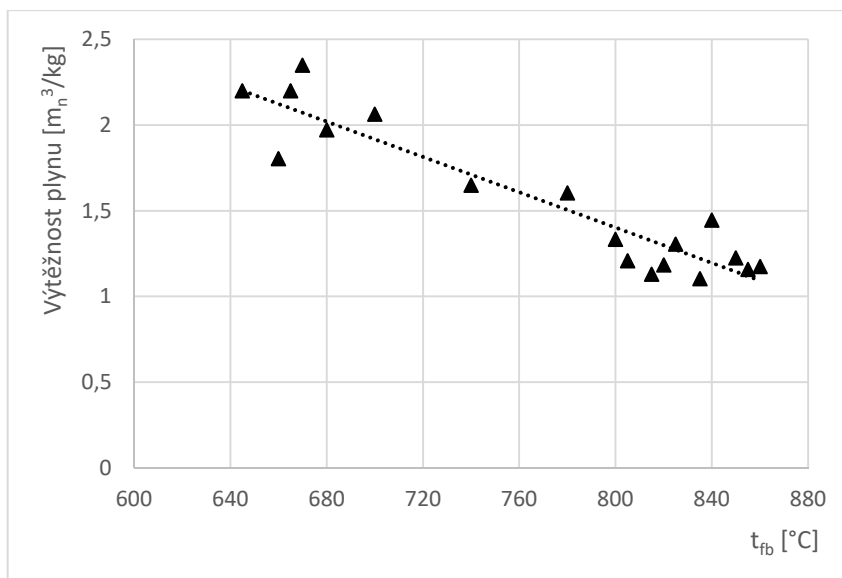
**Obr. 111** Vliv teploty freeboardu na koncentraci hlavních složek plynu

S rostoucí teplotou roste i výhřevnost plynu, jak je zřejmé z Obr. 112. Je to dáno změnou koncentrace složek plynu, jak o tom ilustruje Obr. 110. Nárůst hořlavých složek CO a H<sub>2</sub> plně nahrazuje pokles množství vysoce výhřevného metanu a dalších lehkých uhlovodíků. Výhřevnost roste přibližně do hodnoty 840 °C, pak je patrný mírný pokles. Pro vysoké teploty je třeba velké množství tepla na ohřev a pokrytí tepelných ztrát zařízení. Teplo je v našem případě získáváno exotermickými reakcemi, jejichž intenzita s teplotou roste. Roste spotřeba paliva i oksyličovadla, roste podíl dusíku v plynu. Díky zvyšující se intenzitě spalovacích reakcí podíl CO<sub>2</sub> v plynu neklesá tak, jak by mohl v případě aloterního zplyňování. Námí zjištěný průběh výhřevnosti plynu je v souladu s většinou literárních zdrojů, s některými je naopak v rozporu (např. <sup>159</sup>).



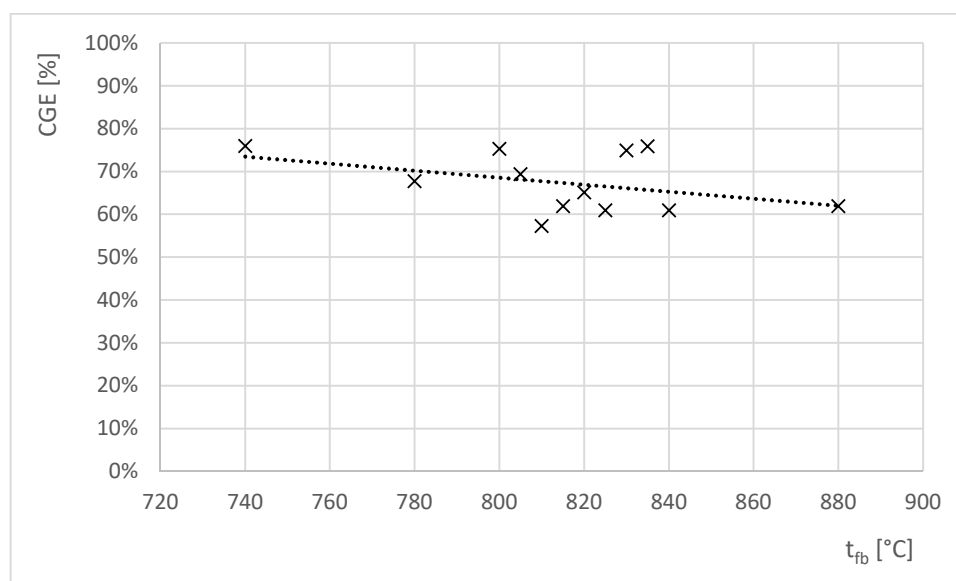
**Obr. 112** Vliv teploty fluidního lože na výhřevnost plynu

Zcela v rozporu se získanými informacemi je závislost výtěžnosti plynu na teplotě fluidního lože. Literatura udává, že s rostoucí teplotou výtěžnost plynu roste (viz např. Obr. 51 nebo Tab. 18), avšak z grafu na Obr. 113 je zřejmý zcela jasný trend poklesu výtěžnosti plynu.



**Obr. 113** Vliv teploty fluidního lože na výtěžnost plynu

Průběh závislosti účinnosti zplyňovacího procesu zobrazený na Obr. 114 je v souladu s předpoklady. Účinnost s rostoucí teplotou klesá, což je u našeho autotermního zplyňování dáno vyšší intenzitou exotermických spalovacích reakcí a tím vyšší koncentrací nehořlavých produktů spalování plynu.



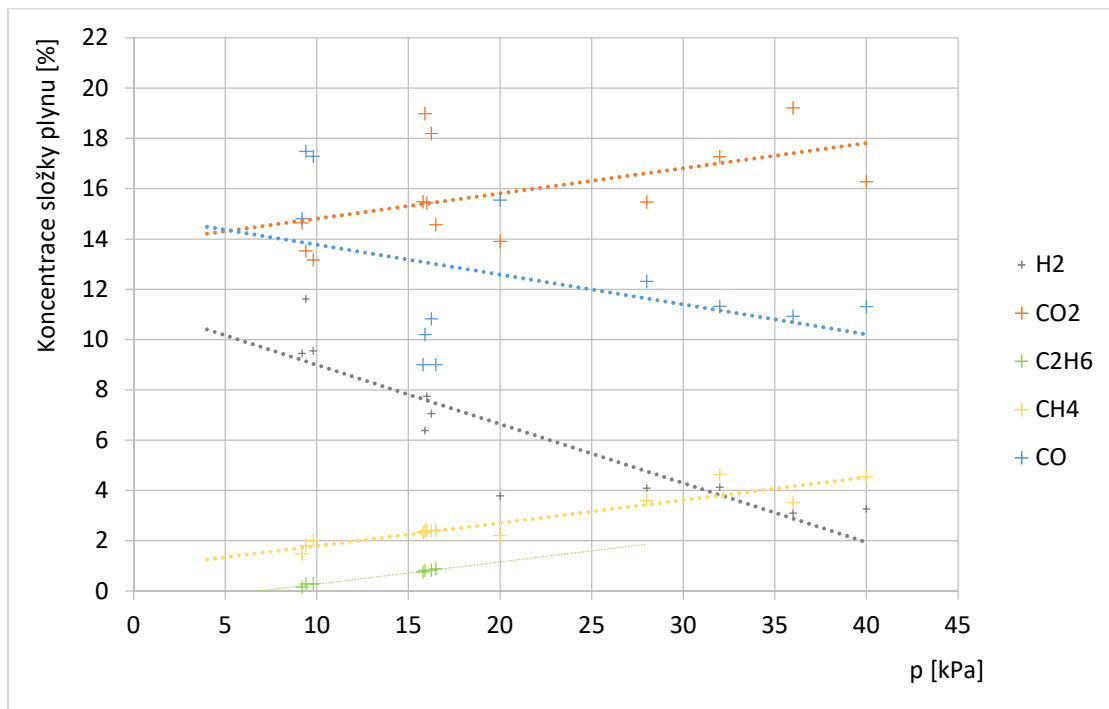
**Obr. 114** Vliv teploty na účinnost zplyňovacího procesu

Z pohledu účinnosti a čistoty plynu se optimální teplota zplyňování pohybuje okolo 820 °C, kdy je nižší koncentrace produktů spalování a dusíku a vysoký podíl H<sub>2</sub> a CO. Pokud je naopak žádoucí vysoký podíl metanu, teplota fluidního lože by se měla pohybovat okolo 750 °C.

## 7.2 Vliv tlaku

Při zkoumání závislosti na tlaku narážíme na určité omezení našeho zařízení. Zatímco teplotu teplotu jsme schopni nastavovat v rozsahu až 200 °C, tlak uvnitř fluidního reaktoru můžeme regulovat pouze mezi cca 5 kPa a 50 kPa. Rozsah je poměrně úzký, nicméně i na základě těchto změn lze vyvodit potebné závislosti, např. zvyšujícího se podílu metanu při rostoucím tlaku. Většina průběhů má přesně opačný trend, než bylo sledováno u teploty.

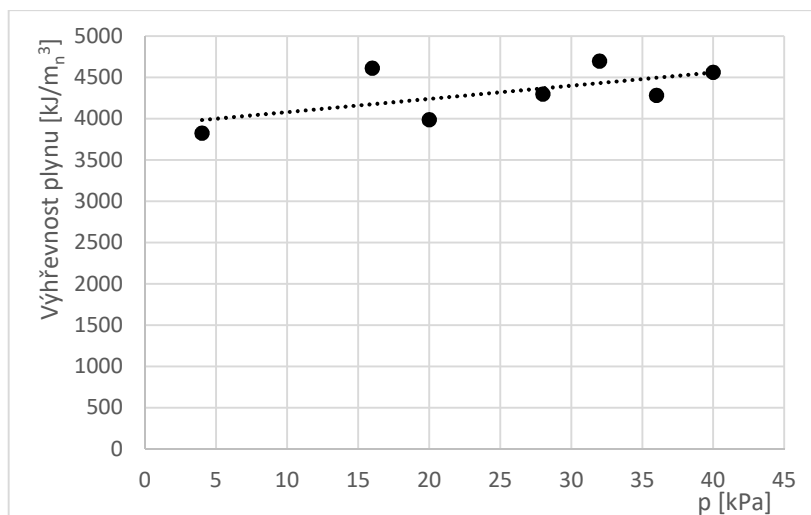
Podmínky experimentů byly teplota 820 °C, ER = 0,35, S/B = 0, bez přítomnosti ložového materiálu a katalyzátoru. Palivo dřevní štěpka o zrnitosti 0–30 mm, vlhkost paliva 15–30 %.



**Obr. 115** Vliv tlaku v reaktoru na koncentraci hlavních složek plynu

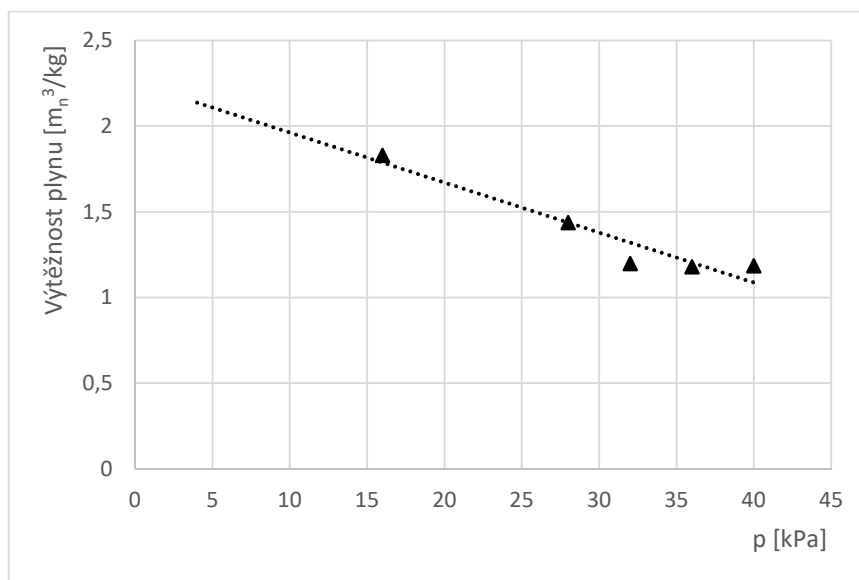
Jak je naznačeno v předchozích kapitolách, efekt tlaku na koncentrace složek plynu je opačný než u teploty. S rostoucím tlakem byl zaznamenán pokles koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého. Při vyšším tlaku roste intenzita metanizačních reakcí a tedy je patrný nárůst koncentrace CO<sub>2</sub>, metanu a dalších uhlovodíků. Zde se potvrzuje teorie uvedená v kapitole 4.5. Z grafu Obr. 115 je patrné, že nárůst metanu je velmi velký, v intervalu 8 až 40 kPa narostl cca čtyřikrát, pokles koncentrace vodíku je ve stejném intervalu přibližně z 10 % na 2,5 %.

Nárůst podílu metanu a dalších uhlovodíků, které rostou společně s tlakem, se pozitivně projeví na výhřevnosti plynu, která s rostoucím tlakem také roste, přestože podíl ostatních hořlavých složek klesá (viz Obr. 116).



**Obr. 116** Vliv tlaku na výhřevnost plynu

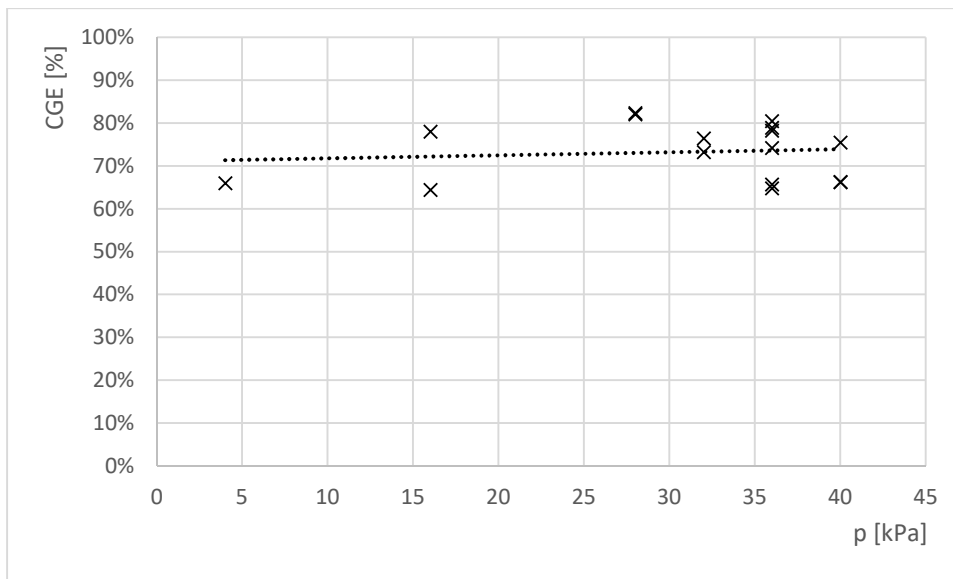
Závislost výtěžnosti plynu na tlaku je zřejmá z Obr. 117. Díky menší konverzi paliva při vysokých tlacích a vyššímu podílu uhlovodíků a složek dehtu v plynu je poměr objemu generovaného plynu k palivu s rostoucím tlakem nižší.



**Obr. 117** Vliv tlaku fluidního lože na výtěžnost plynu

Vliv tlaku na účinnost procesu není z výsledků experimentů zřejmá. Na Obr. 118 je sice patrné jakési mírné navýšení, nicméně je třeba si uvědomit, že účinnost CGE je počítána pouze jako poměr energie obsažené v plynu ku energii obsažené ve vstupním palivu. Další energie neuvažuje. Při změně tlaku je však třeba vzít v potaz, že s rostoucím tlakem roste i energie dodaná zplyňovacímu vzduchu (příkon dmychadla). Při započítání této dodané energie účinnost s rostoucím tlakem klesá.

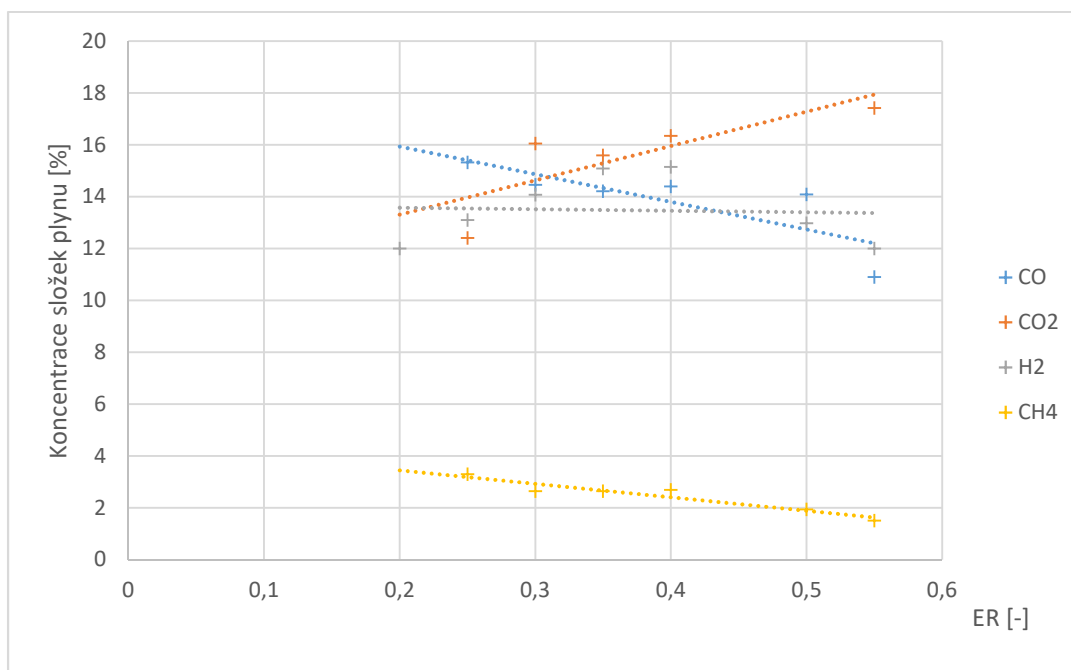
Z pohledu využití plynu je dobré mít tlak ve zplyňovacím reaktoru na co nejnižší úrovni. S rostoucím tlakem roste koncentrace metanu a dalších uhlovodíků včetně složek dehtu. To vede k provozním komplikacím.



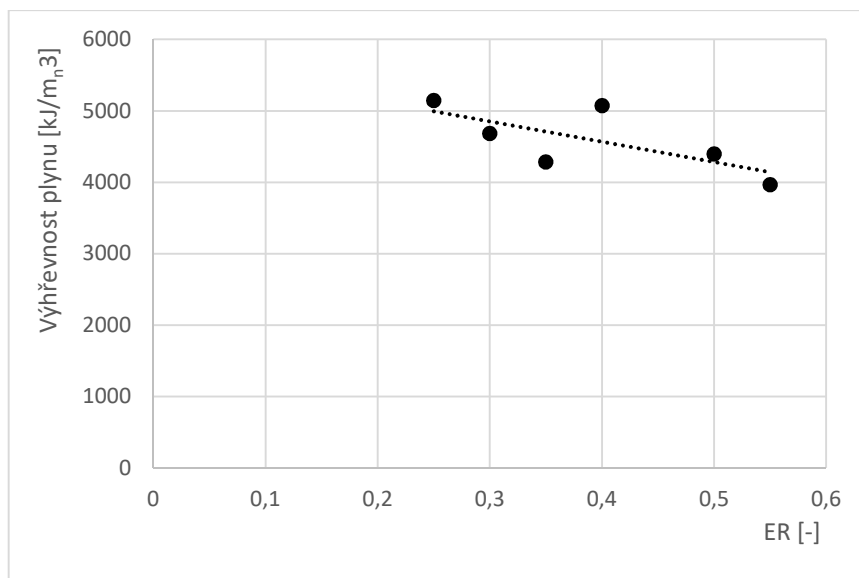
Obr. 118 Vliv tlaku na CGE

### 7.3 Vliv zplyňovacího poměru

Zplyňovací poměr je definován podle rovnice 183 jako poměr mezi přiváděným palivem a dodávaným vzduchem. Navyšování poměru vede k vyšší koncentraci kyslíku v prostoru zplyňování a tím k vyšší intenzitě spalovacích reakcí. Teplo produkované při těchto reakcích buďto pokrývá vyšší spotřebu vlivem horšího paliva (např. vyšší vlhkost) nebo chladnějšího fluidizačního media, nebo vede ke zvyšování teploty ve zplyňovacím zařízení. Vyšší intenzita spalovacích reakcí se negativně promítne na složení plynu a na jeho výhřevnosti. Především z důvodu odlišných potřeb pokrýt tepelné ztráty zařízení je pro každé zařízení zplyňovací poměr odlišný. Experimenty byly provedeny za těchto podmínek: teplota v reaktoru 800–835 °C, tlak v reaktoru 16 kPa, S/B = 0, bez přítomnosti ložového materiálu a katalyzátoru. Palivo dřevní štěpka o zrnitosti 0–30 mm, vlhkost paliva 15–30 %. Optimální zplyňovací poměr není univerzální.

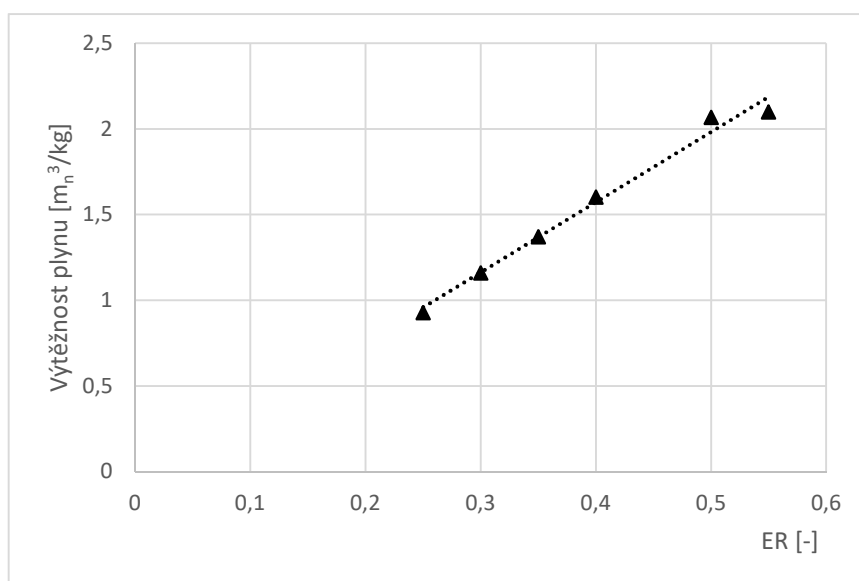


Obr. 119 Vliv zplyňovacího poměru na složení plynu



**Obr. 120** Vliv ER na výhřevnost plynu

Na Obr. 119 jsou patrné dopady vyššího zplyňovacího poměru. Díky vyšší intenzitě spalovacích reakcí roste CO<sub>2</sub>, zatímco podíl vodíku a metanu klesá. To má přímý dopad na výhřevnost plynu, kdy s rostoucím zplyňovacím poměrem výhřevnost plynu klesá (viz Obr. 120). Je to dáno především rostoucí koncentrací nehořlavých složek plynu, zejména CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>. Do procesu vstupuje větší množství vzduchu a to se samozřejmě projeví na objemu vystupujícího plynu při konstantním množství paliva. Výtěžnost plynu roste, jak je patrné z Obr. 121.

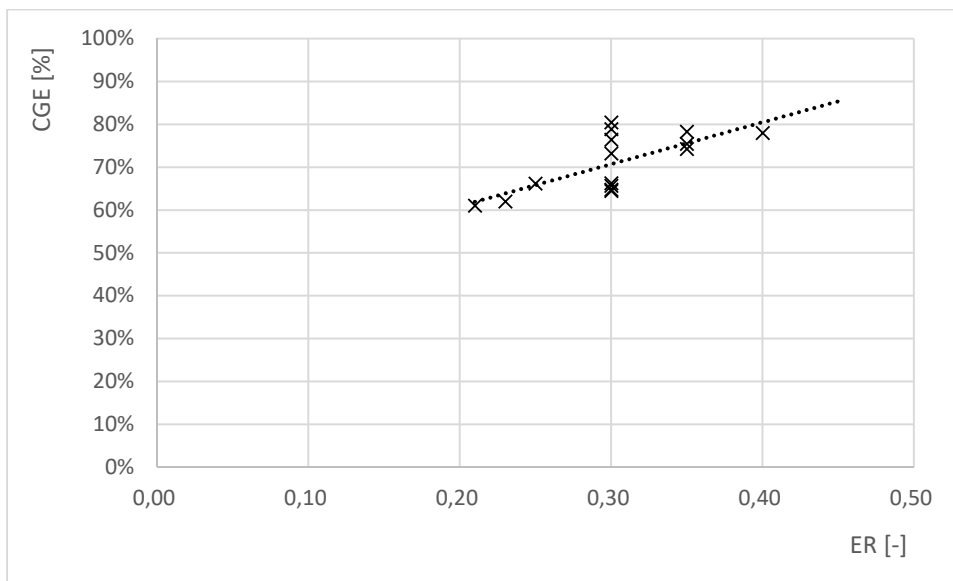


**Obr. 121** Vliv zplyňovacího poměru na výtěžnost plynu

Vliv zplyňovacího poměru na účinnost je zcela zásadní. Jak je patrné z grafu na Obr. 122, zvyšováním zplyňovacího poměru z 0,2 na 0,4 dojde ke zvýšení účinnosti o 25 %, tedy z 62 % na 79 %.

Rostoucí zplyňovací poměr má pozitivní vliv na účinnost zplyňovacího procesu. Je to však díky vyšší výtěžnosti generovaného plynu. Při posuzování složení plynu a jeho výhřevnosti je dopad zplyňovacího poměru spíše negativní, protože energetická hustota plynu s rostoucím zplyňovacím poměrem klesá a to komplikuje většinu možností aplikace plynu v koncových zařízeních. Optimální zplyňovací poměr je třeba hledat co nejnižší,

v případě našeho zařízení se optimum pohybuje okolo 0,25–0,30, v závislosti na vlastnostech paliva nebo teploty vzduchu.



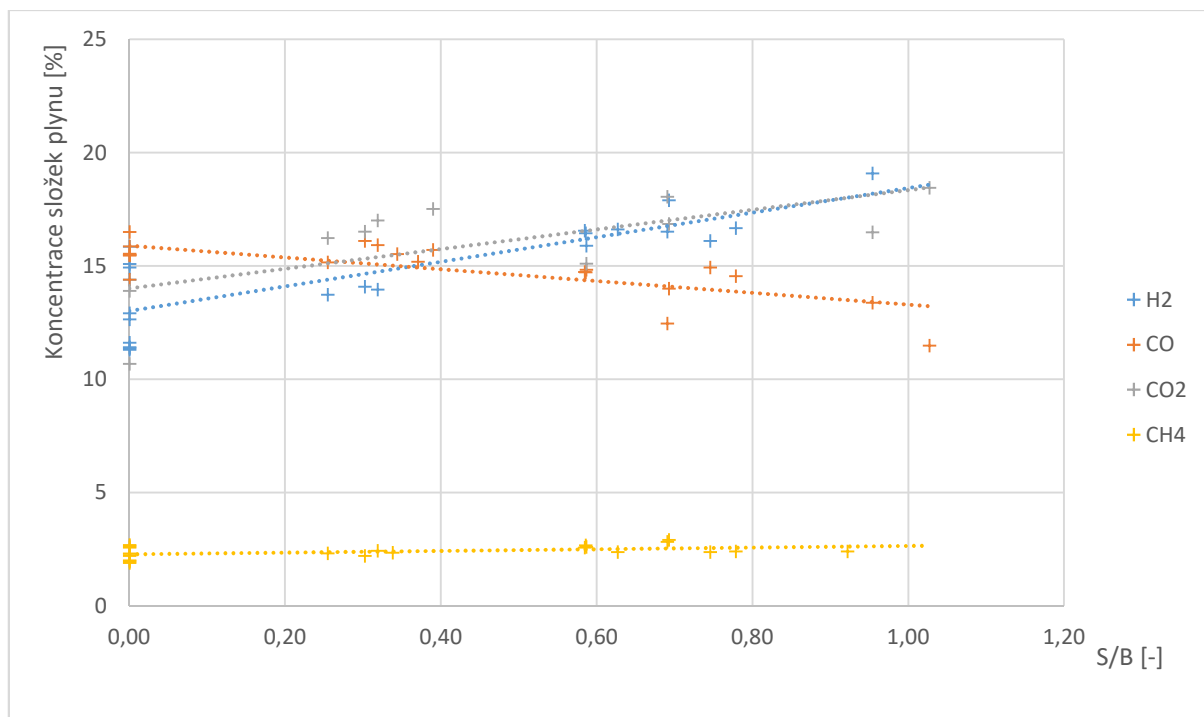
**Obr. 122** Vliv zplyňovacího poměru na CGE

#### 7.4 Vliv přídavku vodní páry

Přídavek vodní páry je možné na zařízení Biofluid zavést pouze v kombinaci se vzduchem. Tato primární směs je ohřívána a lze dosáhnout teploty až okolo 300 °C. Pro ověření poznatků z literární rešerše bylo provedeno velké množství experimentů. Experimenty prověřovaly závislost složení plynu a jeho výhřevnost na teplotě fluidní vrstvy, teplotě ve freeboardu, kde probíhají reakce chemické rovnováhy a na vstupní teplotě směsi pára-vzduch. Při zkoumání závislosti určitého parametru, byly ostatní parametry na konstantní hodnotě. Množství přiváděné vodní páry je definováno poměrem hmotnostního toku páry k hmotnostnímu toku paliva podle rovnice 184. Rozsah měření byl teplota v reaktoru 810–835 °C, tlak v reaktoru 16 kPa, ER = 0,35, S/B = 0–0,77, teplota primární směsi 153–253 °C, bez přítomnosti ložového materiálu a katalyzátoru. Palivo dřevní štěrka o zrnitosti 0–30 mm, vlhkost paliva 15–30 %.

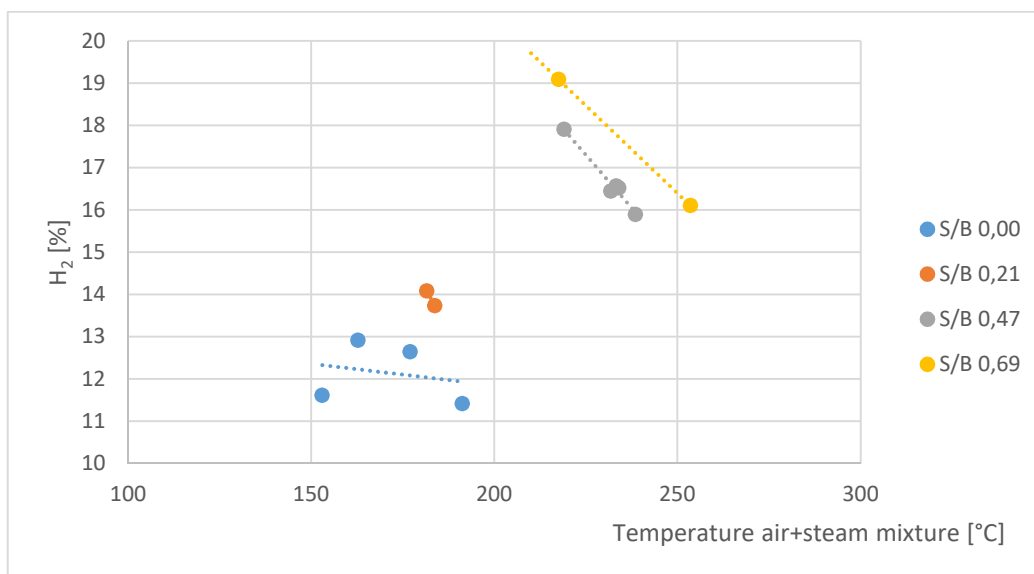
Při sledování závislosti složení plynu a jeho výhřevnosti na teplotě fluidního lože bylo zjištěno, že složení a výhřevnost se mění daleko více se změnou teploty než s poměrem S/B, a to i přes poměrně malý interval teplot ( $\Delta t_{fb} = 30$  °C) a velký rozdíl poměrů S/B (0-1). U ostatních teplot se projevují obě závislosti podobně. V závislosti na zvyšování teploty fluidního lože roste obsah  $H_2$  a  $CO_2$ , ostatní složky plynu klesají. Při změnách teploty ve freeboardu je patrný nárůst složek  $CO$  a  $CH_4$  i nárůst výhřevnosti. S rostoucím poměrem S/B (při konstantní teplotě freeboardu) mírně narůstá obsah  $H_2$  a  $CO$ , výhřevnost také roste.

Zachováme-li podmínky experimentu konstantní a měníme pouze poměr S/B, dochází k vyšší intenzitě reakcí parního reformingu a homogenní reakce vodního plynu. To vede k nárůstu koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého v plynu. Oxid uhličitý klesá a koncentrace metanu se spíše nemění, jak je patrné z Obr. 123.



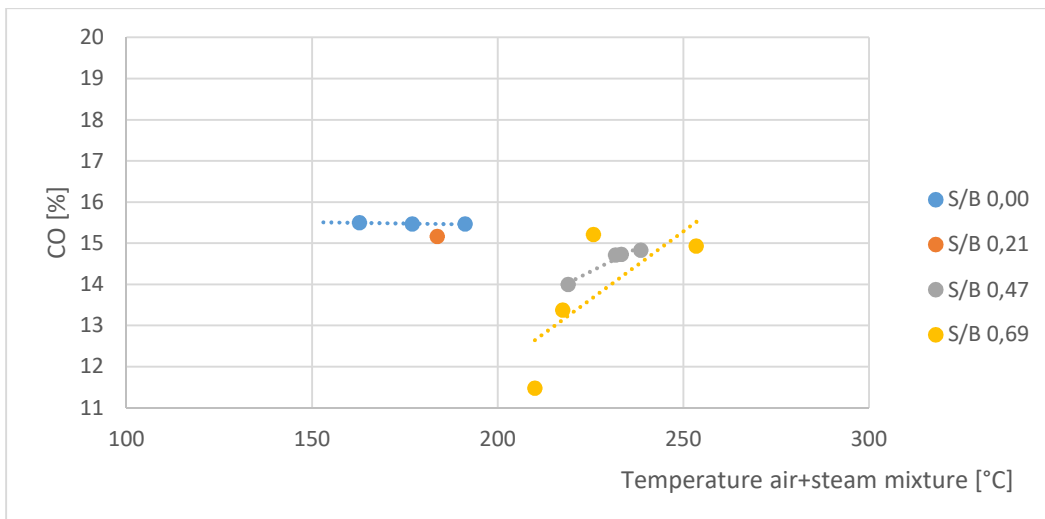
**Obr. 123** Vliv poměru S/B na složení plynu při konstantních teplotách  $t_{fb} = 820 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{steam} = 240 \text{ }^\circ\text{C}$

Zajímavé výsledky jsou při sledování závislosti složení a výhřevnosti plynu na teplotě vstupující směsi páry a vzduchu. S její rostoucí teplotou klesá podíl vodíku a metanu a klesá i výsledná výhřevnost plynu, přestože by podle očekávání měl být trend opačný. Při konstantní teplotě primární směsi a nárůstu poměru S/B naopak podíl vodíku roste, což se příznivě projevuje také na jeho výhřevnosti. Závislost teploty primární směsi a poměru S/B je patrná z Obr. 124 až Obr. 127.

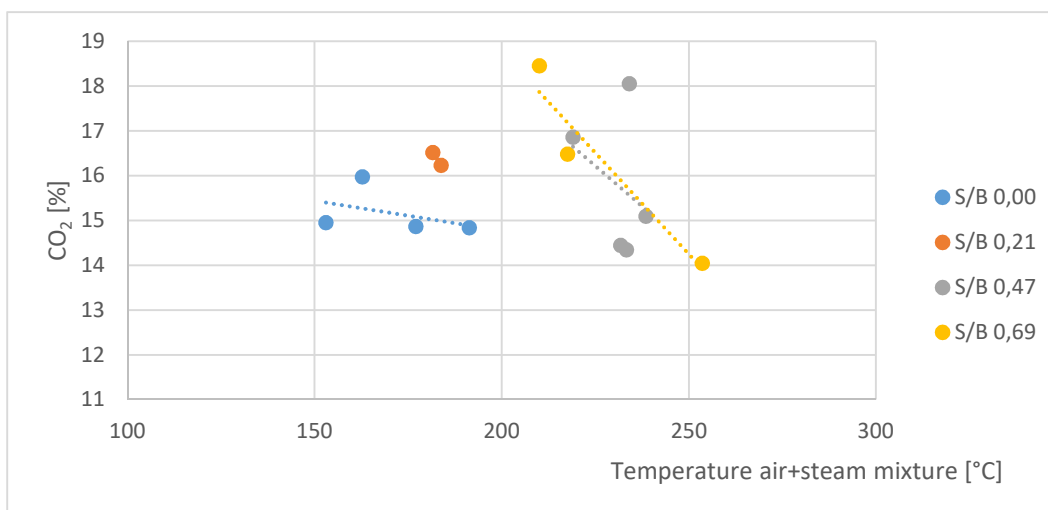


**Obr. 124** Vliv teploty a poměru S/B na koncentraci vodíku v plynu

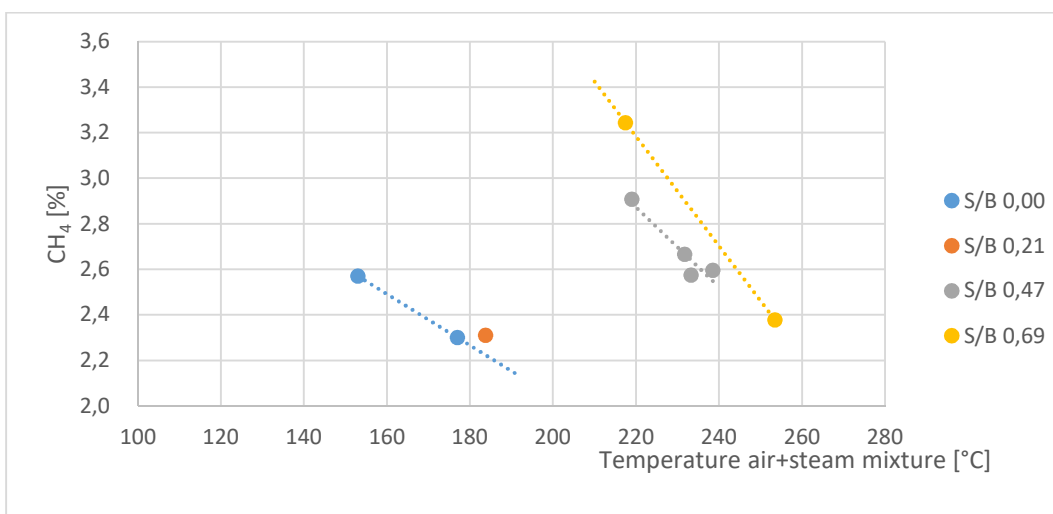




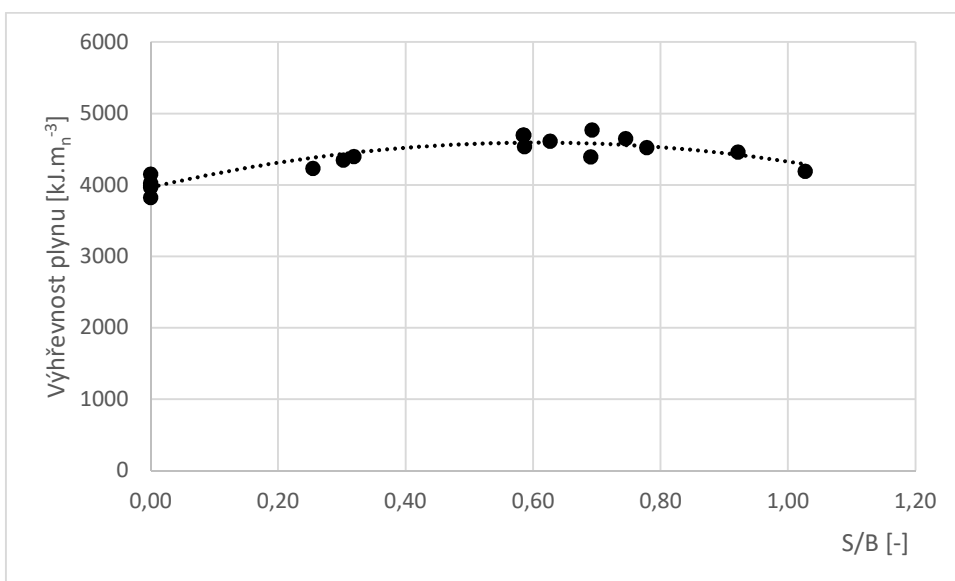
**Obr. 125** Vliv teploty a poměru S/B na koncentraci oxidu uhelatého v plynu



**Obr. 126** Vliv teploty a poměru S/B na koncentraci oxidu uhličitého v plynu

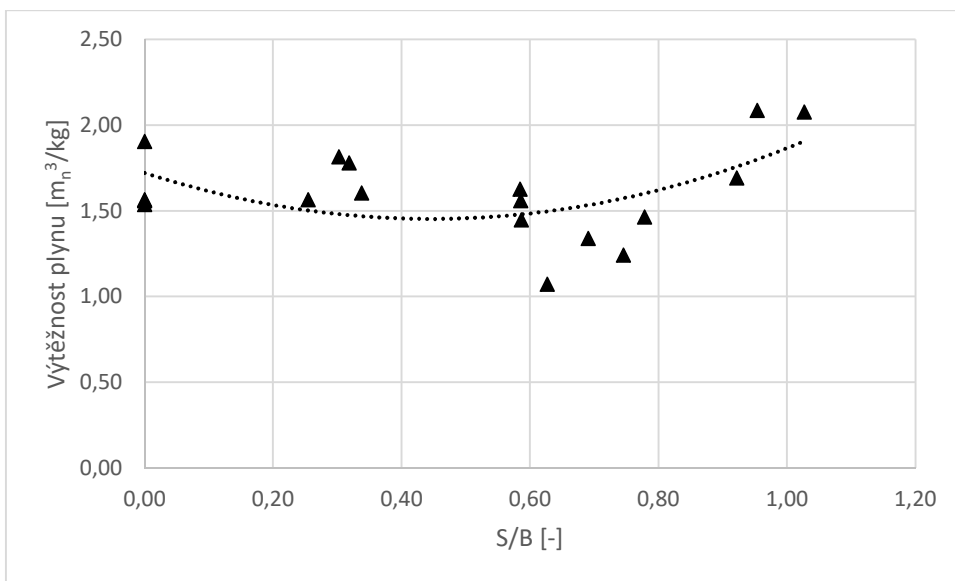


**Obr. 127** Vliv teploty a poměru S/B na koncentraci metanu v plynu



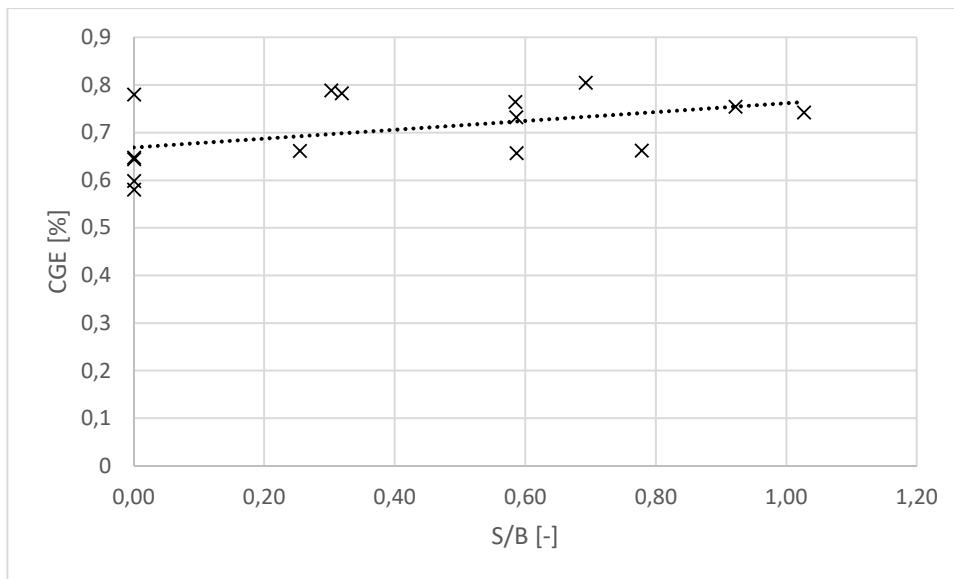
**Obr. 128** Vliv poměru S/B na výhřevnost plynu

Pro směs vzduchu a páry jako zplyňovacího media poměr S/B příliš neovlivňuje výhřevnost plynu. V celém měřeném rozsahu S/B je rozdíl výhřevnosti přibližně  $0,7 \text{ MJ.m}_n^{-3}$ . Z pohledu výhřevnosti je optimální poměr S/B v intervalu 0,60–0,75.



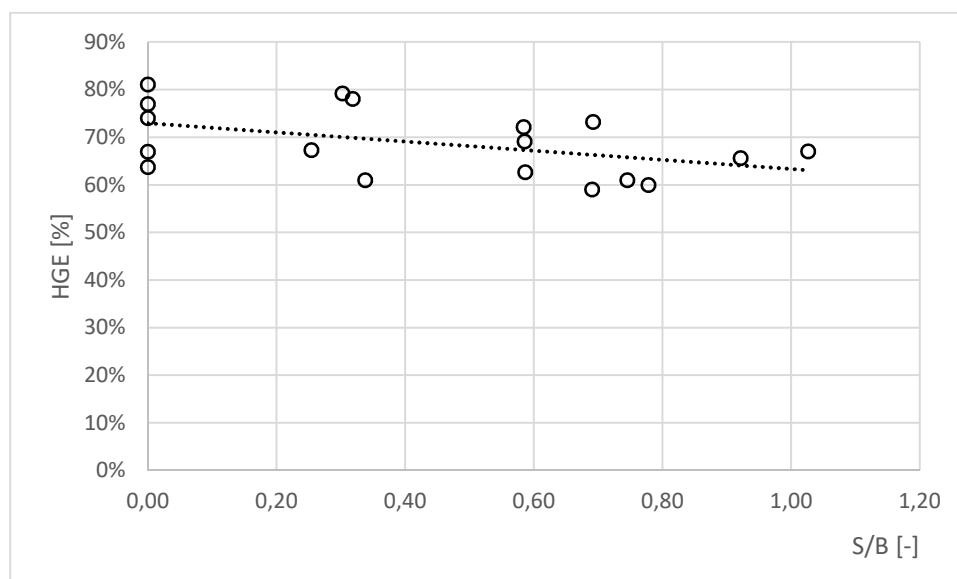
**Obr. 129** Vliv poměru S/B na výtěžnost plynu

Průběh výtěžnosti s rostoucím poměrem S/B na Obr. 129 je dost zvláštní. Podle závěrů rešerše z kapitoly 4.3.2 by výtěžnost plynu měla s rostoucím S/B narůstat až do maxima okolo  $S/B = 0,65$  a poté by měla klesat (viz Obr. 36). Z výsledků našich experimentů plyne přesný opak. S rostoucím poměrem S/B výtěžnost nejprve klesá až do poměru  $S/B = 0,42$ . Poté je trend rostoucí.



**Obr. 130** Vliv poměru S/B na CGE

Při posuzování účinnosti je nutné mít na zřeteli, že výpočet CGE nezahrnuje jiné energetické vstupy než palivo. Vzhledem k přidávání vysoce přehřáté páry do zplyňovacího generátoru je tedy účinnost vyjádřena pomocí CGE zavádějící a je zde zobrazena pouze pro porovnání s ostatními výsledky. Z grafu je zřejmé, že přidavek vodní páry má na účinnost CGE jednoznačně pozitivní vliv. Ve sledovaném rozsahu se účinnost zvýšila z 65 % na 78 %. Pro relevantní posouzení přídavku páry do zplyňovacího procesu byla určena podle rovnice 174 účinnost HGE (tzv. hot-gas efficiency), která zahrnuje i teplo dodané ve zplyňovacím mediu. Ze závislosti na Obr. 131 je zřejmé, že přidávání vodní páry má na celkovou účinnost zařízení negativní dopad, účinnost klesá ze 73 % na cca 63 %.



**Obr. 131** Vliv poměru S/B na HGE

Dopad přídavku vodní páry je dost rozporuplný. Na jednu stranu roste koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého v plynu a tím roste i jeho výhřevnost (do výše poměru S/B cca 0,6), na druhou stranu s rostoucím poměrem přídavku vodní páry klesá účinnost procesu.

## 7.5 Vliv přítomnosti ložového materiálu

Pro zkoumání přítomnosti ložového materiálu bylo provedeno několik experimentů s dřevním odpadem z truhlářské dílny, tedy s pilinami a hoblinami, které samotné fluidní vrstvu nevytvoří. Inertní materiál, který byl v pravidelných intervalech dopravován do fluidního lože, tvořil křemičitý písek (složení viz Tab. 30). Křemičitý písek byl vybrán pro vhodné mechanické vlastnosti, kdy oproti používanému dolomitu nepodléhá abrazi, a částice jsou o stejné velikosti dlouhou dobu. Podmínky experimentů: teplota v reaktoru 810 °C, tlak v reaktoru 6 kPa, ER = 0,35, S/B = 0, bez přítomnosti katalyzátoru. Palivo piliny a hobliny o zrnitosti 0–10 mm, vlhkost paliva 5–10 %.

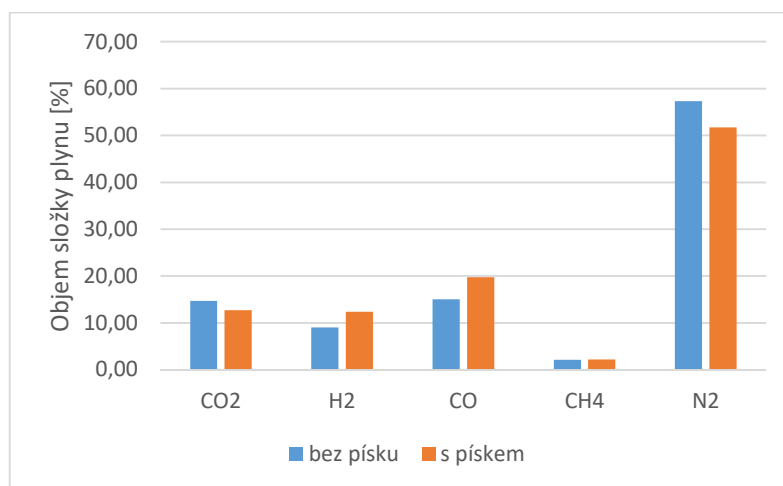
**Tab. 30** Složení použitého inertního materiálu [%]

Na <sub>2</sub> O	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	CaO	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ostatní
1,35	4,95	10,15	60,7	1,91	17,42	0,42	2,73	0,37

Přítomnost inertního materiálu ve fluidní vrstvě měla za důsledek stabilizaci fluidní vrstvy a zvětšení jejího objemu. Stabilizace fluidní vrstvy a delší setrvání částic paliva při konstantních teplotách mělo pozitivní vliv na složení plynu. Jak je parné z grafu na Obr. 132, došlo k nárůstu všech hořlavých složek. To je důsledkem dvou jevů. V první řadě je to již zmiňovaná stabilizace procesu a delší doba setrvání paliva a produktů v oblasti vysokých teplot. Dalším důvodem je částečný rozklad dehtu na lehké uhlovodíky, což dokazuje i graf na Obr. 133. Narostla také výhřevnost plynu.

**Tab. 31** Porovnání spalného tepla a celkového množství dehtu při provozu bez a s ložovým materiálem

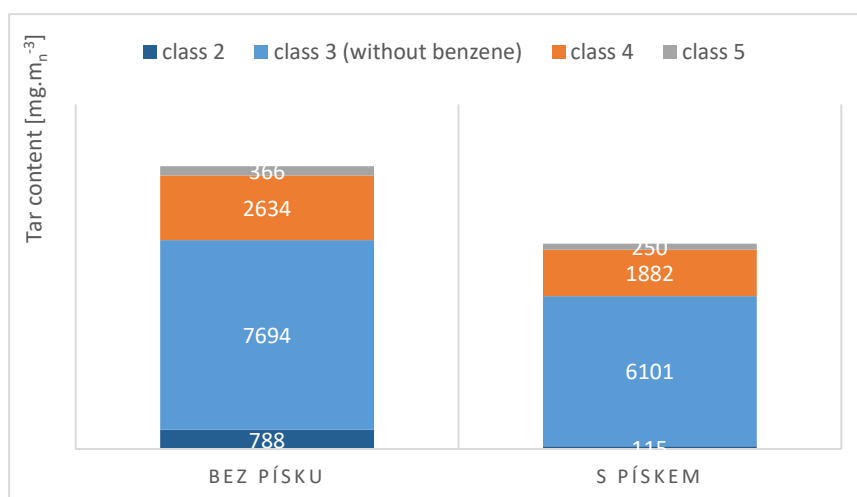
	Bez písků	S písky	Nárůst/Pokles
Spalné teplo [MJ.m <sup>-3</sup> ]	5,23	5,46	+4,5 %
Množství dehtu [mg.m <sup>-3</sup> ]	3787	2247	-40,7 %



**Obr. 132** Změna koncentrace jednotlivých složek plynu při zavedení inertního materiálu do fluidního lože

Výsledky rozboru obsahu dehtu byly opět shrnuty z několika měření do grafu (Obr. 133). Podle očekávání došlo k poklesu koncentrace většiny složek. K nárůstu došlo jen u některých složek patřící do 5. třídy dehtu (pyren, PAHy). Nicméně jejich koncentrace představují asi 7 % z celkového množství. Pozitivním výsledkem je, že dochází k poklesu celkové koncentrace dehtu v plynu v průměru až o 40 %. Výsledná hodnota je sice stále dosti vysoká pro použití plynu například ve spalovacím motoru, avšak podstatně snižuje

kapacitní nároky na případná zařízení za generátorem plynu potřebná k jeho finálnímu vyčištění.

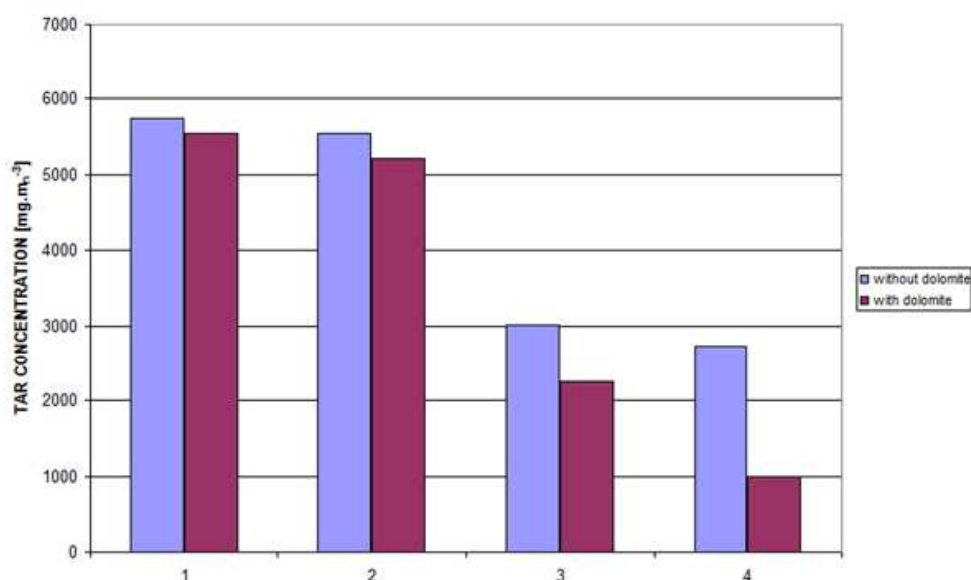


**Obr. 133** Změna množství a složení dehtu při zavedení inertního materiálu do fluidního lože

### 7.6 Vliv přítomnosti katalyzátoru ve fluidní vrstvě

Vliv dávkování dolomitu do fluidního lože zplyňovacího reaktoru na množství produkovaného dehtu je přehledně znázorněn v grafu na Obr. 134. V grafu jsou zobrazeny průměrné hodnoty množství dehtu tak, jak byly získány z jednotlivých experimentů během optimalizace procesu. Výsledky jsou zobrazeny pro teploty fluidního lože v intervalu 800–840 °C, kdy došlo k mírnému poklesu množství dehtu v plynu. Další podmínky experimentu jsou tlak 6 kPa, ER = 0,35, S/B = 0, zrnitost dolomitu 1–1,5 (pro experimenty 1 a 2) a 0,5–1 mm (pro experimenty 3 a 4), množství dolomitu 0,030 kg<sub>dol</sub>.kg<sub>pal</sub><sup>-1</sup> (pro experimenty 1–3), 0,045 kg<sub>dol</sub>.kg<sub>pal</sub><sup>-1</sup> (pro experimenty 4). Palivo dřevní štěpka o zrnitosti 0–30 mm, vlhkost paliva 15–30 %.

Při aplikaci dolomitu do reaktoru při teplotách lože 770–810 °C nedocházelo k poklesu produkovaného dehtu. Nízká aktivita je dána tím, že použitý katalyzátor neprošel kalcinací a ke kalcinaci došlo až ve fluidní vrstvě. Při teplotách pod 800 °C ke kalcinaci nedochází, resp. rychlost kalcinace je velice nízká.



**Obr. 134** Porovnání množství dehtu při zplyňování s a bez dolomitického katalyzátoru ve fluidním loži

Z grafu na Obr. 134 je patrný pozitivní přínos a snížení množství dehtu pro experimenty číslo 3 asi o 25 % z původního množství. Pro posílení tohoto efektu bylo zvýšeno dávkování katalyzátoru o 50 %, čímž došlo k vyrovnání úletu jemnějších částic katalyzátoru. Jak je patrné z výsledků, při tomto nastavení došlo k poklesu produkovaného dehtu cca o 60 %, což je velmi pozitivní výsledek. Takto razantní snížení obsahu dehtu přímo ve fluidním loži velmi snižuje riziko zanášení v dopravních cestách a také snižuje nároky na následnou redukci dehtu v sekundárním zařízení.

Po přidavku dolomitu do reaktoru nebyla zaznamenána zásadní změna složení jednotlivých složek plynu. Došlo pouze k malému snížení obsahu CO, H<sub>2</sub> a ke zvýšení koncentrace CO<sub>2</sub> uvolňovaného při kalcinaci dolomitu. Výhřevnost produkovaného plynu se pohybovala v intervalu 4,8–5,6 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>.



## 8 Zhodnocení

Cílem habilitační práce bylo vytvoření uceleného sumáře znalostí a zkušeností ze zplyňování biomasy ve fluidním loži atmosférického zplyňovacího zařízení. Úvodní dvě kapitoly pojednávají o procesech transformace paliva a o využití jejich výstupů. Zvláštní důraz je kladen právě na definici požadavků na produkty zplyňovacího procesu. Ze závěrů této kapitoly je zřejmé, že požadavky na produkty zplyňování se liší podle finálního užití generovaného plynu. Použití plynu je omezeno jeho znečištěním prachem, dehty. Proto v současné době veškeré úsilí výzkumu zplyňování směřuje k zamezení vzniku nečistot a k efektivnímu čištění plynu na takové hodnoty polutantů, které nejsou pro aplikaci plynu na jednotlivých zařízeních problematické. Nedílnou součástí zplyňování je čištění plynu a jeho úprava pro další energetické využití. Tato oblast ale byla nad rámec této práce a byla jí věnována pouze minimální pozornost.

Nejméně náročné procesy využití plynu na jeho čistotu jsou procesy spojené s přímým spálením v hořících spalovacích komor. Zde je omezení pouze v požadavcích hořáků a ty nejsou vysoké. Vyšší nároky na čistotu plynu jsou při spalování plynu v plynových turbínách či spalovacích motorech. Zde jsou požadavky zejména na dehet a prach velice přísné a dosažení požadovaných limitů je náročné. Požadavky na čistotu plynu se také vyvíjí, jsou různé u jednotlivých výrobců a provozovatelů – dodnes na jejich výši není jednoznačný názor. Souhrn dostupných požadavků na čistotu plynu pro jednotlivé aplikace je patrný z Tab. 6 na straně 22. Z tabulky vyplývá, že maximální koncentrace dehtu v plynu pro nejběžnější motory s interním spalováním je minimálně  $100 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . Bez úpravy planu je této hodnoty schopen dosáhnout pouze souprůdý zplyňovač (viz kapitola 5.1.1). V plynu generovaném některou z ostatních technologií je vždy nutné koncentraci dehtu snížit. Zvláštní fakt je, že žádný z výrobců koncových zařízení nemá konkrétní požadavky na výhřevnost plynu či na koncentraci jednotlivých hořlavých složek.

Cílem další kapitoly je snaha o popis zplyňovacího procesu a to po stránce termodynamiky a kinetiky zplyňovacích reakcí. Tento popis a pochopení zplyňovacího procesu je základem pochopení některých zákonitostí a vazeb výstupů zplyňování na vstupní parametry a provozní podmínky zplyňovacího procesu. Druhá polovina kapitoly je věnována bilančním popisům zplyňovacích generátorů a popisu tvorby základního rovnovážného modelu.

Velmi podstatnou kapitolou je kapitola 4, která na základě informací z předchozí kapitoly zkoumá vliv vstupních parametrů a pracovních podmínek na výstupy zplyňování, tedy především na složení a výhřevnost plynu, jeho čistotu a účinnost celého zplyňovacího procesu. Podklady pro tuto kapitolu byly získány formou rozsáhlé literární rešerše. Byl zkoumán zejména vliv vlastností vstupujícího paliva a zplyňovacího média, dále teplota a tlak v jednotlivých částech zplyňovacího zařízení. Dále pak byl zkoumán vliv dynamiky prostředí a přítomnost inertního nebo katalytického materiálu dodávaného do fluidní vrstvy. Výstupy této kapitoly nelze bez značného zjednodušení shrnout. Stručné shrnutí obsahuje např. Tab. 20 v kapitole 4.10.

Na čtvrtou kapitolu navazují nezávisle na sobě další kapitoly, konkrétně kapitola 5 a kapitola 7. V páté kapitole jsou zkoumány poznatky o zařízeních, která transformují vstupující palivo na výsledné produkty procesu zplyňování. V úvodu této kapitoly jsou popsány základní zplyňovací technologie. Na ně navazuje popis méně tradičních zplyňovacích zařízení. Pro snazší posouzení jsou zde vypsány základní výhody a nevýhody daných zařízení a jejich případná omezení. Při shrnutí nelze jednoznačně určit, která ze základních technologií je jednoznačně výhodná. Při výběru vhodné aplikace hrají významnou roli požadavky, jako je např. požadovaný výkon a čistota plynu, vlastnosti vstupního paliva, složitost provozu zařízení, výše vstupní investice atp. Porovnání základních technologií je shrnuto např. v Tab. 24. V závěru kapitoly je pak popsán poslední trend inovací zplyňovacích zařízení, který, stručně řečeno, spočívá především v různých kombinacích prostorového a časového rozdělení jednotlivých zplyňovacích zón a zplyňovacích fází v kombinaci s umístěním katalyzátoru pro rozklad dehtu. Důraz je zde kladen především na čistotu a výhřevnost plynu.



Na základní teoretickou část práce navazuje popis praktického osvojení dovedností provozovat zplyňovací zařízení a praktického ověření teoreticky získaných poznatků. Kapitola 6 obsahuje popis poloprovozního atmosférického fluidního zplyňovacího zařízení Biofluid. Náplní kapitoly je i popis průběhů experimentů a odběrů a analýzy vzorků dehtu a generovaného plynu. Poslední kapitola pak shrnuje nejdůležitější poznatky z provedených experimentů. Experimenty nebyly realizovány pro tuto práci, ale byly prováděny v rámci základního, aplikovaného a smluvního výzkumu, který byl v průběhu posledních patnácti let na standu Biofluid realizován. Výsledky zde posuzované jsou vybrány z množiny výsledků tak, aby byla proměnlivá pouze sledovaná veličina a všechny ostatní podmínky byly zachovány co nejvíce konstantní. Výstupy jsou zpracovány se záměrem hledání optimálního režimu zplyňování tak, aby generovaný plyn byl co nejvyšší kvality pro jeho další využití. Byly hledány optimální podmínky pro účinnost a konverzi paliva bez ohledu na nečistoty a konkrétní složení.

Z pohledu účinnosti a čistoty plynu se optimální teplota zplyňování pohybuje okolo 820 °C, kdy je nižší koncentrace produktů spalování a dusíku a vysoký podíl H<sub>2</sub> a CO. Pokud je naopak žádoucí vysoký podíl metanu, teplota fluidního lože by se měla pohybovat okolo 750 °C. Ze zkoumání závislosti výstupu zplyňovacího procesu na tlaku lze zformulovat tyto závěry. Tlak ve zplyňovacím reaktoru je výhodné držet na co nejnižší úrovni. S rostoucím tlakem totiž roste koncentrace metanu a dalších uhlovodíků včetně složek dehtu. To vede k následným provozním komplikacím.

Dopad přídavku vodní páry je dost rozporuplný. Na jednu stranu roste koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého v plynu a tím roste i jeho výhřevnost (do výše poměru S/B cca 0,6), na druhou stranu s rostoucím poměrem přídavku vodní páry klesá účinnost procesu.

Přítomnost inertního materiálu ve fluidní vrstvě měla za důsledek stabilizaci fluidní vrstvy a zvětšení jejího objemu. Stabilizace fluidní vrstvy a delší setrvání částic paliva ve vysokých teplotách mělo pozitivní vliv na složení plynu, došlo k nárůstu všech hořlavých složek. To je důsledkem dvou jevů. V první řadě je to již zmiňovaná stabilizace procesu a delší doba setrvání paliva a produktů v oblasti vysokých teplot. Dalším důvodem je částečný rozklad dehtu na lehké uhlovodíky. Narostla také výhřevnost plynu.

Při zkoumání vlivu katalyzátorů na výstupy zplyňování lze konstatovat, že přidání přírodního katalyzátoru (v našem případě dolomitu) do fluidního lože vede k jednoznačné redukci obsahu dehtu v plynu, a to až o 60 %. To je velmi pozitivní výsledek. Takto razantní snížení obsahu dehtu přímo ve fluidním loži velmi snižuje riziko zanášení v dopravních cestách a také snižuje nároky na následnou redukci dehtu v sekundárním zařízení.

Technologie zplyňování biomasy má svoji budoucnost. Přestože se jedná o technologii složitější a provozně náročnější než je klasické spalování, má i svoje silné stránky. Ty spočívají především ve využití paliva, které se spaluje s velkými obtížemi. Další silnou stránkou zplyňovací technologie je její možné zapojení v kogenerační a decentrální výrobě tepelné a elektrické energie. V neposlední řadě je možné produkovaný plyn využít ke získání vodíku, který lze využít v tzv. čistých technologiích výroby elektrické energie. Důležité je určit pro každé palivo a každou aplikaci vhodnou technologii zplyňování, vhodné operační podmínky a vhodnou technologii úpravy generovaného plynu. A zde nás čeká ještě mnoho práce.

## Seznam vybraných zkratk a symbolů

### • seznam zkratk

BFB	stacionární fluidní lože
CCE	účinnost konverze uhlíku
CFB	cirkulující fluidní lože
CGE	energetická výtěžnost plynu
ECN	Energy research Centre of the Netherlands
ER	zplyňovací poměr
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
GR	zplyňovací poměr
LHV	výhřevnost plynu
MS	hmotnostní spektrometrie
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
PTFE	Polytetrafluorethylen
S/B	poměr páry ku vstupující biomase

### • seznam symbolů

$\Delta_r G^0$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	standardní reakční Gibbsova energie
$\Delta_r H^T$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	reakční entalpie
$\dot{m}$	$\text{kg}\cdot\text{hod}^{-1}$	hmotnostní tok
$\dot{V}$	$\text{m}^3\cdot\text{hod}^{-1}$	objemový průtok
$A^r$	-	popelovina v palivu
C	-	molární koncentrace
$c_p^i$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	měrná tepelná kapacita při konstantním tlaku
e	-	stupeň využití uhlíku
$E_a$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	aktivační energie
g	$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$	gravitační zrychlení
G	kJ	Gibbsova energie
h	kJ	měrná entalpie
H	kJ	entalpie
$k_0$	-	frekvenční faktor
$k_{p1}$	-	korekční součinitel pro rovnovážnou konstantu homogenní reakce vodního plynu
$K_x$	-	rovnovážná konstanta
$k_x$	-	rychlostní konstanta dané reakce
M	$\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$	molární hmotnost
$n_i$	mol	počet molů klíčové složky
p	kPa	tlak, parciální tlak
$Q_i^r$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	výhřevnost
$Q^S$	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	spalné teplo
$Q_{ztr}$	W	ztráty tepla do okolí
R	$\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	univerzální plynová konstanta
r	-	rychlost přeměny
S	$\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	entropie
t	°C	teplota

T	K	teplota
$t_{fb}$	°C	teplota fluidního lože
$t_{pr}$	°C	provozní teplota
$t_{st}$	°C	teplota stěny filtru
$t_{vst}^{pl}$	°C	vstupní teplota plynu
U	kJ	vnitřní energie
V	m <sup>3</sup>	objem
W	kW	práce
$W^r$	-	vlhkost paliva
x	-	molární zlomek
$x_M$	-	stupeň dosažení rovnováhy metanizační reakce
$\beta$	-	koeficient poměru částečné a úplné oxidace
$\delta$	-	relativní chyba prvkové bilance
$\varphi$	-	relativní vlhkost vzduchu
$\Delta v$	-	změna molového čísla
$\omega_i$	-	objemový podíl i-té složky plynu
$\Delta p$	kPa	tlaková ztráta

- **ostatní**

$m_n^3$

metr kubický za normálních podmínek

- **používané indexy**

<sub>gas</sub>

týkající se plynu

<sub>pal</sub>

týkající se paliva

<sub>steam</sub>

týkající se páry

<sub>vzd</sub>

týkající se vzduchu

<sup>r</sup>

podíl prvku v surovém palivu

## Seznam použité literatury

- <sup>1</sup> ČSN EN ISO 17225-6 Tuhá biopaliva – Specifikace a třídy paliv, Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2015
- <sup>2</sup> Bach, Q., Skreiberg, Ø.: Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: A review and comparison with dry torrefaction, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 54, February 2016, Pages 665-677, ISSN 1364-0321,
- <sup>3</sup> Prins, M.J., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G.: More efficient biomass gasification via torrefaction, *Energy*, Volume 31, Issue 15, December 2006, Pages 3458-3470, ISSN 0360-5442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2006.03.008>.
- <sup>4</sup> Yuliansyah, A.T., Hirajima, T.: Efficacy of Hydrothermal Treatment for Production of Solid Fuel from Oil Palm Wastes. <http://dx.doi.org/10.5772/50581>
- <sup>5</sup> Jevič, P., Šedivá, L.: Analýza možností a návrh strategie pro rozšíření a komerční využití moderních biopaliv s ohledem na emise skleníkových plynů a nepřímé změny ve využívání půdy. Výzkumná zpráva. VÚZT Praha 2013, [online]. Praha: 2013 [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: <http://www.vuzt.cz/svt/vuzt/publ/P2014/082.pdf>
- <sup>6</sup> Build a gasifier: Gasifier History. [online]. Build A Gasifier © 2014 [cit. 2016-09-02]. <http://www.build-a-gasifier.com/gasifier-history/>
- <sup>7</sup> Radina, O.: Energetické využití dřevoplynu, bakalářská práce. ZČU 2013 [online]. ZČU [cit. 2015-01-20]. Dostupné z: <https://otik.uk.zcu.cz/bitstream/handle/11025/.../ONDREJ%20RADINA%202013.pdf>
- <sup>8</sup> Peer, V., Friedel, P.: Zplyňování – Principy a reaktory, TZB-INFO 2016, [online]. Topinfo s.r.o. 2001-2017 ISSN 1801-4399 [cit. 2016-01-25]. Dostupné z: <http://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- <sup>9</sup> Decker, K.: Wood gas vehicles: firewood in the fuel tank, [online]. [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: <http://www.lowtechmagazine.com/2010/01/wood-gas-cars.html>
- <sup>10</sup> Vaun, S.R.: Gasworks park – History [online] ©2008 Vaun S. Raymond [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: [http://www.lakeunionhistory.org/Gasworks\\_History.html](http://www.lakeunionhistory.org/Gasworks_History.html)
- <sup>11</sup> Hofman, Ch., van der Burget, M. Gasification. Elsevier 2003, ISBN 0-7506-7707-4
- <sup>12</sup> Stevens, D. J. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems, Update and Summary of Recent Progress*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA, 2001 NREL/SR 510-29952
- <sup>13</sup> Basu, P.: *Combustion and Gasification in Fluidised Beds*. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2
- <sup>14</sup> Depner, H., Jess, A. Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuel. *Fuel* 78 (1999), pages 1369-1377, ISSN 0016-2361, DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00067-8.
- <sup>15</sup> Kurkela, E. Biomass gasification technologies for advanced power systems and syngases – Status and Present R&D activities at VTT. In proceedings *National Flame Days*, 2008, Tampere
- <sup>16</sup> Simell, P. et al.: Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998, *Biomass and Bioenergy*, Volume 18, Issue 1, January 2000, Pages 19-38, ISSN 0961-9534, DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00064-1.
- <sup>17</sup> Neft, J. P. A. et al.: *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Energy project ERK6-Ct199-2002 [www.tarweb.net](http://www.tarweb.net)
- <sup>18</sup> Kurkela, E., Ståhlberg, P. *Air Gasification of Peat Fluidized-bed Reactor. I. Carbon Conversion, gas yields and tar formation*. *Fuel Processing Technology* 31, 1992, 1-21

- 
- <sup>19</sup> Coll, R., Salvado, J., Farriol, X., Montané, D. *Steam Reforming Model Compounds of Biomass Gasification Tars: Conversion at Different Operating Conditions and Tendency towards Coke Formation*. Fuel Processing Technology 74, 19÷31, 2001, Elsevier
- <sup>20</sup> Kurkela, E., Ståhlberg, P., Laatikainen, J., Simell, P. *Development of Simplified IGCC-Processes for Biofuels: Supporting Gasification Research at VTT*. Bioresource Technology 46 (1993) No.1-2, p. 34
- <sup>21</sup> Kurkela, E. : *Formation and removal of biomass –derived contaminants in fluidized-bed gasification processes*. Espoo 1996, Technical research centre of Finland, VTT publications 287
- <sup>22</sup> Elliott, D. C. *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oil*, in E. J. Sotte and T. A. Milne, eds., *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading*, ACS Symposium Series , 376, p. 55
- <sup>23</sup> Evans, R. J.; Milne, T. A.: *Chemistry of Tar formation in the Thermochemical Conversion of Biomass*. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A. V., Boocock, D. G., Eds.; Blackie Academic: London, U.K., 1997; Vol. 2, pp 803-816.
- <sup>24</sup> Palma, C.F.: *Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: a review*. Appl Energy, 111 (2012), pp. 129–141
- <sup>25</sup> Devi, L., Ptasiński, K.J., Janssen, F.J.J.G., van Paasen, S.V.B., Bergman, P.C.A., Kiel, J.H.A.: *Catalytic decomposition of biomass tars: use of dolomite and untreated olivine*, Renewable Energy, Volume 30, Issue 4, April 2005, Pages 565-587, ISSN 0960-1481
- <sup>26</sup> Milne T.A., Abatzoglou N., Evans R.J.: *Biomass gasifier „Tars“: their nature, formation and conversion*. National Renewable Energy Laboratory (NREL), report NREL/TP-570-25357, Colorado, 1998
- <sup>27</sup> Bergman, P.C.A., van Paasen, S.V.B., Boerrgter, H. *The Novel „OLGA“ Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas, ECN – Netherlands*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 38. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- <sup>28</sup> ECN: *Classification Systém*. [online]. © ECN-Biomass. Last update: jun-09 [cit. 2006-06-07]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- <sup>29</sup> ECN: *Tar Dewpoint*, [online]. © ECN-Biomass. Last update: jun-09 [cit. 2009-01-30]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>
- <sup>30</sup> Kubiček, J. *Mokrý čistění energoplynu před jeho využitím ve spalovacím motoru*. Doktorská disertační práce, 2006, VUT Brno.
- <sup>31</sup> Molino, A., Chianese, S., Mussmara, D.: *Biomass gasification technology: The state of the art overview*, Journal of Energy Chemistry, Volume 25, Issue 1, January 2016, Pages 10-25, ISSN 2095-4956, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>.
- <sup>32</sup> Horvath, A., Alo, K., Patel, J.: *Synthesis gas production from biomass*. Presented at GTC 2011, , [online]. © 2017 Gasification & Syngas Technologies Council [cit. 2016-01-30]. Dostupné z <http://www.gasification-syngas.org/uploads/eventLibrary/27HORVATH.pdf>
- <sup>33</sup> Altmann, E., Kellet, P.: *Thermal wood gasification*, Irosh energy centre 1999
- <sup>34</sup> Rajvanshi, A. K.: *Biomass Gasification* in the book entitled *Alternative Energy in Agriculture* Published by CRC Press, U.S.A., Vol. II, (Ed. Yogi Goswami), June 1986. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z: <http://nariphaltan.virtualave.net/gasbook.pdf>
- <sup>35</sup> Patel, J., Salo, K.: *Carbona biomass gasification technology*, presented at TAPPI 2007, [www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren07.pdf](http://www.tappi.org/content/Events/07renew/07ren07.pdf)
- <sup>36</sup> Pohořelý, M. et al.: *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění*, [files.tretiruka.cz/200001001-b5996b686c/109.ppt](http://files.tretiruka.cz/200001001-b5996b686c/109.ppt)
- <sup>37</sup> VTT: *Micro and Small-scale CHP from biomass (<300 kW<sub>e</sub>)*. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z:

---

[http://s3.amazonaws.com/zanran\\_storage/akseli.tekes.fi/ContentPages/53932314.pdf](http://s3.amazonaws.com/zanran_storage/akseli.tekes.fi/ContentPages/53932314.pdf)

- <sup>38</sup> Sims, R. E. H. *The Brilliance of Bioenergy: In Business and in Practice*. Earthscan London 2002, ISBN:1-902916-28-X
- <sup>39</sup> Simbolotti, G. *Biomass nad Power Generation and CHP*. IEA 2007 [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z: <http://www.iea.org/Textbase/techno/essentials3.pdf>
- <sup>40</sup> Rabou, L.P.L.M., Jansen, D.: De-centralised power production using low-calorific value gas from renewable energy resources in gas turbines. ECN 2001
- <sup>41</sup> Worley, M., Yale, J.: Biomass Gasification Technology Assessment, Consolidated Report, výzkumná zpráva. 2012 NREL/SR-5100-57085
- <sup>42</sup> Hasler, P., Nussbaumer, Th.: Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification. *Biomass and bioenergy* 16 (1999) 385-395
- <sup>43</sup> Bridgwater, T.: The Technical An Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation, *Fuel* 74(5):631--653 · May 1995 DOI: 10.1016/0016-2361(95)00001-L
- <sup>44</sup> Hillen, F., et al.: Report on the optimised CHP use in agricultural biogas plants and increased degree of efficiency, Project no. 513949, Project report 2010,
- <sup>45</sup> Skoblia, S.: Úprava složení plynu za zplyňování biomasy, Dizertační práce. VŠCHT Praha 2004
- <sup>46</sup> Hofbauer, H.: Biomass gasification – a promising route for the future. 16th International congress of chemical and processing engineering CHISA 2004
- <sup>47</sup> Klass, D.L.: *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0
- <sup>48</sup> Koutský, B. et al. *Zdroje a využití paliv*. Skripta VŠCHT, Praha, 1996
- <sup>49</sup> Basu, P.: *Biomass Gasification and Pyrolysis, Practical design and theory*. Elsevier Inc. 2010, ISBN 978-0-12-374988-8
- <sup>50</sup> Walker, P.L., Rusinko, F., Austin, L.G.: Gas reactions of carbon. 1959 *Advances in Catalysis* 11, 133–221.
- <sup>51</sup> Higman, Ch., van der Burght, M.: *Gasification* Elsevier Science (USA). 200 Wheeler Road. Burlington , 2003
- <sup>52</sup> Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. Biomass gasification [Zplyňování biomasy] (2012) *Chemické Listy*, 106 (4), pp. 264-274.
- <sup>53</sup> Reed, T.B.: *Biomass gasification - Principles and technology*. New Jersey, USA: Noyes Data Corp., 1981, 401 p.
- <sup>54</sup> Probst, R.F., Hicks, R.E.: *Synthetic Fuels*. 2006 Dover Publications, ISBN 0-486-44997-7
- <sup>55</sup> Lee, S., Speight, J.G., Loyalka S.K.: *Handbook of alternative fuel technologies*, 2007 Taylor & Francis Group, LLC, ISBN 0-8247-4069-6
- <sup>56</sup> NIST Webbook Chemie [online]. © 2016 by the U.S. Secretary of Commerce on behalf of the United States of America. [cit. 2016-08-17]. Dostupné z: <http://webbook.nist.gov/>
- <sup>57</sup> Vvedenskij, A.A.: *Termodynamické výpočty petrochemických pochodů*. Praha, SNTL, 1963
- <sup>58</sup> Bébar, L. et al.: Řešení problematiky zplyňování biomasy jako alternativního zdroje energie, Zpráva VUT v Brně 2000
- <sup>59</sup> The engineering ToolBox: Specific heat of some common used solids. [online]. [cit. 2016-08-17]. Dostupné z: [http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d\\_154.html](http://www.engineeringtoolbox.com/specific-heat-solids-d_154.html)
- <sup>60</sup> Htut, Y.M, Khine, M.M., Win, M.M.: Using a Simple Modeling and Simulation Scheme for Complicated Gasification System. *International Journal of Scientific and Research*, Volume 5, Issue 6, June 2015, ISSN 2250-3153

- 
- <sup>61</sup> Tuyen, N. V.: Experimentální a teoretický výzkum vlastností plynu ze zplyňování biomasy v atmosferické fluidní vrstvě. Dizertační práce VUT, 2003.
- <sup>62</sup> Echegaray, M., Rodríguez, R., Castro, M.R.: Equilibrium model of the gasification process of agro-industrial wastes for energy production. *International Journal of Engineering Science and Innovative Technology (IJESIT)*, Volume 3, Issue 3, May 2014, ISSN: 2319-5967
- <sup>63</sup> Melgar, A., Pérez, J.F., Laget, H., Horillo, A.: Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process, *Energy Conversion and Management*, Volume 48, Issue 1, January 2007, Pages 59-67, ISSN 0196-8904, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2006.05.004>.
- <sup>64</sup> Schwarzer, J.: Teorie vlhkého vzduchu (I), Úvod a vyjádření vlhkosti vzduchu. , [online]. Topinfo s.r.o. 2001-2017 ISSN 1801-4399 [cit. 2016-08-25]. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3323-teorie-vlhkeho-vzduchu-i>
- <sup>65</sup> The NASA polynomials [online]. [cit. 2016-08-25]. Dostupné z: [http://combustion.berkeley.edu/gri\\_mech/data/nasa\\_plnm.html](http://combustion.berkeley.edu/gri_mech/data/nasa_plnm.html)
- <sup>66</sup> Gaur, S. and Reed, T. B., *An Atlas of Thermal Data for Biomass and Other Fuels*, NREL/TB-433-7965, 1995 UC Category:1310, DE95009212
- <sup>67</sup> Young-il Lim, Uen-Do Lee, Quasi-equilibrium thermodynamic model with empirical equations for air–steam biomass gasification in fluidized-beds, *Fuel Processing Technology*, Volume 128, December 2014, Pages 199-210, ISSN 0378-3820, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.017>.
- <sup>68</sup> Cempa-Balewicz, M., Łączny, M.J., Smoliński, A., Iwaszenko, S.: Equilibrium Model of Steam Gasification of Coal, *Journal of Sustainable Mining*, Volume 12, Issue 2, 2013, Pages 21-28, ISSN 2300-3960, <http://dx.doi.org/10.7424/jsm130203>.
- <sup>69</sup> Koroneos C., Lykidou S.: Equilibrium modeling for a downdraft biomass gasifier for cotton stalks biomass in comparison with experimental data. *Journal of Chemical Engineering and Materials Science* Vol. 2(4), pp. 61-68, April 2011 ISSN-2141-660
- <sup>70</sup> Mianowski, A., Robak, Z., Tomaszewicz, M., Stelmach, S.: The Boudouard–Bell reaction analysis under high pressure conditions *J Therm Anal Calorim* (2012) 110:93–102 DOI 10.1007/s10973-012-2334-2
- <sup>71</sup> Swickrath, M.J., Anderson, M.: *The Development of Models for Carbon Dioxide Reduction Technologies for Spacecraft Air Revitalization*, NASA Johnson Space Center; Houston 2011, Dostupné online <https://ntrs.nasa.gov/search.jsp?R=20110023137>
- <sup>72</sup> Mendiburu, A.Z., Carvalho Jr., J.A., Coronado, C.J.R.: Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models, *Energy*, Volume 66, 1 March 2014, Pages 189-201, ISSN 0360-5442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.022>
- <sup>73</sup> Smith, R.J. et al.: Review of the water gas shift reaction Kinetics, *International Journal of chemical reactor engineering* 2010, vol 8, ISSN 1542-6580
- <sup>74</sup> Cao, Y., Wang, Y., Riley, J.T., Pan, W-P.: A novel biomass air gasification proces for producing tar-free higher heating value fuel gas. *Fuel processing Technology* 87 (2006) 343-353, ISSN: 0378-3820
- <sup>75</sup> Sweeney, D.J.: *Performanece of a Pilot Scale, Steam Blown, Pressurized Fluidized Bed Biomass Gasifier*. Disertační práce Universtity of Utah 2012, <http://www.eng.utah.edu/~whitty/documents/Sweeney%20PhD%20Dissertation%202012.pdf>.
- <sup>76</sup> Kumar, A., Eskridge, K., Jones, D.D., Hanna, M.A.: Steam–air fluidized bed gasification of distillers grains: Effects of steam to biomass ratio, equivalence ratio and gasification temperature, *Bioresource Technology*, Volume 100, Issue 6, March 2009, Pages 2062-2068, ISSN 0960-8524,
- <sup>77</sup> Lv, P.M., et al.: An experimental study on biomass air–steam gasification in a fluidized bed, *Bioresource Technology*, Volume 95, Issue 1, October 2004, Pages 95-101, ISSN 0960-8524, <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240400046X>

- 
- <sup>78</sup> Dascomb, J., Krothapalli, A., Fakhrai, R.: Thermal conversion efficiency of producing hydrogen enriched syngas from biomass steam gasification, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 38, Issue 27, 10 September 2013, Pages 11790-11798, ISSN 0360-3199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.07.022>.
- <sup>79</sup> Skoblia, S. et al.: *Výroba energie z biomasy a odpadu*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy“, str. 89 – 98. VUT v Brně, 2003, ISBN 80-214-2543-1
- <sup>80</sup> Schuster, G., Löffler, G., Weigl, K., Hofbauer, H: Biomass steam gasification – an extensive parametric modeling study, *Bioresource Technology* 77 (2001) 71-79
- <sup>81</sup> Altafini, C.R., Wander, P.R., Bareto, R.M.: Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model. *Energy Conversion and Management* 44 (2003) 2763-2777
- <sup>82</sup> Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D.: The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation, *Biomass and Bioenergy*, Volume 33, Issue 9, September 2009, Pages 1158-1167, ISSN 0961-9534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2009.05.004>.
- <sup>83</sup> Cheng, Y., Thow, Z., Wang, C.: Biomass gasification with CO<sub>2</sub> in a fluidized bed, *Powder Technology*, Volume 296, August 2016, Pages 87-101, ISSN 0032-5910, <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.12.041>.
- <sup>84</sup> Hosseini, M., Dincer, I., Rosen, M.A.: Steam and air fed biomass gasification: Comparisons based on energy and exergy, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 37, Issue 21, November 2012, Pages 16446-16452, ISSN 0360-3199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.115>.
- <sup>85</sup> Prins M.J., Ptasiński K.J., Janssen F.J.J.G.. From coal to biomass gasification: comparison of thermodynamic efficiencies. In: Houbak N., Elmegaard B., Qvale B., Moran M.J., editors. *Proceedings of the 16th international conference on efficiency, costs, optimization, simulation and environmental impact of energy systems (ECOS 2003)*, Copenhagen, Denmark, 2003. p. 1097-103.
- <sup>86</sup> Turn, S.Q., Kinoshita, C.M., Ishimura, D.M., Zhou, J.: The fate of inorganic constituents of biomass in fluidized bed gasification. *Fuel* 77(3):135-146(1998)
- <sup>87</sup> Kirubakaran, V., Sivaramkrishnan, V., Nalini, R., Sekar, T., Premalatha, M., Subramanian, P.: A review on gasification of biomass, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 13, Issue 1, January 2009, Pages 179-186, ISSN 1364-0321,
- <sup>88</sup> Kumar, A., Jones, D.D., Hanna, M.A.: Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology, *Energies* 2009, 2, 556-581
- <sup>89</sup> Luo, S.; Xiao, B.; Guo, X.; Hu, Z.; Liu, S.; He, M. Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of biomass in a fixed bed reactor: Influence of particle size on gasification performance. *Int. J. Hydrogen Energy* 2009, 34, 1260-1264.
- <sup>90</sup> Feng, Y., Xiao, B., Goerner, K., Cheng, G., Wang, J.: Influence of Particle Size and Temperature on Gasification Performance in Externally Heated Gasifier, *Smart Grid and Renewable Energy*, 2011, 2, 158-164, ISSN 2151-4844
- <sup>91</sup> Fremaux, S., Beheshti S.-M., Ghassemi H., Shahsavan-Markadeh, R.: An experimental study on hydrogen-rich gas production via steam gasification of biomass in a research-scale fluidized bed, *Energy Conversion and Management*, Volume 91, February 2015, Pages 427-432, ISSN 0196-8904, <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2014.12.048>.
- <sup>92</sup> Rapagna, S.; Latif, A. Steam gasification of almond shells in a fluidised bed reactor: The influence of temperature and particle size on product yield and distribution. *Biomass Bioenergy* 1997, 12, 281-288.
- <sup>93</sup> van der Drift, A., van Doorn, J.: Effect of size and process temperature on fuel gas quality from CFB gasification of biomass. ECN 2000, ECN-RX-00-026
- <sup>94</sup> Pohořelý, M., et al.: Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *Paliva* 1 (2009), 23-30, ISSN 1804-2058



- 
- <sup>95</sup> Doherty, W., Reynolds, A., Kennedy, D.: The Effect of Air Preheating in a Biomass CFB Gasifier Using ASPEN Plus Simulation. *Biomass and Bioenergy* Volume 33, Issue 9, Pages 1101-1320 (2009)
- <sup>96</sup> Rapagna, S. et al.: *Steam-gasification of biomass in fluidized-bed of olivine particles*. *Biomass & Bioenergy* 19, 2000, 187-197, ISSN 0961-9534
- <sup>97</sup> Wang, T., Chang, J., Lv, P., Zhu, J.: Novel catalyst for cracking of biomass tar. *Energy and Fuels*, 19 (2005), pp. 22-27
- <sup>98</sup> Svoboda K., Pohořelý, M. et al.: Fluidized bed gasification of coal-oil and coal-water-oil slurries by oxygen-steam and oxygen-CO<sub>2</sub> mixtures. *Fuel Process Technol* 2012;95:16-26
- <sup>99</sup> Pohořelý, M., Jeremiáš, M., et al.: CO<sub>2</sub> as moderator for biomass gasification uel, Volume 117, Part A, 30 January 2014, Pages 198-205, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.09.068>.
- <sup>100</sup> Hofbauer, H., Rauch, R.: Ripfel-Nitsche, K.: Report on Gas Cleaning for Synthesis Applications. Vienna University 2007, [https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/thermalnet\\_report\\_on\\_syngas\\_cleaning.pdf](https://ec.europa.eu/energy/intelligent/projects/sites/iee-projects/files/projects/documents/thermalnet_report_on_syngas_cleaning.pdf)
- <sup>101</sup> Li, X.T., Grace, J.R., Lim, C.J., Watkynson, A.P., Chen, H.P., Kim, J.R.: Biomass gasification in a circulating fluidized bed, *Biomass and Bioenergy*, Volume 26, Issue 2, February 2004, Pages 171-193, ISSN 0961-9534,
- <sup>102</sup> Gil, J., Corella, J., Aznar, M.P., Caballero, M.A.: Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and bioenergy* 17 (1999), p. 389-403
- <sup>103</sup> Wang, Y., et al.: Performance optimization of two-staged gasification system for woody biomass. *Fuel Processing Technology* 88 (2007), p. 243-250
- <sup>104</sup> James, K.A. et al.: Investigation of Air and Air-Steam Gasification of High Carbon Wood Ash in a Fluidized Bed Reactor. *Energy and Environment Research*; Vol. 4, No. 1; 2014, ISSN 1927-0569, <http://dx.doi.org/10.5539/eer.v4n1p15>
- <sup>105</sup> Kinoshita CM, Wang Y, Zhou J.: Tar formation under different biomass gasification conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1994;29:169-81.
- <sup>106</sup> Jesper Ahrenfeldt, Helge Egsgaard, Wolfgang Stelte, Tobias Thomsen, Ulrik Birk Henriksen, The influence of partial oxidation mechanisms on tar destruction in TwoStage biomass gasification, *Fuel*, Volume 112, October 2013, Pages 662-680, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2012.09.048>.
- <sup>107</sup> Kiel. J.H.A., van Paasen, S.V.B. at al: Primary mesures to reduce tar formation in fluidised bed biomass gasification. ECN 2004
- <sup>108</sup> Andrés, J.M., Norros, A., Rodríguez, M.E.: Air-steam gasification of sewage sludge in a bubbling bed reactor: Effect of alumina as a primary catalyst, *Fuel Processing Technology*, Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 433-440, ISSN 0378-3820, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.10.006>.
- <sup>109</sup> Adhikari, S.: Conversion: Biomass Gasification for Liquid Fuels Production, Presented on 2013/09/25 [online].IBSS [cit. 2016-08-20]. Dostupné z: <http://www.se-ibss.org/publications-and-patents/presentations/conversion-biomass-gasification-for-liquid-fuels-production/view>
- <sup>110</sup> W. Doherty, A. Reynolds, D. Kennedy.: Aspen plus simulation of biomass gasification in a steam blown dual fluidised bed. Book Chapter: Materials and processes for energy: communicating current research and technological developments, A. Méndez-Vilas (Ed.), Formatex Research Centre, 2013. <http://arrow.dit.ie/cgi/viewcontent.cgi?article=1001&context=engmeckbk>
- <sup>111</sup> Basu, P.: Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory, Academic Press 2013, ISBN 978-0123965431
- <sup>112</sup> Maschio, G.; Lucchesi, A.; Stoppato, G. Production of syngas from biomass. *Bioresour. Technol.* 1994, 48, 119-126.

- 
- <sup>113</sup> Franco, C., Pinto, F., Gulyurtlu, I., Cabrita, I.: The study of reactions influencing the biomass steam gasification process☆, *Fuel*, Volume 82, Issue 7, May 2003, Pages 835-842, ISSN 0016-2361, [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(02\)00313-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00313-7).
- <sup>114</sup> Subbaiah B.S., Murugan, D.K., Deenadayalan, D.B., Dhamodharan.M.I: Gasification of Biomass Using Fluidized Bed. *International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology* Vol. 3, Issue 2, February 2014, ISSN: 2319-8753
- <sup>115</sup> Nikoo, B., Mahinpey, N.: Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS, *Biomass and Bioenergy* 2008, Volume 32, Issue 12, Pages 1245–1254
- <sup>116</sup> Lucas, C.; Szewczyk, D.; Blasiak, W.; Mochida, S. High-temperature air and steam gasification of densified biofuels. *Biomass Bioenergy* 2004, 27, 563–575.
- <sup>117</sup> Erkiaga, A., Lopez, G., Amutio, M., Bilbao, J., Olazar, M.: Influence of operating conditions on the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor, *Chemical Engineering Journal*, Volume 237, 1 February 2014, Pages 259-267, ISSN 1385-8947,
- <sup>118</sup> Choi, Y-K., Cho, M-H., Kim, J-S.: Steam/oxygen gasification of dried sewage sludge in a two-stage gasifier: Effects of the steam to fuel ratio and ash of the activated carbon on the production of hydrogen and tar removal, *Energy*, Volume 91, November 2015, Pages 160-167, ISSN 0360-5442,
- <sup>119</sup> Meng, X., Jong, W., Fu, N., Verkooijen, A.H.M.: Biomass gasification in a 100 kWth steam–oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation. *Biomass Bioenergy*, 35 (2011), pp. 2910–2924
- <sup>120</sup> Vreugdenhil, B.J., Zwart, R.W.R.: Tar formation in pyrolysis and gasification, ECN-E–08-087
- <sup>121</sup> Spiegl, N., Sivena, A., Lorente, E., Paterson, N., Millan, M.: Investigation of the Oxy-fuel Gasification of Coal in a Laboratory-Scale Spouted-Bed Reactor: Reactor Modifications and Initial Results. *Energy Fuels*, 2010, 24 (9), pp 5281–5288, DOI: 10.1021/ef100714c
- <sup>122</sup> ECN: databáze Philis. [online] © 2012 ECN Colophon [cit. 2016-08-21]. Dostupné z: <https://www.ecn.nl/phyllis2>
- <sup>123</sup> Lahijani, P., Zainal, Z.A., Mohammadi, M., Mohamed, A.R.: Conversion of the greenhouse gas CO<sub>2</sub> to the fuel gas CO via the Boudouard reaction: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Volume 41, January 2015, Pages 615-632, ISSN 1364-0321, <http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.08.034>.
- <sup>124</sup> Kim, Y.T., Seo, D.K., Hwang, J.: Study of the Effect of Coal Type and Particle Size on Char–CO<sub>2</sub> Gasification via Gas Analysis.. *Energy & Fuels* 2011 25 (11), 5044-5054 DOI: 10.1021/ef200745x
- <sup>125</sup> Sinağ, A., Sinek, K., Tekeş, A., Mısırlıoğlu, Z., Canel, M., Wang, L.: Study on CO<sub>2</sub> gasification reactivity of chars obtained from Soma-Isiklar lignite (Turkey) at various coking temperatures. *Chem Eng Process Process Intensif*, 42 (2003), pp. 1027–1031
- <sup>126</sup> Lahijani, P., Zainal, Z.A., Mohamed, A.R., Mohammadi, M.: CO<sub>2</sub> gasification reactivity of biomass char: catalytic influence of alkali, alkaline earth and transition metal salts. *Bioresour Technol*, 144 (2013), pp. 288–295
- <sup>127</sup> Kuba, M., Havlik, F., Kirnbauer, F., Hofbauer, H.: Influence of bed material coatings on the water-gas-shift reaction and steam reforming of toluene as tar model compound of biomass gasification, *Biomass and Bioenergy*, Volume 89, June 2016, Pages 40-49, ISSN 0961-9534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.11.029>.
- <sup>128</sup> Kern, S., Pfeifer, Ch., Hofbauer, H.: Reactivity tests of the water–gas shift reaction on fresh and used fluidized bed materials from industrial DFB biomass gasifiers. *Biomass and Bioenergy* 55 (2013) 227-233

- <sup>129</sup> Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan S, Gupta AK. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:11738–45.
- <sup>130</sup> Kruse, A., Dahmen, N.: Water – A magic solvent for biomass conversion, *The Journal of Supercritical Fluids*, Volume 96, January 2015, Pages 36-45, ISSN 0896-8446, <http://dx.doi.org/10.1016/j.supflu.2014.09.038>.
- <sup>131</sup> Sheng Wang, Xiaotao Bi, Shudong Wang, Thermodynamic analysis of biomass gasification for biomethane production, *Energy*, Volume 90, Part 2, October 2015, Pages 1207-1218, ISSN 0360-5442, <http://dx.doi.org/10.1016/j.energy.2015.06.073>
- <sup>132</sup> Florin, N.H., Harris, A.T.: Hydrogen production from biomass coupled with carbon dioxide capture: The implications of thermodynamic equilibrium, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 32, Issue 17, December 2007, Pages 4119-4134, ISSN 0360-3199,
- <sup>133</sup> Pan Y. G., Roca X., Velo, E., Puigjaner, L.: Removal of tar by secondary air in fluidised bed gasification of residual biomass and coal. *Fuel* 78 (1999) 1703-1709
- <sup>134</sup> Kiel, J.H.A., van Paasen, S.V.B., et al.: Bromary measures to reduce tar formation in fluidised-bed biomass gasifier. 2004, ECN
- <sup>135</sup> Yu, Q., Brage, C., Chen, G., Sjöström, K.: Temperature impact on the formation of tar from biomass pyrolysis in a free-fall reactor, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 40–41, pp. 481–489, May 1997.
- <sup>136</sup> Leppälähti, J., Kurkela, E.: Behaviour of nitrogen compounds and tars in fluidized bed air gasification peat. *Fuel* 1991 Vol 70, s. 491-497
- <sup>137</sup> Zhou, J., Masutani, S.M., Ishimura, D.M., Turn, S.Q., Kinoshita, C.M.: Release of fuel-bound nitrogen during biomass gasification. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000; 39:626–34.
- <sup>138</sup> Liu, H., Gibbs, B.M.: Modeling NH<sub>3</sub> and HCN emissions from biomass circulating fluidized bed gasifiers, *Fuel*, Volume 82, Issue 13, September 2003, Pages 1591-1604, ISSN 0016-2361, [http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00091-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00091-7).
- <sup>139</sup> Farzam A.Z., Felder R.M., Ferrell J.K. Analysis of nitrogenous compounds in the effluent streams from a fluidized bed coal gasification reactor. *Fuel Process Technol* 10(3):249–259(1985)
- <sup>140</sup> Hongrapipat, J., Saw, W-L., Pang, S.: Removal of ammonia from producer gas in biomass gasification: integration of gasification optimisation and hot catalytic gas cleaning. *Biomass Conv. Bioref.* (2012) 2:327–348 DOI 10.1007/s13399-012-0047-1
- <sup>141</sup> Broer, K.M.: Partitioning of fuel bound nitrogen in biomass gasification. 2014, Graduate Theses and Dissertations. Paper 14089.
- <sup>142</sup> Broer, K.M., Brown, R.C.: The role of char and tar in determining the gas-phase partitioning of nitrogen during biomass gasification, *Applied Energy*, Volume 158, 15 November 2015, Pages 474-483, ISSN 0306-2619, <http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.100>.
- <sup>143</sup> Knight, R.A.: Experience with raw gas analysis from pressurized gasification of biomass. *Biomass and Bioenergy* 18 (2000), P. 67-77
- <sup>144</sup> Siedlecki, M., de Jong W., Verkooijen A.H.M.: Fluidized Bed Gasification as a Mature And Reliable Technology for the Production of Bio-Syngas and Applied in the Production of Liquid Transportation Fuels—A Review. *Energies* 2011, 4, 389-434; ISSN 1996-1073, doi:10.3390/en4030389
- <sup>145</sup> Malekshahian, M., Hill, J.M.: Potassium catalyzed CO<sub>2</sub> gasification of petroleum coke at elevated pressures. *Fuel Process Technol*, 113 (2013), pp. 34–40
- <sup>146</sup> Feroso, J., Stevanov, C., et al.: High-pressure gasification reactivity of biomass chars produced at different temperatures. *J Anal Appl Pyrolysis*, 85 (2009), pp. 287–293

- 
- <sup>147</sup> Ahmed II, Gupta, A.K.: Kinetics of woodchips char gasification with steam and carbon dioxide. *Appl Energy*, 88 (2010), pp. 1613–1619
- <sup>148</sup> Fjellerup, J. et al. *Formation, Dekomposition and Ccracking of Biomass Tars in Gasification. 2005, Technical university of Denmark, ISBN 87-7475-326-6*
- <sup>149</sup> Abu El-Rub, Z., Bramer, E.A., Brem, G.: Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction, *Fuel*, Volume 87, Issues 10–11, August 2008, Pages 2243–2252, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2008.01.004>.
- <sup>150</sup> Silica And Allied Minerals [online] © Mineralszone.com [cit. 2016-08-21]. Dostupné z: <http://www.mineralszone.com/minerals/silica.html>
- <sup>151</sup> Koppatz, S., Pfeifer, C., Hofbauer, H.: Comparison of the performance behaviour of silica sand and olivine in a dual fluidised bed reactor system for steam gasification of biomass at pilot plant scale, *Chemical Engineering Journal*, Volume 175, 15 November 2011, Pages 468–483, ISSN 1385-8947
- <sup>152</sup> Tuomi, S., Kaisalo, N., Simell, P., Kurkela, E.: Effect of pressure on tar decomposition activity of different bed materials in biomass gasification conditions, *Fuel*, Volume 158, 15 October 2015, Pages 293–305, ISSN 0016-2361, <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2015.05.051>.
- <sup>153</sup> Black, J., Brichter, K., Chisholm, K.: Fluidized bed gasification of solid wates and biomass. *Thermal conversion of solid wastes and biomass. Am. Chem. Society*, 1980
- <sup>154</sup> Seggiani, M., Vitolo, S., Puccini, M., Bellini, A.: Cogasification of sewage sludge in an updraft gasifier. *Fuel*, 93 (2012), pp. 486–491
- <sup>155</sup> Gungor, A.: Modeling the effects of the operational parameters on H2 composition in a biomass fluidized bed gasifier, *International Journal of Hydrogen Energy*, Volume 36, Issue 11, June 2011, Pages 6592–6600, ISSN 0360-3199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.02.096>.
- <sup>156</sup> Singh, R.I, Brink, A., Hupa, M.: CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification, *Applied Thermal Engineering*, Volume 52, Issue 2, 15 April 2013, Pages 585–614, ISSN 1359-4311, <http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.12.017>.
- <sup>157</sup> Gasification as incomplete combustion [online] © 2016 ALL Power Labs [cit. 2016-09-01]. Dostupné z: <http://www.allpowerlabs.com/gasification-explained>
- <sup>158</sup> Hallgren, A.: *Improved technologies for the gasi cation of energy crops*. Publishable Final Report (TPS AB), European Commission JOULE III Programme, Project no. JOR3-CT97-0125.
- <sup>159</sup> Rensfelt E.: Atmospheric CFB gasification – the Greve plant and beyond. In *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Berkshire, UK: CPL Press, 1997, p. 139–159.
- <sup>160</sup> Waldheim L., Morris M.: Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash. *Progress in thermochemical biomass conversion*, 17–22 Sep. 2000. Tyrol, Austria. 10 p.
- <sup>161</sup> Rezaiyan, J., Cheremisinoff, N. P.: *Gassification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists*. CRC Press, Boca Raton, USA, ISBN 0-8247-2247-7
- <sup>162</sup> Waldheim, L., Carpentieri, E.: *Update on the Progress of the Brazilian Wood BIG-GT Demonstration Project*. Special Biomass Session, ASME Turbo Expo 98,
- <sup>163</sup> Knoef, H. A. M.: *Overview of Small Scale Biomass Gasification, BTG – Netherlands*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 35. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- <sup>164</sup> Olofsson, I., Nordin, A., Söderlind, U.: *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels*. University of Umeå, Sweden, 2005 ISSN 1653-0551
- <sup>165</sup> Wang, L., Weller, C.L., Jones, D.D., Hanna, M.A.: Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production, *Biomass and Bioenergy*, Volume 32, Issue 7, July 2008, Pages 573–581, ISSN 0961-9534, <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2007.12.007>.

- 
- <sup>166</sup> Clarke, M.C.: Hybrid VAM and Coal Waste Fired Power Generation, [online] © 1999-2014 M.E.T.T.S. Pty. Ltd. [cit. 2016-09-02]. Dostupné z: <http://www.metts.com.au/hybrid-vam-and-coal-waste-fired-power-generation.html>
- <sup>167</sup> Davis, M.: My Home-Made Biomass Gasifier [online] © 2010-2014 Michael Davis [cit. 2016-09-02]. Dostupné z: <http://www.mdpub.com/gasifier/>
- <sup>168</sup> Shah, Y.T.: Energy and Fuel Systems Integration. CRC Press 2016, ISBN 9781498777315
- <sup>169</sup> Mahinpey, N., Gomez, A.: Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies, Chemical Engineering Science, Volume 148, 12 July 2016, Pages 14-31, ISSN 0009-2509, <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2016.03.037>.
- <sup>170</sup> Maniatis, K.: *Progress in Biomass Gasification: An Overview*. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z: [http://ec.europa.eu/energy/res/sectors/doc/bioenergy/km\\_tyrol\\_tony.pdf](http://ec.europa.eu/energy/res/sectors/doc/bioenergy/km_tyrol_tony.pdf)
- <sup>171</sup> Alakangas E., Flyktman M. Biomass CHP technologies – Future COGEN. VTT Energy, Report 7/2001, 54 p.
- <sup>172</sup> Dinkelbach, L.: Thermochemical conversion of willow from short rotation forestry. ECN Biomass, ECN-C-00-028, February 2000, 21 p.
- <sup>173</sup> Skála Z.: Možnosti zplyňování biomasy pro energetické účely. *Seminář Velký Karlov*, 15.11.2001, Ekologická nadace ENVIOPTIMUM.
- <sup>174</sup> NETL: What is Gasification? [online] National energy technology laboratory [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: <https://www.netl.doe.gov/research/coal/energy-systems/gasification/publications/photo>
- <sup>175</sup> Heidenreich, S., Foscolo, P.U.: New concepts in biomass gasification, Progress in Energy and Combustion Science, Volume 46, February 2015, Pages 72-95, ISSN 0360-1285, <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2014.06.002>.
- <sup>176</sup> Shi, H., Si, W., Li, X.: The Concept, Design and Performance of a Novel Rotary Kiln Type Air-Staged Biomass Gasifier. *Energies* 2016, 9, 67.
- <sup>177</sup> JSIM: Recycled Clean Products: Stoker Type Pyrolysis Smelting Furnace [online] Hitachi Zosen Corporation [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: [http://nett21.gec.jp/jsim\\_data/waste/waste\\_3/html/doc\\_415.html](http://nett21.gec.jp/jsim_data/waste/waste_3/html/doc_415.html)
- <sup>178</sup> Arena, U.: Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review, *Waste Management*, Volume 32, Issue 4, April 2012, Pages 625-639, ISSN 0956-053X, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2011.09.025>.
- <sup>179</sup> Plasma gasification proces [online] Giro Waste to Energy [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: <http://www.wastetoenergy.com.au/technology/>
- <sup>180</sup> Yanik, J., Ebale, S., Kruse, A., Saglam, M., Yüksel, M. Biomass gasification in supercritical water: Part 1. Effect of the nature of biomass (2007) *Fuel*, 86 (15), pp. 2410-2415. DOI: 10.1016/j.fuel.2007.01.025
- <sup>181</sup> Guo, Y., Wang, S.Z., Xu, D.H., Gong, Y.M., Ma, H.H., Tang, X.Y. Review of catalytic supercritical water gasification for hydrogen production from biomass. (2010) *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 14 (1), pp. 334-343. DOI: 10.1016/j.rser.2009.08.012
- <sup>182</sup> Stucki, S., Vogele F., et al.: Catalytic gasification of algae in supercritical water for biofuel production and carbon capture, *Energy Environ. Sci* 2009 vol 2, issue 5, doi 10.1039/B819874H
- <sup>183</sup> Sikarwar, V.S., et al.: An overview of advances in biomass gasification. *Energy Environ. Sci.* 2016, 10.1039/C6EE00935B
- <sup>184</sup> Henriksen, U., et al.: The Design, Construction and Operation of a 75 kW Two-Stage Gasifier. <http://wiki.gekgasifier.com/w/page/27861390/DTU-Viking-Gasifier>
- <sup>185</sup> Brandin, J., Tunér, M., Odenbrand, I.: Small Scale Gasification: Gas Engine CHP for Biofuels. Linnaeus University Växjö, Sweden 2011, ISBN: 978-91-86983-07-9

- 
- <sup>186</sup> Innovative technology, [online] © 2017 LiPRO Energy [cit. 2016-09-05]. Dostupné z: <http://lipro-energy.de/en/innovative-technology/>
- <sup>187</sup> Vogels., J.: The Carbo-V® gasification process for the production of syngas. International seminar on gasification and methanation, Gothenburg, September 2007. Svenskt Gastekniskt Center AB.
- <sup>188</sup> Ljunggren, R.: patent US 2010043291 (A1) - "Process and equipment for producing synthesis gas from biomass" , PCT/SE2007/001096 [online]. [cit. 2016-01-12]. Dostupné z: <https://www.google.com/patents/US20100043291>
- <sup>189</sup> Suda, T.: Gasification of Lignite Coal and Biomass Using Twin IHI Gasifier, IHI Engineering Review Vol. 45, No. 1, 2012 [online] IHI Corporation [cit. 2016-08-27]. Dostupné z: [http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CFE/Japan\\_2010/Session4A\(ii\)\\_S2\\_Japan.pdf](http://www.egcfe.ewg.apec.org/publications/proceedings/CFE/Japan_2010/Session4A(ii)_S2_Japan.pdf).
- <sup>190</sup> Absorption Enhanced Reforming, A New Approach for the Production of a Hydrogen-Rich Gas from Biomass [online] [cit. 2016-09-20]. Dostupné z: <http://www.ficfb.at/aer.htm>
- <sup>191</sup> Knoef, H. A. M. Handbook biomass gasification. BTG biomass technology group, Enschede, 2005. ISBN 90-810068-1-9
- <sup>192</sup> Renet, Rakousko, *Project Group Guessing* [online]. [cit. 2006-01-07]. Dostupné z: [www.renet.at/biomass/e\\_index\\_frames.html](http://www.renet.at/biomass/e_index_frames.html)
- <sup>193</sup> Bolhàr-Nordenkamp, M., Rauch, R., Bosch, K., Aichernig, C., Hofbauer, H.: Biomass CHP Plant Güssing – Using Gasification for Power Generation, dostupné z <http://www.ficfb.at/pub.htm>
- <sup>194</sup> Blue Tower - Functional Description, [online] © 2017 Solar Millennium AG [cit. 2016-09-22]. Dostupné z: <http://www.solarmillennium.de/english/archives/technology/innovation/blue-tower/funktionsweise.html>
- <sup>195</sup> Xu, G., Murakami, T., Suda, T., Matsuzaw, Y., Tani, H.: Two-stage dual fluidized bed gasification: Its conception and application to biomass. *Fuel Processing Technology* 90(1):137-144 · January 2009 DOI: 10.1016/j.fuproc.2008.08.007
- <sup>196</sup> Schmid J.: EU-Project „UNIQUE“. [online] Vienna University of Technology - Institute of Chemical Engineering [cit. 2016-09-05]. Dostupné z: [http://www.vt.tuwien.ac.at/chemical\\_process\\_engineering\\_and\\_energy\\_technology/future\\_energy\\_technology/gasification\\_and\\_gas\\_cleaning/projects/eu\\_project\\_unique/EN/](http://www.vt.tuwien.ac.at/chemical_process_engineering_and_energy_technology/future_energy_technology/gasification_and_gas_cleaning/projects/eu_project_unique/EN/)
- <sup>197</sup> Baláš M., Lisý M., Kohout P., Ochrana L.: *Provozní podmínky vysokoteplotního katalytického filtru*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy IV“, Brno, 2005, ISBN 80-214-3067-2
- <sup>198</sup> Krejča, P.: *Infračervené analyzátory plynů Teledyne*. In CHEMagazín č.1, . roč XVIII, 2008 ISSN 1210-7409 [www.chemmagazin.cz/Texty/CHXVIII\\_1\\_cl2.pdf](http://www.chemmagazin.cz/Texty/CHXVIII_1_cl2.pdf)
- <sup>199</sup> Plynová chromatografie [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z: [www.chemi.muni.cz/~literak/uvod.pdf](http://www.chemi.muni.cz/~literak/uvod.pdf)
- <sup>200</sup> Bartušek, M., Pazourek, J.: *Základy metod analytické chemie* [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z: <http://www.chemi.muni.cz/~analytika/>
- <sup>201</sup> Zachař, P., Sýkora, D.: *Plynová chromatografie*, [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z: [www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf)
- <sup>202</sup> Kabeš, K.: *Průmyslové analyzátory složení plynů – přehled trhu*, Automatizace, 2005, vol. 48, no. 11, ISSN 0005-125X
- <sup>203</sup> Vávrová, J.: *Plynová chromatografie*, [online]. [cit. 2010-01-12]. Dostupné z: <http://ciselniky.dasta.stapro.cz/hypertext/200540/hypertext/BOAJA0H.htm>
- <sup>204</sup> Vojáček, A. *Principy analyzátorů plynů*, [online]. [cit. 2010-01-12]. Dostupné z: [http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy\\_analyzatoru\\_plynu.htm](http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy_analyzatoru_plynu.htm)

- <sup>205</sup> Van Paasen, S.V.B et al.: *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Final report documenting the guideline, R&D work and dissemination. 2002, ECN-C-02-090
- <sup>206</sup> ECN, TarWeb.net The international standard for tar and particle measurement in biomass producer gas [online]. [cit. 2006-05-02]. Dostupné z: <http://www.tarweb.net>.
- <sup>207</sup> Vávrová, J. *Hmotnostní spektrometrie*, [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z: [http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD\\_DS3/hypertext/JVATE.htm](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS3/hypertext/JVATE.htm)