



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY S OXIDEM UHLIČITÝM

BIOMASS GASIFICATION WITH CARBON DIOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. David Klíma

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2020

Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	Bc. David Klíma
Studijní program:	Strojní inženýrství
Studijní obor:	Energetické inženýrství
Vedoucí práce:	doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.
Akademický rok:	2019/20

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

Zplyňování biomasy s oxidem uhličitým

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Proces konverze pevného paliva na palivo plynné – zplyňování – je velmi závislý na parametrech prostředí, ve kterém se transformace odehrává. Náplní diplomové práce je popis procesu zplyňování a vliv zplyňovacího agenta – směsi kyslíku a oxidu uhličitého – na kvalitu generovaného plynu a stabilitu procesu.

Součástí práce je experiment ověřující teoretické závěry provedené rešerše.

Cíle diplomové práce:

Při zpracovávání práce se zejména věnujte:

- rešerši zplyňování biomasy s využitím oxidu uhličitého jako zplyňovacího média,
- návrhu experimentu pro ověření poznatků z provedené rešerše,
- provedení experimentů,
- shrnutí výsledků experimentů.

Seznam doporučené literatury:

BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidised Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2

KLASS, Donald L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0

KNOEF, Harrie. Handbook biomass gasification. BTG biomass technology group, Enschede, 2005. ISBN 90-810068-1-9

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2019/20

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá procesem zplyňování biomasy při použití zplyňovacího agenta – směs CO_2 a O_2 . V první části je popsán samotný zplyňovací proces, zařízení, médium a jeho vliv na generovaný plyn. V druhé části je popsána experimentální část, která je zaměřena na změnu vlastností generovaného plynu při použití různého poměru CO_2 , O_2 , H_2O a vzduchu ve zplyňovací směsi. Součástí experimentální části jsou i zpracovány a zhodnoceny výsledky.

Klíčová slova

Zplyňování, oxid uhličitý, biomasa, zplyňovací médium, generovaný plyn

ABSTRACT

This master's thesis deals with the process of biomass gasification using mixture of CO and O_2 as gasification agent. First part describes the gasification process itself, used devices, gasification medium and its influence on the generated gas. Following section covers the experimental part of the work, which is focused on change properties of the generated gas using different ratios of CO_2 , O_2 , H_2O and air in the gasification mixture. This part also includes processing and evaluation of the results.

Key words

Gasification, carbon dioxide, biomass, gasification medium, generated gas

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

KLÍMA, David. *Zplyňování biomasy s oxidem uhličitým* [online]. Brno, 2020 [cit. 2020-06-25]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/124378>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Zplyňování biomasy s oxidem uhličitým vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto panu doc. Ing. Marku Balášovi, Ph.D., za odborné vedení, cenné připomínky a rady, které mi poskytoval při vypracovávání závěrečné práce. Dále bych chtěl poděkovat paní Ing. Haně Lisé, Ph.D., panu Ing. Pavlu Milčákovi a panu Ing. Petru Kracíkovi, Ph.D., za pomoc při experimentální části.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1. Zplyňování.....	12
1.1 Sušení.....	13
1.2 Pyrolýza	13
1.3 Oxidace	13
1.4 Redukce.....	14
1.5 Spalné teplo, výhřevnost, výtěžnost a účinnost	14
2 Biomasa	16
3 Zplyňovací médium.....	18
3.1 Kyslík.....	18
3.2 Vzduch	19
3.3 Vodní pára.....	19
3.4 Oxid uhličitý	19
4 Zplyňovací reaktory.....	21
4.1 Zplyňovací reaktor s pevným ložem.....	22
4.1.1 Protiproudý reaktor	22
4.1.2 Souproudý reaktor	23
4.1.3 Reaktor s křížovým tokem	23
4.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem.....	24
4.2.1 Reaktor se stacionární (bublinkující) vrstvou	24
4.2.2 Reaktor s cirkulující vrstvou	25
4.2.3 Reaktor s unášivým proudem.....	25
5 Nečistoty v plynu.....	26
5.1 Čištění plynů	26
5.1.1 Cyklonový filtr	26
5.1.2 Elektrostatický filtr.....	27
5.1.3 Mokrý pračky	27
5.2 Dehet.....	27
5.2.1 Vznik dehtu	27
5.2.2 Vlastnosti dehtu.....	28
5.2.3 Odstranění dehtu	30
6 Experimenty ve světě.....	31
6.1 Experimenty v Asii	31
6.2 Experiment v USA.....	35
6.2.1 Reaktor s pevným ložem	35
6.2.2 Reaktor s fluidním ložem	36
7 Experimentální část	40
7.1 Cíl experimentu.....	40
7.2 Zplyňovací zařízení.....	40

7.3	Palivo.....	41
7.4	Návrh experimentu.....	42
7.4.1	Složení zplyňovacího média.....	42
7.5	Průběh měření.....	44
7.5.1	On-line metoda.....	45
7.5.2	Off-line metoda.....	46
8	Výsledky měření.....	47
8.1	Složení plynu při konstantním průtoku páry 9,3 kg/h.....	48
8.2	Složení plynu při konstantním průtoku páry 6,3 kg/h.....	49
8.3	Složení plynu při nulovém průtoku páry.....	50
8.4	Složení plynu při konstantním průtoku páry 9,3 kg/h a teplotě směsi 550 °C.....	52
8.5	Srovnání výhřevností.....	53
8.6	Poměr CO ₂ /(CO ₂ +H ₂ O).....	55
8.7	Výtěžnost.....	59
8.8	Účinnost.....	60
8.9	Poměr CO ₂ /množství biomasy.....	62
8.9.1	Složení jednotlivých složek v závislosti na CO ₂ /množství biomasy.....	62
8.9.2	Výhřevnost a účinnost v závislosti na CO ₂ /množství biomasy.....	64
	ZÁVĚR.....	65
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	67
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	70
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	71
	SEZNAM TABULEK.....	73
	SEZNAM PŘÍLOH.....	74

ÚVOD

V současném světě je často probíraným tématem čistota ovzduší a celkové znečištění životního prostředí. Velký podíl na zhoršujícím se stavu má spalování fosilních paliv, která produkují škodlivé spaliny, mezi které patří i CO₂.

Mimo to, že se klasická fosilní paliva podílí na zhoršení životního prostředí, jsou ve světě v omezeném množství, a tak se hledají alternativní obnovitelné zdroje jako například vodní, solární, větrné a geotermální. Ne všechny zdroje jsou však použitelné ve všech zemích světa. Zatímco v sousedním Rakousku dokáží využít řeky k vybudování vodních elektráren, státy s přístupem k moři mohou vybudovat tzv. offshore větrné elektrárny.

Důležitým zdrojem k výrobě tepelné a elektrické energie je obnovitelná biomasa, která může být dobrou alternativou k fosilnímu palivu. K získání energie z biomasy lze využít spalování nebo zplyňování. Nevýhodou u klasického spalování je přeprava a skladování biomasy. Zatímco u zplyňování je zdroj energie ve formě výhřevného plynu, který je lépe skladovatelný a lze ho využít jako palivo v elektrárnách nebo plynových turbínách. Vlastnosti generovaného plynu závisí na zplyňovacím médiu, které je většinou tvořeno směsí O₂, CO₂, vodní páry a vzduchu.

První část této práce je zaměřena na popis procesu zplyňování, biomasy, zplyňovacích zařízení, nečistoty v plynu a vliv zplyňovacího média, zejména oxidu uhličitého.

Druhá část se věnuje experimentu provedeném ve fluidním zařízení v areálu VUT v Brně. V experimentu je pomocí on-line a off-line metody zkoumáno, při jakém poměru O₂, CO₂, vodní páry a vzduchu dosahuje generovaný plyn nejlepších vlastností

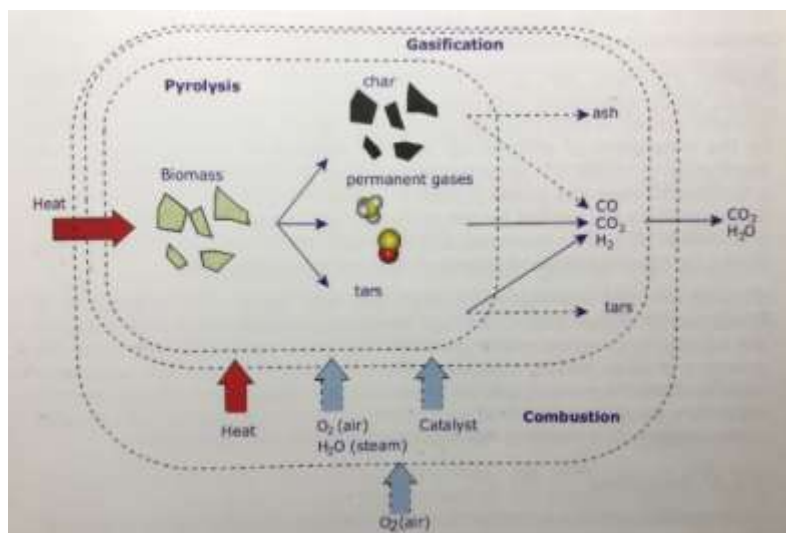
1. Zplyňování

První zmínka o zplyňovacích plynech přichází již kolem roku 900, kdy v Číně vedli zemní plyn skrz bambusové trubky a využívali ho k osvětlení. Během 17. století došlo k objevení, že se během suché destilace dřeva a uhlí uvolňuje plyn. Ve druhé polovině 18. století se udělovaly první patenty týkající se zplyňování. Během druhé světové války, z důvodu nedostatku benzínu a celosvětové krize, zplyňování zaznamenalo největší rozmach. [1, 2]

Zplyňování je děj, který se skládá z několika na sebe navazujících termochemických procesů. Během těchto procesů dochází k přeměně pevného a kapalného paliva na výhřevný energetický plyn pomocí zplyňovacích médií a tepla. Během těchto procesů dochází k oxidaci uhlovodíků se zplyňovacím médiem nebo vodní párou pocházející z paliva. Výsledný energetický plyn se skládá z výhřevné složky (H_2 , CO , CH_4), doprovodné složky (CO_2 , H_2O , N_2) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru). [3]

Proces zplyňování je z chemického hlediska složitý proces a skládá se z několika kroků:

- tepelný rozklad paliva na plyn, kondenzující páry a dřevěné uhlí,
- tepelné štěpení par na plyn a pevný uhlík,
- zplyňování uhlíku oxidem uhličitým nebo vodní parou,
- částečná oxidace hořlavých plynů, vedlejších složek a pevného uhlíku. [1]



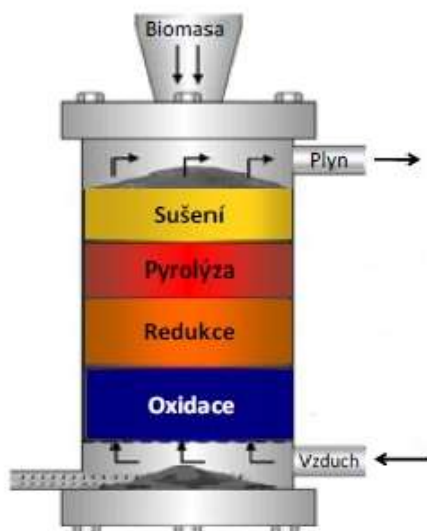
Obrázek 1.1 Schéma zplyňování [2]

Tabulka 1.1 Výhody a nevýhody zplyňovacího procesu [12]

Výhody	Nevýhody
produkty vzniklé zplyňováním mají větší potenciál jak teplo vzniklé při spalování	zvýšená bezpečnost při skladování a manipulaci – toxický a výbušný plyn
vyšší energetická konverze paliva	celý proces není uspokojivě zvládnutý
aplikace pro výrobu elektrické energie má u malých výkonů vyšší účinnost	nutnost čištění generovaného plynu
snadná a rychlá výstavba zplyňovacích elektráren	vyšší investice a provoz než u spalovací jednotky
menší množství škodlivých emisí, než při přímém spalování	složitější řízení zplyňovacích elektráren – dva na sobě závislé procesy

Z hlediska termochemických procesů můžeme zplyňování rozdělit:

- sušení,
- Pyrolýza,
- oxidace,
- redukce,



Obrázek 1.2 Schéma procesu zplyňování [3]

1.1 Sušení

V oblasti sušení dochází k odtékání vody a nejprchavějších podílů hořlaviny. Při této fázi je potřeba stanovit optimální vlhkost paliva 15 %, proto je nutné zajistit velké množství tepla. Palivo se suší při teplotě do 200 °C. Odpařující se voda může u souproudeho reaktoru reagovat v redukčním pásmu a u protiproudeho reaktoru odchází jako součást vyrobeného plynu. [1, 7]

1.2 Pyrolýza

Pyrolýza je tepelný rozklad paliva bez účasti kyslíku, vzduchu či jiného oxidačního média. Při tomto procesu vznikají pevné produkty – tuhý zbytek prchavé látky a popel, kapalné – pyrolýzní olej a pyrolýzní voda, plynné produkty – pyrolýzní plyn. Kapalnou a plynnou část můžeme společně označit jako dehet. V praxi můžeme pyrolýzu rozdělit podle teploty:

- nízkoteplotní – do 500 °C,
- středně teplotní – 500–800 °C,
- vysokoteplotní – nad 800 °C.

Při teplotách do 500 °C dochází k suché destilaci. Jedná se o proces, kdy dojde ke snížení stability vysokomolekulárních organických látek a nastává štěpení na nízkomolekulární produkty. Z tuhého produktu tedy vznikají kapalné a plynné organické látky a také polokoks. Při zvýšení teploty nad 500 °C následuje štěpení produktů vzniklých suchou destilací. Pevné a kapalné látky se přeměňují na látky plynné (H₂, CH₄, CO, CO₂). Celý pyrolytický proces, jenž zahrnuje reakce v pevné i plynné fázi, je velmi důležitý, jelikož má vliv na kvalitu výsledných produktů. [1,4,5]

1.3 Oxidace

K oxidaci dochází v pásmu, kam přivádíme zplyňovací médium. Pásmo oxidace se nachází v oblasti přívodu zplyňovacího média. Potřebné teplo pro endotermickou reakci je dodáváno spalovací exotermickou reakcí. Během procesu zplyňování nedochází k úplné oxidaci uhlíku a vodíku na oxid uhličitý a vodu. Ze zbylé části paliva, která nezoxiduje, vzniká

plyn s obsahem oxidu uhelnatého, metanu a vodíku. Při použití kyslíku a vzduchu jako zplyňovací médium se vytváří oxidační vrstva s teplotou 800-1500 °C [1, 6]

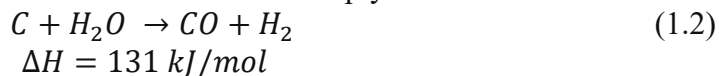
1.4 Redukce

V hlavní redukční zóně probíhají zejména heterogenní reakce vodního plynu a Boudouardova reakce, které mají povahu endotermní. Zabarvení procesu je autotermní a autarkní. U heterogenních reakcí vodního plynu vzniká redukcí vodní páry na vodík a u Boudouardovy reakce se redukuje oxid uhličitý na oxid uhelnatý. Tyto reakce se podílí na vzniku plynného paliva. Reakce probíhají bez přístupu kyslíku, což způsobuje snížení teploty plynu a využití téměř všeho uhlíku. [1, 7]

Boudouardova reakce



Heterogenní reakce vzniku vodního plynu



1.5 Spalné teplo, výhřevnost, výtěžnost a účinnost

- Spalné teplo

Spalné teplo plynu je definováno jako teplo uvolněné při dokonalém spálení 1 kg paliva a ochlazením spalin na 20 °C, kdy voda ve spalinách je ve skupenství kapalném. [8]

$$\begin{aligned} HHV = 12,75 \cdot V_{H_2} + 12,63 \cdot V_{CO} + 39,74 \cdot CH_4 + 69,63 \cdot C_2H_6 + \\ 62,96 \cdot C_2H_4 + 58,05 \cdot C_2H_2 \text{ [MJ/m}_n^3] \end{aligned} \quad (1.3)$$

- Výhřevnost

Výhřevnost plynu je definována jako teplo uvolněné při dokonalém spálení 1 kg paliva a ochlazením spalin na 20 °C, kdy voda obsažená ve spalinách je ve skupenství plynném. [8]

$$\begin{aligned} HHV = Q_{i,pl}^r = 10,79 \cdot V_{H_2} + 12,63 \cdot V_{CO} + 35,81 \cdot CH_4 + 63,74 \cdot C_2H_6 + \\ 59,03 \cdot C_2H_4 + 56,08 \cdot C_2H_2 \text{ [MJ/m}_n^3] \end{aligned} \quad (1.4)$$

- Výtěžnost

U zplyňování je důležitým faktorem výtěžnost plynu, která je definována jako podíl objemového množství plynu ku hmotnostnímu toku paliva. [24]

$$Y = \frac{\dot{V}_{pl}}{\dot{m}_{pal}} \text{ [m}_n^3/\text{kg}_{pal}], \text{ kde} \quad (1.5)$$

$$\dot{m}_{pal} \text{ - hmotnostní tok paliva } [m_n^3/h]$$

$$\dot{V}_{pl} = \frac{\dot{m}_{plyn}}{\rho} \text{ - objemový tok plynu } [m_n^3/h] \quad (1.6)$$

Hmotnostní bilance

$$\dot{m}_{pal} + \dot{m}_{med} = \dot{m}_{ulet} + \dot{m}_{pl} \quad (1.7)$$

- Účinnost

Účinnost u zplyňovacího procesu se pohybuje v rozmezí od 70 do 90 % a rozlišujeme dva druhy účinnosti: η_{CGE} a η_{HGE}

a) η_{CGE} – účinnost chladného plynu

Účinnost chladného plynu je definována jako chemická energie vyrobeného plynu vycházejícího z reaktoru ku chemické energii paliva na vstupu. Díky této účinnosti můžeme určit množství chemické energie, která je uložena v generovaném plynu.

$$\eta_{CGE} = \frac{Q_{i,pl}^r \cdot \dot{V}_{pl}}{Q_{i,pal}^r \cdot \dot{m}_{pal}} [\%], \text{ kde} \quad (1.8)$$

$Q_{i,pl}^r$ – výhřevnost plynu $[MJ/m_n^3]$

$$\dot{V}_{pl} = \frac{\dot{m}_{plyn}}{\rho} \text{ - objemový tok plynu } [m_n^3/h]$$

$Q_{i,pal}^r$ – výhřevnost paliva $[MJ/kg]$

\dot{m}_{pal} – hmotnostní tok paliva $[kg/h]$

b) η_{HGE} – účinnost horkého plynu

Účinnost horkého plynu je definována jako poměr mezi celkovou (chemickou a tepelnou) energií vyrobeného plynu vycházejícího z reaktoru ku celkové energii paliva na vstupu. Díky této účinnosti, můžeme určit celkovou energii v generovaném plynu. [33], [34]

$$\eta_{CGE} = \frac{Q_{i,pl}^r \cdot \dot{V}_{pl} + h_{pl} \cdot \dot{V}_{pl}}{Q_{i,pal}^r \cdot \dot{m}_{pal} + \sum h_x \cdot \dot{V}_x} [\%], \text{ kde} \quad (1.9)$$

$Q_{i,pl}^r$ – výhřevnost plynu $[MJ/m_n^3]$

\dot{V}_{pl} – objemový tok plynu $[m_n^3/h]$

$$Q_{i,pal}^r = Q_s + r \cdot (W^r + 8,94 H_2) [MJ/kg] \quad (1.10)$$

\dot{m}_{pal} – hmotnostní tok paliva $[kg/h]$

$h_{pl} = c_p \cdot T$ – entalpie plynu $[kJ/kg]$

h_x – entalpie jednotlivých složek vstupujícího média $[kJ/kg]$

\dot{V}_x – objemový tok jednotlivých složek vstupujícího média $[m_n^3/h]$

- Poměr $CO_2/(CO_2+H_2O)$

Jedná se o důležitý parametr, k porovnání výsledků vzniklého plynu s rozsahem 0 – 1. Se zvyšujícím se poměrem dochází k nárůstu množství CO. Se zvyšujícím se množstvím CO_2 probíhá Budouardova reakce. Naopak množství vodíků klesá z důvodu obsahu vodní páry ve směsi. [35]

2 Biomasa

Biomasa je definována jako veškerá organická hmota (rostliny, těla živočichů, houby, sinice, organické odpady). Biomasa je výsledkem výrobního procesu, tedy záměrně pěstovaná, nebo jako odpady ze zemědělské, lesnické a potravinářské výroby. energii lze získávat ze všech forem biomasy, ale za energetickou biomasu je považována biomasa získaná z rostlin. Jak je známo, u rostlin probíhá fotosyntéza, při které jsou využívány anorganické látky, jako je oxid uhličitý a voda k tvorbě sloučenin, jež jsou energeticky bohaté – cukr. Rostliny jsou tedy schopny akumulovat energii ze slunečního záření.

Energetickou biomasu můžeme rozdělit na:

- fytomasa s vysokým obsahem lignocelulózy,
- fytomasa olejnatých plodin,
- fytomasa s vysokým obsahem škrobu a cukru,
- organické odpady a vedlejší produkty živočišného původu,
- směsi různých organických odpadů.

Využití biomasy v energetice je předurčeno fyzikálními a chemickými vlastnostmi biomasy. Velmi důležitou roli má vlhkost, resp. obsah sušiny v biomase. [8, 9]

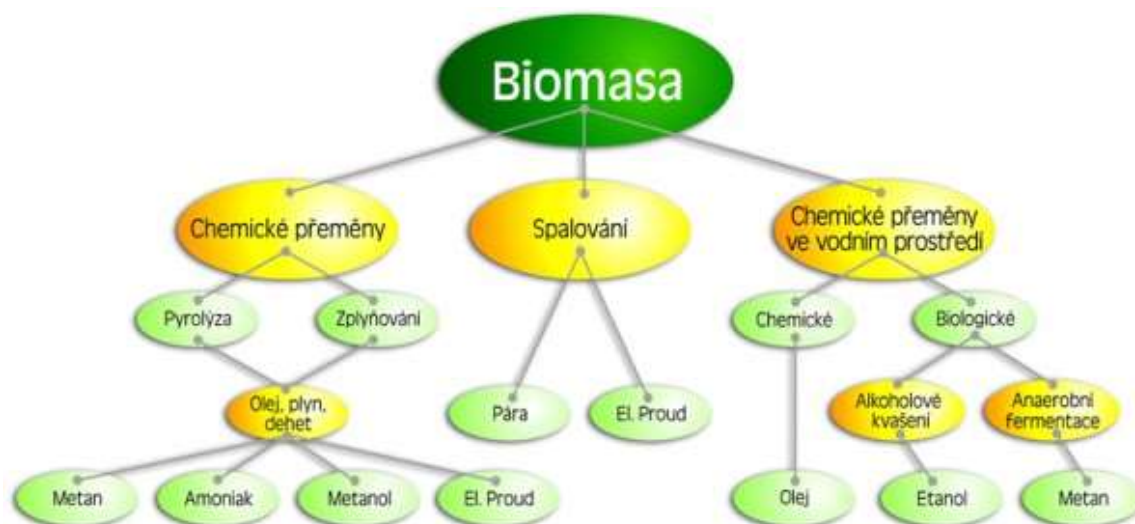
U zplyňovacích procesů je důležité zohlednit vlastnosti paliva, které mají vliv na výsledný plyn. Mezi důležité vlastnosti patří podíl prchavé hořlaviny, prvkové složení a vlhkost paliva. Při vysokém podílu prchavé hořlaviny se paliva zplyňují snadněji, ale vyprodukovaný plyn má vyšší množství dehtu. Větší vlhkost paliva má zase za následek vyšší spotřebu tepla dodávaného k sušení paliva. Při zvýšeném podílu vodní páry a vodíku v plynu, klesá jeho výhřevnost. Prvkové složení má vliv na tvorbu nečistot – vyšší obsah dusíku způsobí vyšší koncentraci amoniaku v plynu. [1, 12]

Pro proces zplyňování je nejvhodnější biomasa získaná z palivového nebo odpadního dříví, získané při těžbě, nebo v dřevozpracujících podnicích. Popřípadě se dá využít sláma či alternativní uhlíková paliva – kaly z čistíček odpadních vod, digestát bioplynových stanic, biosložka komunálního odpadu. [9, 10]

Z hlediska získávání a přípravy biomasy pro energetické využití lze biomasu rozdělit na několik způsobů viz tab. 2.1.

Tabulka 2.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [9]

Typ konverze biomasy	Způsob konverze biomasy	Energetický výstup	Odpadní materiál nebo druhotná surovina
termochemická konverze (suché procesy)	spalování	teplo vázané na nosič	popeloviny
	zplyňování	generátorový plyn	dehtový olej, uhlíkaté palivo
	pyrolýza	generátorový plyn	dehtový olej, pevné hořlavé zbytky
biochemické konverze (mokrý procesy)	anaerobní fermentace	bioplyn	fermentovaný substrát
	aerobní fermentace	teplo vázané na nosič	fermentovaný substrát
fyzikálně-chemická konverze	esterifikace bioolejů	metylester biooleje	glycerin



Obrázek 2.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [11]

Tabulka 2.2 Výhody a nevýhody biomasy [9]

Výhody	Nevýhody
využití odpadu	účinnost při výrobě elektriny
dostupnost technologií pro spalování	úprava paliva
vyrovnaná bilance oxidu uhličitého	náklady na úpravy paliva
dostupnost energie	náklady na dopravu
možnost úpravy paliva	nutnost skladovacích prostor
možnost využití v domácnosti	výroba není bez emisí

3 Zplyňovací médium

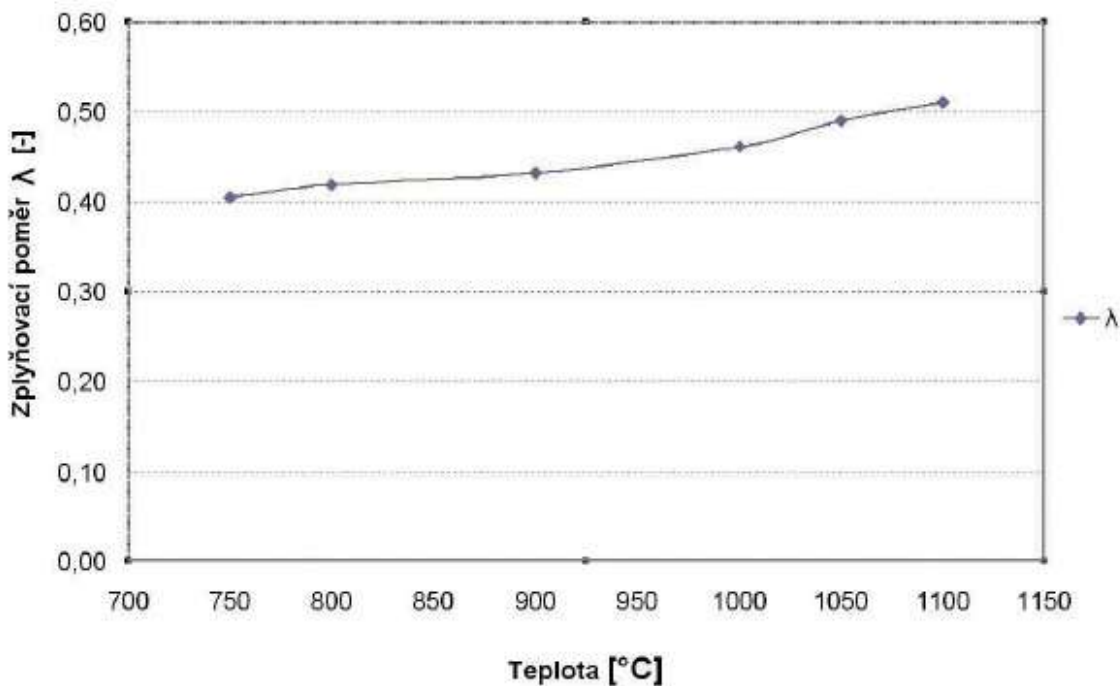
Zplyňovací médium (agent, moderátor) je médium které se stará o to, aby se zrealizovalo zplyňování tuhého paliva. Jeho důležitou vlastností je také to, že poskytuje nezbytný kyslík zplyňovacímu procesu. Výběr zplyňovacího média má velký vliv na výsledný produkt (plyn). Médium dokáže ovlivnit množství dehtu, prachových částic, množství vyrobeného plynu a výhřevnost. Nejčastějším médiem pro použití v praxi je vzduch, pára, kyslík a jejich kombinace. Ve výzkumné části se pak jedná o vodík a oxid uhličitý, který je hlavním bodem v této diplomové práci [12,14,16].

Důležitým vztahem u zplyňování je zplyňovací poměr

$$ER = \lambda = \frac{V_{VZ}}{V_{VZT}} [-], kde \quad (1.11)$$

V_{VZ} je množství zplyňovacího vzduchu

V_{VZT} je stechiometrické množství zplyňovacího vzduchu



Obrázek 3.1 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě

3.1 Kyslík

Kyslík je jedním z efektivních způsobů výroby plynu. Výsledný plyn má výhřevnost 10-12 MJ/m_n³ a je téměř bez obsahu dusíku. Výhodou je možnost dopravy plynu v potrubních sítích. Naopak nevýhodou jsou vysoké náklady a provoz. [12,16]

3.2 Vzduch

Vzduch je jedním z nejpoužívanějších médií z důvodu dostupnosti, jednoduchého provozu a nízkých finančních nákladů. Použití vzduchu je vhodné pro jednoduchá zařízení a pro suché palivo. Výhřevnost se pohybuje v rozmezí 3-7 MJ/m_n³. Jelikož vzduch obsahuje 78 % dusíku je také větší množství dusíku v generovaném plynu – až 60 %. [12,16]

3.3 Vodní pára

Zplyňování pomocí vodní páry významně zvyšuje výhřevnost plynu – až 14 MJ/m_n³. Jedná se o endotermický proces a teplo může být přiváděno z cizího zdroje nebo částečným spálením paliva. Vodní pára je často používání v kombinaci s kyslíkem. Nevýhodou však bývají vysoké náklady spojené s výrobou přehřáté páry, intenzivnější koroze zařízení a silnější reakce parního reformingu. [12,14]

U vodní páry se zavádí poměr páry a paliva – S/B, který vyjadřuje množství dodávané páry do procesu zplyňování ve formě vlhkosti paliva, dodávané přehřáté páry, vlhkosti paliva ku hořlavině v palivu. [12]

$$SB = \frac{m_{air} \cdot W_{air} + m_{steam} + m_{fuel} \cdot W^r}{m_{fuel} \cdot (1 - W^r - A^r)} [-] [12] \quad (1.12)$$

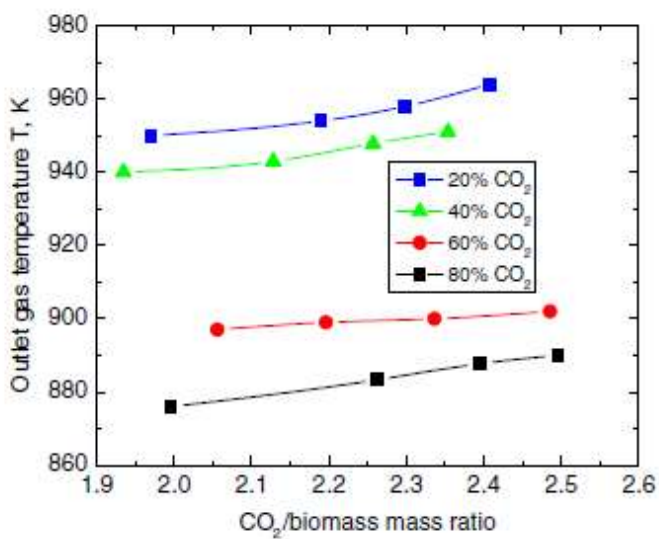
3.4 Oxid uhličitý

Využití oxidu uhličitého má v dnešní době velký potenciál. Oxid uhličitý, který je považován za škodlivý plyn způsobující globální oteplování, se dá využít při zplyňování a může být dobrou alternativou například místo vodní páry. Oxid uhličitý ze spalovacího procesu se dá znovu použít a tím se zvýší celková účinnost. Oxid uhličitý v procesu může nahradit dusík, zvýšit konverzi uhlíku, a naopak snížit tvorbu dehtu. Další výhodou je, že není potřeba energie k vypařování. Poměr H₂/CO ve výsledném produktu lze snadno upravit, tak aby vyhovoval specifickým požadavkům. Nevýhodou CO₂ je nutnost dodávat teplo z externího zdroje, jelikož teplo není dodáváno částečným spalováním jako v případě vzduchu nebo kyslíku. [12, 19]

Tabulka 3.1 Porovnání zplyňování s různými zplyňovacími médii [12]

	CO ₂ + O ₂	N ₂ + O ₂	H ₂ O + O ₂
Výtěžnost plynu [m ³ /kg]	1,478	1,46	1,417
CGE (účinnost plynu) [%]	99,0	88,7	88,7
Konverze uhlíku	102,3	90,0	92,2
Výtěžnost dehtu	1,8179	0,950	2,057

Vědci ze singapurské univerzity porovnali výstupní teploty a poměr média/paliva při různých koncentracích CO₂ se vzduchem. Experiment byl proveden při konstantní dopravě paliva 10 t/h, kdy měnili procento CO₂ v zplyňovacím procesu od 20 do 80 %. Z obrázku Obrázek 3.2 lze vidět, že při zvyšující se koncentraci CO₂ klesala výstupní teplota.



Obrázek 3.2 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě

4 Zplyňovací reaktory

Zplyňovací reaktory též zvané jako generátory jsou zařízení, které slouží k přeměně tuhého paliva na plynné a celkovému zajištění zplyňovacího procesu. Reaktory byly vyvíjeny více než století a výsledkem je široká škála druhů těchto zařízení. Cílem vývoje bylo zvýšení výkonu, provozního tlaku a celkového zlepšení využití. Reaktory jsou používány ve víceúrovňovém provedení, což slouží k snížení tvorby dehtu. Generátory mohou být rozděleny podle různých kritérií.

Zplyňovací médium

- kyslík
- vodní pára
- vzduch
- oxid uhličitý

Tlak v reaktoru

- atmosférické
- tlakové

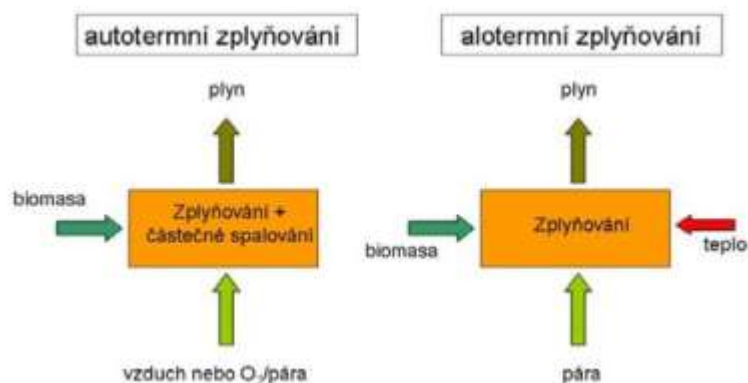
Zdroj tepla

- autotermní – teplo je dodáváno částečným spalováním biomasy
- alotermní – teplo je dodáváno z cizího zdroje

Konstrukce

- s pevným ložem – souprůdé, protiprůdé, s křížovým tokem
- s fluidním ložem – s cirkulující, bublinkující nebo hustou fluidní vrstvou
- s unášivým ložem [2]

Nejpoužívanější jsou s pevným a fluidním ložem. Reaktory s pevným ložem jsou používány pro malé a střední výkony, fluidní reaktory slouží pro střední a velké výkony.



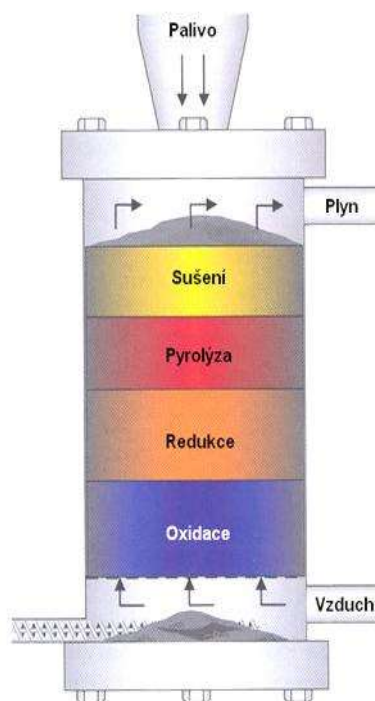
Obrázek 4.1 Rozdíl mezi autotermním a alotermním zplyňováním [3]

4.1 Zplyňovací reaktor s pevným ložem

Tento typ reaktoru patří mezi nejpoužívanější reaktory při zplyňování biomasy, jelikož se jedná o konstrukčně jednoduchá zařízení s jednoduchou obsluhou. Tento typ generátorů pracuje s teplotou 800–1200 °C. Teplo je přiváděno přímo s palivem (autotermní), nebo nepřímo s pomocí výměníku tepla (altotermně). Dále se dělí podle typu proudění na souproude – updraft, protiproude – downdraft a křížové. Problémem u těchto typů je ucpávání, způsobené drobnými částicemi. Plyn generovaný v těchto typech má celkem nízký obsah prachu a lze jej následně přímo spalovat. [1,2]

4.1.1 Protiproudý reaktor

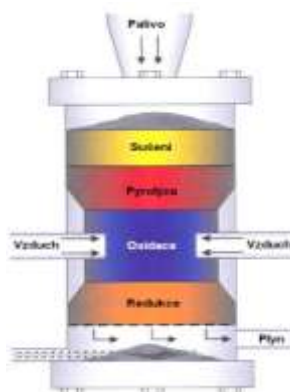
Protiproudý reaktor je považován za nejjednodušší typ z reaktorů. Palivo je přiváděno v horní části reaktoru a pohybuje se směrem dolů. Palivo prochází všemi fázemi zplyňování a postupně odhořívá. Ze spodu naopak proudí zplyňovací médium směrem nahoru a prochází všemi fázemi zplyňování. Během proudění vzhůru předává své teplo, čímž se ochlazuje (pod 250 °C). Vzniklý plyn dokáže pohltit produkty pyrolýzy a vodní páry. Zařízení následně opouští v horní části reaktoru. Výhodou tohoto typu je, že dokáže zplyňovat různá paliva s vyšším obsahem vody. Má také vysokou termickou účinnost a nízké tlakové ztráty. Naopak nevýhodou je vysoký obsah látek s obsahem dehtu a pyrolýzní produkty v generovaném plynu. [1,2]



Obrázek 4.2 Schéma protiproudého reaktoru [13]

4.1.2 Souproudý reaktor

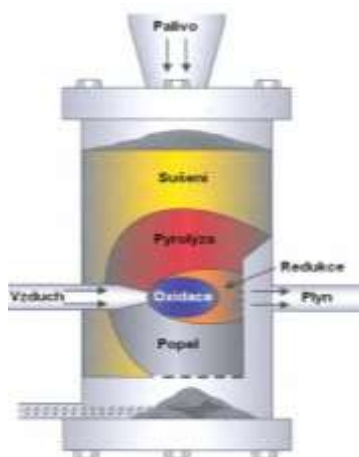
Souproudý reaktor je nejpoužívanější reaktor mezi zplyňovacími reaktory s pevným ložem. U tohoto typu je palivo přiváděno do horní části. Oproti protiproudému reaktoru je zplyňovací médium přiváděno z vrchu nebo z boku. Vznikající plyn proudí ve stejném směru jako palivo. V případě přívodu média z boku se ve stejném místě nachází pásmo oxidace. Jako poslední pásmo je redukční část, která způsobuje vysokou teplotu výsledného plynu. Pyrolýzní produkty se vlivem vysoké teploty (cca 900 °C) štěpí a jejich množství tak klesá. Výhodou souproudého reaktoru je nízký obsah dehtových látek. Nevýhodou je složitější konstrukce reaktoru, náročnější požadavky na zrnitost a vlhkost paliva (do 20 %). [1,2]



Obrázek 4.3 Schéma souproudého reaktoru [13]

4.1.3 Reaktor s křížovým tokem

U tohoto reaktoru je přívod paliva opět umístěn v horní části. Zplyňovací médium se přivádí v boční části a vzniklý plyn je odváděn na druhé straně. Je určen převážně pro zplyňování dřevěného uhlí a pracuje s vysokými teplotami (1500 °C) – problémy s výběrem materiálu, tak aby odolal vysokým teplotám. Výhodou je snadné čištění plynu pomocí cyklonu a filtru. Naopak nevýhodou jsou vysoké nároky na kvalitu přiváděného paliva a také menší rozsah pracovního výkonu. [1,2]



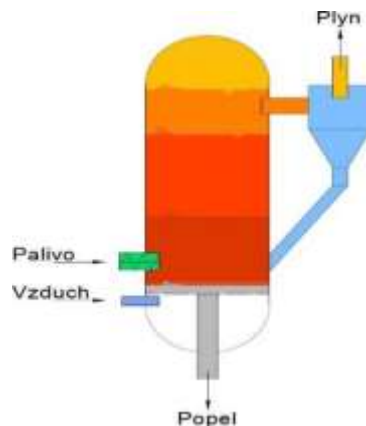
Obrázek 4.4 Schéma reaktoru s křížovým tokem [13]

4.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem

S pojmem reaktor s fluidním ložem se setkáváme již od 20. let minulého století, kdy byl vynalezen a následně používán k pohonu plynových motorů a ke zplyňování uhlí. U těchto reaktorů se proces zplyňování skládá ze stejných procesů jako u pevného lože.

Nicméně celý proces je realizován ve vzhledu, tudíž všechny procesy probíhají v celém reaktoru současně. Než je zahájen proces zplyňování, leží palivo společně pevnými částicemi (písek, keramika) na dně horkého fluidního lože. Toto dno je porézní, tak aby přiváděné médium (kyslík, oxid uhličitý, vodní pára, vzduch) mohlo palivo s přídavným materiálem uvést do pohybu. Při dosažení prahu fluidizace dojde k překonání tíhové síly a sypané částice začnou vířit a chovat se podobně jako kapalina. Teplota je v celém prostoru stejná a pohybuje se v rozmezí 750–950 °C a spálí se cca 25 % biomasy. Vzniklý dehet lze redukovat vhodným typem použitého materiálu (vápenec, dolomit).

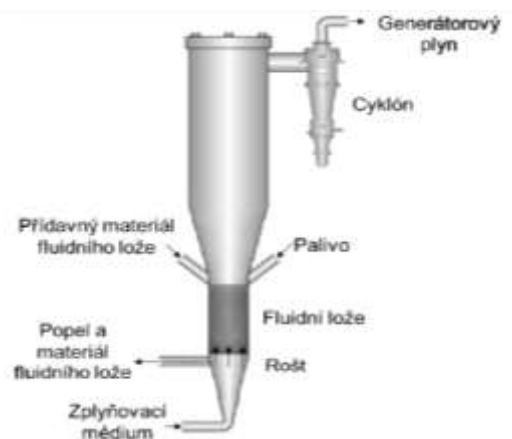
Výhodou reaktorů s fluidním ložem je snadná změna přísunu média, což umožňuje snazší regulaci teploty. Dále také umožňuje rychlé promíchávání fluidní vrstvy, s čímž je spojená rovnoměrná a intenzivní distribuce tepla. [1,7,14]



Obrázek 4.5 Schéma fluidního reaktoru [1]

4.2.1 Reaktor se stacionární (bublinkující) vrstvou

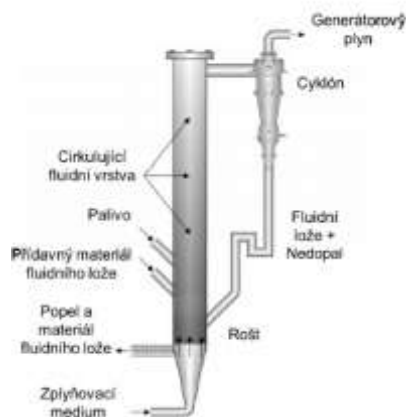
Tento reaktor je běžně využíván, protože má robustní konstrukci a je používán s malým výkonem. Je vhodný pro zplyňování uhlí. Vyznačuje se viditelnou hranou mezi fluidní vrstvou a prostorem nad ní. Obsah dehtu je okolo 1-2 %. [1,7,14]



Obrázek 4.6 Schéma reaktoru se stacionární vrstvou [7]

4.2.2 Reaktor s cirkulující vrstvou

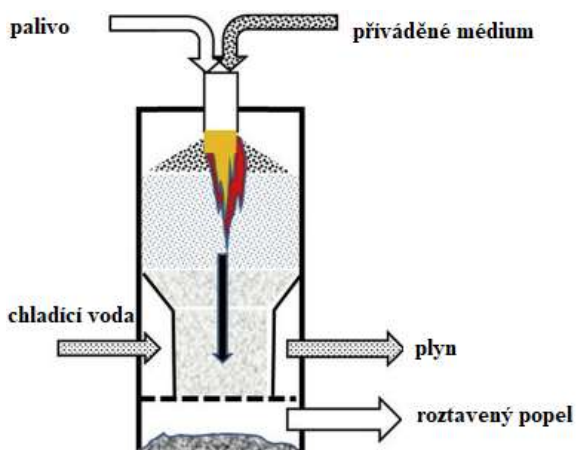
U reaktoru s cirkulující vrstvou není viditelná hladina mezi fluidní vrstvou a prostorem nad vrstvou, která má rozdílnou hustotu. U dna je vyšší než u stropu reaktoru. Částice, které ulétávají, jsou zachyceny cyklonem a vráceny zpět do reaktoru. Tím se liší od reaktorů se stacionární vrstvou a mají tak větší využití paliva. Z tohoto důvodu jsou vhodné pro větší provozy, které kladou důraz na efektivitu. [1,7,14]



Obrázek 4.7 Schéma reaktoru s cirkulující vrstvou [7]

4.2.3 Reaktor s unášivým proudem.

Tento reaktor pracuje s jemně rozemletým palivem z důvodu krátké doby setrvání v reaktoru. Palivo je společně s médiem vháněno velkou rychlostí do reaktoru. Přívod paliva je možno provádět dvěma způsoby: suchá forma (směs paliva s dusíkem), nebo mokrá forma (uhelný kal v kašovitě formě). Palivo je zplyňováno při vysokých teplotách až 2000 °C. Vznikající struska odtéká z reaktoru. Výhodou je nízký obsah dehtu v generovaném plynu. Nevýhodou bývá potřebná jemnost paliva. [1]



Obrázek 4.8 Schéma reaktoru s unášivým proudem [15]

5 Nečistoty v plynu

Vyprodukovaný plyn kromě výhřevné a doprovodné složky obsahuje také složky znečišťující. V závislosti na výběru typu média a zplyňovacího zařízení se vyskytují více či méně v každém plynu. Jelikož je plyn nadále využíván a zpracováván, je potřeba se těchto částic zbavit. Nejčastější nečistoty, se kterými se setkáváme, jsou dehet, prachové částice, amoniak, síra, chlór a alkalické sloučeniny. [1]

5.1 Čištění plynů

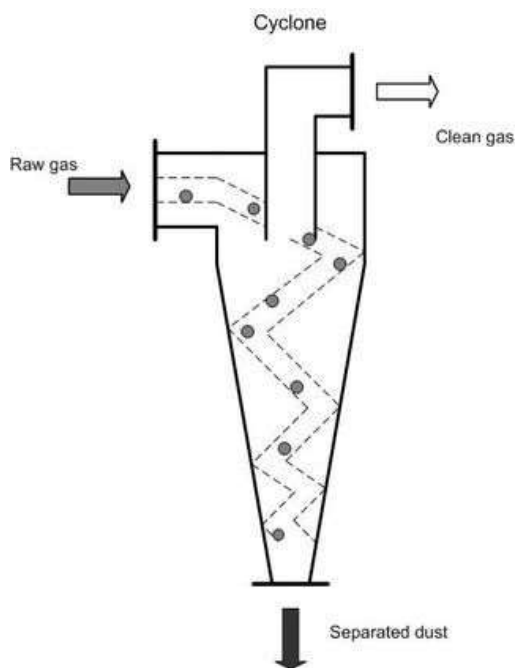
Když se zabýváme čištěním plynů, přichází otázky. Jak moc čistý plyn musí být? Jsou-li nějaké tolerance, a pokud ano, jaké? Při jakých teplotách a tlacích bude plyn využíván? Po zvážení všech možností můžeme určit daný druh technologie.

Pro odstranění pevných částic lze využít:

- a) Cyklonový filtr
- b) Bariérový filtr
- c) Elektrostatický filtr
- d) Mokrou pračku

5.1.1 Cyklonový filtr

V těchto filtrech je plyn hnán do cirkulujícího proud, kde je pomocí setrvačnosti oddělován. Cyklonový filtr dokáže oddělit až 90 % částic větších jak $5\mu\text{m}$. Cyklony jsou často zapojovány sériově, kdy první cyklony zachytávají větší částice. Mohou být provozovány při vysokých teplotách a teplo produkované plynem může být udrženo. [1]



Obrázek 5.1 Schéma cyklonového filtru [20]

Bariérový filtr se skládá z řady porézních materiálů (kov, keramika), které umožňují plynu proniknout skrz, ale zabráňují průchod pevným částicím. Dokáže eliminovat částice o velikosti 0,5-100 μm . Bariérové filtry jsou vhodné zejména pro suché částice. [1]

5.1.2 Elektrostatický filtr

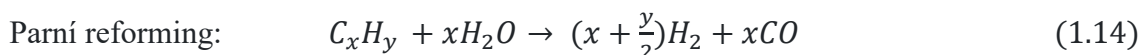
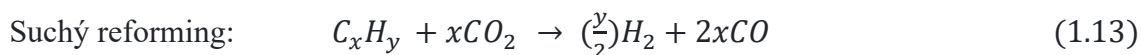
V elektrostatickém filtru vyrobený plyn prochází přes elektrody s vysokým napětím, které pevné částice nabíjí. Takto nabité částice se usazují na sběrných deskách. Odstranění poté probíhá působením mechanické síly při teplotě 500 $^{\circ}\text{C}$, nebo proudící vodou při teplotě 65 $^{\circ}\text{C}$. [1]

5.1.3 Mokrý pračky

Mokrý pračky využívají kapalinu, obvykle vodu s teplotou pod 100 $^{\circ}\text{C}$. Pevné částice jsou sbírány pomocí srážek s kapkami vody a následně odstraněny. [1]

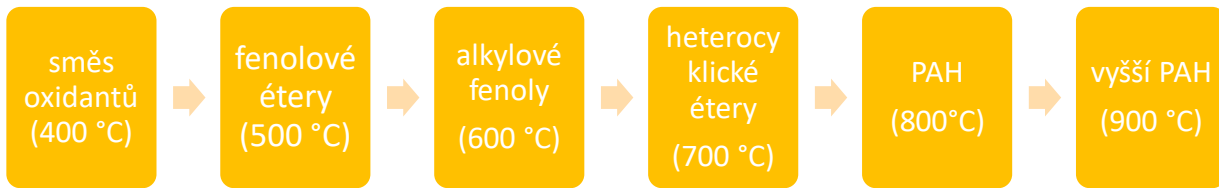
5.2 Dehet

Cílem celého procesu zplyňování je mít co nejvíce výhřevný plyn a zároveň co nejnižší obsah dehtu. Jedná se o nežádoucí složku generovaného plynu, který vzniká při pyrolyzní reakci uvolňováním prchavé hořlaviny. Vznikající dehet během zplyňování nelze zcela eliminovat, ale jeho množství a složení lze ovlivnit provozními podmínkami (zplyňovací poměr, teplota zplyňování, doba setrvání v reaktoru a umístění pyrolyzní zóny). Ve výsledném plynu je běžné množství 1–15 g/m^3 . Dehet je viskózní olejová kapalina hnědé až černé barvy s charakteristickým zápachem. Obecně lze dehet popsat jako skupinu vysokomolekulárních organických látek, které mají různou strukturu a chemickou povahu, jehož bod varu je vyšší než benzen (80,1 $^{\circ}\text{C}$). Tato definice je součástí tzv. „Tar protocol“. Díky této publikaci je možné porovnávat výsledky a analýzy z celého světa. Dehet obsahuje uhlovodíky (benzen, antracen, fenantren, pyren, naftalen, aromáty, inden, toluen). Na množství dehtu má vliv i suchý a mokrý reforming, kdy se uhlovodíky při reakci s oxidem uhličitým a vodou přeměňují na výhřevné složky – vodík a oxid uhelnatý. [23],[24],[28],[29]



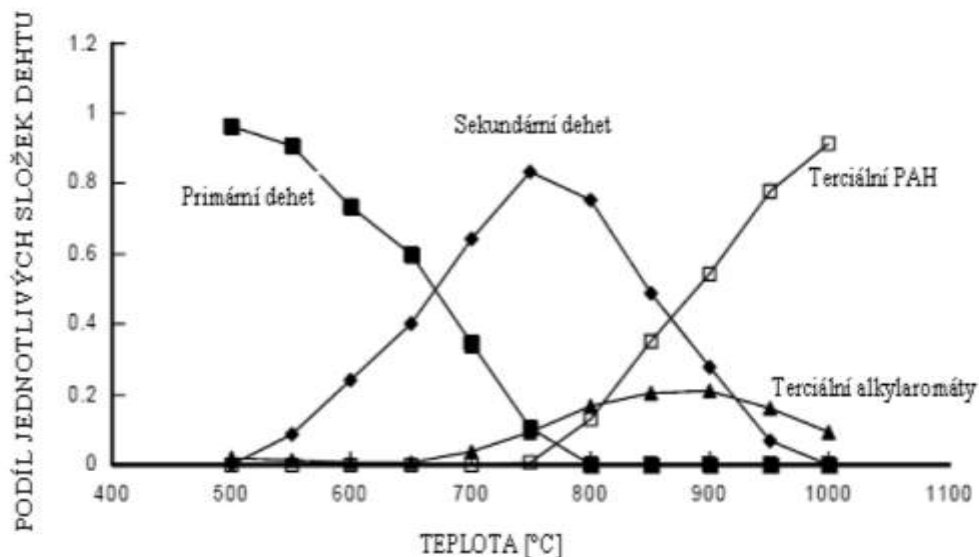
5.2.1 Vznik dehtu

Vznik dehtu začíná ohřátím a vysušením paliva. Při tomto procesu dojde k uvolnění prchavé hořlaviny, která je tepelně rozložena. Vznikající menší molekuly se uvolňují a rozloží na stabilní plyn, zatímco ty těžší se pomocí reakcí přemění na primární dehet. Jelikož je primární dehet velmi nestabilní, vlivem setrvání nebo zvýšením teploty se transformuje na sekundární dehet, který se následně může přeměnit na dehet terciární. Se zvyšující se teplotou se množství dehtu snižuje, ale dochází ke zvýšení stability, což komplikuje jeho odstranění z generovaného plynu. Při teplotě 500–550 $^{\circ}\text{C}$ se uvolní největší množství dehtu. [23],[24],[28],[29]



Obrázek 5.2 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě [30]

- Primární dehet vznikající při pyrolýze obsahuje produkty pyrolýzy, které pochází ze složení biomasy. Tento proces začíná při teplotě 500 °C. Jedná se zejména o lignin, alkoholy, cukry, aldehydy, alkany, alkeny, cykloalkany a fenoly. Při zvýšení teploty dochází k přeměně na sekundární dehet.
- Sekundární dehet vzniká tak jako primární dehet již při teplotě 500 °C a největší hodnoty dosahuje při teplotě 750 °C. Mezi hlavní složky sekundárního dehtu patří fenoly, olefiny a kresoly.
- Terciární dehet – s dalším zvyšováním teploty se sekundární mění na terciární, který vzniká při teplotách okolo 650 °C a vrchol dosahuje při 900 °C. Mezi významné složky terciárního dehtu řadíme styren, naftalen, metylnaftalen, toluen, pyren, inden. [23],[24],[28],[29]



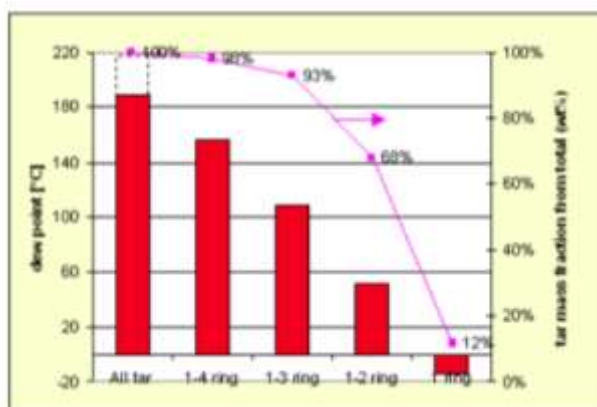
Obrázek 5.3 Složky dehtu v závislosti na teplotě [23]

5.2.2 Vlastnosti dehtu

Mezi důležité vlastnosti dehtu patří kondenzace, rozpustnost ve vodě a toxicita.

- **Kondenzace**

Jelikož dehet obsahuje velké množství složek a jeho popis je velmi komplikovaný, tak i samotná kondenzace dehtu je složitý proces ovlivněný teplotou, tlakem a poměrem dílčích složek. Pro popis kondenzace je důležitá hodnota rosného bodu, která se stanovuje pro konkrétní případ vzniklého dehtu. Ke kondenzaci dochází, jakmile skutečná teplota překoná teplotu rosného bodu. Výjimkou je zpomalení celého procesu, kdy nedojde ke kondenzaci, ale k přesycení plynu. Na Obrázek 5.4 lze vidět, jak se snižuje teplota rosného bodu při snižování množství těžkých složek dehtu. [23]



Obrázek 5.4 Složky dehtu v závislosti na teplotě [25]

- **Rozpustnost**

Další vlastností, která je u každého plynu individuální je rozpustnost. Pro jednotlivé dvojice rozpouštědlo – rozpustné látky se tato vlastnost liší. Tuto vlastnost lze popsat Raoultovým a Henryho zákonem. Rozpustnost je důležitá při výběru a návrhu kapaliny v mokré vypírce. [23],[24],[28],[29]

- **Toxicita**

Toxicita je další vlastnost, kterou je nutno zmínit. Dehet obsahuje polyaromatické uhlovodíky, které mají vliv na ekologii. Tyto látky mají karcinogenní a mutagenní účinky. Je nutné tedy brát tento fakt při likvidaci v potaz.

Podle firmy ECN lze jednotlivé složky dehtu rozdělit podle tříd a jejich vlastností

Třída 1:

Nedetekovatelné složky analýzou pomocí plynové chromatografie – těžké složky dehtu kondenzují při vysokých teplotách a nízké koncentraci.

- Nejtěžší dehet

Třída 2:

Heterocyklické sloučeniny s vysokou rozpustností ve vodě, díky jejich polaritě.

- Pyridin, fenol, kresol, quinolin

Třída 3:

Aromatické sloučeniny – lehké uhlovodíky, které nejsou důležité z hlediska kondenzace a rozpustnosti

- Xylen, styren, toluen

Třída 4:

Lehké polyaromatické uhlovodíky (PAH), které kondenzují na relativně vysoké kondenzaci a střední teplotě.

- Naftalen, methyl-naftalen, bifenylyl, ethylen-naftalen, acenaftalen, acenaften, fluoren, fenantren, antracen

Třída 5:

Těžké polyaromatické uhlovodíky (PAH), jež kondenzují na relativně vysoké teplotě a nízké koncentraci.

- Fluoranten, pyren, benzo-anthracen, crysen, benzo-fluoranten, benzo-pyren, indeno pyren, benzo-perylen [26]

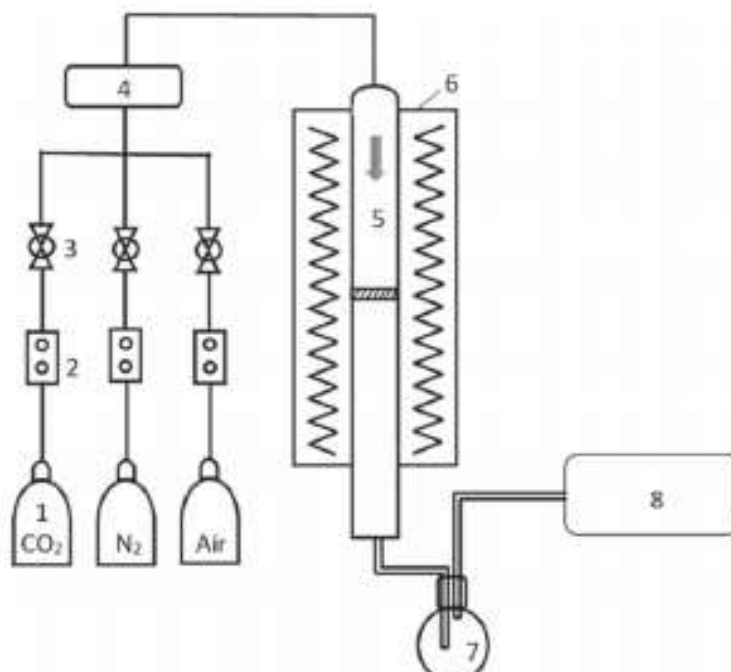
5.2.3 Odstranění dehtu

Při odstraňování dehtu můžeme využít fyzikální nebo chemickou metodu. U fyzikální metody je dehet odstraňován z dehtového odpadu pomocí filtrů, mokré pračky a elektrostatického odlučovače. Naopak bariérový filtr či cyklony nejsou vhodné, jelikož zde dochází k ucpávání a nalepování materiálu. Z chemických metod lze využít katalytické krakování, termální krakování, katalytické ložní materiály či plazmové reaktory. Z těchto metod je nejvyužívanější katalytické krakování, které dokáže využít spalného tepla dehtu měnící se na jiné plyny. Jako materiál se používají nekovové materiály – kalcinovaný dolomit, zeolit, ale také kovové materiály, které odstraňují kromě dehtu také amoniak. [1], [14], [23]

6 Experimenty ve světě

6.1 Experimenty v Asii

Na toto téma byly provedeny různé experimenty a jedním z nich byla studie na laboratorních reaktorech a zplyňovacích zařízeních malého rozsahu. Tento experiment provedli vědci na Národní univerzitě v Singapuru. Zplyňování v laboratoři bylo provedeno v reaktoru s pevným ložem. [21]

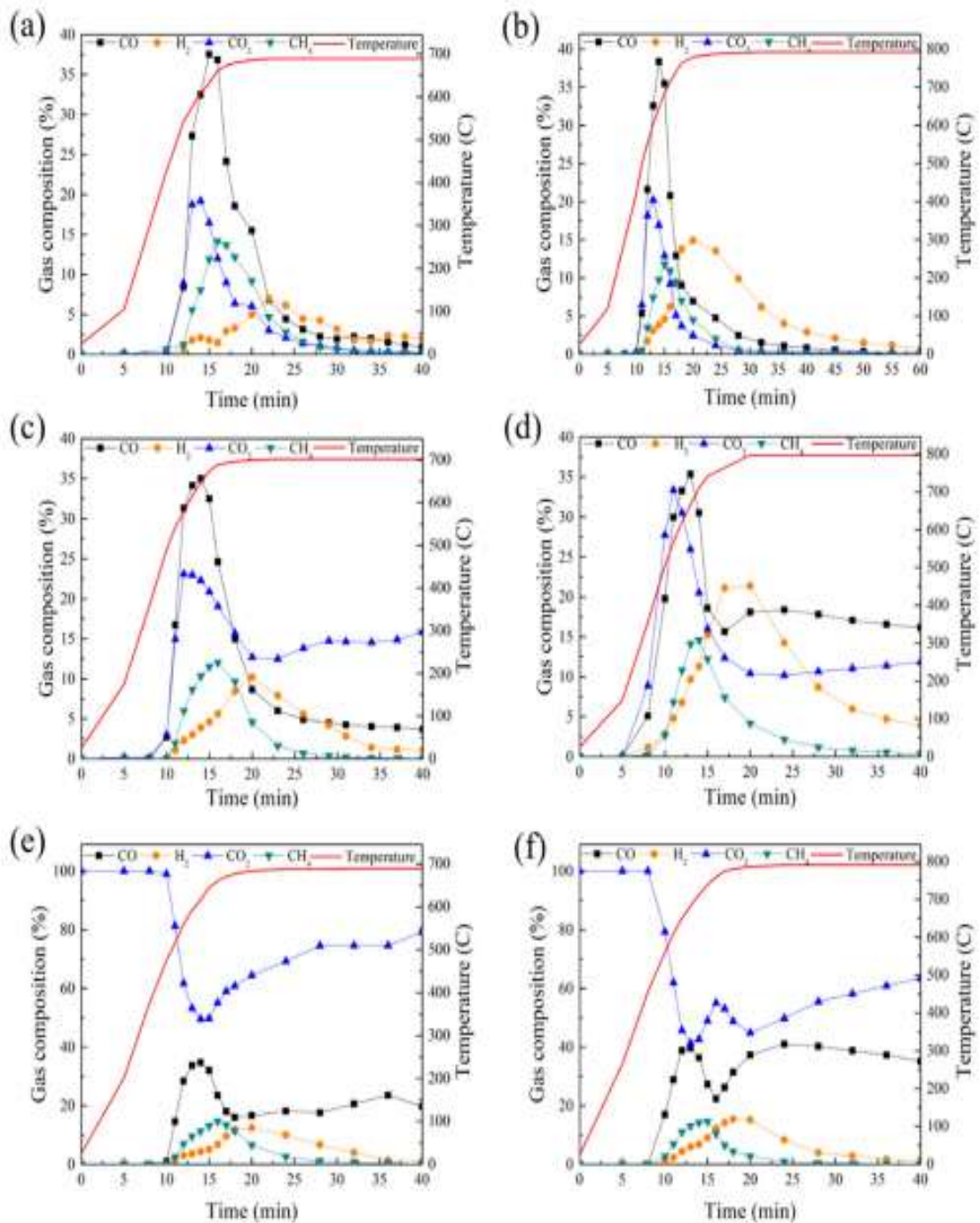


Obrázek 6.1 Schéma reaktoru s pevným ložem

1 – plynové nádoby, 2 – tlakové láhve na plyn, 3 – ventil, 4 – směšovač plynů, 5 – zplyňovací reaktor, 6 – topné těleso, 7 – plynová čistící nádoba, 8 – zásobník plynu [21]

Během tohoto experimentu byly zkoumány výsledky při použití reakčních plynů: oxid uhličitý, dusík a vzduch. Pro všechny průběhy experimentů byl reaktor ohříván rychlostí 50 °C/min až do dosažení požadované teploty 700–800 °C, na které byl udržován po dobu 40 minut. Produkovaný plyn prošel chladičem, kde dochází ke kondenzaci kapalných produktů (dehet a voda). Dříve než byl plyn shromážděn, došlo k jeho očištění.

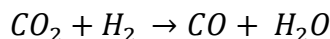
Koncentrace jednotlivých složek (CO, H₂, CO₂, CH₄) můžeme vidět v následujících grafech, kde je znázorněno složení plynu v závislosti na čase a teplotě. [21]



Obrázek 6.2 Grafy závislosti složení vyrobeného plynu na teplotě a použitém médiu
 a – N₂ (700 °C), b – N₂ (800 °C)
 c – vzduch (700 °C), d – vzduch (800 °C)
 e – CO₂ (700 °C), f – CO₂ (800 °C) [21]

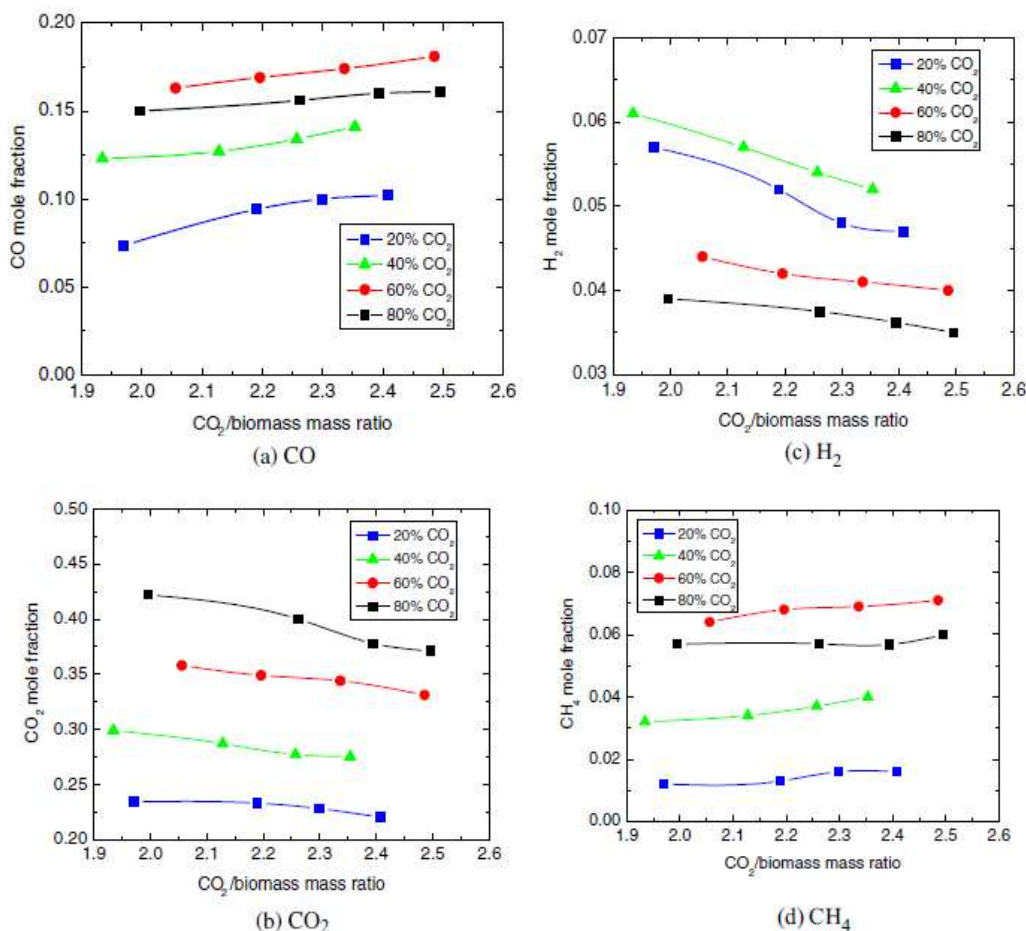
Z grafů můžeme vidět že vývoj podílu H₂ a CH₄ má parabolický charakter. Uvolňování CH₄ je způsobeno převážně krakováním metady při teplotě menší než 600 °C. Za zmínku také stojí, že křivky CH₄ jsou podobné pro 700 °C i 800 °C, což značí, že k rozkladným reakcím došlo při teplotě pod 700 °C. Z důvodu rychlejší reakce pyrolýzy oproti jiným reakcím jsou

píky plynu CH₄ relativně ostré a úzké, jelikož reakce trvala asi 10–15 minut. Vodík dosáhl nejvyššího podílu o něco později, jelikož H₂ vzniká kromě rozpadu polymerů také uvolňováním během krakování deformací vazeb C-H a C=C. U vzduchu a dusíku si také můžeme všimnout, že koncentrace H₂ je dvojnásobná při teplotě 800 °C oproti 700 °C. Zatímco u oxidu uhličitého tento jev nevidíme, z důvodu reverzní reakce, kdy dochází k přeměně vodíku na oxid uhelnatý a vodu.



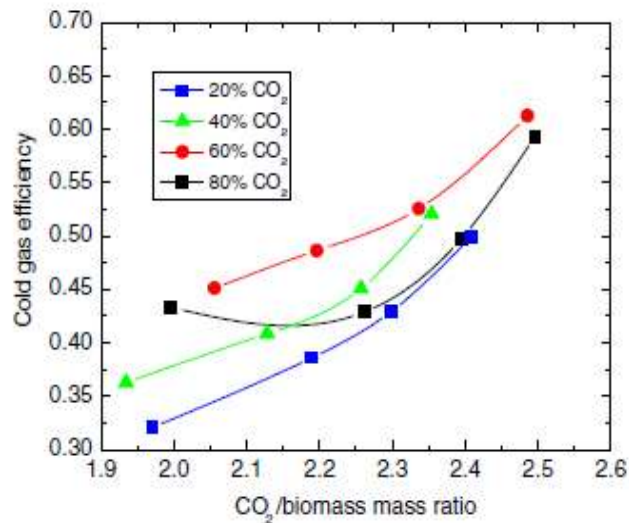
U všech zkoumaných plynů je dominantním produktem oxid uhelnatý, který tvoří až 40 % produkce. Nicméně u grafů pro vzduch a oxid uhličitý můžeme vypořadovat, že se výrazně mění koncentrace CO a CO₂. Toto je způsobeno endotermickou Boudouardovou reakcí, která je spojena s vyšší teplotou. [21]

Dále byl proveden experiment, kdy vědci zkoumali vliv koncentrace CO₂ a poměr CO₂/množství biomasy a na výsledné složky plynu. Tento experiment byl proveden v reaktoru s fluidním ložem. S počáteční hodnotou 10 kg/h biomasy. Z obrázku Obrázek 6.3 lze vidět, že s rostoucím poměrem CO₂/množství biomasy se zvyšovalo množství CO a CH₄, zatímco množství H₂ a CO₂ klesalo. Tento jev je způsoben přívodem většího množství kyslíku, tak aby se zvětšil poměr CO₂ a biomasy. [27]



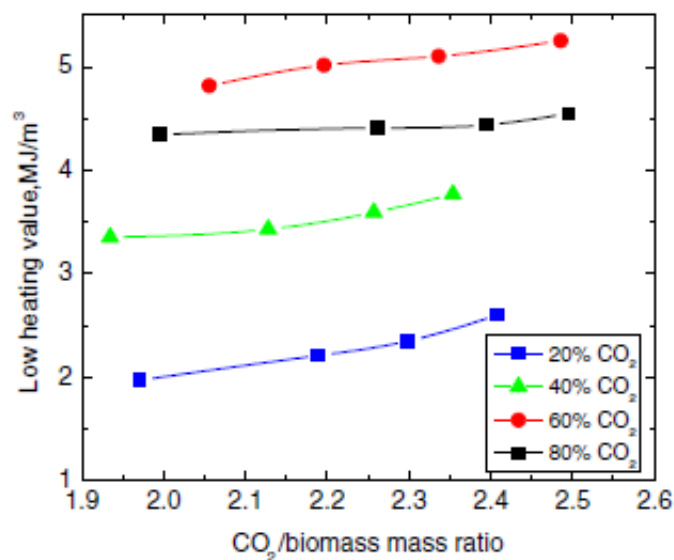
Obrázek 6.3 Vliv na složení jednotlivých složek plynu v závislosti na koncentraci CO₂ a poměru CO₂/množství biomasy [27]

Dalším výsledkem experimentu je vliv koncentrace CO_2 a poměru CO_2 /množství biomasy na účinnost chladného plynu. Z Obrázek 6.4 lze vidět, že pro jakýkoli poměr je nejnvýhodnější koncentrace 60 %.



Obrázek 6.4 Vliv koncentrace CO_2 a poměru CO_2 /množství biomasy na účinnost vyrobeného plynu [27]

S účinností souvisí také výhřevnost, a tak jako v předchozím grafu, tak i tady jsou nejlepší výsledky při koncentraci 60 %. [27]



Obrázek 6.5 Vliv koncentrace CO_2 a poměru CO_2 /množství biomasy na výhřevnost vyrobeného plynu [27]

Další experiment provedli vědci v Japonsku, kdy zkoumali vliv složení zplyňovacího média na složení generovaného plynu. Tento experiment byl proveden na reaktoru s pevným ložem. Na rozdíl od experimentu v Singapuru zvolili menší koncentrace CO₂.

Tabulka 6.1 Složení vzniklého plynu v závislosti na složení zplyňovacího agenta

Zplyňovací agent			Složení vzniklého plynu					
N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	H.C
73,3	19,5	7,2	15,7	22,7	15,0	2,1	44,0	0,5
59,1	31,8	9,1	21,2	29,3	17,9	2,9	28,0	0,7
33,8	51,7	14,5	24,7	37,6	16,9	2,8	17,2	0,6
22,7	63,4	13,9	28,7	40,8	19,1	3,6	6,9	0,8
19,1	63,4	17,5	27,9	40,4	21,2	4,0	5,5	1,0
43,3	56,7	0,0	28,1	36,5	14,8	3,4	16,0	0,7

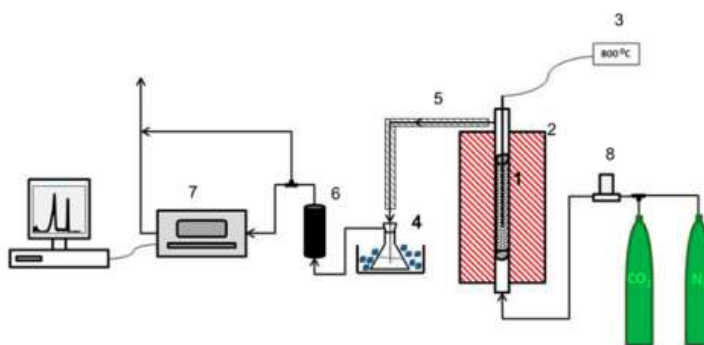
Z tabulky lze vyčíst, že se zvyšujícím se podílem O₂ a CO₂ se také zvyšuje množství jednotlivých složek kromě dusíku, jehož množství klesá.

6.2 Experiment v USA

Experiment provedený na univerzitě v Auburnu v americké Alabamě se zabýval vlivem teplot a studiem reakcí ovlivňující proces.

Jako vstupní surovina byla vybrána jižní borovice, která byla upravena na štěpky a vysušena vzduchem několik dní před mletím a prosetím. Velikost částic konečné suroviny byla v rozmezí 100–650 μm.

Než byla provedena studie reaktoru s fluidním ložem, byla provedena studie v menším měřítku s použitím pevného lože, za účelem pochopení rozdílu mezi zplyňováním vzduchu a CO₂. Teplota pro tento experiment byla zvolena 800 °C. [22]



Obrázek 6.6 Schéma sestavy s pevným ložem

1 – trubkový reaktor, 2 – pec, 3 – ukazatel teploty, 4 – kondenzátor, 5 – vytápěné potrubí, 6 – aktivní uhlíkový filtr, 7 – analyzátor plynu, 8 – měřák proudu plynu [22]

6.2.1 Reaktor s pevným ložem

Mezi dvě křemenné vlněné zátky uvnitř trubkového reaktoru z nerezové oceli umístěné v peci bylo umístěno 5 gramů biomasy. Oxidační činidlo (CO₂ nebo N₂) vstupovalo do reaktoru zespod. Výsledný plyn prošel přes kondenzátor a uhlíkový filtr a následně byl analyzován plynovým chromatografem. Pro všechny plyny (CO, H₂, CH₄, CO₂) běžel experiment 60 minut. Vzorek plynu byl analyzován každých 10 minut. Na obrázku jsou znázorněny koncentrace vodíku a metanu se vzduchem, respektive s oxidem uhličitým. Z grafů lze vyčíst, že

koncentrace vodíku a metanu jsou vyšší u vzduchu než u oxidu uhličitého. Naopak hodnoty oxidu uhelnatého pro oxidační médium CO₂ jsou vyšší. [22]

Tabulka 6.2 Porovnání HHV a přeměny biomasy pro vzduch a oxid uhličitý [22]

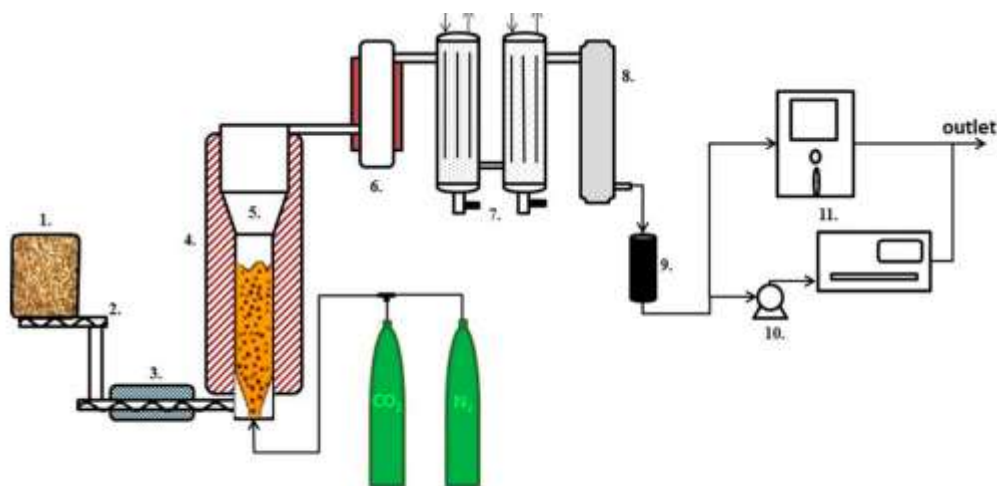
	Vzduch	CO ₂
Spalné teplo – HHV	5,51 ± 0,55	7,93 ± 0,71
Přeměna biomasy	91,8 ± 1,21	83,87 ± 2,14

Z tabulky vychází, že spalné teplo je vyšší pro CO₂ a je zajímavostí, že kdyby experiment s využitím CO₂ probíhal vícekrát, množství CO by se zvyšovalo a došlo by k téměř kompletní přeměně biomasy. Nicméně zplyňování s oxidem uhličitým je rychlostně omezující. Z tohoto experimentu tedy vyplývá, že zplyňování s využitím vzduchu a oxidu uhličitého je velmi odlišné a vyžaduje víc zkoumání. [22]

6.2.2 Reaktor s fluidním ložem

Piliny z biomasy byly přiváděny do reaktoru pomocí dvojitého šnekového podavače. Reaktor se následně ohřál na teplotu zplyňování pomocí elektrických ohřivačů a oxidační plyny (N₂ a CO₂) vstupovaly do reaktoru ve spodní části. Výstupní plyn procházel přes vysokoteplotní filtr, kondenzátory, které byly chlazené etylenglykolem a vodou. Dále procházel přes elektrostatický odlučovač a uhlíkový filtr.

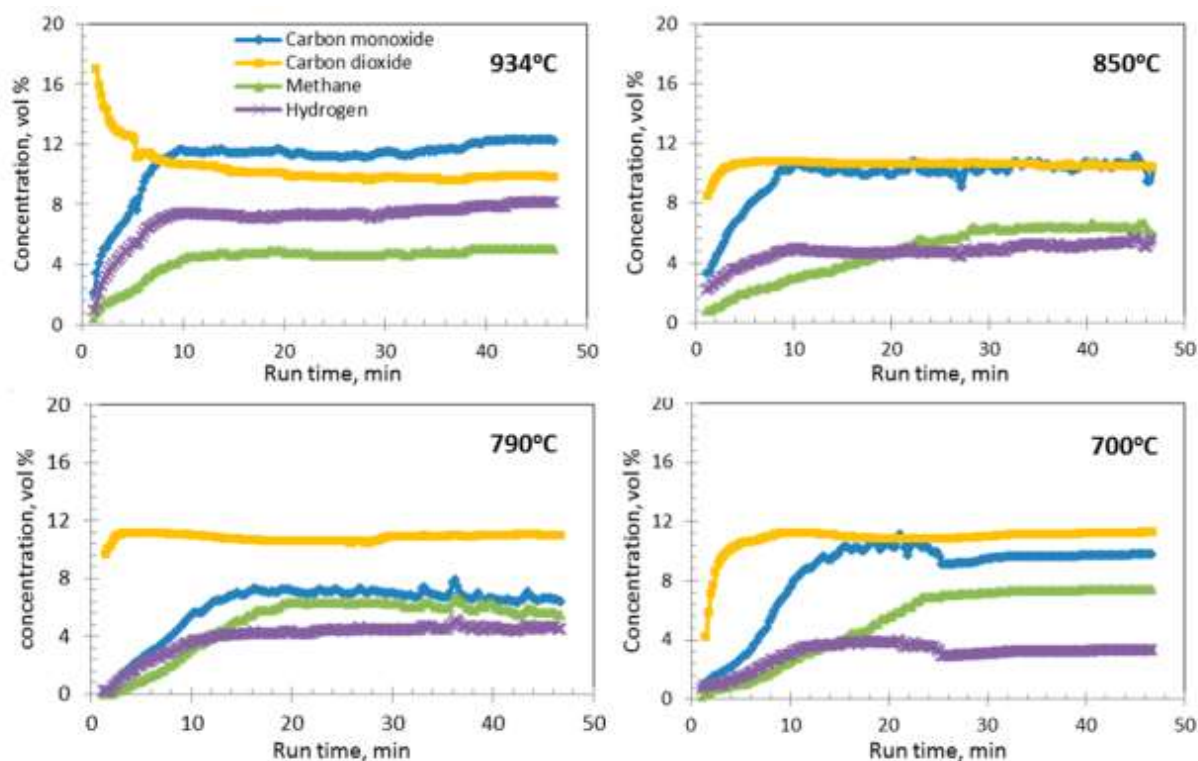
Biomasa byla zplyňovaná na čtyřech různých teplotách v rozsahu 700–950 °C. Všechny procesy probíhaly po dobu 40 minut od ustáleného stavu. Toto se pro každou teplotu opakovalo ještě jednou a hodnoty byly zprůměrovány. Průtok dusíku byl 10 l/min a průtok oxidu uhličitého byl od 1 litru po 2,24l v závislosti na poměru CO₂/C. [22]



Obrázek 6.7 Zkušební zplyňovací zařízení s fluidním ložem

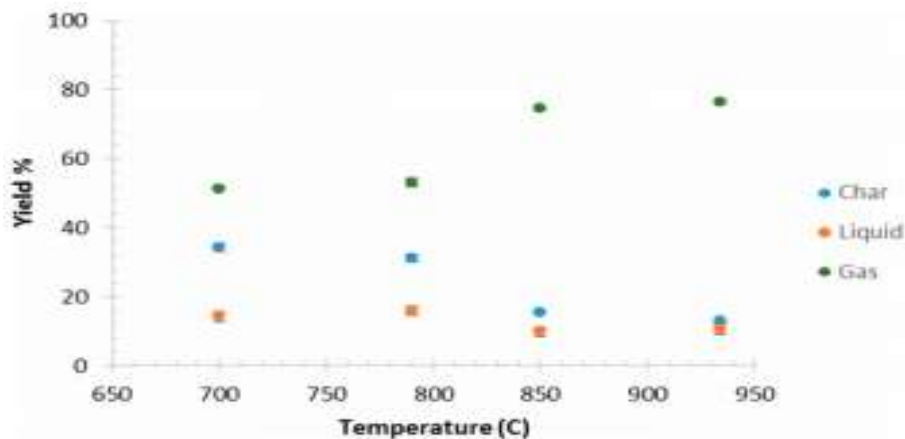
1 – zásobník biomasy, 2 – šnekový podavač, 3 – výměník tepla, 4 – plynový ohřivač, 5 – zplyňovač, 6 – vysokoteplotní filtr, 7 – kondenzátory, 8 – elektrostatický odlučovač, 9- aktivní uhlíkový filtr, 10 – pumpa, 11 – online plynový analyzátor [22]

V grafech níže můžeme pozorovat koncentrace jednotlivých plynů (CO, H₂, CH₄ a CO₂). Už na první pohled je patrné, že doba ustálení se liší v závislosti na teplotě. Zatímco k ustálenému stavu při teplotě 700 °C dojde přibližně za 30 minut, tak při teplotě 934 °C je ustálený stav již po 10 minutách. Důvodem je skutečnost, že při vstupu biomasy do reaktoru je palivo vystaveno vysoké rychlosti zahřívání a degraduje rychleji. Okamžitý výtěžek CO při teplotě 934 °C se zvyšuje z 1,83 g/min po 3 minutách na 4,3 g/min. Při teplotě 700 °C byl výtěžek z 0,45 g/min po 3 minutách na 1,01g. [22]



Obrázek 6.8 Závislost koncentrace jednotlivých složek plynu na čase pro různé teploty [22]

Zajímavé výsledky jsou také na dalším obrázku, který se týká vlivu teploty na tři vznikající produkty (char, kapalný kondenzát a získaný plyn). Se zvyšující se teplotou výrazně klesne množství charu, naopak množství získaného plynu se zvyšuje. [22]



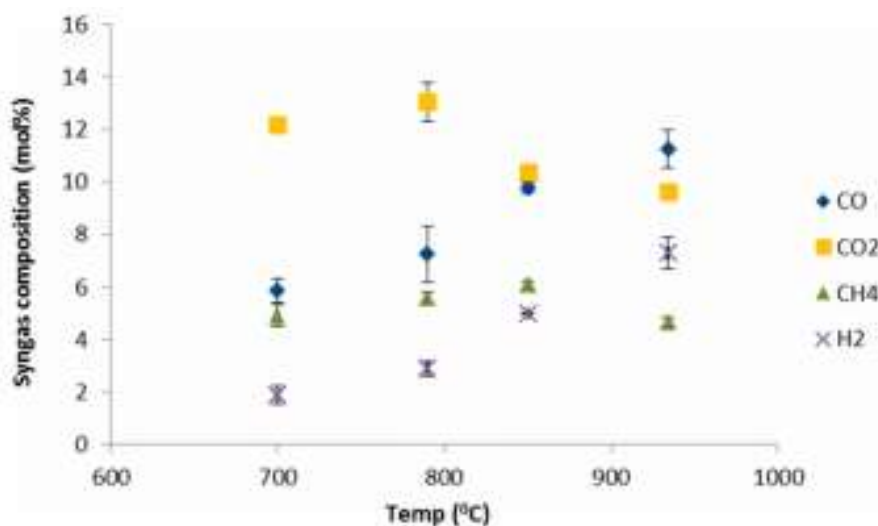
Obrázek 6.9 Závislost jednotlivých výnosů z biomasy na teplotě [22]

V následující tabulce je zaznamenáno procentuální množství charu, kondenzátu a plynu. Pro porovnání jsou v tabulce uvedeny i hodnoty pro zplyňování za přítomnosti kyslíku získané ze studie vědce Abdoulmoumineho.

Tabulka 6.3 Porovnání množství produktů pro dvě různé studie [22]

	Studie z Alabamy				Studie Abdoulmoumineho	
	700 °C	790 °C	850 °C	934 °C	790 °C	934 °C
char [%]	34,28	31,13	15,6	12,89	6,07	3,65
kapalný kondenzát [%]	14,29	15,85	9,87	10,57	20,87	16,93
Plyn [%]	51,42	53,02	74,54	76,53	73,06	79,42

Srovnáním zjišťujeme, že u zplyňování kyslíkem získáme více kondenzátu, výsledného plynu a méně charu. Což znamená, že se přemění menší množství biomasy než při zplyňování kyslíkem. Možným důvodem je, že reakce při zplyňování kyslíkem jsou exotermické a probíhají snadněji než endotermické reakce u oxidu uhličitého. Vliv teploty je dále analyzován pro složení výsledného plynu. Ze studie vychází, že při teplotách 700 °C a 790 °C je množství CO₂ na výstupu téměř stejné jako množství přiváděné do reaktoru. Oxid uhličitý, který je spotřebován při zplyňovacích reakcích, je obnoven během pyrolýzy, proto je tento děj při těchto teplotách dominantní. V další tabulce můžeme vidět jednotlivé hodnoty při zkoumaných teplotách. [22]



Obrázek 6.10 Složení výsledného plynu pro různé teploty [22]

Koncentrace CO ve složení plynu se zvyšuje kontinuálně v celém teplotním rozsahu. Z 5,8 % při 700 °C se zvýší na 11,3 % při 934 °C. Hlavní změnu však pozorujeme okolo teploty 850 °C. Toto souvisí s Boudoardovými reakcemi, které u zkoumaného paliva mají největší vliv při teplotě 830 °C. Plyn CO₂ je vstříkovan jako reaktivní plyn, proto nemůžeme brát hodnoty z grafu jako výsledek procesu zplyňování tak jako ostatní plyny. [22]

Tabulka 6.4 Porovnání množství jednotlivých složek plynu pro dvě studie [22]

	Studie z Alabamy				Studie Abdoulmoumineho	
	700 °C	790 °C	850 °C	934 °C	790 °C	934 °C
CO [g/kg]	216,0 ± 14,1	213,6 ± 9,0	408,8 ± 29,8	423,8 ± 35,2	379,63 ± 32,4	434,72 ± 19,9
CH ₄ [g/kg]	104,2 ± 17,1	120,4 ± 13,6	145,7 ± 10,7	100,7 ± 3,9	85,80 ± 16,6	53,69 ± 3,12
H ₂ [g/kg]	4,98 ± 1,1	8,06 ± 2,5	14,9 ± 0,7	19,64 ± 2,1	17,45 ± 3,4	25,73 ± 1,5
C ₂ H ₂ [g/kg]	1,17 ± 0,1	1,88 ± 1,2	2,89 ± 0,2	0,57 ± 0,1	6,09 ± 1,36	7,03 ± 0,4
C ₂ H ₄ [g/kg]	80,93 ± 5,5	96,14 ± 37,2	98,96 ± 12,5	59,30 ± 3,9	51,97 ± 12,39	37,32 ± 15,74

Z provedených experimentů vychází, že nejlepších výsledků u zplyňovacích zařízení s pevným ložem bylo dosaženo při použití 15–20 % CO₂ a 75–80 % vzduchu. Naopak u reaktorů s fluidním ložem se hodnoty výhřevnosti a účinnosti pohybovaly v poměru 60 % CO₂ a 40 % vzduchu.

7 Experimentální část

7.1 Cíl experimentu

Tato část diplomové práce se zabývá experimentem, který je zaměřen na zhodnocení a porovnání zplyňování biomasy při použití oxidu uhličitého, vodní páry, kyslíku a vzduchu jako zplyňovacího agenta. Naměřené výsledky byly zhodnoceny a porovnány s experimenty provedené vědci. Během tohoto experimentu byly sledovány důležité parametry jako výhřevnost, účinnost a složení generovaného plynu.

7.2 Zplyňovací zařízení

Experiment byl proveden v atmosférickém zplyňovacím generátoru Biofluid 2 se stacionární fluidní vrstvou, který je v provozu od roku 2000 a je umístěn v areálu FSI VUT. Během standardního provozu generuje $35 \text{ m}_n^3/\text{h}$ plynu s výhřevností $4\text{-}7 \text{ MJ}/\text{m}_n^3$.



Obrázek 7.1 Zplyňovací zařízení Biofluid 2

Tabulka 7.1 Jmenovité parametry zplyňovacího zařízení

Výkon	100 kW
Příkon	150 kW
Spotřeba paliva	30 kg/h
Průtok vzduchu	40 m_n^3/h

7.3 Palivo

Jako palivo byla využita smrková štěpka, která byla sypána do mezizásobníku paliva. Množství dodávaného paliva bylo určeno podle rychlosti otáček šnekového dopravníku. Palivo bylo sypáno do mezizásobníku paliva v časových intervalech přibližně 1 pytel smrkové štěpky (cca 13 kg) za 45 minut. Množství paliva se však při stabilizaci teploty ve fluidní vrstvě měnilo, bylo tudíž nutné při zvyšování teploty zvýšit rychlost otáček šnekového podavače a při snižování teploty naopak množství paliva ubrat. Z tohoto důvodu byla sledována výška horní vrstvy pomocí revizního okna.



Obrázek 7.2 Palivo – smrková štěpka

Při dodávání paliva bylo nutné otevřít víko, nasypat palivo a víko opět zavřít. Následovalo otevření klapky a po vysypání paliva byla klapka opět uzavřena. Doplnění paliva probíhalo v době, kdy se neodebíraly vzorky plynu, aby nedošlo k negativnímu ovlivnění výsledků.



Obrázek 7.3 Mezizásobník paliva

Tabulka 7.2 Hrubý rozbor paliva a enegetický obsah [%_{hmot.}][32]

	r – surový vzorek	d – sušina	Daf - hořlavina
Voda	11,0	-	-
Popel	0,47	0,37	-
Hořlavina	88,5	99,5	-
Spalné teplo	17,9	20,1	20,2
Výhřevnost	16,4	18,8	18,9

Tabulka 7.3 Hrubý rozbor paliva a enegetický obsah [%_{hmot.}][32]

	r – surový vzorek	d – sušina	Daf – hořlavina
Uhlík	44,6	50,1	50,3
Vodík	5,46	6,13	6,16
Kyslík	38,4	43,1	43,4
Dusík	0,11	0,12	0,12
Chlór	<0,01	<0,01	<0,01

7.4 Návrh experimentu

Vzhledem k experimentům provedenými vědci na zahraničních univerzitách je nejlepší složení vyrobeného plynu s obsahem CO₂ kolem 60 % pro reaktor s fluidní vrstvou. U reaktorů s pevným ložem je naopak ideální množství CO₂ 15-20 %. V našich podmínkách, kdy jsme využili generátor Biofluid 2, a s přihlédnutím na experiment provedený na FSI VUT minulý rok, byl proveden návrh s množstvím CO₂ do 40 %. Návrh byl však ještě před samotným experimentem upraven vedoucím diplomové práce tak, abychom získali větší množství vzorků. Během celého experimentu byla ve fluidní vrstvě udržována teplota 810 °C, teplota směsi 450 °C a pro tři stavy 550 °C.

7.4.1 Složení zplyňovacího média

Tabulka 7.4 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 9,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 450$ °C

	H ₂ O		Vzduch		O ₂		CO ₂	
	[kg/h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]
Směs č. 1	9,3	38,4	12,8	52,9	2,1	8,7	0,0	0,0
Směs č. 2	9,3	38,4	7,4	31,8	3,2	13,2	4,0	16,6
Směs č. 3	9,3	38,3	10,2	42,4	2,7	11,1	2,0	8,2
Směs č. 4	9,3	38,6	5,1	21,2	3,7	15,3	6,0	24,9
Směs č. 5	9,3	38,6	2,5	10,4	4,3	17,8	8,0	33,2

Tabulka 7.5 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 6,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$

	H ₂ O		Vzduch		O ₂		CO ₂	
	[kg/h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]
Směs č. 6	6,3	26,5	5,9	24,8	3,6	15,1	8,0	33,6
Směs č. 7	6,3	26,3	8,8	36,7	2,9	12,1	6,0	25,0
Směs č. 8	6,3	26,6	10,9	46,0	2,5	10,5	4,0	16,9
Směs č. 9	6,3	26,6	13,4	56,5	2,0	8,4	2,0	8,4
Směs č. 10	6,3	26,6	15,9	67,1	1,5	6,3	0,0	0,0

Tabulka 7.6 Složení zplyňovacího média při nulovém průtoku vodní páry a teplotě směsi $t_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$

	H ₂ O		Vzduch		O ₂		CO ₂	
	[kg/h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]
Směs č. 11	0,0	0,0	18,9	79,7	0,8	3,4	4,0	16,9
Směs č. 12	0,0	0,0	16,3	68,8	1,4	5,9	6,0	25,3
Směs č. 13	0,0	0,0	13,8	58,2	1,9	8,0	8,0	33,8

Tabulka 7.7 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 9,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$

	H ₂ O		Vzduch		O ₂		CO ₂	
	[kg/h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]	[m ³ /h]	[%]
Směs č. 14	9,3	39,2	2,0	8,4	4,4	18,6	8,0	33,8
Směs č. 15	9,3	39,2	7,1	30,0	3,3	13,9	4,0	16,9
Směs č. 16	9,3	39,2	12,2	51,5	2,2	9,3	0,0	0,0

7.5 Průběh měření

Samotný experiment začal již v ranních hodinách ve středu 3. 6. 2020. Před zahájením samotného měření bylo potřeba zvýšit teplotu ve fluidní vrstvě na teplotu cca 810 °C tak, aby mohl být zahájen zplyňovací proces. Podle upraveného návrhu experimentu byly nastaveny hodnoty vodní páry, vzduchu, kyslíku a oxidu uhličitého. Hodnoty vodní páry a vzduchu se nastavovaly online přes software. Hodnoty oxidu uhličitého a kyslíku se nastavovaly ručně na ventilech tlakových bomb a bylo tedy nutné přepočítat hodnoty z m³/h na l/min. Po nastavení hodnot bylo nutné je průběžně kontrolovat a případně regulovat.

Když došlo ke stabilizaci požadovaných hodnot, musela být stabilizována i teplota ve fluidní vrstvě. Jakmile se stabilizovala teplota okolo 810 °C, dal se brát tento stav za ustálený. V tento moment začala analýza plynu. Vzorek plynu byl analyzován dvěma způsoby on-line a off-line metodou.



Obrázek 7.4 Regulátor množství O₂

Při analýze plynu off-line metodou byly odebrány 3 vzorky plynů skleněných vzorkovnic (myši) každých 5 minut. Po odebrání třetího vzorku mohly být hodnoty směsi zplyňovacího média přenastaveny a teplota ve fluidní vrstvě nastavena opět na 810 °C. Tento proces se opakoval pro každý jednotlivý stav. Během zvyšování množství CO₂ docházelo k většímu ochlazení a následné transformaci na suchý led. Výsledkem byla zamrzající hadice, která musela být rozmrazována pomocí horkovzdušné pistole. Tento jev se začal projevovat při změnách hodnoty CO₂ z 6 m³/h na 8 m³/h a tudíž tento průtok byl brán jako maximální možný během tohoto experimentu.

Při měření bylo složité stabilizovat teplotu na 810 °C, proto byly 3. 6. 2020 odebrány vzorky plynů pouze pro osm stavů a zbylé hodnoty byly doměřeny 9. 6. 2020, kdy se opakoval stejný postup měření.



Obrázek 7.5 Tlakové láhve CO₂

7.5.1 On-line metoda

Pro online analýzu byl použit analyzátor ANKERSMID Online Infrared Analyzer 700, který měří koncentraci CO, CO₂, O₂, H₂ a CH₄ díky infračervenému senzoru, tepelně vodivostnímu senzoru a detektoru elektronového záchyty. Online analyzátor je rozšířen o software vyvinutý na FSI VUT a lze ho ovládat pomocí dotykové obrazovky. Na této obrazovce byly během experimentu nastavovány hodnoty vzduchu či teplota ve fluidní vrstvě regulací šnekového podavače paliva.



Obrázek 7.6 Dotyková obrazovka se schématem zplyňovacího zařízení

7.5.2 Off-line metoda

Analýza off-line metodou byla provedena pomocí plynového chromatografu firmy Perkin Elmer – typ ARNEL 4016 ANALYZER, který je sestavený pro měření CO, CO₂, H₂, O₂, N₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂, C₂H₆ a H₂S v plynné fázi. Jedná se o dvoukolonový systém s tepelně vodivostním detektorem.

- Nosný plyn: 8,5 % vodíku v heliu
- Celková doba analýzy: 23 min
- Teplotní rampa: měřeno isotermicky 60 °C
- Teplota detektoru: 200 °C



Obrázek 7.7 Plynový chromatograf

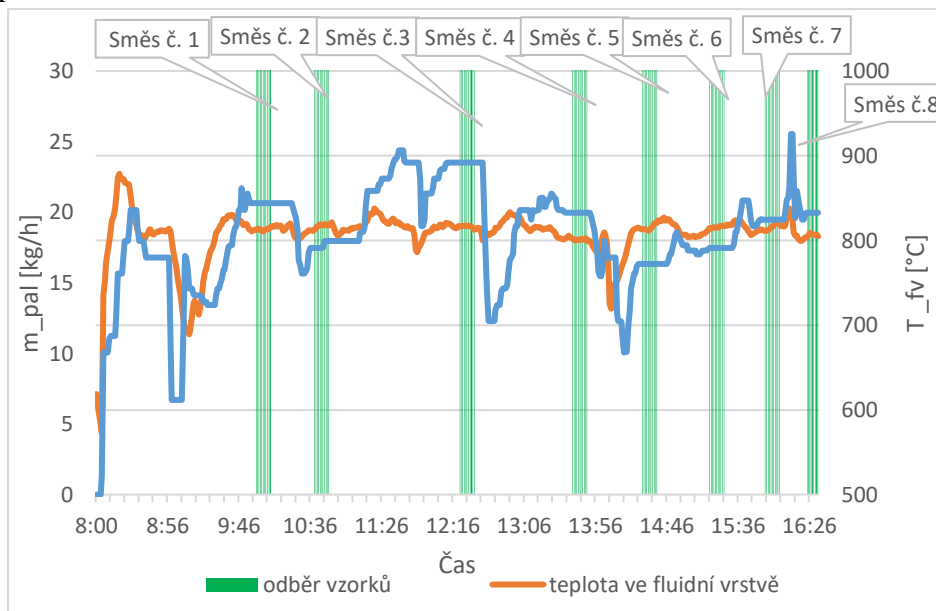
Plyn byl odebírán pomocí skleněných vzorkovnic, tzv. myší, které byly naplněny vodou tak, aby nevznikaly bubliny vzduchu, které by mohly znehodnotit analyzovaný plyn. Takto nachystané vzorkovnice se při ustáleném stavu připojily ve svislé poloze k hadičce s generovaným plynem. Nejdříve se otevřel horní ventil a následně spodní. Tím začala vytékat voda ze vzorkovnice a díky vznikajícímu podtlaku se začal nasávat proudící plyn. Jakmile veškerá voda vytekla, uzavřel se spodní ventil a ve vzorkovnici vznikl přetlak. Horní ventil se uzavřel po 2-3 sekundách tak, aby nedošlo k vniknutí vzduchu a nečistost do vzorkovnice. Z důvodu možného znehodnocení plynu špatnou manipulací se vzorkovnicí, byly takto odebrány preventivně 3 vzorky plynů pro každý stav. Vzorkovnice byly následně v laboratoři energetického ústavu FSI zanalyzovány a následně vyhodnoceny.



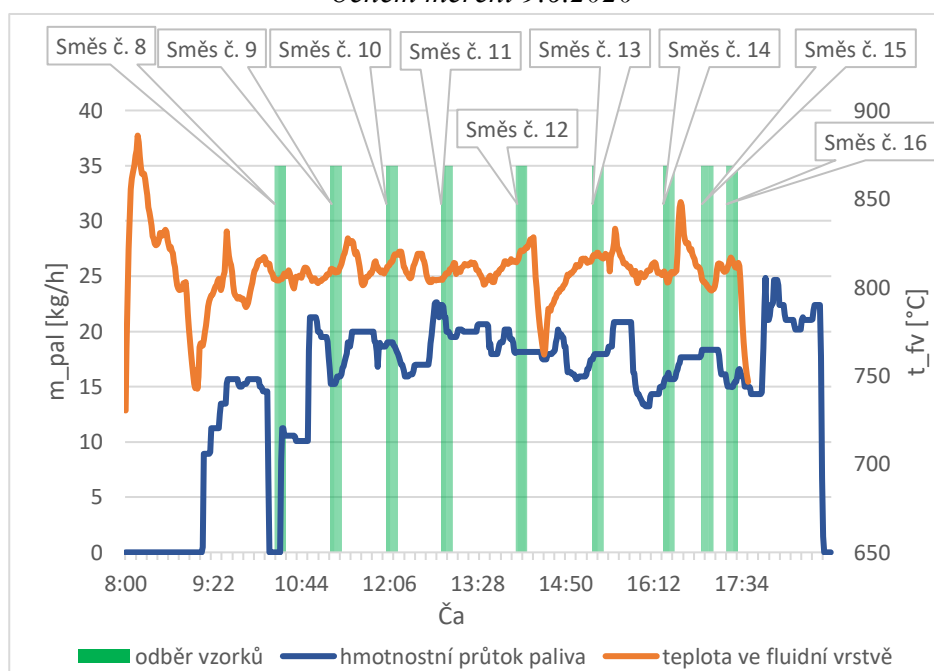
Obrázek 7.8 Vzorkovnice (myš)

8 Výsledky měření

Měření proběhlo během 3. 6. 2020 a 9. 6. 2020. Na obrázcích 8.1 a 8.2 můžeme vidět průběh změny teploty a změnu přísunu paliva během dvou měřících dnů. Z obrázků je patrné, že pro odběr vzorků bylo nutné ustálit teplotu tak, aby během odběru (10 min) byla konstantní. Mezi 2. a 3. stavem a 3. a 4. stavem teploty velmi kolísaly, proto bylo nutné být trpělivý a měření muselo být rozděleno na dva dny. Výsledky byly zpracovány a hodnoty složení plynu, výhřevnost, spalné teplo, poměr H_2O/CO jsou zaznamenány pro každé měření v příloze diplomové práce.



Obrázek 8.1 Průběh teploty ve fluidní vrstvě a změna přísunu paliva během měření 9.6.2020



Obrázek 8.2 Průběh teploty ve fluidní vrstvě a změna přísunu paliva během měření 9.6.2020

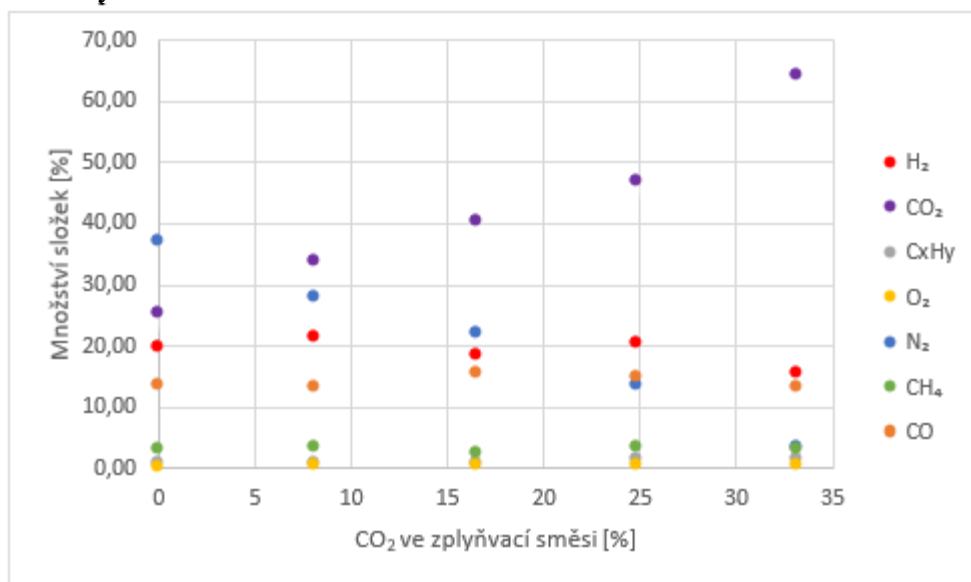
8.1 Složení plynu při konstantním průtoku páry 9,3 kg/h

V prvním měření byl odebírán plyn při konstantním průtoku vodní páry 9,3 kg/h a hlavním proměnlivým členem bylo množství CO_2 . V tabulce 8.1 lze vidět složení generovaného plynu a výhřevnost pro jednotlivé stavy s množstvím CO_2 0,2,4,6 a 8 m^3/h a teplotou směsi 450 °C.

Tabulka 8.1 Složení plynu při průtoku vodní páry 9,3 m^3/hod a teplotě směsi 450 °C

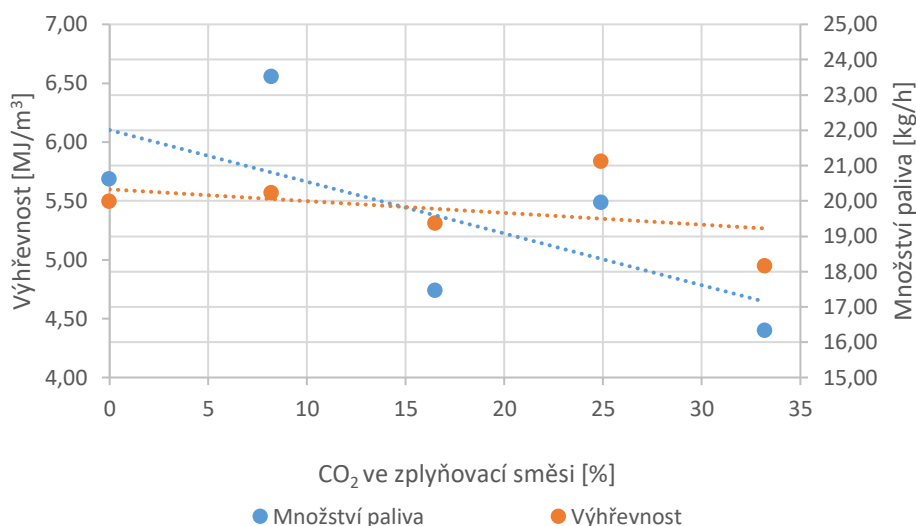
[%]	H_2	CO_2	C_xH_y	O_2	N_2	CH_4	CO	LHV [MJ/m^3]
Směs č. 1	19,63	25,37	0,99	0,18	37,28	3,04	13,50	5,50
Směs č. 2	18,41	40,29	0,73	0,20	22,17	2,56	15,62	5,31
Směs č. 3	21,26	33,93	0,90	0,23	27,71	3,12	12,86	5,57
Směs č. 4	20,37	46,78	1,09	0,23	13,57	3,12	14,80	5,83
Směs č. 5	15,66	64,03	1,09	0,24	3,14	2,68	13,07	4,95

Na obrázku 8.3 lze vidět složení generovaného plynu při konstantním průtoku páry. Se zvyšujícím se množstvím CO_2 dochází k ubývání množství dusíku v plynu a pochopitelně narůstá oxid uhličitý. Na množství výhřevných plynů (H_2 , CO , CH_4 a uhlovodíky) nemá změna CO_2 téměř žádný vliv.



Obrázek 8.3 Složení plynu v závislosti na množství CO_2 ve zplyňovacím médiu při průtoku 9,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C

Na obrázku 8.4 je patrné, že zvyšováním oxidu uhličitého klesá množství paliva dodávaného do generátoru, ale stejně tak dochází i k poklesu výhřevnosti, z důvodu zvyšujícího se CO_2 a klesajícího H_2 .



Obrázek 8.4 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO₂ při průtoku 9,3 kg/h páry a teplotě směsi 450 °C

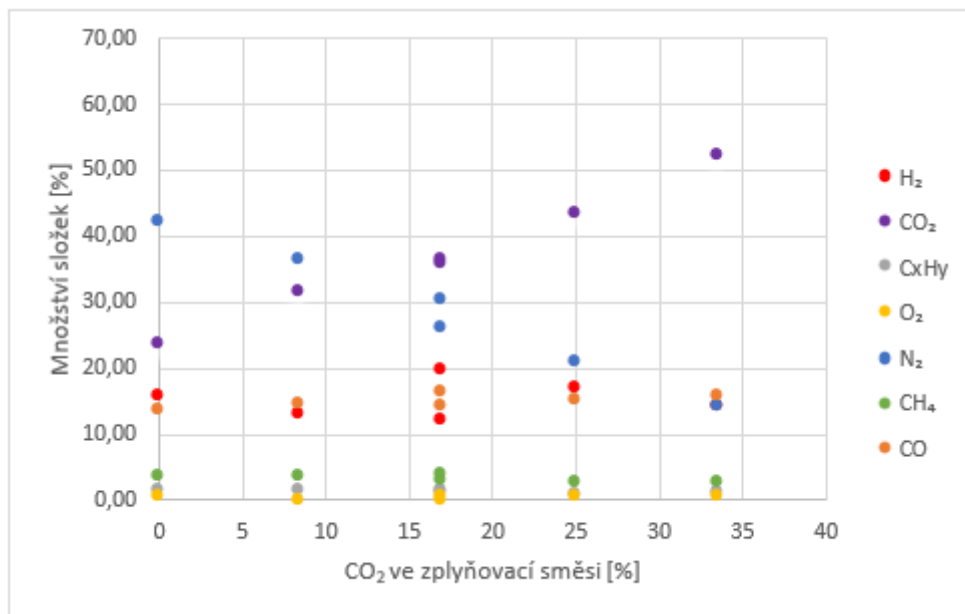
8.2 Složení plynu při konstantním průtoku páry 6,3 kg/h

V další části proběhlo měření při konstantním průtoku vodní páry 6,3 kg/h a jako v předchozím případě se měnilo množství CO₂. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 8.2. Teplota směsi byla opět nastavena na 450 °C. Vzhledem k dlouhé době ustalování teploty, bylo měření u směsi č. 8 přerušeno a 9. 6. 2020 měření v tomto bodě pokračovalo.

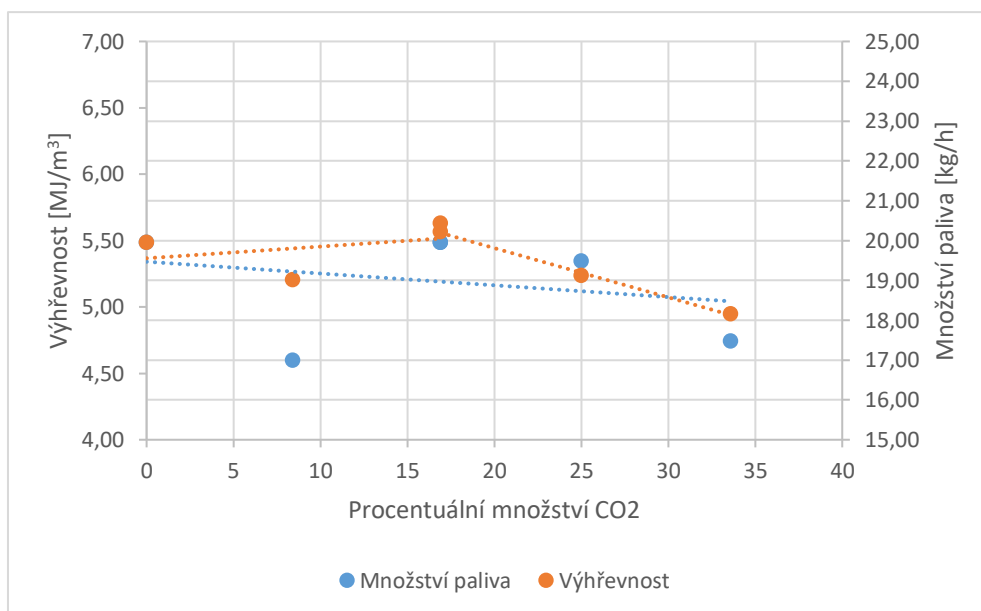
Tabulka 8.2 Složení plynu při průtoku vodní páry 6,3 m³/hod a teplotě směsi 450 °C

[%]	H ₂	CO ₂	C _x H _y	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	LHV [MJ/m ³]
Směs č. 6	13,91	52,45	1,02	0,19	14,18	2,63	15,62	4,95
Směs č. 7	16,87	43,34	0,90	0,20	20,86	2,73	15,11	5,24
Směs č. 8 (3.6.2020)	19,63	36,28	1,01	0,20	25,96	3,09	13,84	5,57
Směs č. 8 (9.6.2020)	12,07	35,67	1,51	0,10	30,34	3,80	16,44	5,63
Směs č. 9	12,81	31,30	1,32	0,18	36,52	3,38	14,47	5,20
Směs č. 10	15,48	23,41	1,34	0,18	42,23	3,57	13,79	5,49

Na obrázcích 8.5 a 8.6 lze opět vidět srovnání složení plynů, výhřevností a množství dodávaného paliva. Za zmínku stojí také odlišné hodnoty u směsi č. 8, která byla změřena během obou měřících dnů. Hodnoty směsi i teplota ve fluidní vrstvě byly v obou případech stejné, a tak možnou příčinou mohly být jiné podmínky měření. Dne 3. 6. 2020 proběhlo měření jako poslední téhož dne, zatímco 9. 6. 2020 byl tento stav změřen jako první, kdy reaktor nebyl tak prohrátý. Tento jev ovlivnil i hodnoty u směsi č. 9 a 10. Změna oxidu uhličitýho má vliv na dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík. U dalších výhřevných plynů není zaznamenána téměř žádná změna. U tohoto případu je zajímavý graf výhřevností, kdy během prvního dne měření výhřevnost mírně klesá, zatímco další den měření výhřevnost roste. Tento jev může být způsoben vzrůstajícím množstvím metanu, které má rostoucí tendenci, viz obrázek 8.16.



Obrázek 8.5 Složení plynu v závislosti na množství CO₂ ve zplyňovacím médiu při průtoku 6,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C



Obrázek 8.6 Výdřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO₂ při průtoku 6,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C

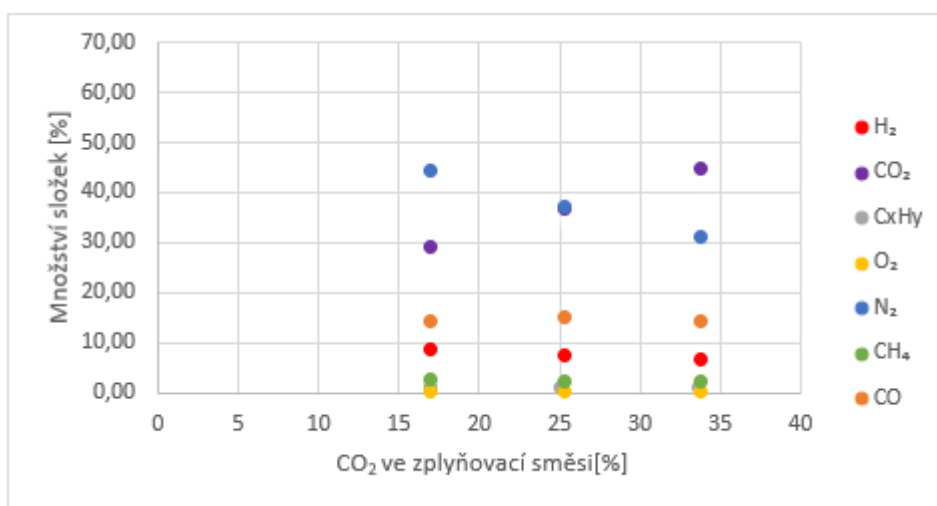
8.3 Složení plynu při nulovém průtoku páry

V další části měření byly změřeny pouze 3 stavy s nulovým průtokem páry a koncentracemi oxidu uhličitého 4, 6 a 8 m³/hod. V tomto případě nebyly změřeny výsledky pro 0 a 2 m³/hod, jelikož to nebylo možné nastavit na našem měřicím zařízení. Výsledky složení generovaného plynu jsou zaznamenány v tabulce 8.3.

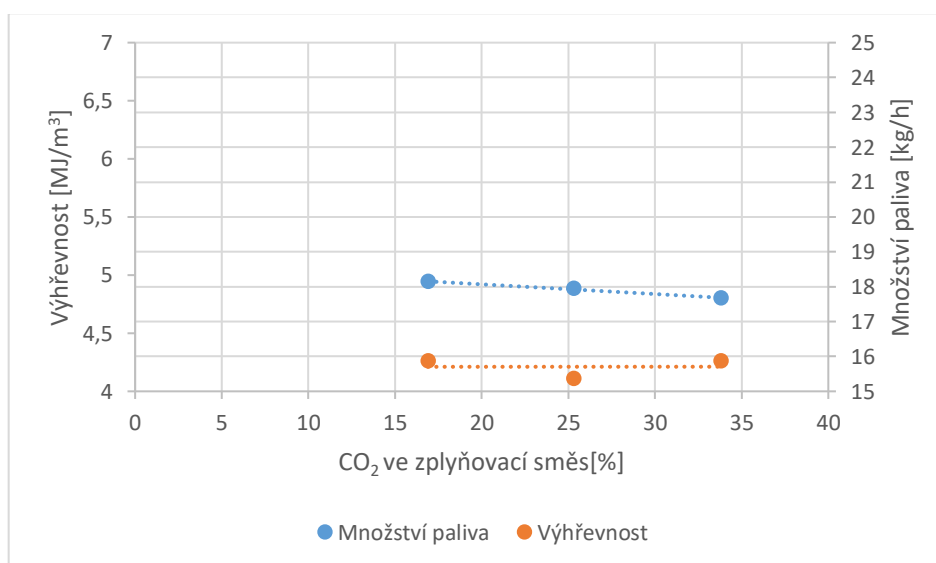
Tabulka 8.3 Složení plynu při průtoku vodní páry 0 m³/hod a teplotě směsi 450 °C

[%]	H ₂	CO ₂	C _x H _y	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	LHV [MJ/m ³]
Směs č. 11	8,62	29,17	1,01	0,18	44,21	2,63	14,18	4,26
Směs č. 12	7,33	36,75	0,93	0,19	37,30	2,42	15,09	4,11
Směs č. 13	6,53	44,85	0,91	0,22	30,97	2,21	14,31	4,26

Na obrázcích 8.7 a 8.8 je opět zaznamenáno složení plynu a výhřevnost. Zatímco složení má téměř stejný průběh jako předchozí případy, u výhřevnosti byl zaznamenán progres, kdy se zvyšujícím se množstvím CO₂ měla výhřevnost rostoucí tendenci. Tento nárůst byl však velmi mírný.



Obrázek 8.7 Složení plynu v závislosti na množství CO₂ ve zplyňovacím médiu při nulovém průtoku páry a teplotě směsi 450 °C



Obrázek 8.8 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO₂ při nulovém průtoku páry a teplotu směsi 450 °C

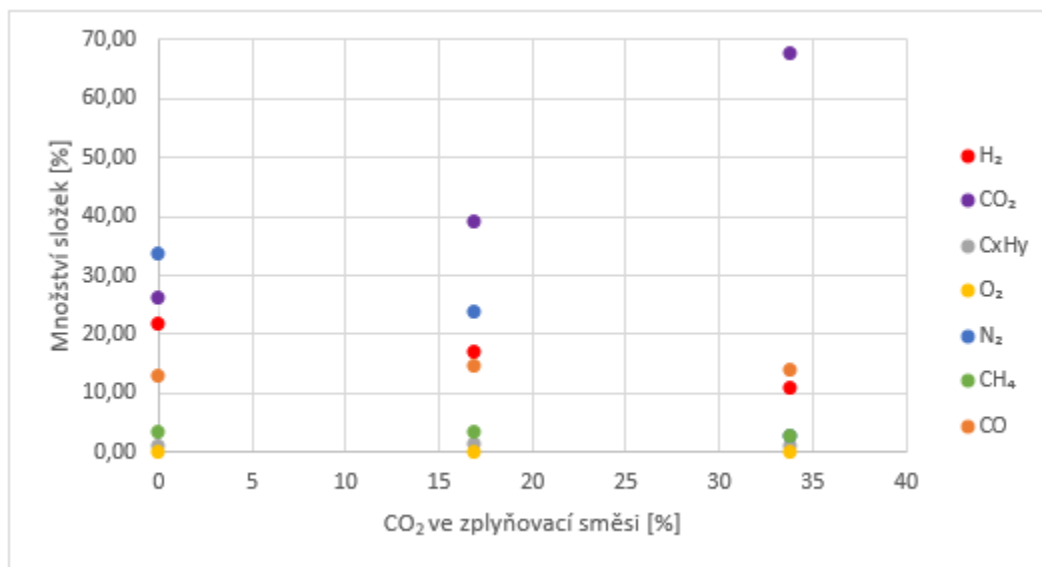
8.4 Složení plynu při konstantním průtoku páry 9,3 kg/h a teplotě směsi 550 °C

V poslední části měření bylo využito opět 9,3 kg/h vodní páry a koncentrace oxidu uhličitého 0,4,8 m³/h. Oproti prvním pěti stavům však byla zvýšena teplota směsi na 550 °C. Výsledky jsou opět zaznamenány v tabulce 8.4. Během vyhodnocování došlo u dvou stavů k úniku vodíku a dusík byl následně dopočítán. Z tohoto důvodu vzorky plynů P45 a P46 nebyly započítány do vyhodnocení.

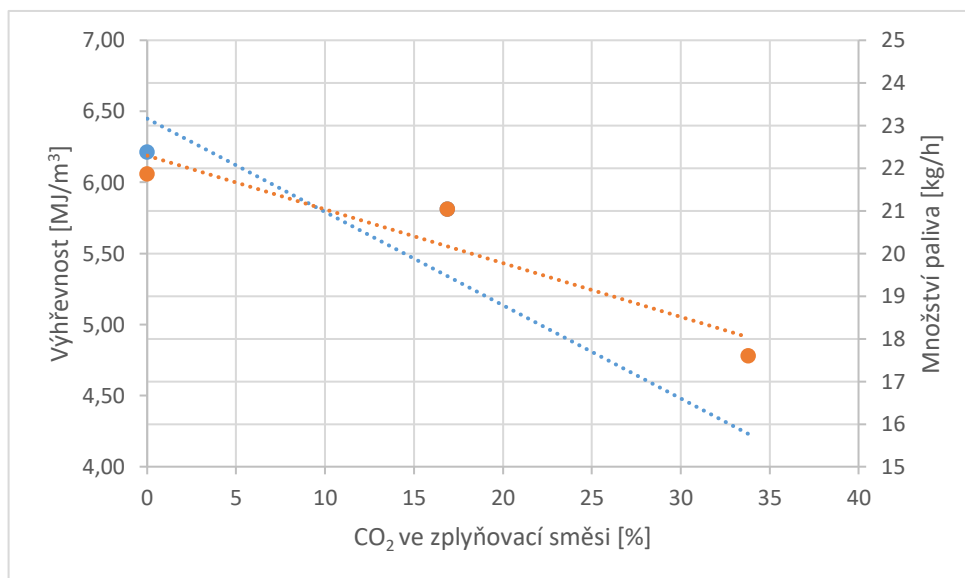
Tabulka 8.4 Složení plynu při průtoku vodní páry 9,3 m³/hod a teplotě směsi 550 °C

[%]	H ₂	CO ₂	C _x H _y	O ₂	N ₂	CH ₄	CO	LHV [MJ/m ³]
Směs č. 14	10,99	67,77	1,27	0,25	2,69	2,97	14,06	4,78
Směs č. 15	16,98	39,23	1,36	0,19	23,76	3,62	14,86	5,81
Směs č. 16	21,92	26,23	1,28	0,20	33,86	3,66	12,84	6,06

Při tomto měření došlo oproti třem předchozím stavům k výraznému snížení procentuálního množství vodíků. Podle obrázku 8.9 vývoj ostatních složek plynu zůstal ve stejném trendu, tak jako v případě, kdy teplota směsi byla 450 °C. Jak je vidět na obrázku 8.10, výhřevnost se opět snižovala z důvodu klesajícího množství vodíku v generovaném plynu.

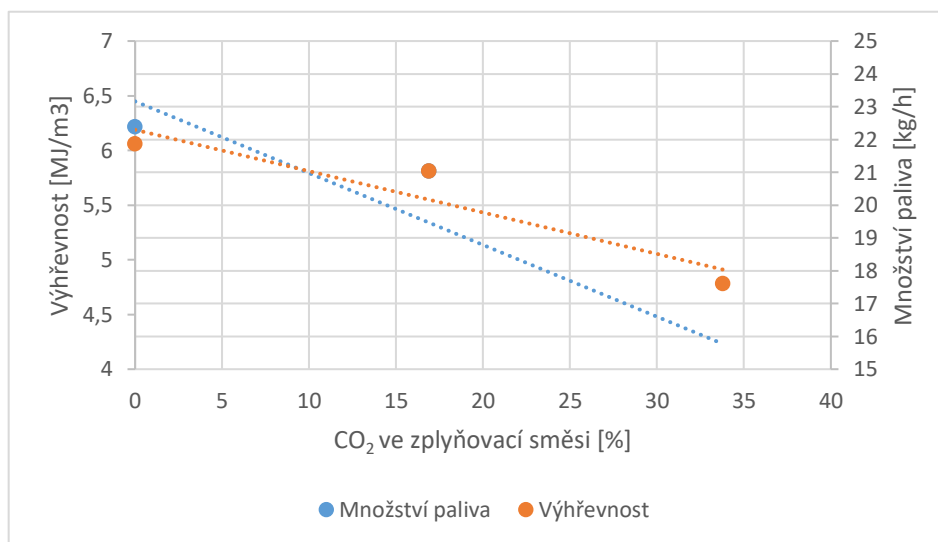


Obrázek 8.9 Složení plynu v závislosti na množství CO₂ ve zplyňovacím médiu při průtoku 9,3kg/h páry a teplotě směsi 550 °C



Obrázek 8.10 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO₂ při nulovém průtoku páry a teplotu směsi 450 °C

8.5 Srovnání výhřevností

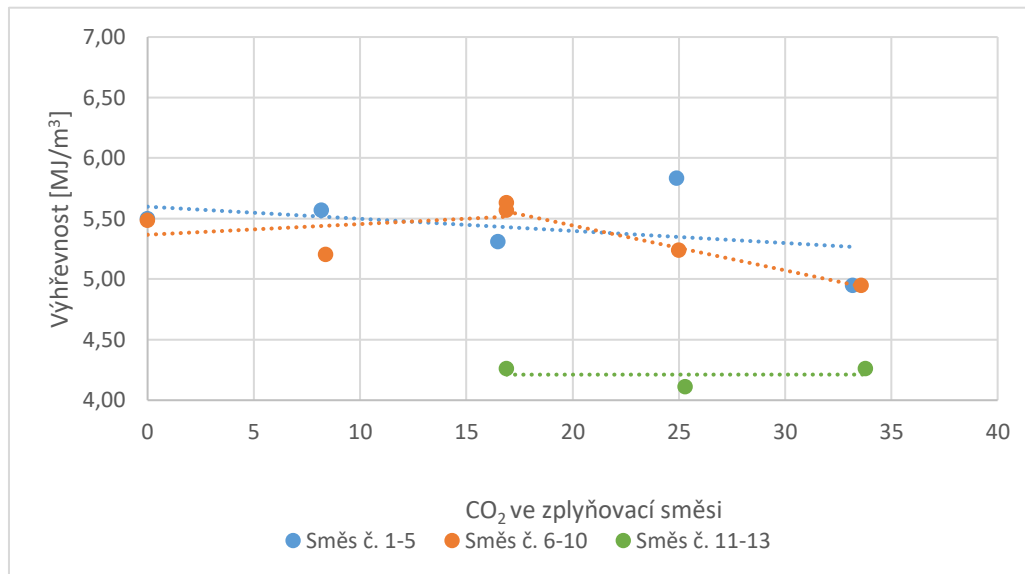


Obrázek 8.11 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO₂ při průtoku páry 9,3 kg/h páry a teplotě směsi 550 °C

Při porovnání výhřevností pro všechny stavy lze vypořádat, že tři největší výhřevnosti byly dosaženy při stavech

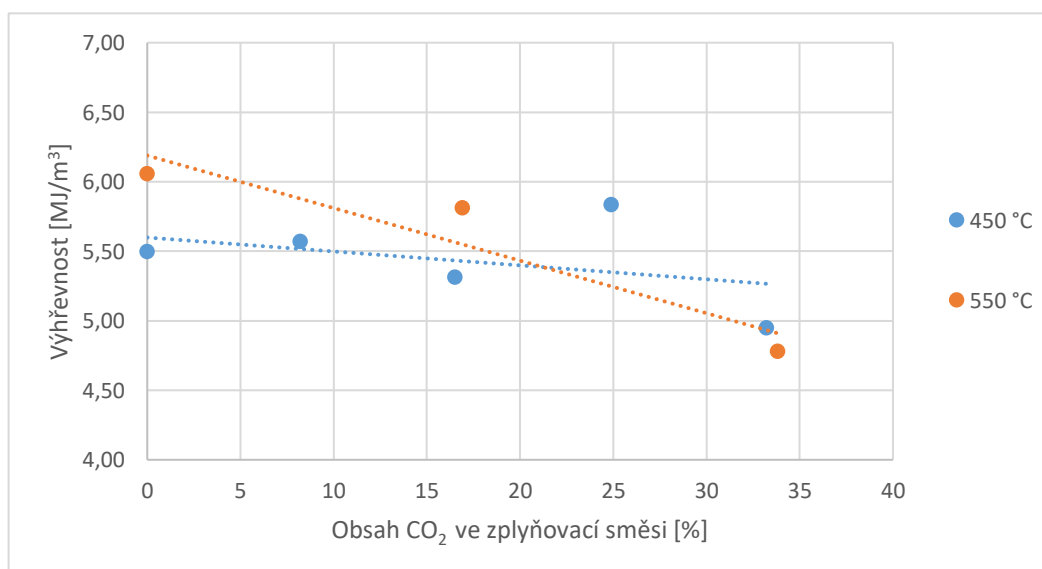
39,2 % H₂O; 51,5 % vzduchu; 9,3 % O₂ a 0 % CO₂,
 39,2 % H₂O; 30,0 % vzduchu; 13,9 % O₂ a 16,9 % CO₂
 38,6 % H₂O; 21,2 % vzduchu; 15,4 % O₂ a 24,9 % CO₂

Dále při porovnání výhřevností pro různé průtoky páry vyplývá, že při 9,3 kg/h páry výhřevnost s rostoucím CO₂ klesá. U průtoku 6,3 kg/h páry byl z hodnot naměřených 3. 6. 2020 zaznamenán pokles, ale při měření 9. 6. 2020 měla už výhřevnost rostoucí tendenci. Toto může být způsobeno jinými podmínkami měření. V případě směsi bez vodní páry je sice výhřevnost s mírným růstem, nicméně je téměř o 1,5 MJ/m³ nižší.



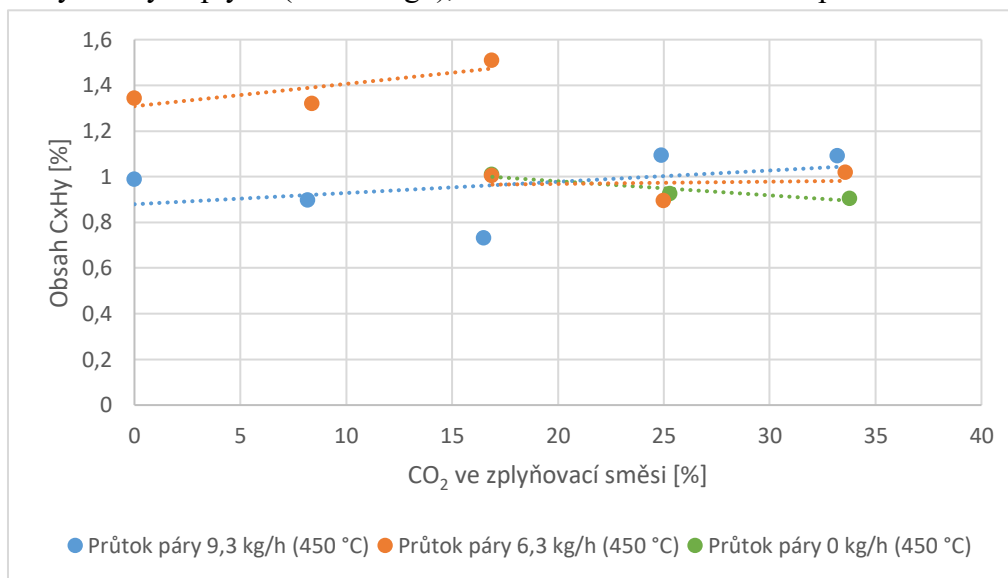
Obrázek 8.12 Porovnání výhřevností pro jednotlivé stavy v závislosti na CO₂

Při srovnání výhřevností, kdy byl nastaven stejný průtok páry - 9,3 kg/h, ale dvě různé teploty směsi (450 °C a 550 °C) – obrázek 8.13 je zřejmé, že změna teploty směsi nemá téměř žádný vliv, proto bylo zbytečné provádět měření pro teplotu 650 °C. Při srovnání s výsledky z rešeršní části, kde s rostoucím oxidem uhličitým rostla i výhřevnost a nejlepších výsledků dosáhla při obsahu 60 % CO₂, byl efekt přírůstku oxidu uhličitý v našem případě opačný a lepších výsledků bylo dosaženo bez CO₂.



Obrázek 8.13 Porovnání výhřevností při průtoku vodní páry 9,3 kg/h pro teploty směsi 450 °C a 550 °C

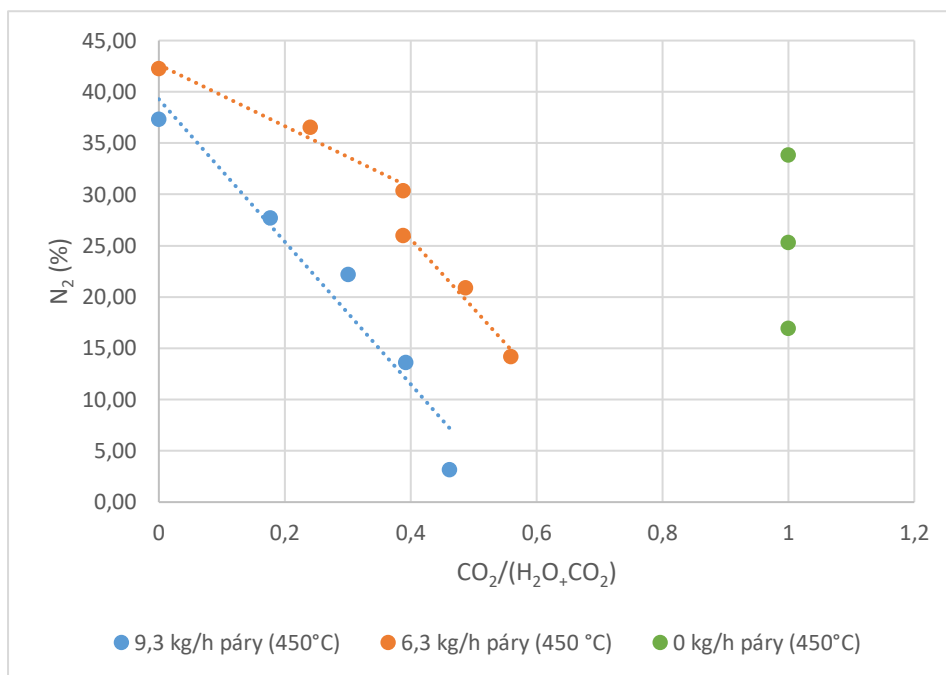
Na obrázku 8.14 je porovnání množství uhlovodíků, které se zvyšuje s množstvím CO_2 a průtokem páry 9,3 kg/h a 6,3 kg/h. Hodnoty pro průtok 6,3 kg/h ovlivnily jiné podmínky měření. V generovaném plynu tvoří pouze 1-2 % z celého plynu, tudíž nemá téměř žádný vliv na tvorbu výhřevných plynů (reformingu), viz rovnice 1.13 a 1.14 v kapitole 5.2.



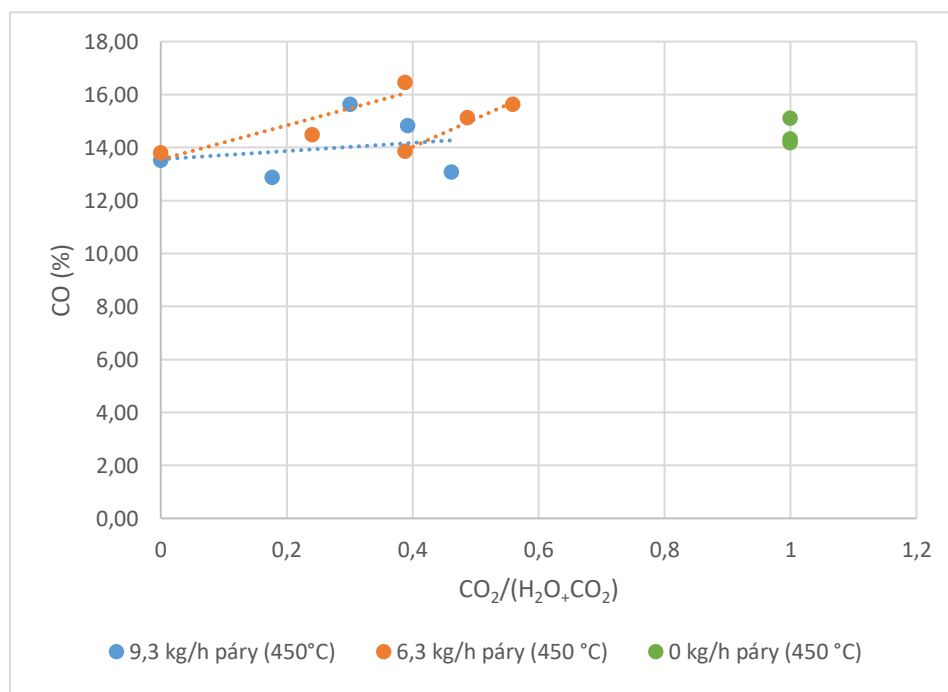
Obrázek 8.14 Porovnání množství uhlovodíků v závislosti na průtoku páry

8.6 Poměr $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$

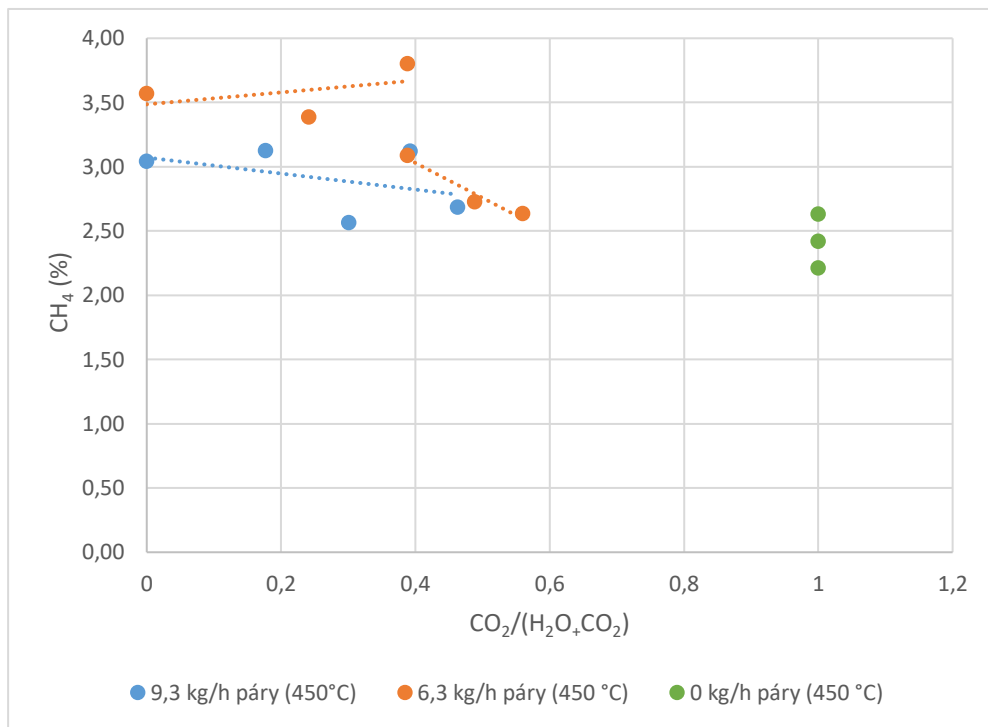
Na obrázcích 8.15 – 8.19 je znázorněné množství jednotlivých složek v generovaném plynu v závislosti na poměru $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$, pro teplotu směsi 450 °C. U každého grafu jsou hodnoty pro 6,3 kg/h páry rozděleny na dvě části z důvodu měření ve dvou různých dnech. Výsledky potvrzují předpoklad, že s přidáváním CO_2 roste množství CO, jelikož zde probíhá Budouardova reakce. U hodnot pro průtok 6,3 kg/h je vidět skok, který je způsoben jinými podmínkami měření, nicméně rostoucí tendence je patrná pro oba měřící dny. Naopak množství dusíku klesá, jelikož dochází k nahrazování dusíku oxidem uhličitým. Stejný trend je zaznamenán i u vodíku a poměru H_2/CO . Tento klesající poměr je z důvodu většího poklesu vodíku, než je nárůst oxidu uhelnatého. To má vliv na celkovou výhřevnost, která má tak klesající tendenci. Za zmínku stojí množství metanu, které v prvním měřícím dnu s rostoucím poměrem $\text{CO}_2/(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ klesalo, zatímco o týden později množství rostlo, což je opět způsobené jinými měřícími podmínkami. Z grafů také můžeme vyčíst, že na CO a N_2 množství vodní páry nemá vliv. Množství vodíku, metanu a poměru H_2/CO při úbytku vodní páry má klesající tendenci. Množství dodávaného paliva pro jednotlivé stavy je uvedeno v grafech na obrázcích 8.1 a 8.2.



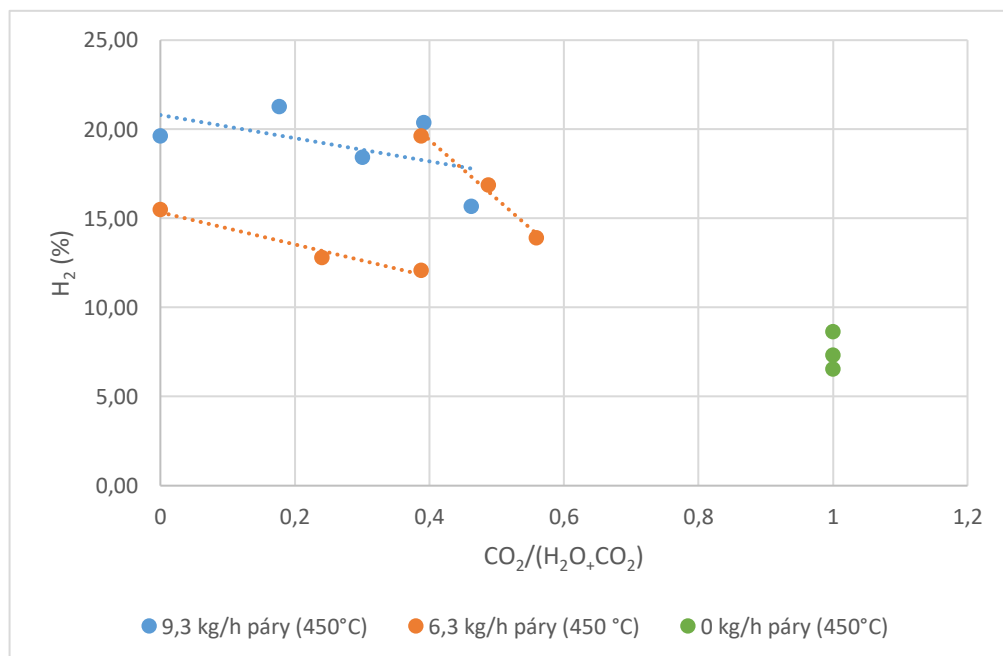
Obrázek 8.15 Závislost obsahu N₂ na CO₂/(H₂O+CO₂)



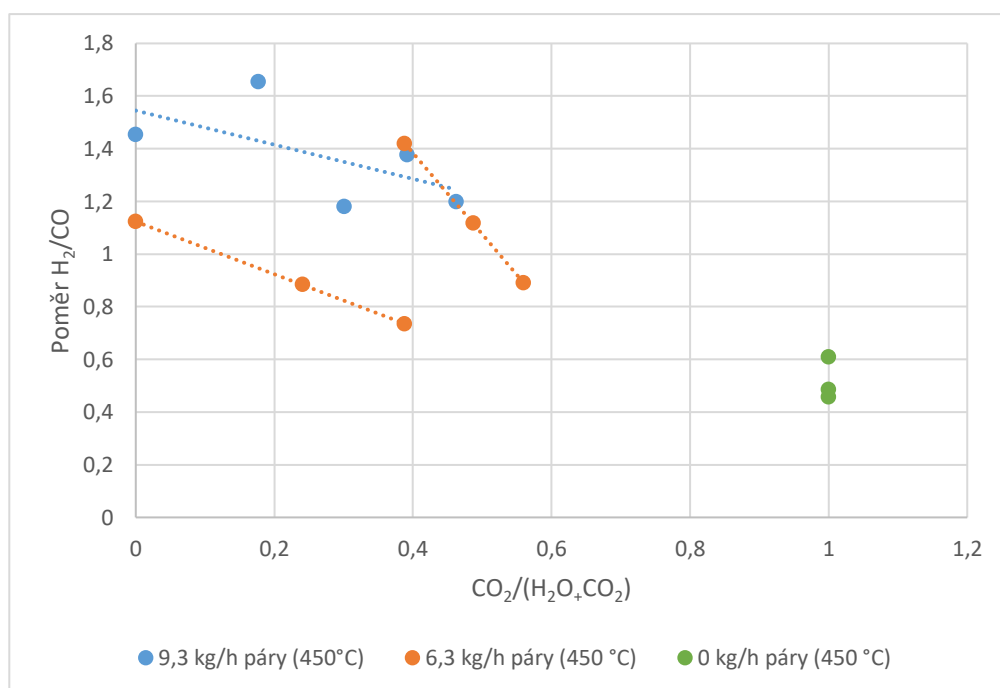
Obrázek 8.16 Závislost obsahu CO na CO₂/(H₂O+CO₂)



Obrázek 8.18 Závislost obsahu CH₄ na CO₂/(H₂O+CO₂)



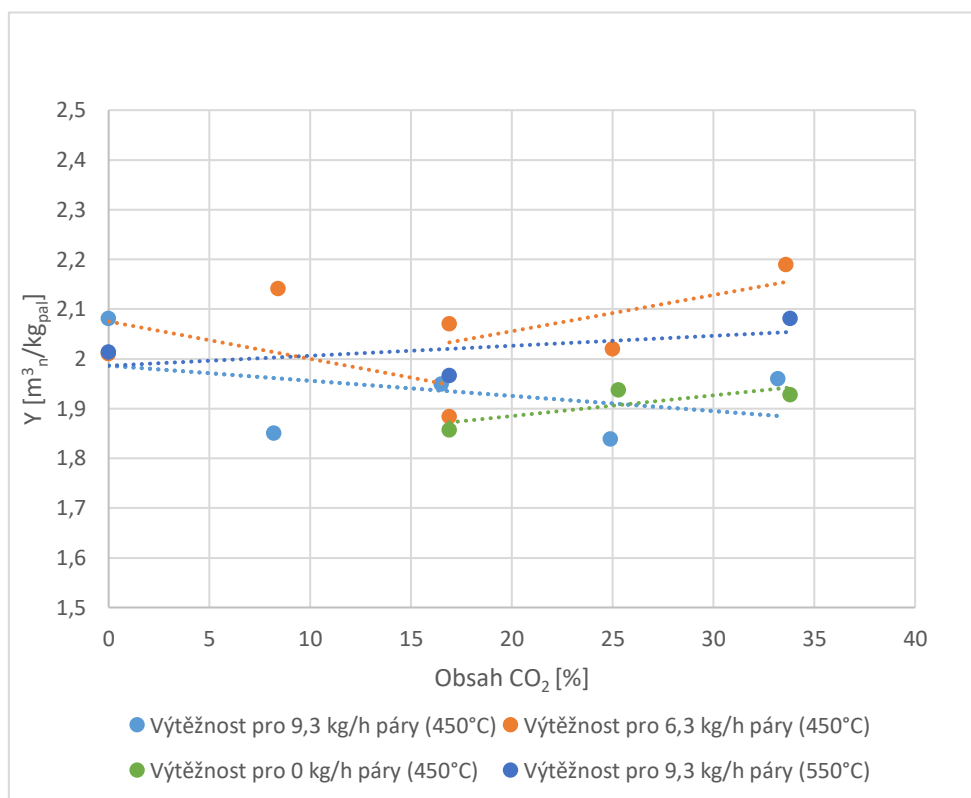
Obrázek 8.17 Závislost obsahu H₂ na CO₂/(H₂O+CO₂)



Obrázek 8.19 Závislost poměru H₂/CO na CO₂/(H₂O+CO₂)

8.7 Výtěžnost

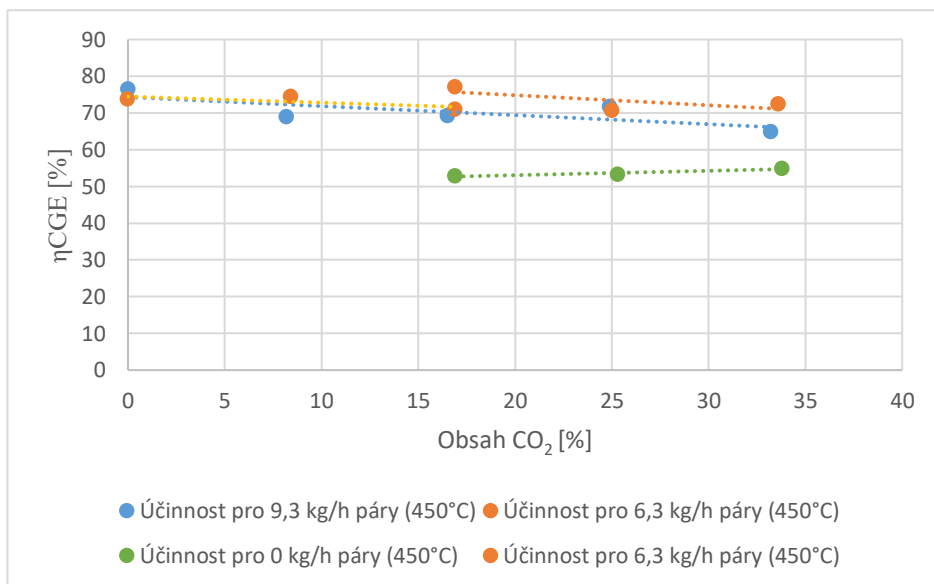
V následujícím grafu je vynesena výtěžnost v závislosti na množství CO_2 . Je patrné, že při průtoku vodní páry 9,3 kg/h výtěžnost klesá. Stejný průběh má i směs při průtoku 6,3 kg/h během druhého dne měření. Při stejném průtoku, ale během jiného dne měření, má už výtěžnost stoupající tendenci, což opět bylo způsobeno jinými podmínkami měření. Celkově se dá říct, že výtěžnost se zvyšujícím CO_2 roste. Data pro výpočet byla brána z on-line softwaru, která jsou vykreslena na obrázcích 8.1 a 8.2. Výpočet proběhl pomocí rovnice 1.5 v kapitole 1.5.



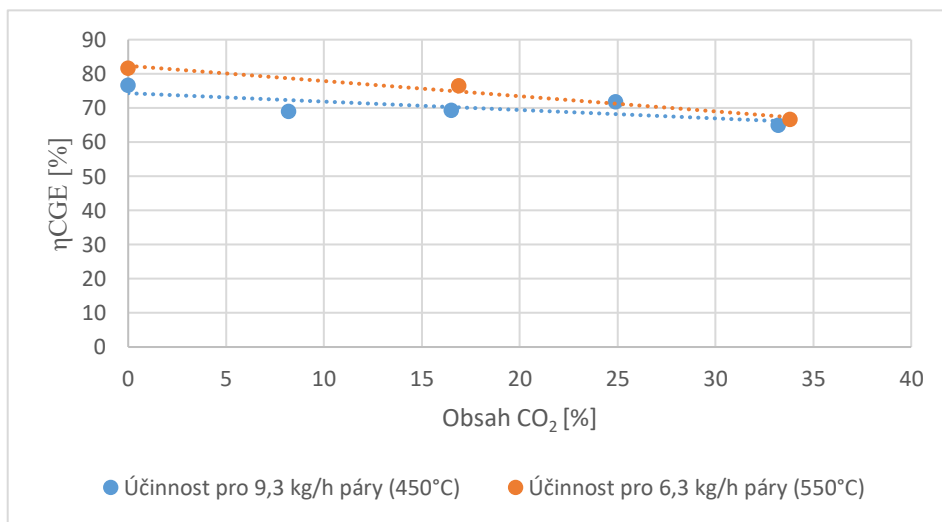
Obrázek 8.20 Závislost výtěžku plynu na obsahu CO_2 ve zplyňovacím médiu

8.8 Účinnost

Další důležitým kritériem při vyhodnocení vlastností plynů je účinnost. Rozlišujeme dva druhy: účinnost horkého a chladného plynu. Z následujícího grafu na obrázku 8.21, je patrné, že i účinnost chladného plynu s rostoucím množstvím oxidu uhličitého klesá pro průtoky páry 9,3 kg/h a 6,3 kg/h. Bez obsahu vodní páry sice účinnost roste, ale je menší o 20 %. Tento jev je způsobený právě přítomností vodní páry ve zplyňovacím médiu, který se následně přeměňuje na výhřevný vodík. U obrázku 8.22 je vidět, že teplota směsi nemá žádný vliv na účinnost. Klesající účinnost souvisí s množstvím výhřevných složek v plynu. Vyhodnocení účinnosti bylo vypočítáno podle rovnice 1.8 v kapitole 1.5.

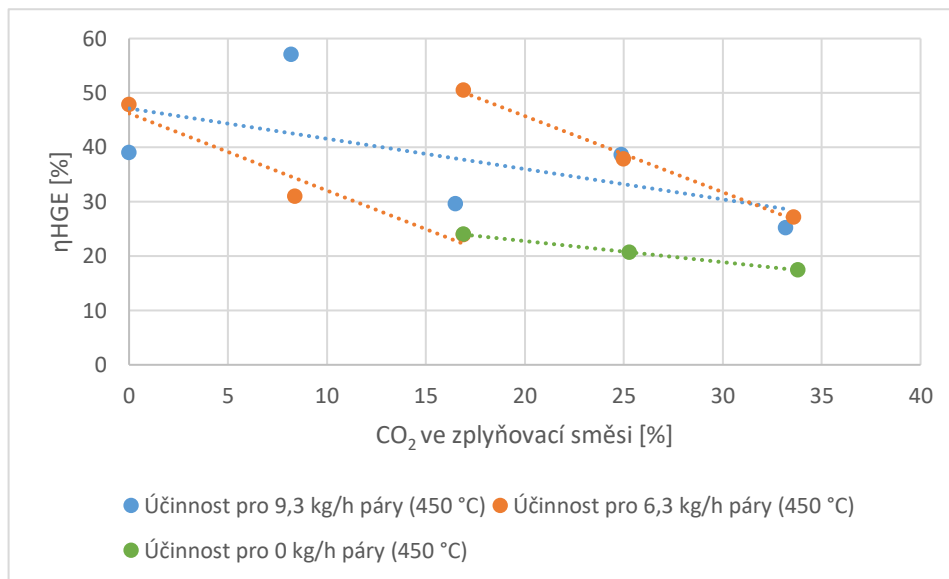


Obrázek 8.21 Porovnání účinností chladného plynu v závislosti na obsahu CO_2 pro průtoky páry 9,3 kg/h, 6,3 kg/h 0 kg/h

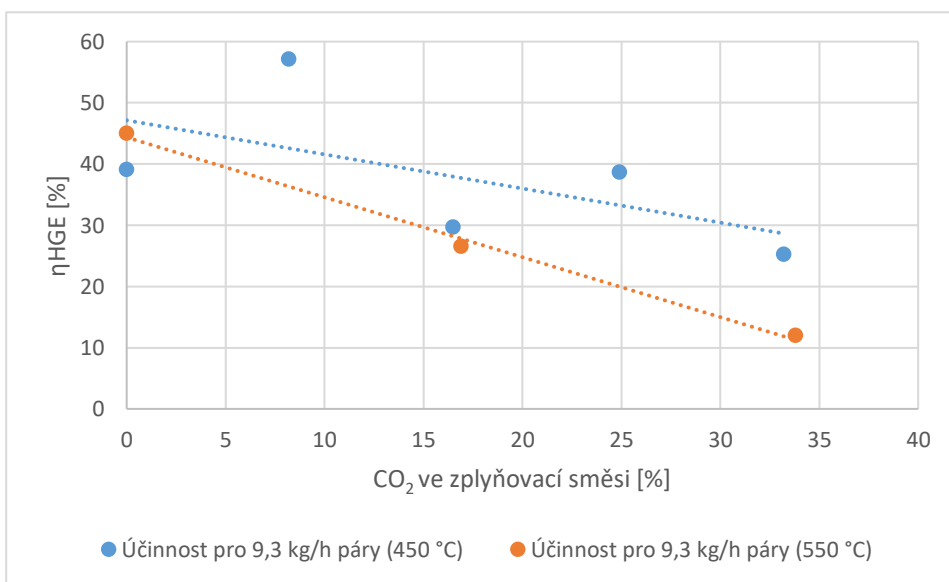


Obrázek 8.22 Porovnání účinností chladného plynu pro dvě různé teploty směsí

Pro zahrnutí tepelné energie do výpočtu účinnosti, byl použit vzorec pro účinnost horkého plynu, podle rovnice 1.9 v 1.5. V tomto případě vyšla účinnost nižší než v případě účinnosti chladného plynu, což je způsobeno ohřátím zplyňovací směsi na 450 °C respektive 550 °C. Na obrázcích je u všech případů klesající tendence, což souvisí s výhřevnými plyny a samotnou výhřevností plynu, která je součástí vztahu pro výpočet účinnosti. V porovnání s rešeršní částí tak byly dosaženy jiné výsledky, než se očekávalo.



Obrázek 8.23 Porovnání účinnosti horkého plynu v závislosti na obsahu CO₂ pro průtok 9,3 kg/h, 6,3 kg/h a 0 kg/h

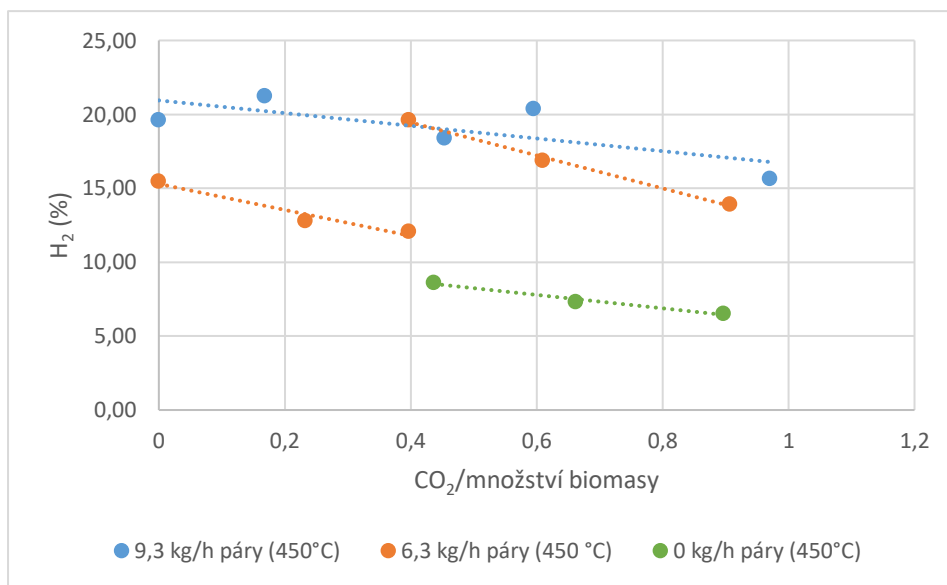


Obrázek 8.24 Porovnání účinnosti horkého plynu pro různé teploty směsi

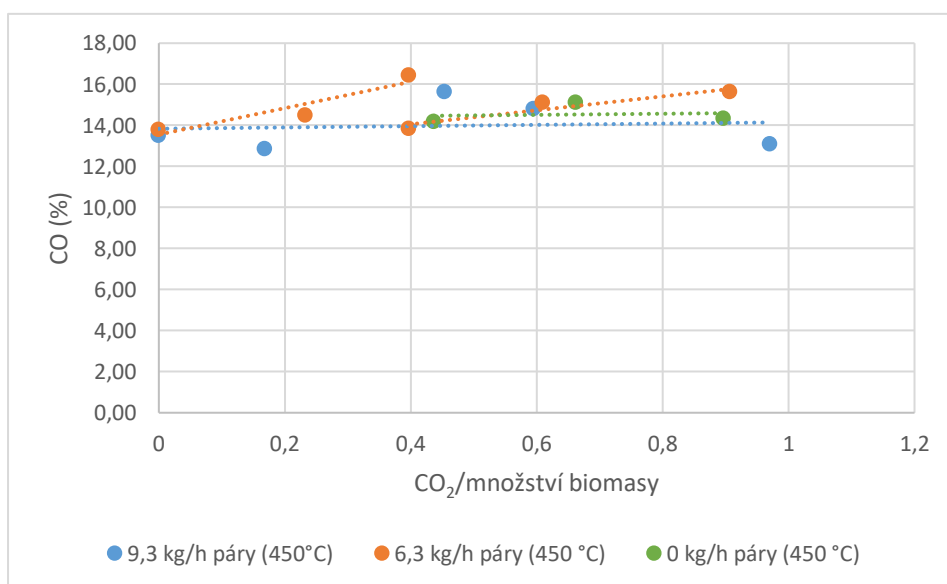
8.9 Poměr CO₂/množství biomasy

8.9.1 Složení jednotlivých složek v závislosti na CO₂/množství biomasy

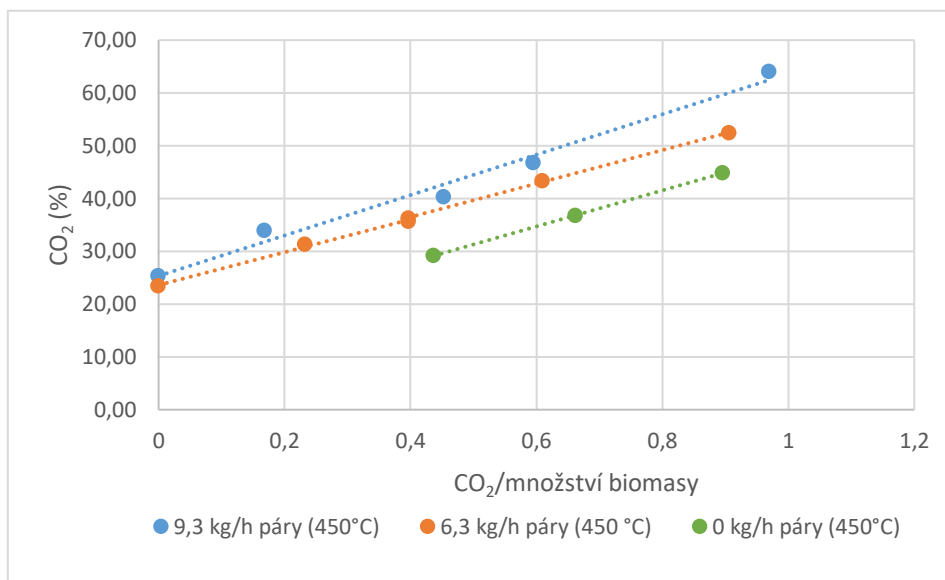
Při vyhodnocení poměru CO₂/množství biomasy je zřejmé, že závislosti jednotlivých složek plynu jsou podobné jako v případě poměru CO₂/(CO₂+H₂O). Množství vodíku a metanu se zvyšujícím se poměrem opět klesá. V případě vodíku jeho procentuální množství v plynu je závislé na množství přidávané vodní páry. Oxid uhelnatý má díky Boudouardovým reakcím rostoucí tendenci. Množství oxidu uhličitého lineárně roste i když se podílí na tvorbě oxidu uhelnatého. Při srovnání s rešeršní částí jsou naše výsledky shodné pro vodík a oxid uhelnatý. U metanu a oxidu uhličitého byl zaznamenán opačný průběh než se čekalo. Toto je způsobené jiným poměr a odlišnými podmínkami měření.



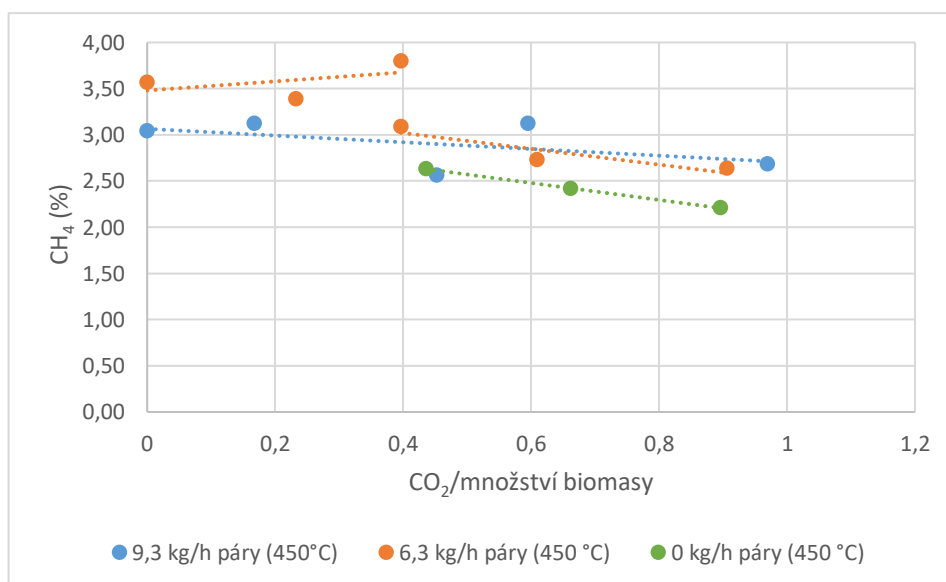
Obrázek 8.25 Závislost obsahu H₂ na poměru CO₂/množství biomasy



Obrázek 8.26 Závislost obsahu CO na poměru CO₂/množství biomasy



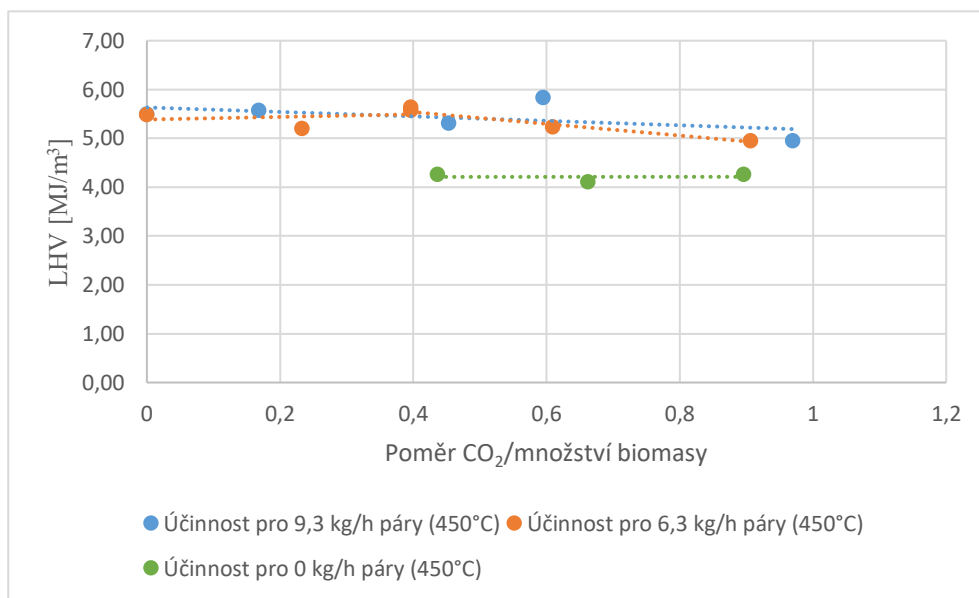
Obrázek 8.27 Závislost obsahu CO₂ na poměru CO₂/množství biomasy



Obrázek 8.28 Závislost obsahu CH₄ na poměru CO₂/množství biomasy

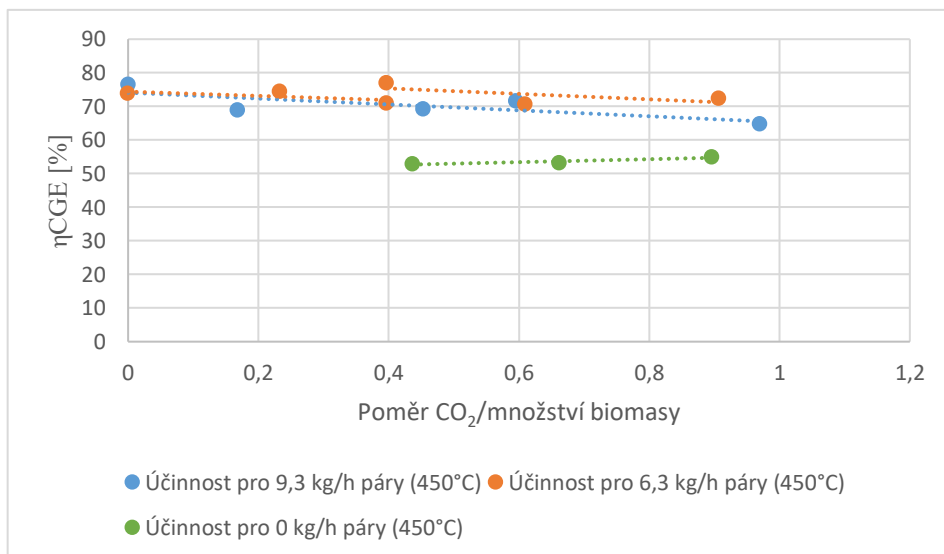
8.9.2 Výhřevnost a účinnost v závislosti na CO_2 /množství biomasy

U porovnání výhřevností je opět patrné, že u průtoku páry 9,3 kg/h a 6,3 kg/h páry (první den měření) výhřevnost klesá. Mírný růst je vidět u nulového průtoku a u měření průtoku páry 6,3 kg/h dne 9. 6. 2020. Nicméně bod odpovídající poměru 0,4 nemusí být brán jako relevantní, jelikož se jednalo o měření prvního stavu téhož dne. Oproti výsledkům z rešeršní části, kdy výhřevnost rostla se zvětšujícím se poměrem, mají křivky klesající tendenci.



Obrázek 8.29 Porovnání výhřevností v závislosti na poměru CO_2 /množství biomasy pro průtoky páry 9,3 kg/h, 6,3 kg/h a 0 kg/h

Na obrázku 8.30 je porovnání účinností chladného plynu, a tak jako v kapitole 8.8, účinnost s rostoucím poměrem klesá. Výsledky jsou opět odlišné, než se očekávalo z rešeršních hodnot.



Obrázek 8.30 Porovnání účinností chladného plynu v závislosti na CO_2 /množství biomasy

ZÁVĚR

Cílem této práce byl popis procesu zplyňování a vliv zplyňovacího agenta – směsi kyslíku, oxidu uhličitého, vodní páry a vzduchu – na kvalitu generovaného plynu a stabilitu procesu při zplyňování biomasy.

První část se zabývá rešerší zplyňovacího procesu a ve druhé je popsán samotný experiment. První kapitola je zaměřena na popis zplyňování, které můžeme z hlediska termochemických procesů rozdělit na sušení, pyrolýzu, oxidaci a redukci. Ve druhé kapitole je zmínka o biomase, která je využívána jako palivo při procesu zplyňování. Další kapitola popisuje vliv jednotlivých složek zplyňovacího média na vlastnosti a složení generovaného plynu. Čtvrtá kapitola je zaměřena na rozdělení a popis jednotlivých typů zplyňovacích reaktorů – reaktory s pevným ložem a reaktory s fluidním ložem. V další kapitole jsou popsány možné nečistoty plynu a technologie k jejich odstranění. Včetně dehtu, který je negativní součástí plynu. V poslední kapitole jsou popsány experimenty provedené vědci na zahraničních univerzitách. Z provedené rešerše vyplývá, že nejlepších výsledků – výhřevnost, účinnost – je dosaženo při obsahu 60 % CO₂ u reaktorů s fluidním ložem. U reaktorů s pevným ložem jsou nejlepší hodnoty 15–20 % CO₂.

Druhá část této diplomové práce je zaměřena na experiment provedený na zplyňovacím zařízení Biofluid 2, který je umístěn v areálu FSI VUT. V první kapitole této části je popsáno zplyňovací zařízení, použité palivo, průběh měření a analýza plynu – off-line a on-line metoda. Součástí této kapitoly je také návrh experimentu, který byl upraven vedoucím této diplomové práce. V tabulkách 7.4–7.7 je uvedené složení zplyňovacích médií pro jednotlivé stavy. V tomto experimentu byl vždy nastaven konstantní průtok páry (9,3; 6,3 a 0 kg/h) a teplota směsi 450 °C. Pro jednotlivé průtoky páry byly poté nastaveny průtoky oxidu uhličitého (0;2;4;6 a 8 m³/h) a následně dopočítané množství vzduchu a kyslíku. Po změření těchto stavů byl opět nastaven průtok páry na 9,3 kg/h a zvýšena teplota směsi na 550 °C. Vzhledem k rešeršní části by bylo ideální množství 60 % oxidu uhličitého, ale z důvodů možností zařízení a zamrznutí ventilu při velkém průtoku oxidu uhličitého bylo maximální možné složení média s obsahem 33,8 % oxidu uhličitého.

Během experimentu bylo naměřeno celkem 17 stavů a pro každou směs byly odebrány vždy tři vzorky plynů. Měření bylo rozděleno na dva dny a tak směs média č. 8 byla proměřena dvakrát. I když byly hodnoty směsi totožné, výsledky se mírně lišily, což mohlo být způsobené jinými vnějšími podmínkami. Z důvodů kontaminace vzduchem nebyly vzorky plynů P45 a P46 zařazeny do vyhodnocení, aby negativně neovlivnily výsledky. Jednotlivé složení plynů, jejich výhřevnost a spalné teplo jsou zaznamenány v příloze diplomové práce. Při vyhodnocení měření byly porovnávány výhřevné složky plynu a s tím spojená výhřevnost, výtěžnost a účinnost chladného a horkého plynu. Všechna tyto kritéria byla vyhodnocena v závislosti na množství oxidu uhličitého ve zplyňovacím médiu a na poměru CO₂/(CO₂+ H₂O).

Při porovnání výhřevností pro různé stavy je z grafů patrné, že výhřevnost pro průtok páry 9,3 kg/h se zvyšujícím se množstvím oxidu uhličitého klesá. U průtoku páry 6,3 kg/h páry nastal zajímavý případ, kdy během prvního dne měření došlo k nárůstu. Zatímco další den už výhřevnost s rostoucím CO₂ klesala. Tento jev mohl být způsoben jinými podmínkami měření. Hodnoty výhřevností se v těchto případech pohybovaly v rozmezí od 5 do 6 MJ/m³. Mírnou rostoucí tendenci měla i výhřevnost při nulovém průtoku páry. V tomto případě byla výhřevnost téměř o 1,5 MJ/m³ nižší. V tomto experimentu byl zkoumán i vliv teploty směsi, kdy byla teplota pro tři směsi zvýšena na 550 °C. I v tomto případě však měla výhřevnost klesající tendenci. Největších hodnot dosahoval plyn u směsi č. 4: 9,3kg/h (38,6 %) páry a 6 m³/h (24,9

%) CO₂, směsi č. 14: 9,3kg/h (39,2 %) páry a 4 m³/h (16,9 %) CO₂ a u směsi č. 15. 9,3kg/h (39,2 %) páry a 0 m³/h (0 %) CO₂.

Dalším srovnáním bylo množství jednotlivých složek v závislosti na poměru CO₂/(CO₂+H₂O) a s tím spojený vliv množství vodní páry. U oxidu uhelnatého se potvrdil předpoklad rostoucího CO s přidáváním CO₂ do směsi, jelikož dochází k Boudouardově reakci. Hodnoty dusíku, vodíku a poměr H₂/CO se s růstem CO₂ snižovaly. Zajímavý stav nastal v případě metanu, který rostl při měření 3. 6. 2020, zatímco 9. 6. 2020 klesal. Toto mělo vliv na již zmíněnou výhřevnost. Z grafů je také patrné, že na oxid uhelnatý a dusík nemá změna průtoku vodní páry vliv. U vodíku, metanu a poměru H₂/CO při úbytku páry hodnoty klesají. U výsledků získaných v rešerši hodnoty výhřevnosti rostly s přidávaným množstvím CO₂ a nejlepších výsledků bylo dosaženo při 60 % CO₂ ve zplyňovací směsi. V našem případě s přírůstkem CO₂ výhřevnost spíše klesala.

Vyhodnocení výtěžnosti opět ovlivnily výsledky pro průtok páry 6,3 kg/h. Jelikož pro 9,3 kg/h páry a 6,3 kg/h páry (druhý měřicí den) výtěžnost klesala, zatímco u ostatních stavů byl zaznamenán růst. Musíme tedy brát v potaz, že měření směsi č. 8 bylo provedeno pro jiné podmínky měření. A dá se říct, že se výtěžnost s rostoucím CO₂ zvyšuje.

Účinnost chladného plynu klesá s rostoucím množstvím oxidu uhličitého u průtoků páry 9,3 kg/h a 6,3 kg/h. Bez vodní páry je sice vidět potenciál růstu, nicméně je o 20 % nižší. Změna teploty směsi ze 450 °C na 550 °C, neměla na účinnost chladného plynu žádný vliv. Účinnost horkého plynu klesá pro všechny případy. Hodnoty účinnosti dosáhly nižších hodnot, což bylo způsobené vynaložením energie na ohřátí směsi zplyňovacího média. Oproti rešeršní části tak byly opět dosaženy jiné výsledky, kdy s rostoucím oxidem uhličitým rostla i účinnost.

Podle výsledků z rešeršní části bylo provedeno ještě porovnání složek plynů, účinnost a výhřevnost v závislosti na poměru CO₂/množství biomasy. Kromě složení vodíku a oxidu uhelnatého se výsledky lišily od výsledků z rešerše.

Cílem této diplomové práce bylo provedení rešerše týkající se zplyňování biomasy a využití oxidu uhličitého jako zplyňovacího média. Následně byl podle této části proveden a vyhodnocen experiment, který nepotvrdil výsledky získané v rešeršní části.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Zplyňování – principy a reaktory. *TZBinfo* [online]. 2016 [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [2] AHRENFELDT, Jesper a Harrie KNOEF. *Handbook biomass gasification*. Enschede, Netherlands: BTG Biomass Technology Group, c2005. ISBN 90-810068-1-9.
- [3] POHOŘELÝ, Michael a Michal JEREMIAŠ. Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění. *BIOM* [online]. 2010 [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
- [4] TOMÁŠ, Molek. Pyrolýza - princip, historie a současnost. *O energetice* [online]. 2017 [cit. 2019-11-18]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>
- [5] Gasification as incomplete combustion. *All power labs* [online]. 2012 [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <http://www.allpowerlabs.com/gasification-explained>
- [6] LYČKA, Zdeněk. Pohledem znalce: Definice zplyňovacího kotle. *TZBinfo* [online]. Praha, 2018 [cit. 2019-12-10]. Dostupné z: <https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/17812-pohledem-znalce-definice-zplynovaciho-kotle>
- [7] LYČKA, Michael, Michal JEREMIAŠ, Petra KAMENÍKOVÁ, Karel SVOBODA a Miroslav PUNČOCHÁŘOVÁ. ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY. *Chemické listy* [online]. Praha, 2012 [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_04_264-274.pdf
- [8] VOBOŘIL, David. Biomasa - využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. *O energetice* [online]. 2017 [cit. 2019-12-27]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody>
- [9] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004. ISBN 80-86534-06-5.
- [10] Zplyňování biomasy. *Tarpo* [online]. [cit. 2020-01-10]. Dostupné z: <http://www.tarpo.cz/zply%C5%88ovani-biomasy/>
- [11] Seminář Biomasa pro výrobu tepla. *TZBinfo* [online]. 2009 [cit. 2020-01-10]. Dostupné z: <https://www.tzb-info.cz/5537-seminar-biomasa-pro-vyrobu-tepla>
- [12] BALÁŠ, Marek. *Fluidní zplyňování biomasy: Fluid biomass gasification : zkrácená verze habilitační práce v oboru konstrukční a procesní inženýrství*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2017. ISBN 978-80-214-5479-8.
- [13] Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy - hlavní body studie. *Podpora* [online]. [cit. 2020-01-25]. Dostupné z: <http://www.biomasa-info.cz/cs/techzpl.htm>
- [14] BASU, Prabir. *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton: CRC/Taylor & Francis, 2006. ISBN 0-8493-3396-2.
- [15] BASU, Prabir. Gasification Theory and Modeling of Gasifiers. *Biomass Gasification Design Handbook* [online]. Elsevier, 2010, 2010, s. 117-165 [cit. 2020-01-25]. DOI: 10.1016/B978-0-12-374988-8.00005-2. ISBN 9780123749888. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780123749888000052>
- [16] SALAMI, Najdat. *GASIFICATION OF PINE WOOD CHIPS WITH AIRSTEAM IN FLUIDIZED BED* [online]. Brno, 2014 [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=93747.
Doktorská práce. VUT Brno.

- [17] NAJSER, Jan. Zplyňovací poměr λ je podíl množství zplyňovacího vzduchu při dané teplotě Vvz ke stechiometrickému množství vzduchu Vvzt. *BIOM* [online]. [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/obrazek/zplynovaci-pomer-955-je-podil-mnozstvi-zplynovaciho-vzduchu-pri-dane-teplote-vvz-ke-stechiometrickemu-mnozstvi-vzduchu-vvzt>
- [18] NAJSER, Jan. Zplyňovací poměr λ v závislosti na zplyňovací teplotě. *BIOM* [online]. [cit. 2020-02-18]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/obrazek/zplynovaci-pomer-955-v-zavislosti-na-zplynovaci-teplote>
- [19] CHENG, Yongpan, Zhihao THOW a Chi-Hwa WANG. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Powder Technology* [online]. 2016, **296**, 87-101 [cit. 2020-02-20]. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014010237>
- [20] How to Build a Wood-Gasifier. *Instructables outside* [online]. [cit. 2020-02-20]. Dostupné z: <https://www.instructables.com/id/Power-in-the-Apocalypse-How-to-Build-a-Wood-Gasifi/>
- [21] SHEN, Ye, Xian LI, Zhiyi YAO, Xiaoqiang CUI a Chi-Hwa WANG. CO₂ gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier. *Energy* [online]. 2019, 170, 497-506 [cit. 2020-03-02]. DOI: 10.1016/j.energy.2018.12.176. ISSN 03605442. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0360544218325507>
- [22] Narendra, Sushil ADHIKARI a Mario R. EDEN. Biomass Gasification Using Carbon Dioxide: Effect of Temperature, CO₂/C Ratio, and the Study of Reactions Influencing the Process. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2016, **55**(10), 2883-2891 [cit. 2020-03-02]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.5b04000>
- [23] LISÝ, Martin. Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru: *Syngas cleaning in hot catalytic filter : zkrácená verze Ph.D. Thesis*. [V Brně: Vysoké učení technické], c2009. ISBN 978-80-214-3998-6.
- [24] BALÁŠ, Marek a Zdeněk SKÁLA. Čištění energoplynu kovovými katalyzátory: *Syngas cleaning with using metal catalysts*. 2010
- [25] Tar dew point. "*Thersites*": *website for tar dew point calculations* [online]. [cit. 2020-03-14]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>
- [26] Classification system. "*Thersites*": *website for tar dew point calculations* [online]. [cit. 2020-03-14]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- [27] CHENG, Yongpan, Zhihao THOW a Chi-Hwa WANG. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Powder Technology* [online]. 2016, 296, 87-101 [cit. 2020-04-18]. ISSN 00325910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032591014010237>
- [28] MILNE, T.A. a R.J. EVANS. Biomass Gasifier "Tars": Their Nature, Formation, and Conversion. NREL/TP-570-25357. Colorado, US: NREL, 1998.
- [29] VAVŘÍKOVÁ, P. Návrh čištění energoplynu mokrou metodou. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2018. 86 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.
- [30] ELLIOT, 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

- [31] HANAOKA, Toshiaki, Tomohisa MIYAZAWA, Mohammad NURUNNABI, Satoshi HIRATA a Kinya SAKANISHI. Liquid Fuel Production from Woody Biomass via Oxygen-enriched Air/CO₂ Gasification on a Bench Scale. *Journal of the Japan Institute of Energy* [online]. 2011, 2011(90), 9 [cit. 2020-03-14]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/277486951_Liquid_Fuel_Production_from_Woody_Biomass_via_Oxygen-enriched_AirCO2_Gasification_on_a_Bench_Scale
- [32] SKÁLA, Zdeněk a Tadeáš OCHODEK. Energetické parametry biomasy: projekt GAČR 101/04/1278 [online]. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007 [cit. 2020-05-15]. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-214-3493-6.
- [33] HUISMAN. *Acceptance Test for Large Biomass Gasifiers* [online]. Vlissingen: Huisman Thermal Engineer & Consultant [cit. 2020-06-19]. Dostupné z: <http://gasifiers.bioenergylists.org/performance>
- [34] ADHIKARI, Sushil. Biomass Characterization and Gasification. In: *Auburn univerzity* [online]. 2013, 23.1.2013 [cit. 2020-06-19]. Dostupné z: <http://wp.auburn.edu/eden/wp-content/uploads/2012/03/4470-Lecture-5-2013.pdf>
- [35] ŠVÁCHA, Filip. Využití spalin pro zplyňování biomasy. Vysoké učení technické v Brně. Fakulta strojního inženýrství, 2019.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Veličina	Jednotka
C_2H_2	Ethyn	[-]
C_2H_4	Ethen	[-]
C_2H_6	Ethan	[-]
CO	Oxid uhelnatý	[-]
CO ₂	Oxid uhličitý	[-]
c_p	Měrná tepelná kapacita	[kJ/kgK]
d	Sušina	[-]
daf	hořlavina	[-]
ER	Zplyňovací poměr	[-]
FSI	Fakulta strojního inženýrství	[-]
H ₂	Vodík	[-]
H ₂ O	Voda	[-]
H ₂ S	Sulfan	[-]
h_{pl}	Entalpie plynu	[kJ/kg]
h_x	Entalpie jednotlivých složek média	[kJ/kg]
CH ₄	Methan	[-]
LHV	Výhřevnost	[MJ/m ³]
LHV	Výhřevnost	[MJ/m ³]
m_{pal}	Hmotnostní tok paliva	[kg/h]
N ₂	dusík	[-]
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky	[-]
$Q_{i,pal}^r$	Výhřevnost paliva	[MJ/kg]
$Q_{i,pl}^r$	Výhřevnost plynu	[MJ/m ³]
r	Surový vzorek	[-]
SB	Poměr páry a vody	[-]
t_{fv}	Teplota ve fluidní vrstvě	[°C]
\dot{V}_{pl}	Objemový tok plynu	[m ³ /h]
\dot{V}_x	Objemový tok jednotlivých složek média	[m ³ /h]
VUT	Vysoké učení technické	[-]
VVZ	Množství zplyňovacího vzduchu	[-]
VVZT	Stechiometrické množství zplyň. vzduchu	[-]
Y	Výtěžnost	[m ³ /kg _{pal}]
η_{CGE}	Účinnost studeného plynu	[%]
η_{HGE}	Účinnost horkého plynu	[%]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1 Schéma zplyňování [2]	12
Obrázek 1.2 Schéma procesu zplyňování [3]	13
Obrázek 2.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [11]	17
Obrázek 3.1 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě	18
Obrázek 3.2 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě	20
Obrázek 4.1 Rozdíl mezi autotermním a altotermním zplyňováním [3]	21
Obrázek 4.2 Schéma protiproudého reaktoru [13]	22
Obrázek 4.3 Schéma souprroudého reaktoru [13]	23
Obrázek 4.4 Schéma reaktoru s křížovým tokem [13]	23
Obrázek 4.5 Schéma fluidního reaktoru [1]	24
Obrázek 4.6 Schéma reaktoru se stacionární vrstvou [7]	24
Obrázek 4.7 Schéma reaktoru s cirkulující vrstvou [7]	25
Obrázek 4.8 Schéma reaktoru s unášivým proudem [15]	25
Obrázek 5.1 Schéma cyklonového filtru [20]	26
Obrázek 5.2 Zplyňovací poměr v závislosti na zplyňovací teplotě [30]	28
Obrázek 5.3 Složky dehtu v závislosti na teplotě [23]	28
Obrázek 5.4 Složky dehtu v závislosti na teplotě [25]	29
Obrázek 6.1 Schéma reaktoru s pevným ložem 1 – plynové nádoby, 2 – tlakové láhve na plyn, 3 – ventil, 4 – směšovač plynů, 5 – zplyňovací reaktor, 6 – topné těleso, 7 – plynová čistící nádoba, 8 – zásobník plynu [21]	31
Obrázek 6.2 Grafy závislosti složení vyrobeného plynu na teplotě a použitém médiu a – N ₂ (700 °C), b – N ₂ (800 °C) c – vzduch (700 °C), d – vzduch (800 °C) e – CO ₂ (700 °C), f – CO ₂ (800 °C) [21]	32
Obrázek 6.3 Vliv na složení jednotlivých složek plynu v závislosti na koncentraci CO ₂ a poměru CO ₂ /množství biomasy [27]	33
Obrázek 6.4 Vliv koncentrace CO ₂ a poměru CO ₂ /množství biomasy na účinnost vyrobeného plynu [27]	34
Obrázek 6.5 Vliv koncentrace CO ₂ a poměru CO ₂ /množství biomasy na výhřevnost vyrobeného plynu [27]	34
Obrázek 6.6 Schéma sestavy s pevným ložem 1 – trubkový reaktor, 2 – pec, 3 – ukazatel teploty, 4 – kondenzátor, 5 – vytápěné potrubí, 6 – aktivní uhlíkový filtr, 7 – analyzátor plynu, 8 – měřák proudu plynu [22]	35
Obrázek 6.7 Zkušební zplyňovací zařízení s fluidním ložem 1 – zásobník biomasy, 2 – šnekový podavač, 3 – výměník tepla, 4 – plynový ohříváč, 5 – zplyňovač, 6 – vysokoteplotní filtr, 7 – kondenzátory, 8 – elektrostatický odlučovač, 9- aktivní uhlíkový filtr, 10 – pumpa, 11 – online plynový analyzátor [22]	36
Obrázek 6.8 Závislost koncentrace jednotlivých složek plynu na čase pro různé teploty [22]	37
Obrázek 6.9 Závislost jednotlivých výnosů z biomasy na teplotě [22]	37
Obrázek 6.10 Složení výsledného plynu pro různé teploty [22]	38
Obrázek 7.1 Zplyňovací zařízení Biofluid 2	40
Obrázek 7.2 Palivo – smrková štěpka	41
Obrázek 7.3 Mezizásobník paliva	41
Obrázek 7.4 Regulátor množství O ₂	44
Obrázek 7.5 Tlakové láhve CO ₂	45
Obrázek 7.6 Dotyková obrazovka se schématem zplyňovacího zařízení	45

Obrázek 7.7 Plynový chromatograf.....	46
Obrázek 7.8 Vzorovnice (mys).....	46
Obrázek 8.1 Průběh teploty ve fluidní vrstvě a změna přísunu paliva během měření 9.6.2020.....	47
Obrázek 8.2 Průběh teploty ve fluidní vrstvě a změna přísunu paliva během měření 9.6.2020.....	47
Obrázek 8.3 Složení plynu v závislosti na množství CO ₂ ve zplyňovacím médiu při průtoku 9,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C	48
Obrázek 8.4 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO ₂ při průtoku 9,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C	49
Obrázek 8.5 Složení plynu v závislosti na množství CO ₂ ve zplyňovacím médiu při průtoku 6,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C	50
Obrázek 8.6 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO ₂ při průtoku 6,3kg/h páry a teplotě směsi 450 °C	50
Obrázek 8.7 Složení plynu v závislosti na množství CO ₂ ve zplyňovacím médiu při nulovém průtoku páry a teplotě směsi 450 °C	51
Obrázek 8.8 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO ₂ při nulovém průtoku páry a teplotu směsi 450 °C	51
Obrázek 8.9 Složení plynu v závislosti na množství CO ₂ ve zplyňovacím médiu při průtoku 9,3kg/h páry a teplotě směsi 550 °C	52
Obrázek 8.10 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO ₂ při nulovém průtoku páry a teplotu směsi 450 °C.....	53
Obrázek 8.11 Výhřevnost a množství dodávaného paliva v závislosti na množství CO ₂ při průtoku páry 9,3 kg/h páry a teplotě směsi 550 °C	53
Obrázek 8.12 Porovnání výhřevností pro jednotlivé stavy v závislosti na CO ₂	54
Obrázek 8.13 Porovnání výhřevností při průtoku vodní páry 9,3 kg/h pro teploty směsí 450 °C a 550 °C	54
Obrázek 8.14 Porovnání množství uhlovodíků v závislosti na průtoku páry.....	55
Obrázek 8.15 Závislost obsahu N ₂ na CO ₂ /(H ₂ O+CO ₂).....	56
Obrázek 8.16 Závislost obsahu CO na CO ₂ /(H ₂ O+CO ₂)	56
Obrázek 8.17 Závislost obsahu H ₂ na CO ₂ /(H ₂ O+CO ₂).....	57
Obrázek 8.18 Závislost obsahu CH ₄ na CO ₂ /(H ₂ O+CO ₂)	57
Obrázek 8.19 Závislost poměru H ₂ /CO na CO ₂ /(H ₂ O+CO ₂)	58
Obrázek 8.20 Závislost výtěžku plynu na obsahu CO ₂ ve zplyňovacím médiu	59
Obrázek 8.21 Porovnání účinností chladného plynu v závislosti na obsahu CO ₂ pro průtoky páry 9,3 kg/h, 6,3 kg/h 0 kg/h.....	60
Obrázek 8.22 Porovnání účinností chladného plynu pro dvě různé teploty směsí.....	60
Obrázek 8.23 Porovnání účinností horkého plynu v závislosti na obsahu CO ₂ pro průtok 9,3kg/h,6,3 kg/h a 0 kg/h.....	61
Obrázek 8.24 Porovnání účinností horkého plynu pro různé teploty směsí.....	61
Obrázek 8.25 Závislost obsahu H ₂ na poměru CO ₂ /množství biomasy	62
Obrázek 8.26 Závislost obsahu CO na poměru CO ₂ /množství biomasy	62
Obrázek 8.27 Závislost obsahu CO ₂ na poměru CO ₂ /množství biomasy.....	63
Obrázek 8.28 Závislost obsahu CH ₄ na poměru CO ₂ /množství biomasy.....	63
Obrázek 8.29 Porovnání výhřevností v závislosti na poměru CO ₂ /množství biomasy pro průtoky páry 9,3 kg/h, 6,3 kg/h 0 kg/h.....	64
Obrázek 8.30 Porovnání účinností chladného plynu v závislosti na CO ₂ /množství biomasy	64

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1.1 Výhody a nevýhody zplyňovacího procesu [12].....	12
Tabulka 2.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [9].....	17
Tabulka 2.2 Výhody a nevýhody biomasy [9]	17
Tabulka 3.1 Porovnání zplyňování s různými zplyňovacími médii [12].....	19
Tabulka 6.1 Složení vzniklého plynu v závislosti na složení zplyňovacího agenta.....	35
Tabulka 6.2 Porovnání HHV a přeměny biomasy pro vzduch a oxid uhličitý [22].....	36
Tabulka 6.3 Porovnání množství produktů pro dvě různé studie [22].....	38
Tabulka 6.4 Porovnání množství jednotlivých složek plynu pro dvě studie [22].....	39
Tabulka 7.1 Jmenovité parametry zplyňovacího zařízení.....	40
Tabulka 7.2 Hrubý rozbor paliva a enegetický obsah [% _{hmot.}][32]	42
Tabulka 7.3 Hrubý rozbor paliva a enegetický obsah [% _{hmot.}][32]	42
Tabulka 7.4 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 9,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 450$ °C.....	42
Tabulka 7.5 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 6,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 450$ °C	43
Tabulka 7.6 Složení zplyňovacího média při nulovém průtoku vodní páry a teplotě směsi	43
Tabulka 7.7 Složení zplyňovacího média při konstantním průtoku vodní páry 9,3 kg/h a teplotě směsi $t_s = 550$ °C.....	43
Tabulka 8.1 Složení plynu při průtoku vodní páry 9,3 m ³ /hod a teplotě směsi 450 °C..	48
Tabulka 8.2 Složení plynu při průtoku vodní páry 6,3 m ³ /hod a teplotě směsi 450 °C..	49
Tabulka 8.3 Složení plynu při průtoku vodní páry 0 m ³ /hod a teplotě směsi 450 °C.....	51
Tabulka 8.4 Složení plynu při průtoku vodní páry 9,3 m ³ /hod a teplotě směsi 550 °C..	52

SEZNAM PŘÍLOH

- | | | |
|---|-----------|-------------------------------------|
| 1 | PŘÍLOHA A | Složení plynů pro jednotlivá měření |
|---|-----------|-------------------------------------|

PŘÍLOHA A – Složení plynů pro jednotlivá měření

*Tabulka 1 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 38,4 % H₂O; 52,9 % vzduchu; 8,7 % O₂ a 0 % CO₂*

Směs č. 1		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P1 - 9:58	P2 - 10:03	P3 - 10:08	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	18,89	19,76	20,25	19,63
	CO ₂	25,26	25,40	25,45	25,37
	C ₂ H ₄	0,84	0,87	0,81	0,84
	C ₂ H ₆	0,09	0,09	0,09	0,09
	C ₂ H ₂	0,08	0,06	0,05	0,06
	O ₂	0,19	0,18	0,18	0,18
	N ₂	38,04	36,95	36,86	37,28
	CH ₄	3,05	3,07	3,01	3,04
	CO	13,59	13,61	13,31	13,50
H ₂ /CO		1,39	1,45	1,52	1,45
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,44	5,56	5,50	6,04
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,97	6,10	6,05	5,50

*Tabulka 2 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 38,4 % H₂O; 31,8 % vzduchu; 13,2 % O₂ a 16,6 % CO₂*

Směs č. 2		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P4 - 10:39	P5 - 10:44	P6 - 10:49	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	18,59	18,41	18,24	18,41
	CO ₂	40,38	40,60	39,89	40,29
	C ₂ H ₄	0,63	0,64	0,67	0,65
	C ₂ H ₆	0,07	0,07	0,07	0,07
	C ₂ H ₂	0,02	0,02	0,02	0,02
	O ₂	0,20	0,20	0,21	0,20
	N ₂	22,06	22,29	22,17	22,17
	CH ₄	2,53	2,55	2,61	2,56
	CO	15,54	15,22	16,12	15,62
H ₂ /CO		1,20	1,21	1,13	1,18
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,79	5,74	5,88	5,80
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,30	5,25	5,39	5,31

Tabulka 3 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 38,6 % H₂O; 42,4 % vzduchu; 11,1 % O₂ a 8,2 % CO₂

Směs č. 3		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P7 - 12:21	P8 - 12:26	P9-12:31	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	23,88	22,21	17,69	21,26
	CO ₂	34,59	34,27	32,93	33,93
	C ₂ H ₄	0,75	0,77	0,88	0,80
	C ₂ H ₆	0,09	0,09	0,10	0,09
	C ₂ H ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
	O ₂	0,25	0,22	0,21	0,23
	N ₂	25,12	26,87	31,12	27,71
	CH ₄	3,02	3,05	3,30	3,12
	CO	12,29	12,51	13,77	12,86
H ₂ /CO		1,94	1,78	1,28	1,67
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,33	6,17	5,93	6,15
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,71	5,58	5,42	5,57

Tabulka 4 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 38,6 % H₂O; 21,2 % vzduchu; 15,3 % O₂ a 24,9 % CO₂

Směs č. 4		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P10 - 13:40	P11 - 13:45	P12 -13:50	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	21,43	18,94	20,74	20,37
	CO ₂	47,23	46,39	46,73	46,78
	C ₂ H ₄	0,99	1,01	1,01	1,00
	C ₂ H ₆	0,11	0,12	0,01	0,08
	C ₂ H ₂	0,01	0,01	0,01	0,01
	O ₂	0,25	0,19	0,24	0,23
	N ₂	12,77	15,60	12,34	13,57
	CH ₄	3,10	3,12	3,15	3,12
	CO	14,12	14,63	15,66	14,80
H ₂ /CO		1,52	1,29	1,32	1,38
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,45	6,22	6,53	6,40
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,86	5,68	5,96	5,83

Tabulka 5 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 38,6 % H₂O; 10,4 % vzduchu; 17,8 % O₂ a 33,2 % CO₂

Směs č. 5		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P13 - 14:29	P14 - 14:34	P15 - 14:39	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	15,59	16,84	14,56	15,66
	CO ₂	63,22	64,39	64,47	64,03
	C ₂ H ₄	1,05	0,99	0,96	1,00
	C ₂ H ₆	0,09	0,08	0,07	0,08
	C ₂ H ₂	0,01	0,01	0,02	0,01
	O ₂	0,21	0,26	0,25	0,24
	N ₂	4,22	2,54	2,66	3,14
	CH ₄	2,58	2,75	2,72	2,68
	CO	12,76	12,14	14,30	13,07
H ₂ /CO		1,22	1,39	1,02	1,21
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,36	5,46	5,40	5,41
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		4,90	4,98	4,97	4,95

Tabulka 6 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,5 % H₂O; 24,8 % vzduchu; 15,1 % O₂ a 33,6 % CO₂

Směs č. 6		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P16 - 15:16	P17 - 14:39	P18 - 10:08	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	13,75	13,54	14,44	13,91
	CO ₂	52,84	51,64	52,86	52,45
	C ₂ H ₄	0,91	0,93	0,92	0,92
	C ₂ H ₆	0,08	0,08	0,08	0,08
	C ₂ H ₂	0,02	0,02	0,01	0,02
	O ₂	0,19	0,17	0,19	0,19
	N ₂	13,74	15,35	13,45	14,18
	CH ₄	2,61	2,64	2,65	2,63
	CO	15,86	15,62	15,40	15,62
H ₂ /CO		0,87	0,87	0,94	0,89
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,43	5,40	5,48	5,44
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,02	4,99	5,06	5,02

Tabulka 7 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,3 % H₂O; 36,7 % vzduchu; 12,1 % O₂ a 25,0 % CO₂

Směs č. 7		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P19 - 15:55	P20 - 16:00	P21 - 16:05	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	17,06	16,68	16,88	16,87
	CO ₂	42,83	44,00	43,19	43,34
	C ₂ H ₄	0,89	0,73	0,78	0,80
	C ₂ H ₆	0,09	0,07	0,08	0,08
	C ₂ H ₂	0,02	0,02	0,02	0,02
	O ₂	0,20	0,19	0,21	0,20
	N ₂	20,49	21,14	20,95	20,86
	CH ₄	2,93	2,56	2,69	2,73
	CO	15,50	14,63	15,21	15,11
H ₂ /CO		1,10	1,14	1,11	1,12
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,93	5,51	5,70	5,71
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,44	5,05	5,22	5,24

Tabulka 8 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,6 % H₂O; 46,0 % vzduchu; 10,5 % O₂ a 16,9 % CO₂

Směs č. 8 (3.6.2020)		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P22 - 16:25	P23 - 16:30	P24 - 16:35	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	18,81	19,79	20,29	19,63
	CO ₂	36,05	36,39	36,40	36,28
	C ₂ H ₄	0,92	0,89	0,86	0,89
	C ₂ H ₆	0,10	0,10	0,10	0,10
	C ₂ H ₂	0,03	0,02	0,01	0,02
	O ₂	0,20	0,20	0,21	0,20
	N ₂	25,95	25,99	25,94	25,96
	CH ₄	3,15	3,08	3,04	3,09
	CO	14,80	13,56	13,15	13,84
H ₂ /CO		1,27	1,46	1,54	1,42
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,18	6,10	6,07	6,12
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,65	5,55	5,51	5,57

Tabulka 9 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,6 % H₂O; 46,0 % vzduchu; 10,5 % O₂ a 16,9 % CO₂

Směs č. 8 (9.6.2020)		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		C	P26 - 10:24	P27- 10:29	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	11,65	12,05	12,50	12,07
	CO ₂	35,47	35,87	35,68	35,67
	C ₂ H ₄	1,39	1,27	1,23	1,29
	C ₂ H ₆	0,15	0,14	0,13	0,14
	C ₂ H ₂	0,07	0,08	0,08	0,07
	O ₂	0,09	0,08	0,13	0,10
	N ₂	30,48	30,39	30,16	30,34
	CH ₄	4,07	3,73	3,60	3,80
	CO	16,53	16,32	16,46	16,44
H ₂ /CO		0,70	0,74	0,76	0,73
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,21	6,02	6,01	6,08
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,75	5,58	5,57	5,63

Tabulka 10 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,6 % H₂O; 56,5 % vzduchu; 8,4 % O₂ a 8,4 % CO₂

Směs č.9		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P28 - 11:11	P29 - 11:16	P30 - 11:21	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	12,69	12,90	12,84	12,81
	CO ₂	31,26	31,08	31,58	31,30
	C ₂ H ₄	1,12	1,26	1,10	1,16
	C ₂ H ₆	0,12	0,13	0,11	0,12
	C ₂ H ₂	0,05	0,05	0,03	0,04
	O ₂	0,17	0,18	0,18	0,18
	N ₂	36,78	35,89	36,88	36,52
	CH ₄	3,34	3,59	3,23	3,38
	CO	14,47	14,91	14,04	14,47
H ₂ /CO		0,88	0,86	0,91	0,89
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,58	5,87	5,48	5,64
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,15	5,42	5,05	5,20

Tabulka 01 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 26,6 % H₂O; 67,1 % vzduchu; 6,3 % O₂ a 0 % CO₂

Směs č. 10		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P31 - 12:03	P32 - 12:08	P33 - 12:13	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	14,97	15,43	16,03	15,48
	CO ₂	23,28	23,33	23,62	23,41
	C ₂ H ₄	1,20	1,20	1,12	1,17
	C ₂ H ₆	0,12	0,12	0,11	0,11
	C ₂ H ₂	0,07	0,06	0,04	0,06
	O ₂	0,19	0,18	0,19	0,18
	N ₂	42,37	42,12	42,20	42,23
	CH ₄	3,63	3,61	3,46	3,57
	CO	14,17	13,96	13,23	13,79
H ₂ /CO		1,06	1,11	1,21	1,12
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,02	6,03	5,89	5,98
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,53	5,53	5,39	5,49

Tabulka 02 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 0 % H₂O; 79,7 % vzduchu; 3,4 % O₂ a 16,9 % CO₂

Směs č. 11		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P34 - 12:54	P35 - 12:59	P36- 13:04	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	8,87	8,59	8,40	8,62
	CO ₂	29,20	29,28	29,02	29,17
	C ₂ H ₄	0,98	0,88	0,83	0,89
	C ₂ H ₆	0,09	0,08	0,07	0,08
	C ₂ H ₂	0,04	0,04	0,04	0,04
	O ₂	0,19	0,17	0,18	0,18
	N ₂	43,61	44,33	44,70	44,21
	CH ₄	2,81	2,58	2,51	2,63
	CO	14,22	14,06	14,25	14,18
H ₂ /CO		0,62	0,61	0,59	0,61
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		4,74	4,52	4,46	4,57
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		4,41	4,21	4,16	4,26

Tabulka 03 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 0 % H₂O; 68,8 % vzduchu; 5,9 % O₂ a 25,3 % CO₂

Směs č. 12		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P37 – 14:04	P38 – 14:09	P39 – 14:14	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	7,17	7,35	7,46	6,53
	CO ₂	36,54	36,85	36,88	44,85
	C ₂ H ₄	0,85	0,83	0,79	0,81
	C ₂ H ₆	0,07	0,06	0,06	0,06
	C ₂ H ₂	0,04	0,04	0,04	0,03
	O ₂	0,18	0,18	0,20	0,22
	N ₂	37,35	37,12	37,42	30,97
	CH ₄	2,46	2,44	2,35	2,21
	CO	15,35	15,12	14,82	14,31
H ₂ /CO		0,62	0,61	0,59	0,61
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		4,74	4,52	4,46	4,57
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		4,41	4,21	4,16	4,26

Tabulka 04 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 0 % H₂O; 58,2 % vzduchu; 8,0 % O₂ a 33,8 % CO₂

Směs č. 13		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P40 – 15:15	P41 - 15:20	P42 - 15:25	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	6,77	6,48	6,34	7,33
	CO ₂	45,65	45,21	43,69	36,75
	C ₂ H ₄	0,79	0,87	0,78	0,82
	C ₂ H ₆	0,06	0,07	0,06	0,06
	C ₂ H ₂	0,02	0,04	0,03	0,04
	O ₂	0,24	0,24	0,20	0,19
	N ₂	30,60	29,85	32,45	37,30
	CH ₄	2,13	2,36	2,14	2,42
	CO	13,74	14,88	14,31	15,09
H ₂ /CO		0,47	0,49	0,50	0,49
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		4,44	4,41	4,31	4,39
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		4,16	4,13	4,04	4,11

Tabulka 05 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 39,2 % H₂O; 8,4 % vzduchu; 18,6 % O₂ a 33,8 % CO₂

Směs č. 14		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P43 - 16:21	P44 - 16:26	P45 - 16:31	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	11,50	10,48	4,75	10,99
	CO ₂	66,37	69,17	63,31	67,77
	C ₂ H ₄	1,23	1,05	0,91	1,14
	C ₂ H ₆	0,10	0,08	0,06	0,09
	C ₂ H ₂	0,04	0,04	0,05	0,04
	O ₂	0,25	0,26	0,12	0,25
	N ₂	2,50	2,88	16,92	2,69
	CH ₄	3,15	2,79	2,55	2,97
	CO	14,86	13,26	11,27	14,06
H ₂ /CO		0,77	0,79	0,42	0,78
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,46	4,86	3,68	5,16
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,06	4,50	3,45	4,78

Tabulka 06 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 39,2 % H₂O; 30,0 % vzduchu; 13,9 % O₂ a 16,9 % CO₂

Směs č. 15		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P46 - 16:57	P47 - 17:02	P48 - 17:07	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	9,73	20,15	13,81	16,98
	CO ₂	36,76	40,03	38,43	39,23
	C ₂ H ₄	1,24	1,26	1,12	1,19
	C ₂ H ₆	0,13	0,13	0,12	0,13
	C ₂ H ₂	0,06	0,04	0,04	0,04
	O ₂	0,13	0,21	0,17	0,19
	N ₂	33,59	19,40	28,11	23,76
	CH ₄	3,54	3,79	3,45	3,62
	CO	14,80	14,96	14,76	14,86
H ₂ /CO		0,66	1,35	0,94	1,14
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		5,41	6,88	5,81	6,34
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,03	6,27	5,35	5,81

Tabulka 07 Složení plynu, výhřevnost a spalné teplo
pro stav 39,2 % H₂O; 51,5 % vzduchu; 9,3 % O₂ a 0 % CO₂

Směs č. 16		Číslo plynu a čas odběru			Průměrná hodnota
		P49 - 17:20	P50 - 17:25	P51 - 17:30	
SLOŽENÍ PLYNU [%]	H ₂	22,31	21,60	21,85	21,92
	CO ₂	26,91	25,89	25,89	26,23
	C ₂ H ₄	1,09	1,11	1,17	1,12
	C ₂ H ₆	0,11	0,11	0,12	0,11
	C ₂ H ₂	0,03	0,05	0,05	0,05
	O ₂	0,20	0,19	0,22	0,20
	N ₂	34,10	34,21	33,28	33,86
	CH ₄	3,62	3,62	3,73	3,66
	CO	11,63	13,22	13,69	12,84
H ₂ /CO		1,92	1,63	1,60	1,72
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		6,53	6,67	6,85	6,68
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		5,90	6,05	6,22	6,06