



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

HYDROTERMÁLNÍ KONVERZE BIOMASY

HYDROTHERMAL CONVERSION OF BIOMASS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Vařejka

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jakub Lachman

BRNO 2021

Zadání bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Tomáš Vařejka**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Jakub Lachman**
Akademický rok: 2020/21

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 bakalářské práce:

Hydrotermální konverze biomasy

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Hydrotermální konverze biomasy je perspektivní technologie pro výrobu CO₂ neutrálních paliv rostlinného původu. Zahrnuje procesy hydrotermální karbonizace, zplyňování a zkapalňování. Na rozdíl od klasických thermochemických konverzí umožňuje hydrotermální konverze zpracování biomasy s podílem vody až 80 %. Navíc je značná část procesu exotermní, a proto je vlastní energetická spotřeba výrazně nižší.

Cíle bakalářské práce:

- Stručně shrnout historii vývoje metod hydrotermální konverze.
- Vypracovat rešerši o metodách hydrotermální konverze (karbonizace, zplyňování, zkapalňování) a jejich produktech.
- Porovnat hydrotermální konverzi s klasickými thermochemickými procesy.

Seznam doporučené literatury:

PANDEY, Ashok. Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass. 2015. DOI: 10.1016/C2013-0-00403-3. ISBN 9780444632906.

BASU, Prabir. Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory. 2010. DOI: 10.1016/C2009-0-20099-7. ISBN 9780080961620.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

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

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

ABSTRAKT

Hlavním cílem bakalářské práce je rešeršní zpracování hydrotermálních metod pro konverzi biomasy na energeticky lépe využitelné produkty. První část obsahuje seznámení s metodami konverze biomasy a jejich vhodnosti užití pro různé druhy biomasy. Další část se věnuje metodám hydrotermální konverze, jejich historickému vývoji, používaným technologiím, charakteristikou procesů, produktů a porovnání s klasickými thermochemickými metodami. Na závěr je zhodnocen současný stav technologie, nastíněn možný budoucí vývoj a jsou popsány současné problémy bránící širšímu uplatnění.

Klíčová slova

Konverze biomasy, hydrotermální, karbonizace, zkapalňování, zplyňování

ABSTRACT

The main aim of this bachelor thesis is to search for hydrothermal technologies for biomass conversion to improved energy carriers. First part includes contains introduction to biomass conversion methods and its suitability for different types of feedstock. The following part is dedicated mainly to hydrothermal conversion processes, their history, development over time, used technology, process and product characteristics and comparison with conventional thermochemical methods. Finally, the current state of technology is evaluated, possible future developments are outlined and current problems which are preventing wider application of this technology are described.

Key words

Biomass conversion, hydrothermal, carbonization, liquefaction, gasification

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

VAŘEJKA, Tomáš. *Hydrotermální konverze biomasy*. Brno, 2021. 55 s. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132340>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Ing. Jakub Lachman.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Hydrotermální konverze biomasy** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

V Brně dne 21.5.2021

.....
Tomáš Vařejka

PODĚKOVÁNÍ

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu své bakalářské práce Ing. Jakubu Lachmanovi za jeho cenné rady a připomínky při tvorbě práce.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Biomasa jako zdroj energie	12
1.1 Biochemická konverze.....	14
1.1.1 Produkty biochemické konverze	14
1.2 Termochemická konverze.....	15
1.2.1 Klasické termochemické metody	15
1.2.2 Vhodnost užití různých druhů biomasy	17
2 Hydrotermální konverze biomasy	19
2.1 Charakteristika technologie	19
2.1.1 Chemická podstata	19
2.1.2 Reaktory	21
2.2 Dělení metod hydrotermální konverze.....	22
2.3 Nadkritický stav vody	24
2.4 Historie použití metod hydrotermální konverze	25
2.4.1 Historie hydrotermálního zkapalňování	25
2.4.2 Historie hydrotermální karbonizace	27
2.4.3 Historie hydrotermálního zplyňování.....	27
3 Metody hydrotermální konverze	29
3.1 Hydrotermální karbonizace.....	29
3.1.1 Popis procesu.....	29
3.1.2 Hlavní parametry ovlivňující proces	29
3.1.3 Chemická podstata	30
3.1.4 Charakteristika a využití produktů	31
3.1.5 Současné komerční aplikace	32
3.1.6 Energetická bilance procesu.....	33
3.1.7 Srovnání s pomalou pyrolýzou.....	34
3.2 Hydrotermální zkapalňování.....	35
3.2.1 Hlavní parametry ovlivňující proces	35
3.2.2 Chemická podstata	37
3.2.3 Charakteristika a využití produktů	37
3.2.4 Proces Hydrofaction	37
3.2.5 Energetická bilance procesu.....	38
3.2.6 Srovnání s rychlou pyrolýzou	38
3.3 Hydrotermální zplyňování	40
3.3.1 Hlavní parametry ovlivňující proces	40
3.3.2 Chemická podstata	42
3.3.3 Zplyňovací zařízení a reaktory	43
3.3.4 Produkty a jejich využití	43
3.3.5 PSI proces.....	44
3.3.6 Srovnání s klasickým zplyňováním.....	44

4	Zhodnocení technologie	45
4.1	Technickoekonomická analýza	45
4.2	Provozní problémy	45
4.2.1	Koroze.....	45
4.2.2	Zanášení.....	46
4.2.3	Deaktivace katalyzátorů.....	46
4.3	Budoucí vývoj	47
	ZÁVĚR	48
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	50
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	55

ÚVOD

Přechod společnosti k obnovitelným a dlouhodobě udržitelným zdrojům je v moderním světě nezbytný, a to jak z důvodu klimatické změny, tak kvůli vyčerpatelnosti fosilních zdrojů. Produkce čisté energie bude v tomto procesu hrát klíčovou roli a bude zapotřebí několika jejích zdrojů. Jedním ze zdrojů obnovitelné energie je biomasa. A jelikož je biomasa v mnoha formách hojně rozšířena po celém světě, není tento zdroj limitován různými parametry, na rozdíl od například sluneční, či větrné energie.

V této práci jsou popsány možné metody konverze biomasy na energetické produkty. Konvenční termochemické metody konverze biomasy jsou známé již po staletí a díky moderním technologiím dokážou vytvářet kvalitní pevné, kapalné i plynné produkty. Nicméně jejich efektivita je omezena nutností používat suchou biomasu. Za účelem energetického využití biomasy s vyšším obsahem vody a tekutých odpadů jsou zkoumány právě hydrotermální metody, kterým je věnována hlavní část této práce.

V hydrotermálních procesech je jako reakční médium použita horká voda o vysokém tlaku, a právě díky vysokému tlaku je možné se vyhnout energeticky náročnému vypařování vody z biomasy. Technologie využívá také vlastností vody v nadkritickém stavu, což přináší výhody, ale také komplikace, které jsou spojené zejména s vysokými teplotami a tlaky. Jednotlivé hydrotermální metody se dělí podle vzniklých produktů, a to na karbonizaci, zkapalňování a zplyňování. I přes podobný princip a produkty jsou hydrotermální metody v mnoha aspektech od klasických termochemických metod odlišné a jejich srovnání je v práci také obsaženo.

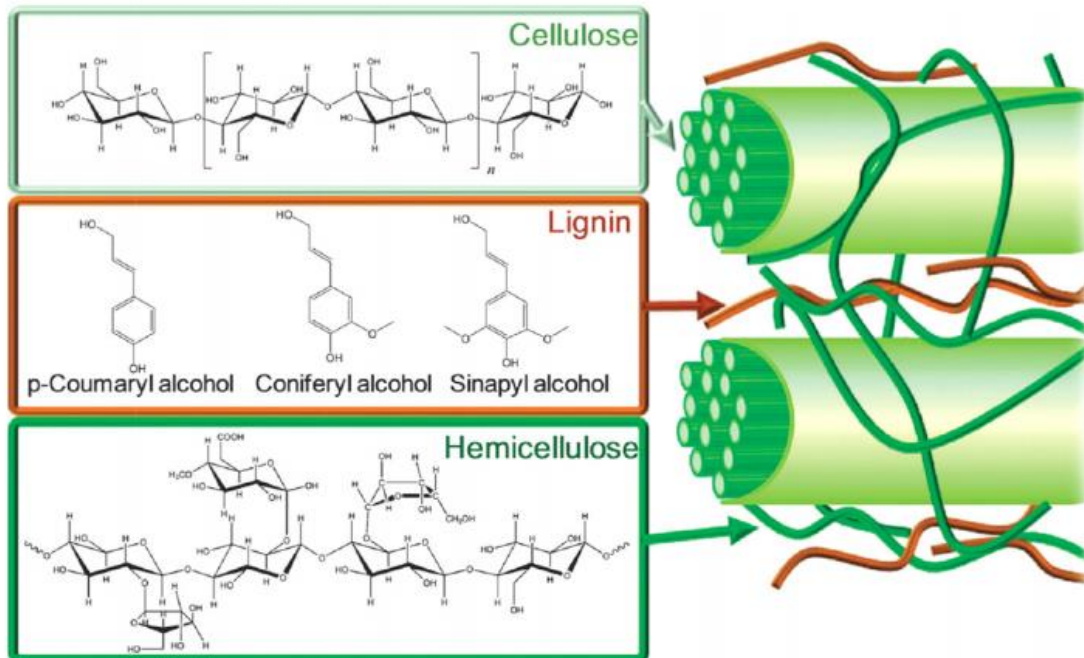
Vývoj hydrotermálních procesů zasahuje až do 70. let minulého století, nicméně kvůli technicky složitému provedení se začínají objevovat první komerční aplikace až v posledních letech.

1 Biomasa jako zdroj energie

Biomasa, jakožto obnovující se látka organického původu, je obrovským zdrojem obnovitelných surovin a energie. V současné době pokrývá 14 % celosvětové spotřeby energie a každým rokem se fotosyntézou vytváří 120 až 220 miliard tun biomasy. [1]

Jelikož je biomasa levná a dostupná po celém světě, jeví se jako nejvíce slibný zdroj uhlíku. Biomasa obsahuje široké spektrum organických sloučenin. Mezi hlavní, nejvíce zastoupené složky patří celulóza, hemicelulóza a lignin. [2]

- Celulóza je homopolymer složený ze sacharidu D-Glukózy se vzorcem $(C_6H_{10}O_5)_n$, kde n je stupeň polymerizace
- Hemicelulóza je heteropolymer složený z monosacharidů (Xylóza, Manóza, Glukóza a Galaktóza)
- Lignin, heteropolymer, jehož základní stavební jednotkou jsou deriváty fenylpropanu. [3]



Obr. 1.1 Struktura lignocelulózové biomasy se zobrazenou celulózou, hemicelulózou a ligninem [2]

V následující tabulce jsou uvedeny obsahy prvků pro jednotlivé druhy dřevních a rostlinných zástupců biomasy. Co se týká prvkového složení, uhlík a kyslík tvoří dohromady přes 90 % hmotnosti sušiny typické biomasy.

Tab. 1.1 Prvkové složení vybraných zástupců rostlinné a dřevní biomasy [5], [4]

Druh biomasy		Obsah prvků (hm %) ^a		
		C	O	H
Dřevní biomasa	Jedlové piliny	51,4	42,5	6
	Vánoční stromky (smrkové dřevo i jehličí)	54,5	38,7	5,9
Rostlinná a zemědělská biomasa	Tráva	49,7	43,4	6,1
	Kukuřičné stonky	48,15	44,9	5,8

^a analýza sušiny, bez popelovin

Motivace využití biomasy jako zdroje uhlíku je způsobena hlavně těmito faktory: [6]

- Obnovitelnost

Fosilní paliva, jako uhlí či ropa jsou praktickými zdroji energie a jsou schopny efektivně naplňovat energetické potřeby celé společnosti. Nicméně jejich zásoby jsou omezeny, a navíc se stále se zrychlujícím tempem jejich čerpání tento zdroj energie není dlouhodobě udržitelný. Na druhou stranu biomasa obnovujícím se zdrojem je, a tím pádem se tento zdroj dá považovat za dlouhodobě udržitelný.

- Uhlíková neutralita

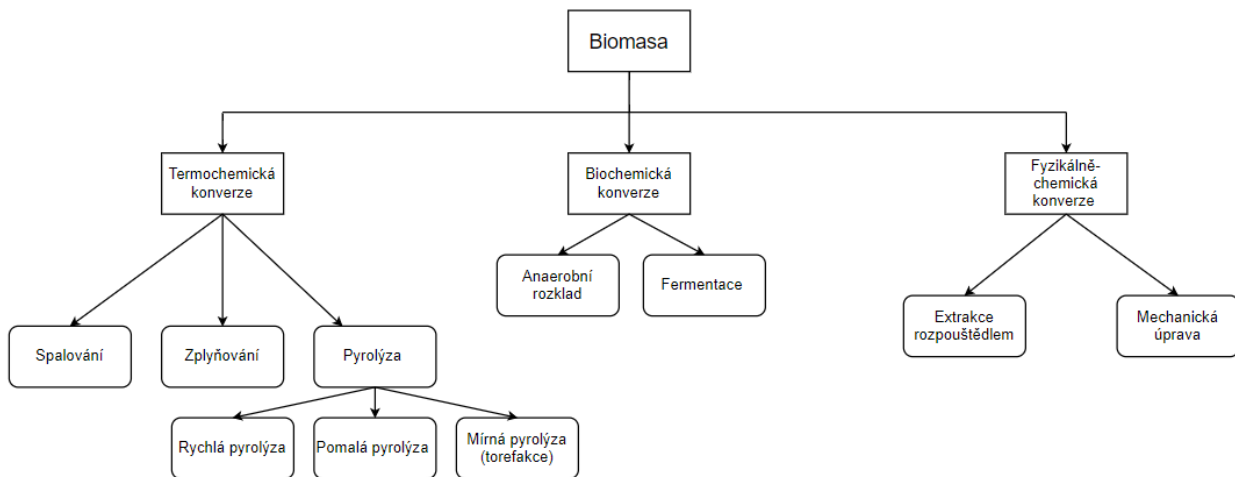
Jestliže je biomasa spálena, do atmosféry uvolněné množství oxidu uhličitého je přibližně rovno tomu, které bylo pohlceno pro růst. Čistý přírůstek oxidu uhličitého v atmosféře v případě spalování biomasy se dá považovat za nulový. [11]

Další nespornou výhodou je, že biomasa může být produkována lokálně, což pro státy poskytuje výhodu snížené závislosti na dovozu fosilních paliv a větší energetickou soběstačností. [8]

Důvody pro konverzi biomasy na biopaliva

I přes to, že biomasa je, hlavně v rozvojových zemích, běžným zdrojem energie, není v surovém stavu ideálním palivem, a to hlavně z důvodu nízké objemové hmotnosti, malé výhřevnosti a vysokého obsahu vody. [11]

Biomasa je brána jako obnovitelný zdroj organických sloučenin, jenž může být přeměněn vhodným procesem na produkt, který má širší uplatnění a je výhodnější jej používat. Konverze je prováděna například z důvodu zvýšení energetické hustoty u produktů, nebo snížení obsahu kyslíku v produktech oproti původní biomase. Dalším důvodem pro konverzi je přeměna původního pevného skupenství biomasy na jiné, které je lépe využitelné v cílových zařízeních. Např. využití biopaliv ve spalovacích motorech pro transport, nebo bioplynu pro generaci elektrické energie. Přeměna biomasy na využitelné biopalivo může být uskutečněna biochemicky, termochemicky nebo fyzikálně-chemickou cestou. Fyzikálně-chemická cesta zahrnuje mechanické zpracování a je většinou používána jako předúprava, na kterou navazují jiné procesy konverze biomasy. [7] Schéma možných způsobů konverze biomasy jsou zobrazeny na obrázku 1.2.



Obr. 1.2 Různé způsoby konverze biomasy [9]

1.1 Biochemická konverze

Biochemická konverze je založena na enzymatickém rozkladu biomasy použitím bakterií, enzymů, nebo chemikálií. Její výhodou je, že probíhá za nižších teplot. Vyznačuje se také vysokou selektivitou, což znamená velmi dobrým poměrem vzniklých žádoucích a nežádoucích produktů. Nevýhody jsou zejména dlouhá doba zpracování, energeticky náročná finální úprava, například destilace a z toho vyplývající menší výtěžnost. [7] Mezi metody biochemické konverze patří anaerobní rozklad a fermentace. Fermentace je využívána pro konverzi sacharidů obsažených v biomase na alkohol, nebo kyseliny (ethanol, kyselina mléčná atd.) v anaerobním prostředí za pomoci speciálních kultur kvasinek. Podstatou anaerobního rozkladu je rozklad organických látek obsažených v biomase za podpory mikroorganismů v uzavřeném prostředí bez přístupu kyslíku. Produkty jsou bioplyn a digestát. [12]

1.1.1 Produkty biochemické konverze

- Bioethanol

Získává se destilací produktů fermentace rostlinných surovin s obsahem cukrů nebo škrobů. Díky podobnosti s benzinem jej lze v čisté formě využívat ve spalovacích motorech bez větších úprav, nebo přimíchávat do benzínu. Jeho spalováním nevznikají škodlivé oxidy síry a oproti benzínu má nižší podíl vzniklého oxidu uhličitého. [13]

- Bioplyn

Mezi hlavní složky bioplynu patří methan a oxid uhličitý, ale dále také obsahuje menší množství plynů jako H_2 , N_2 a H_2S . Využívá se například ke kogeneraci tepla a elektrické energie ve stacionárních spalovacích motorech. Jelikož obsahuje CO_2 a vodní páry má asi 70 % výhřevnosti zemního plynu. [14]

- Digestát

Je to zbylý materiál, který prošel anaerobním rozkladem a je produkován v bioplynových stanicích spolu s bioplymem. Samotný digestát se skládá z kapalné a pevné složky a díky vysokému obsahu prvků jako dusík, fosfor a draslík je využíván jako hnojivo. [15]

1.2 Termochemická konverze

Termochemická konverze se skládá z procesů úpravy biomasy pomocí tepla, chemikálií, katalyzátorů, nebo jejich vzájemné kombinace, pro produkci pevných, kapalných nebo plyných látek. Takto vzniklé látky mohou být dále upravovány například na syntetická paliva, nebo chemikálie. [16] V závislosti na reakčních podmínkách se jedná o karbonizaci, pomalou a rychlou pyrolýzu a zplyňování. Procesy termochemické konverze jsou oproti biochemickým, které závisí na reakcích enzymů, rychlejší a produktivnější, díky čemuž jsou pro komerční užití preferovanější. [7]

Metody termochemické konverze lze podle procesního média rozdělit na dvě podskupiny: [7]

1. Klasické termochemické metody – plynné, nebo žádné procesní médium

Klasický termochemický proces může probíhat v inertní atmosféře tzn. využívá se například N_2 , CO_2 , nebo v běžném vzduchu. Záleží na tom, jestli je kyslík v reakčním prostředí žádoucí.

2. Hydrotermální – procesním médiem je voda

1.2.1 Klasické termochemické metody

Termochemické procesy přeměny biomasy jsou založeny na principu zahřívání nad teplotu chemické stability organických sloučenin obsažených v biomase. [16] Podle chemické povahy probíhajících dějů se dělí termické procesy na:

1. Procesy s přístupem kyslíku ve stechiometrickém poměru, nebo v nadbytku

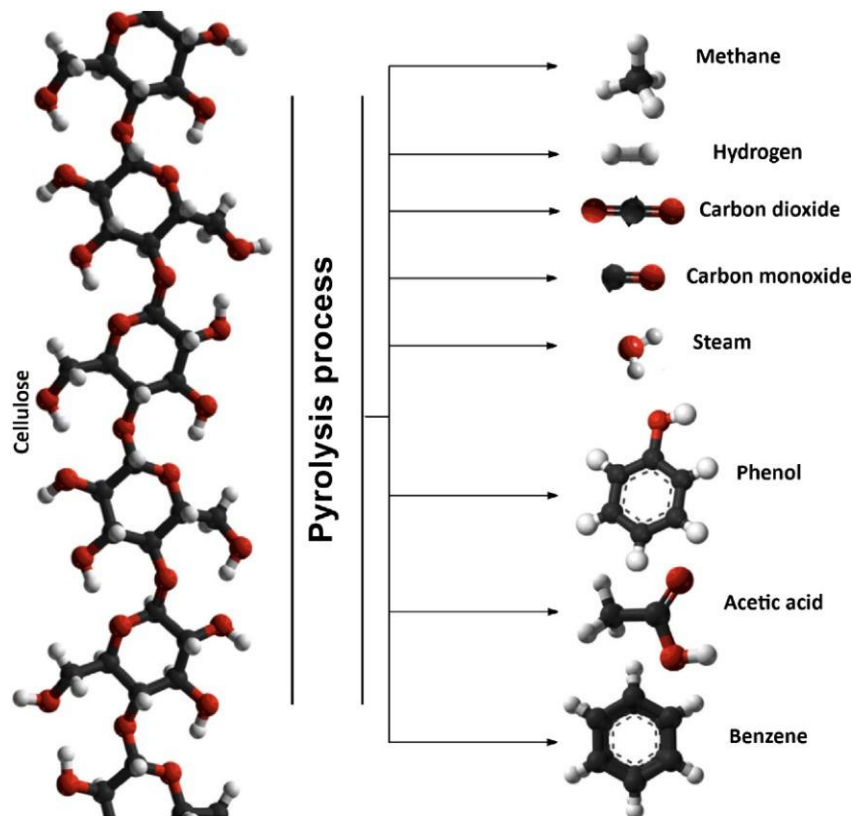
• Spalování

Jedna z nejstarších metod využití biomasy. Jedná se o proces, při kterém dochází ke slučování hořlavých prvků obsažených v biomase s oxidací kyslíkem, nejčastěji vzdušným kyslíkem. Tento proces je silně exotermický a vzniklé teplo lze využít k ohřevu vody, vytápění nebo výrobě elektrické energie. [17] Spálení je finální termochemická metoda, kterou se uvolní chemicky vázaná energie ve formě tepla, jak pro surovou biomasu, tak i pro produkty termochemické konverze. Právě proto, že většina surové biomasy není vhodná pro přímé spálení, je žádoucí její konverze pomocí některé termochemické metody. [11]

2. Procesy s omezeným přístupem kyslíku

• Pyrolýza

Pyrolýzu je definována jako chemický proces, který nastane v materiálu při zahřívání bez přístupu kyslíku. Podstatou je ohřev nad teplotu termické stability organických sloučenin obsažených v biomase. Nad touto teplotou dochází ke štěpení makromolekul až na stabilní nízkomolekulární produkty. Těmito produkty mohou být různé uhlovodíky, dehty, uhlíkaté pevné látky nebo plyny jako metan, vodík, oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Pyrolýza probíhá obecně ve třech fázích (sušení, karbonizace, tvorba plynu). [18]



Obr. 1.3 Štěpení makromolekul na menší molekuly během pyrolýzy [11]

Proces pyrolýzy se dělí podle podmínek, za jakých probíhá. Na těchto provozních podmínkách je i silně závislý vzniklý produkt.

- Pomalá pyrolýza

Pomalá pyrolýza, která je známá také jako karbonizace, byla využívána i v minulosti při výrobě dřevěného uhlí. Proces zpracování biomasy pomalou pyrolýzou probíhá za zvýšené teploty, v rozmezí od 450-500 °C bez přístupu kyslíku po dobu hodin až dní. Rychlost zahřívání je velmi nízká a fáze sušení probíhá dlouhou dobu. Vzniklý produkt nazývaný biochar, je pevný, pórovitý materiál skládající se hlavně z elementárního uhlíku. [11]

- Rychlá pyrolýza

Produkty rychlé pyrolýzy jsou hlavně kapalné látky a kondenzovatelné plyny, proto je někdy rychlá pyrolýza brána jako metoda zkapalňování. Rychlá pyrolýza probíhá za vyšších teplot v rozmezí 577-977 °C v inertní atmosféře, tedy bez přístupu kyslíku. V reakční zóně setrvává biomasa velmi krátkou dobu, v řádu několika sekund. Po zkondenzování plynů a aerosolů je ziskem procesu přibližně 65-75 hm. % kapalného pyrolýzního oleje, 15-25 hm. % pevného uhlí a 10-20 hm. % nezkapalnitelných plynů. Složení plynů je závislé na použité biomase a je možné zpracovávat jak bioodpady, tak i tuhé domácí odpady. [19, 11]

- Mírná pyrolýza (torefakce)

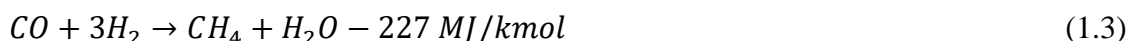
Torefakce, také někdy nazývaná mírná pyrolýza, nebo pražení je proces, který nastává v biomase při teplotách mezi 200-300 °C v inertní atmosféře. Rychlost zahřívání je nízká, do 50 °C za minutu a doba zdržení je do jedné hodiny. Při torefakci je z biomasy uvolněna voda spolu s dalšími těkavými látkami, jako jsou methanol, CO a CO₂, což jsou produkty částečného rozkladu celulózy, hemicelulózy a ligninu. Finální produkt je suchý, pevný materiál tmavé barvy nazývaný také biouhlí. Oproti pomalé pyrolýze, karbonizaci, má produkt torefakce menší energetickou hustotu, ale výtěžnost procesu je vyšší. Torefakce je endotermický proces, který je většinou první etapou tepelného rozkladu biomasy. [10]

- Zplyňování

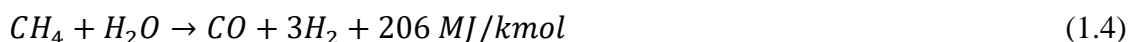
Proces zplyňování není nic jiného než zpracování pevného paliva na plynné, pro které existuje širší uplatnění. Celý proces probíhá při vysokých teplotách v rozmezí od 800-1300 °C, při kterých probíhá řada chemických reakcí, zmíněných níže. Zplyňováním může být zpracováváno i uhlí, čehož bylo využíváno dříve, ale biomasa se do budoucna jeví jako slibnější, a to právě z důvodu obnovitelnosti a uhlíkové neutrality. [6] Proces zplyňování probíhá v reaktoru za nedostatku kyslíku, kdy je kyslík v podstechiometrickém množství a zplyňování lze tedy nazvat částečným spalováním pevného paliva. Vzniklý syntetický plyn je energeticky bohatá směs výhřevných plynů jako: H₂, CO, CH₄ a balastních plynů CO₂, N₂. Vznikají také znečišťující látky, jako například dehty, které je nutné před využitím vyčistit. [11]

Vybrané chemické reakce zplyňovacího procesu: [6]

Exotermické



Endotermické



1.2.2 Vhodnost užití různých druhů biomasy

Termochemické procesy zpracovávající biomasu dokážou využít celý obsah biomasy, na rozdíl od procesů biochemických, kdy je nutno použít odlišné postupy pro různé druhy biomasy, aby vznikly žádoucí produkty. Například pro biochemický proces anaerobní fermentace je nutný určitý obsah cukrů v biomase. Vhodnosti použití vstupní suroviny pro procesy termochemické jsou zpravidla omezeny faktory jako: [7]

- velikost částic
- vlhkost (obsah vázané vody)
- obsah popeloviny

Různé druhy biomasy pocházející z různých zdrojů mají tyto vlastnosti odlišné. Variace ve vlastnostech různých druhů biomasy určují přijatelnost použití jako zdroje energie. Obsah vody v surové biomase je v rozsahu od 15 % pro obilnou slámu až k 90 % v případě vodních

řas. U čerstvě sklizené suchozemské biomasy je obsah vlhkosti mezi 40 a 50 %. [20] Jelikož jsou termochemické procesy založeny na zahřívání materiálu, nejdůležitějším faktorem vhodnosti použití je zejména obsah vody. [7] Rozmanitost složení biomasy pocházející z různých zdrojů je zobrazena v tabulce.

Tab. 1.2 Typické složení některých druhů biomasy [4]

Druh biomasy	Vázaná vlhkost (hm %)	Obsah popeloviny ^a (hm %)
Smrkové dřevo, štěpka	55	2,05
Obilná sláma	15	3,36
Čistírenský kal	90	4,82

^a v sušině

Biomasu lze rozlišit dle obsahu vody na: [20]

- Suchou

Do této kategorie patří například dřevní štěpka, klest, piliny, sláma, seno a další zbytky z rostlinné výroby a odpady z dřevozpracujícího průmyslu. Jelikož tento druh biomasy nemá vysoký obsah vody, je možné ji rovnou využívat pro klasické termochemické procesy, nebo je stále ještě ekonomicky výhodné ji dosušit.

- Mokrou

Zde patří zejména tekuté zdroje jako odpady ze zvířecích chovů (kejsa, hnůj, mrva), nebo z provozu čistíren odpadních vod (čistírenské kaly), dále také například celulózové výluhy z papírenského průmyslu a další odpadní kaly. Speciálním druhem spadajícím do mokré biomasy jsou mořské řasy. Oproti jiným na souši rostoucím energetickým plodinám rostou rychleji, a navíc je možné řasy pěstovat ve fotobioreaktorech, což snižuje nároky na využívanou plochu půdy. Biomasa složená z mořských řas je navíc bohatá na lipidy. [21] Díky těmto výhodám se mořské řasy jeví jako vhodný budoucí zdroj biomasy pro konverzi na biopaliva.

V první fázi termochemického procesu, kterou je zahřívání (cca do 150 °C) se odpařuje voda fyzikálně vázaná v biomase. Aktivní sušení vyžaduje vstup energie z vnějšího zdroje. Tato fáze je energeticky náročná, jelikož na vypaření 1 kg vody je potřeba přibližně 2250 kJ energie. [23] Proto je ideální co nejnižší obsah vody v biomase, pro termochemické procesy nejlépe pod 20 %. Při aktivním sušení je biomasa vystavena cirkulujícímu proudu suchého ohřívaného vzduchu a obsah vody je redukován na přibližně 12-15 %. K aktivnímu sušení bývá využíváno i odpadní teplo. Pokud jde o pasivní sušení, vnějším zdrojem energie je okolní prostředí, proto je to metoda nejlevnější. Finální obsah vody v pasivně, na vzduchu sušené biomase, je mezi 15-35 %. Redukce vázané vody je omezena vnějším prostředím a druhem biomasy. Tato metoda není vhodná pro větší, kontinuální provozy na zpracování biomasy, a to z důvodu časové a prostorové náročnosti. [20, 22]

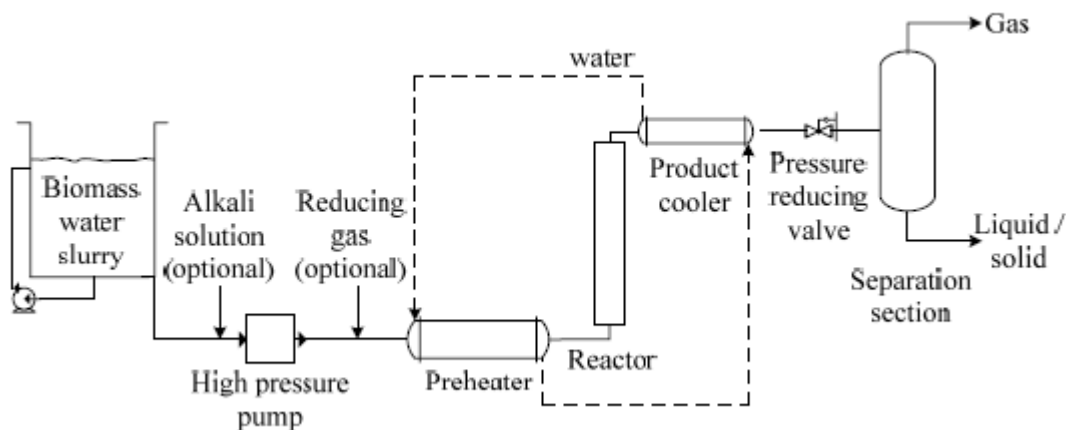
Důležitou roli při rozhodování o tom, kterou metodu termochemické konverze použít, hraje tedy obsah vody v biomase. Mokrá biomasa a čistírenské kaly potřebují velké množství energie na vysušení, pokud mají být zpracovány klasickými termochemickými metodami. V takovém případě může být čistý zisk energie velmi malý nebo i záporný. Čím více vlhkosti biomasa obsahuje, tím nižší je celková energetická účinnost procesu. Hydrotermální metody jsou tím pádem vhodné zejména pro mokrou biomasu s obsahem vody cca 40-85 %. [24]

2 Hydrotermální konverze biomasy

Hydrotermální konverze se řadí mezi termochemické procesy, které ovšem oproti výše zmíněným používají jako procesní médium vodu, a tedy probíhají ve vodním prostředí. Vodním prostředím je většinou voda za zvýšené teploty a tlaku a mohou být také použity katalyzátory. Probíhající procesy jsou v podstatě podobné tomu, jak se formovaly zásoby fosilních paliv. [26]

2.1 Charakteristika technologie

Vliv vody na dřevo je znám již delší dobu, díky papírenskému průmyslu. Spolu s chemikáliemi voda dokáže rozložit strukturu dřeva a umožní získání vláken celulózy. Svým způsobem se jedná o mírný hydrotermální proces, který je hojně využíván v průmyslu. Hydrotermální procesy konverze biomasy probíhají ve vodě za zvýšených teplot a při dostatečném tlaku, aby voda byla v kapalném stavu. V závislosti na tlaku, teplotě a času probíhají v biomase různé chemické reakce, díky čemuž mohou vznikat různé druhy produktů. Podle charakteristiky vzniklých produktů se dělí metody hydrotermální konverze biomasy na hydrotermální karbonizaci, zkapalňování a zplyňování. [24]

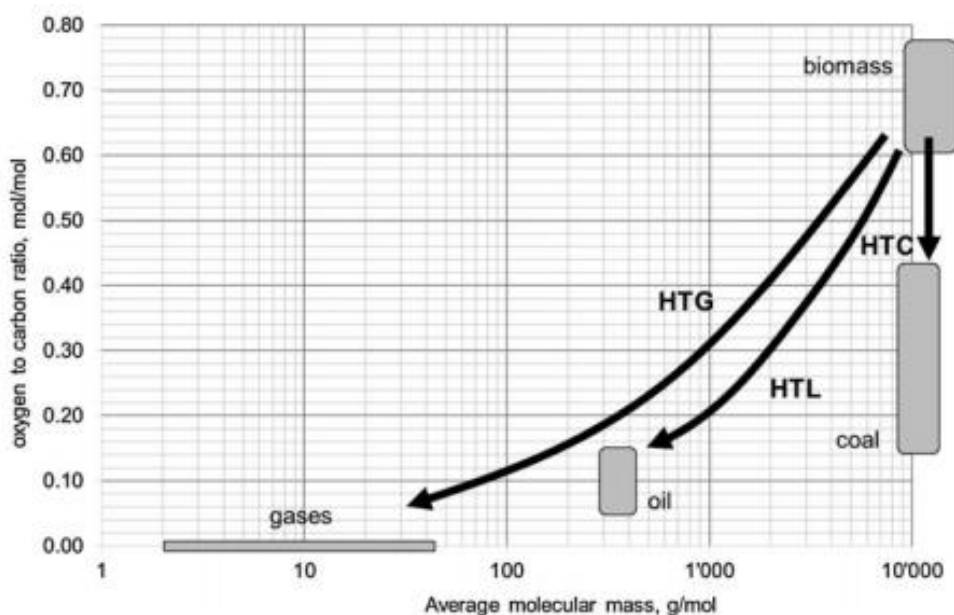


Obr. 2.1 Schéma typického procesního zařízení pro hydrotermální konverzi [25]

Na obrázku výše je zobrazeno typické kontinuální procesní zařízení pro hydrotermální konverzi. Směs biomasy je ještě před transportem do reaktoru natlakovaná a zahřátá na požadovanou teplotu. Předcházet může také předúprava, jejíž cílem je rozmělnění vláken biomasy. Rozmělnění pomáhá vytvořit homogenní směs, která je lépe čerpatelná a takto upravená biomasa také v reaktoru lépe zreaguje. [25] Po ochlazení směsi vycházející z reaktoru se oddělí jednotlivé fáze produktů v různých poměrech závislých na použité technologii (karbonizace, zkapalňování, zplyňování).

2.1.1 Chemická podstata

Hlavní myšlenkou hydrotermálního zpracování je využití markantních změn vlastností vody při zvýšeném tlaku a teplotě k rozkladu původní struktury biomasy na produkty se zvýšenou energetickou hustotou, nebo lepším uplatněním. Toho je docíleno rozštěpením velkých molekul v biomase na menší a jednodušší molekuly a snížením poměru kyslíku a uhlíku v produktech. [27] Na obrázku 2.2 níže je zobrazen rozdíl obsahu kyslíku a molekulární hmotnosti mezi surovou biomasou, která je zde reprezentována dřevem a produkty jednotlivých hydrotermálních procesů. Obě změny mají za následek zvýšení výhřevnosti produktů oproti biomase na vstupu. Další zvýšení výhřevnosti je zapříčiněno snížením obsahu vody.



Obr. 2.2 Redukce obsahu kyslíku a molekulární hmotnosti hydrotermálními procesy [24]

- **Vliv poměrů O/C a H/C na výhřevnost**

Kyslík (O), vodík (H) a uhlík (C) jsou hlavními chemickými prvky, které určují výhřevnost daného paliva. Kyslík nenesou žádnou energetickou hodnotu. Při spalování organických sloučenin se uhlík a vodík slučují se vzdušným kyslíkem při exotermické reakci. Jelikož výhřevnost vodíku je přibližně 7x vyšší než u uhlíku, proto platí, že čím více bude vodíků na uhlík tím více energie bude uvolněno při oxidaci. To je charakterizováno poměrem H/C. Podobné je to u poměru O/C, kdy platí, že čím menší tento poměr je, tím více atomů uhlíku ve sloučenině může oxidovat a s tím je spojena větší výhřevnost. Je žádoucí co nejmenší obsah kyslíku v produktech. [28]

- **Chemický rozklad a rekombinace**

Všechny hydrotermální metody mohou být klasifikovány podle jejich reakčního mechanismu na iontové reakce a reakce volných radikálů. Mezi iontové reakce patří hydrolýza neboli rozklad pomocí vody. Pro kompletní rozklad struktury biomasy je potřeba hydrolýzu katalyzovat, většinou pomocí zásad. Hydrolýza bývá doplněna rozkladnými reakcemi volných radikálů, což jsou reakce tepelného rozkladu. [25]

- **Deoxygenace**

Je chemická reakce, při které dochází k odstranění kyslíku. Během hydrotermálních procesů je toho dosaženo pomocí reakcí jako dehydratace a dekarboxylace, tedy odštěpením H_2O , nebo CO_2 . Dekarboxylace je preferovanou reakcí pro odstranění kyslíku z toho důvodu, že nesnižuje tak výrazně obsah vodíku. Vodík je důležitý pro celkovou výhřevnost produktů a jeho vysoká koncentrace například v produktech hydrotermálního zplyňování je žádoucí. Deoxygenace je důležitá pro zajištění dobré kvality produktu reakce, jelikož čím menší je poměr O/C v produktu, tím větší má potenciální výhřevnost. [25]

- **Tepelná stabilita složek lignocelulóзовé biomasy**

Celulóza je za normálních podmínek nerozpustná ve vodě, ve vodném prostředí může být hydrolyzována při přibližně 180 °C. Tepelný rozklad hemicelulózy je díky amorfní struktuře jednodušší a hydrolyzována může při hydrotermálních podmínkách už při 160 °C. Lignin je nejvíce stabilní složkou biomasy. Jeho rozklad/hydrolýza začíná až pokud jsou dosaženy nadkritické podmínky vody tzn nad 374 °C a 22,1 MPa. [3] Na náročnost štěpení má významný vliv disociační energie vazeb.

2.1.2 Reaktory

Reaktory určené pro hydrotermální procesy se dělí obecně na dva typy: [30]

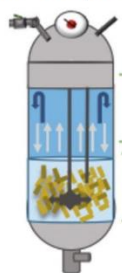
- **Vsázkové**

Ve vsázkovém reaktoru probíhá proces, který se skládá z jednotlivých kroků. Na začátku je do nezprovozněného reaktoru umístěno předem dané množství biomasy a po proběhnutí procesu jsou z něj vyjmuty produkty. Výhodou je, že reaktor tohoto typu je relativně jednoduchý a levný. Je vhodný spíše pro laboratorní využití za účelem výzkumu.

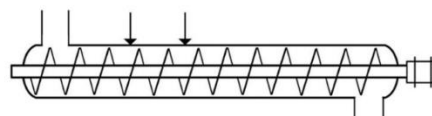
- **Kontinuální**

Jak název napovídá, proud biomasy je v tomto typu reaktoru nepřerušen. Neustále vstupuje nová biomasa a z výstupu vychází produkt. Tento typ reaktoru je vhodný pro provozování ve velkém měřítku, protože je daleko produktivnější.

Vsázkový reaktor



Kontinuální reaktor



Obr. 2.3 Vsázkový a kontinuální reaktor [29]

Pro zkoumání hydrotermálních procesů v malém měřítku se v současné době používají menší, jednoduché, externě zahřívané vsázkové reaktory o objemech v řádu mililitrů až litrů. Tyto reaktory schopné pracovat za vysokých teplot a tlaků se nazývají autoklávy. Autokláv se skládá z těla, které je vyrobeno z vysokopevnostní oceli a uvnitř je druhá vrstva, ve které probíhá samotná reakce. Ta je vyrobena většinou z PTFE, nebo jiného korozivzdorného materiálu, a to kvůli ochraně těla autoklávu. [32]

Speciálním druhem reaktoru, který je určen pro laboratorní výzkum v malém měřítku, je kapilárový reaktor. Díky průhlednosti umožňuje kapilárový reaktor studovat chování biomasy při kontrolované teplotě i tlaku. Průměr kapilár je řádově v milimetrech a kapiláry jsou zahřívány většinou odporovým ohřivačem, jenž umožňuje ohřev až na 900 °C. Aktivita katalyzátorů je sledována analýzou plynné fáze, například pomocí chromatografie. Tento druh reaktoru je zvláště vhodný pro studium reakční kinetiky. [31]

Na obrázku je zobrazena kapilára i s obsahem produktů během různých fází procesu hydrotermální karbonizace glukózy.



Obr. 2.4 Obsah kapiláry v různých fázích procesu hydrotermální karbonizace glukózy [33]

2.2 Dělení metod hydrotermální konverze

Metody hydrotermální konverze se liší v mnoha parametrech, jako jsou maximální dosažená teplota, tlak a doba, při které je biomasa těmito podmínkám vystavena. Rozmezí teplot a reakční doby využívané ve výše zmíněných metodách je zobrazeno na obrázku 2.5.

Výsledkem pak jsou rozdílné produkty, podle kterých se dělí hydrotermální metody na karbonizaci, zkapalňování a zplyňování. Speciálním případem je hydrotermální předúprava, při které se využívá nejnižších teplot a tlaků a může být využívána jako první fáze jiných thermochemických i biochemických procesů konverze biomasy. [7]

- **Hydrotermální předúprava**

Této metody se využívá při zpracování lignocelulózové biomasy na ethanol a jiná biopaliva. Do kategorie lignocelulózové biomasy se řadí rostlinná sušina jako například dřevo, jelikož se skládá primárně z polymerů jako celulóza, hemicelulóza a lignin. [2] Celý proces tvorby biopaliv z lignocelulózové biomasy se skládá z předúpravy, hydrolýzy, fermentace a separace produktů. Předúprava má za cíl rozklad struktury biomasy a jelikož tato struktura je komplexní a na rozklad složitá, nestačí jen fyzikální rozmělnění a je nutné využít i chemické metody. Předúprava hydrotermální cestou, využívající páru, nebo vodu při vysokých teplotách dokáže účinně konvertovat biomasu do takového stavu, na který je pak, díky autohydrolytickým reakcím v biomase, snadné navázat dalšími fázemi tvorby biopaliv. Teploty se pohybují v rozmezí od 150 do 200 °C a hodnoty tlaku jsou závislé na tom, jestli je používána zahřátá pára nebo voda v kapalném stavu. Pro udržení vody v kapalném stavu je při dané teplotě nutný tlak nad hodnotou nasycení. [7]

- **Hydrotermální karbonizace (HTC)**

Podmínky pro hydrotermální karbonizaci jsou relativně mírné. Využívá se teplot od 160 do 250 °C a tlaků v řádech nižších jednotek MPa. Díky těmto podmínkám lze při procesu konverze biomasy omezit tvorbu plynných a kapalných produktů ve prospěch produktů pevných, které se podobají složením i obsahem uhlíku hnědému uhlí. [25] Výhřevnost produktů je díky karbonizaci oproti vstupní biomase výrazně zvýšena, ale produkty HTC lze využívat kromě spalování také jako hnojivo.

Při této metodě nejsou teplota ani tlak dostatečné pro to, aby se voda vyskytovala v nadkritickém stavu. Voda při hydrotermální karbonizaci působí jako rozpouštědlo, ale také jako katalyzátor, který zprostředkovává hydrolytické štěpení struktury lignocelulózové biomasy. [7] Hydrotermální karbonizace v současné době nachází uplatnění v oblasti zpracování čistírenských kalů.

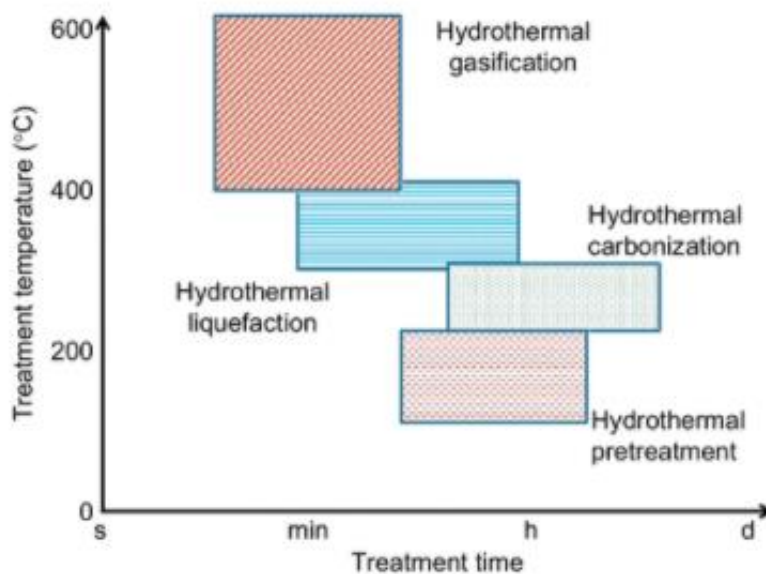
- **Hydrotermální zkapalňování (HTL)**

Produktem hydrotermálního zkapalňování, je v největší míře olej, který je svými vlastnostmi podobný těžkému oleji získanému ze surové ropy a nazývá se biocrude. Není rozpustný ve vodě a může být následně využit jako palivo, nebo dále upravován pro lepší kvalitu. Při hydrotermálním zkapalňování je biomasa vystavena teplotám od 250 do 350 °C a tlakům nad 15 MPa. Může probíhat také ve vodě v nadkritickém stavu, tzn. ve vodě, která překonala kritický bod. [7]

- **Hydrotermální zplyňování (HTG)**

Proces hydrotermálního zplyňování probíhá z dosud zmíněných procesů v největším rozsahu teplot. Probíhá ve vodě, která je svými vlastnostmi blízko anebo přímo v nadkritickém stavu. Hlavním produktem je plyn skládající se hlavně z vodíku, methanu a oxidu uhličitého. Díky vyšší teplotě a celkově drsnějším podmínkám, probíhá hydrotermální zplyňování rychleji a je dosaženo kompletního rozkladu na stabilní konečné produkty. Právě kompletní rozklad je pro hydrotermální zplyňování typický a odlišuje ho od ostatních metod hydrotermální konverze biomasy. Ve velké míře se také využívají katalyzátory pro zlepšení výtěžnosti a také pro získání žádaných produktů. [11]

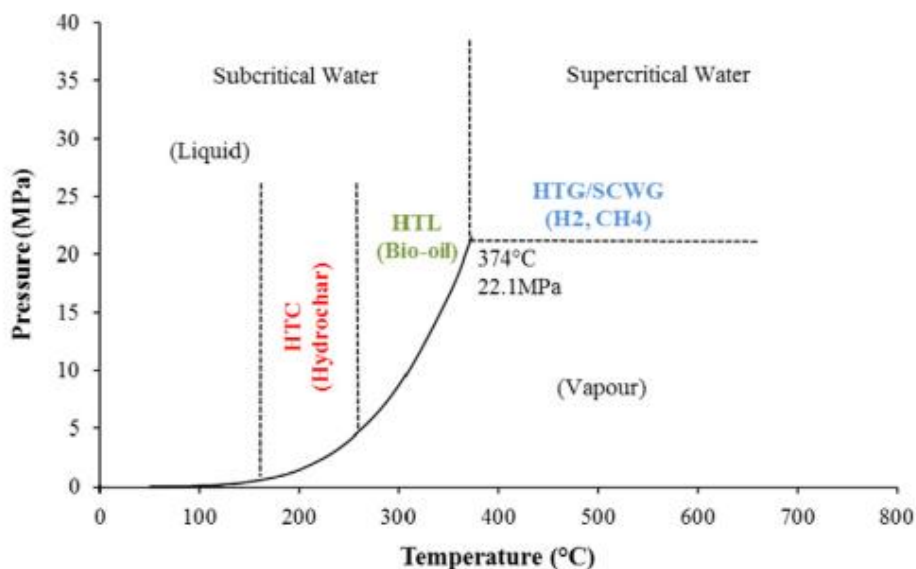
Všechny zmíněné metody hydrotermální konverze se liší v mnoha parametrech, jako jsou maximální dosažená teplota, tlak a doba, při které je biomasa těmto podmínkám vystavena. Rozmezí teplot a reakční doby využívané ve výše zmíněných metodách je zobrazeno na obrázku.



Obr. 2.5 Teplota a reakční doba pro různé druhy hydrotermálních procesů [7]

2.3 Nadkritický stav vody

Na základě kritického bodu vody, (teplota 374,29 °C a tlak 22,089 MPa), lze konstatovat, zda se voda jako reakční médium nachází ve stavu podkritickém, nebo nadkritickém. Podmínky, které jsou nutné, aby se voda vyskytovala v nadkritickém stavu jsou znázorněny na fázovém diagramu.



Obr. 2.6 Fázový diagram vody [26]

V tomto diagramu jsou také zobrazeny rozmezí teplot a tlaků typické pro hydrotermální procesy. V okolí kritického bodu a v nadkritických podmínkách má voda zcela odlišné vlastnosti, než na jaké jsme zvyklí u vody za běžných podmínek (20 °C a 100 kPa). Z vody se v nadkritickém stavu stává výborné reakční médium a rozpouštědlo pro celou řadu chemických reakcí. Relativní permitivita (ϵ_r), jakožto míra polaritý rozpouštědla klesá z hodnoty $\epsilon_r = 78$ při normálních podmínkách až na hodnoty, které jsou blízké organickým látkám jako například aceton ($\epsilon_r = 20$). Tento efekt je spojen s redukcí vodíkových vazeb vody při vyšší teplotě. Tím pádem se z vody stává nepolární rozpouštědlo a dokáže dobře rozpouštět organické látky i plyny. Disociace vody na H^+ a OH^- se zvyšující se teplotou se dramaticky zrychluje, a navíc voda v nadkritickém stavu dokáže reagovat i se sloučeninami, se kterými za normálních podmínek nereaguje. Tím pádem se z vody stává jak reaktant, tak i rozpouštědlo. [24, 34]

Mezi další velmi odlišné vlastnosti vody v nadkritickém stavu patří malý iontový součin, menší hustota a malá viskozita. Porovnání vybraných vlastností vody při 25 °C a za podmínek typických pro jednotlivé hydrotermální metody je zobrazeno v tabulce 2.1. Tyto změny vlastností otevírají cestu pro reakce a procesy, které by za normálních podmínek nebyly možné.

Tab. 2.1 Vlastnosti vody při různých podmínkách [24]

	Běžné podmínky	HTC	HTL	HTG ^a
Teplota (°C)	25	200	330	600
Tlak (MPa)	0,1	2	20	30
Hustota (kg/m ³)	997	865	667	87
Relativní permitivita (-)	78	35	17	1,4

^a HTG při nadkritických podmínkách

Výhodu použití vody jako reakčního média je její netoxicitata a nízká cena. To z vody dělá vhodnou náhradu za jiná dražší organická rozpouštědla.

Typickou vlastností vody je její vysoká tepelná kapacita, z čehož vyplývají jak pozitiva, například dobrá kontrola nad exotermickými reakcemi, tak i negativa jako pomalé zahřívání a chladnutí. Další velkou výhodou je, že při vysokém tlaku je výparné teplo vody nulové, to znamená, že voda se nevypařuje a potřebná energie pro přivedení vody na kritickou teplotu je nižší. Díky tomu je možné dosáhnout lepší tepelné účinnosti. [35]

2.4 Historie použití metod hydrotermální konverze

Koncept získávání organických sloučenin z biomasy v prostředí horké vody a za pomoci zásaditých katalyzátorů byl představen už ve dvacátých letech minulého století. Cílem bylo získat náhradu ropy, jelikož ropa byla pro některé regiony těžce dostupná, nebo drahá. Na základech tohoto výzkumu poté vznikl proces, které se dnes nazývá hydrotermální zkapalňování. [36]

V 70. a 80. letech byl zájem o alternativní zdroje energie, jako biomasa, nastartován globální ropnou krizí.

2.4.1 Historie hydrotermálního zkapalňování

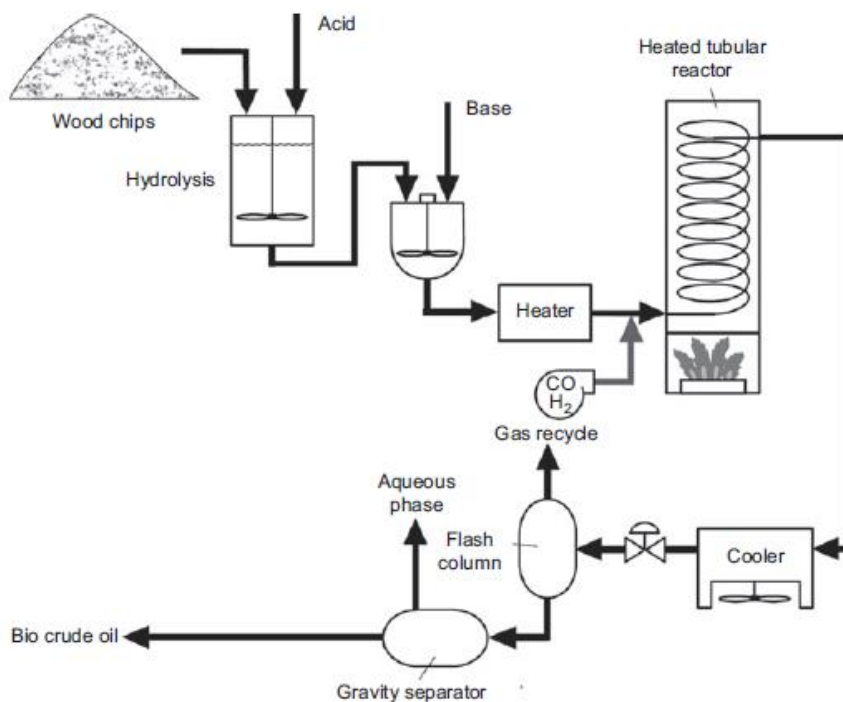
První průkopnická práce na výzkumu procesu hydrotermálního zkapalňování v komerčním měřítku začala v roce 1971 ve Spojených státech pod záštitou vládní agentury Bureau of Mines. Výzkum měl za cíl demonstraci možných metod syntézy těžkých olejů z biomasy. Tento výzkum vedl k vytvoření pilotního závodu v americkém městě Albany, kde byla v průběhu výzkumu předvedena technická proveditelnost dvou druhů procesů.

Proces vyvinutý v Pittsburgh Energy Research Center (PERC)

Při tomto procesu byl zahříván a natlakován reaktor plněn dřevěným prachem smíchaným s anthracenovým olejem, případně se používal olej, který již procesem prošel, tedy recyklovaný. Reaktor uměl zpracovat 18 kg dřeva za hodinu. Pod tlakem 20,8 MPa byl přidán oxid uhelnatý a katalyzátor v podobě NaOH. Byla udržována teplota 350 °C po dobu 20 min až 1 hodiny. Takto vzniklý těžký olej měl bod tání blízký pokojové teplotě a obsahoval kolem 12 % kyslíku. Během provozu se ukázalo několik nevýhod: příprava dřevěného prachu byla velmi energeticky náročná a koncentrace dřevěného prachu v oleji nemohla přesahovat 10 %, jinak se reaktor ucpával. Dále z důvodu velkého průtoku oleje bylo vyžadováno dodávání velkého množství tepla pro udržení reakce v chodu. [24, 25]

LBL proces (Lawrence Berkeley Laboratory)

Na rozdíl od PERC procesu bylo použito vodné prostředí spolu s dřevní štěpkou upravenou pomocí kyseliny, nepoužíval se recyklovaný olej. Následně se pH směsi upravilo pomocí zásady na hodnotu 8. Směs byla v ohřívači zahřáta na 330-360 °C a natlakovaná na 10-24 MPa, ohřívač byl vybaven míchacím zařízením pro zamezení tvorby usazenin a ucpávání. Před vstupem do reaktoru je přidána směs plynů, CO a CO₂. Pro LBL proces byl sestrojen kontinuální zkapalňovací reaktor. Při koncentraci 20 % dřevní štěpky na vstupu bylo při spotřebě 250 g/h dřeva získáno 100 g/h oleje. [24, 25]



Obr. 2.7 Schéma procesu LBL pro hydrotermální zkapalňování biomasy [24]

Proces nikdy nebyl převeden do komerční fáze, a to kvůli provozním problémům a špatným ekonomickým vyhlídkám.

Přibližně ve stejné době se podrobněji na evropském kontinentu zkoumalo hydrotermální zkapalňování firmou Shell. Původním záměrem bylo vyvinout alternativu k, v té době velmi drahé ropě. Podařilo se vyvinout proces přeměny biomasy na kapalná biopaliva, který byl nazván HTU[®] (Hydrothermal upgrading). Při tomto procesu se směs vody a biomasy s přibližně 20 % sušiny zahřála v reaktoru na 300-350 °C a při tlaku 12-18 MPa setrvala po dobu 5-20

minut. V procesu nefigurovaly žádná aditiva ani nebyly použity katalyzátory. Tato technologická cesta se vyznačovala odstraněním kyslíku z produktu hydrodeoxygenací, aby vznikla použitelná biopaliva. Oproti oleji produkovaném rychlou pyrolýzou má kapalný produkt HTU přibližně o polovinu menší obsah kyslíku a jeho výhřevnost byla stanovena na 30-35 MJ/kg. V Holandsku, kde se vývojem tohoto procesu zabývali, vznikl pilotní provoz na zpracování 100 kg/h mokré biomasy, jejímž zdrojem byl odpad ze zpracování zeleniny. Po dobu třech týdnů provozu vzniklo přes 600 kg HTU oleje. [37] I přes značné úspěchy byl později další výzkum odložen, hlavně kvůli nízkým cenám ropy.

2.4.2 Historie hydrotermální karbonizace

Hydrotermální karbonizaci a její principy popsal již v roce 1913 německý chemik Friedrich Bergius, který pomocí tohoto procesu přeměnil celulózu na materiál podobný uhlí. [38]. Bergius předpokládal, že je možné produkovat vodík podle níže zmíněné rovnice (2.1), pokud by reakce probíhala za zvýšeného tlaku a teploty. Při těchto pokusech odpozoval, že když byla jako zdroj uhlíku použita rašelina, po proběhnutí reakce zůstal v nádobě materiál, který složením velmi připomínal uhlí nalézané v přírodě. Za své objevy na poli reakcí probíhajících za vysokého tlaku a studie uhlovodíků byl oceněn Nobelovou cenou za chemii. Ernst Berl v roce 1933 demonstroval konverzi celulózy na hydrochar při hydrotermálních podmínkách (300 °C a 18-20 MPa). Berl také experimentoval s používáním nadkritických podmínek pro konverzi biomasy, při kterých vznikal průhledný olej zápachem připomínající benzin. [24]



Další významný podíl na vývoji HTC přinesl projekt STORS (Sludge-to-Oil Reactor System), který probíhal v 80. letech v USA pod záštitou Agentury pro ochranu životního prostředí. Reaktor kontinuálně zpracovával čistírenský kal o 20 % podílu pevných částic na biouhlí a jako katalyzátor byl použitý uhličitán sodný. [39]

Teprve v nedávné době se podařilo konvertovat škrob a později i další druhy biomasy na uhlíkové nanostruktury při mírných hydrotermálních podmínkách, což odstartovalo další vlnu výzkumu technologií hydrotermální karbonizace. [24]

2.4.3 Historie hydrotermálního zplyňování

Jestliže je biomasa vystavena hydrotermálním podmínkám molekuly vody pomáhají rozložit její strukturu na jednodušší, menší molekuly. Pokud jsou tyto hydrotermální podmínky dostatečně intenzivní, podaří se strukturu rozložit až na plyn. Tento jev byl poprvé objeven na Massachusettském technologickém institutu v 70. letech, kde byl pozorován rozklad molekul celulózy v superkritické vodě podle rovnice (2.2). Bylo odpozoováno, že při použití vody v nadkritickém stavu mezi produkty bylo minimum dehtu a pevných zbytků.

V nadcházejících letech probíhaly experimenty s použitím katalyzovaného procesu hydrotermálního zplyňování. Tento proces byl nazván TEES (Thermochemical Environmental Energy System) a s použitím katalyzátoru dokázal produkovat plyn bohatý na methan při 350 °C a 20 MPa. [11]



V roce 2002 byl zprovozněn do té doby největší pilotní závod na hydrotermální zpracování biomasy v Německu v názvem VERENA. Tato zkratka je z německého „experimentální zařízení pro energetické využití zemědělských materiálů“. Zařízením prošlo 100 kg/h mokré biomasy s maximem 20 hm. % sušiny. Maximální tlak a teplota byly 35 MPa, respektive 700 °C, ale zařízení bylo obvykle provozováno při 660 °C a 28 MPa. [40]

Dále se při výzkumu v Holandsku ukázalo, že použitím vysokoteplotního hydrotermálního zplyňovacího procesu lze produkovat z biomasy syntézní plyn složený hlavně z vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Tento syntézní plyn byl dále použit k syntéze methanolu. V současné době je většina syntézního plynu pro výrobu methanolu získávána z fosilních paliv, proto se do budoucna jeví možné použití biomasy jako obnovitelná alternativa.

Nízkoteplotní syntézou vodíku z biomasy v hydrotermálním prostředí se od roku 2002 zabývá výzkum v USA. Proces je nazýván APR (Aqueous Phase Reforming) a má za cíl získávání vodíku a různých uhlovodíků z biomasy při teplotách nižších, než 250 °C a tlaku 2,5 MPa. Při těchto podmínkách je nutné použití katalyzátorů, v tomto případě platiny. Procesem APR vytvořená směs vodíku a uhlovodíků může být dalšími úpravami transformována na biopalivo podobné kerosinu, které lze využívat v leteckých motorech. [24]

3 Metody hydrotermální konverze

3.1 Hydrotermální karbonizace

Karbonizace organických materiálů je přírodní geochemický proces, který vedl ke vzniku uhlí, jako fosilního paliva. Uhlí vznikalo ze dřeva a další odumřelé rostlinné hmoty, pokud byla chráněna proti oxidaci, což bylo uskutečněno většinou bahnem nebo vodou. Nakonec miliony let vystavení teple a vysokému tlaku zapříčinily zvýšení podílu uhlíku a vznik uhlí. Kvalita takto vzniklého uhlí závisí na tlaku, době formace, a hlavně na teplotě. [41]

V procesech hydrotermální karbonizace jsou tyto přírodní procesy napodobeny a mohou být výrazně urychleny.

3.1.1 Popis procesu

Hydrotermální karbonizace je chemický proces, s jehož pomocí se přeměňuje mokrá biomasa na materiál podobný hnědému uhlí nazývaný hydrochar. Biomasa je smíchána s vodou a uzavřena v natlakovaném autoklávu, kde při rozmezí teplot 160-220 °C a tlaku mezi 1,5 MPa a 2,5 MPa reaguje po dobu v řádu hodin až dní, kdy reakční doba závisí na druhu biomasy. Jako katalyzátor se používají kyseliny, například kyselina citrónová. Jelikož většina biomasy obsahuje kyseliny a soli, je v některých případech místo kyseliny citrónové používána recyklovaná voda z již proběhlého procesu.

Vzhledem k používanému rozsahu tlaků a teplot se voda při této metodě nenachází v superkritickém stavu.

Výhodou tohoto procesu je i fakt, že reakce může být přerušena i po kratší době a využití některých meziproductů, například humusu nebo materiálu podobného rašelině. [7, 42]

3.1.2 Hlavní parametry ovlivňující proces

HTC cílí primárně na maximální výtěžek pevného materiálu, ovšem v produktech se vyskytují i plyny a kapaliny. Složení a charakteristika výsledného produktu je závislá na těchto parametrech:

- Teplota

S rostoucí teplotou zrychluje rozklad biomasy a zároveň se také urychlují polymerizační reakce. Při vystavení vyšší teplotě se také zvyšuje podíl uhlíku v produktech HTC, což má také svůj důsledek ve výsledné výhřevnosti. [24] Popsáno v tabulce.

Tab. 3.1 Maximální obsah uhlíku a spalné teplo hydrocharu jako funkce teploty při HTC [24]

Teplota	Obsah uhlíku v sušině	Spalné teplo (suchý stav)
200 °C	70 hm %	29 MJ/kg
300 °C	80 hm %	33 MJ/kg
350 °C	85 hm %	35 MJ/kg

- Tlak

Velikost tlaku není příliš podstatná. Tlak musí být ale dostačující pro zajištění vody v kapalném stavu, nesmí dojít k jejímu odpaření.

- Poměr vody a pevných látek na vstupu

Obsah vody ve zpracovávané směsi je důležitý, jelikož tato voda je reakčním médiem. Pokud by obsah vody byl příliš nízký a všechna se mohla vypařit, jednalo by se o jiné podmínky reakce než hydrotermální, nazvané vapotermální. [24] Naopak pokud by obsah vody byl příliš vysoký, vedlo by to k rozpuštění velké části organických sloučenin, což by negativně ovlivnilo zisk pevné fáze jako produktu.

- Velikost částic

Z důvodu dlouhé reakční doby nemá na úspěšné dokončení konverze velikost částic velký význam. Velikost částic je ovšem důležitá pro hladký chod kontinuálních reaktorů, aby nedocházelo k častému ucpávání.

- Reakční doba

Obvyklá doba reakce pro metodu HTC je mezi 1 až 72 hodinami. Záleží na druhu biomasy, která je konvertována. Celkový vliv času a teploty na HTC popisuje veličina „f“, neboli reakční intenzita. Ta vyjadřuje, kolik kyslíku je obsaženo ve výsledném produktu za daných reakčních podmínek. [24, 42]

$$f = 50 \cdot t^{0,2} \cdot e^{-\frac{3500}{T}} \quad (3.1)$$

kde: t je čas v sekundách a T je teplota v kelvinech.

- Hodnota pH

Zde platí, že čím kyslejší je reakční prostředí, tedy čím menší hodnota pH, tím rychlejší je karbonizace. [24] Reálně se ovšem silně kyselého reakčního prostředí nepoužívá jak z důvodu ceny, tak hlavně kvůli možné korozi reaktoru.

3.1.3 Chemická podstata

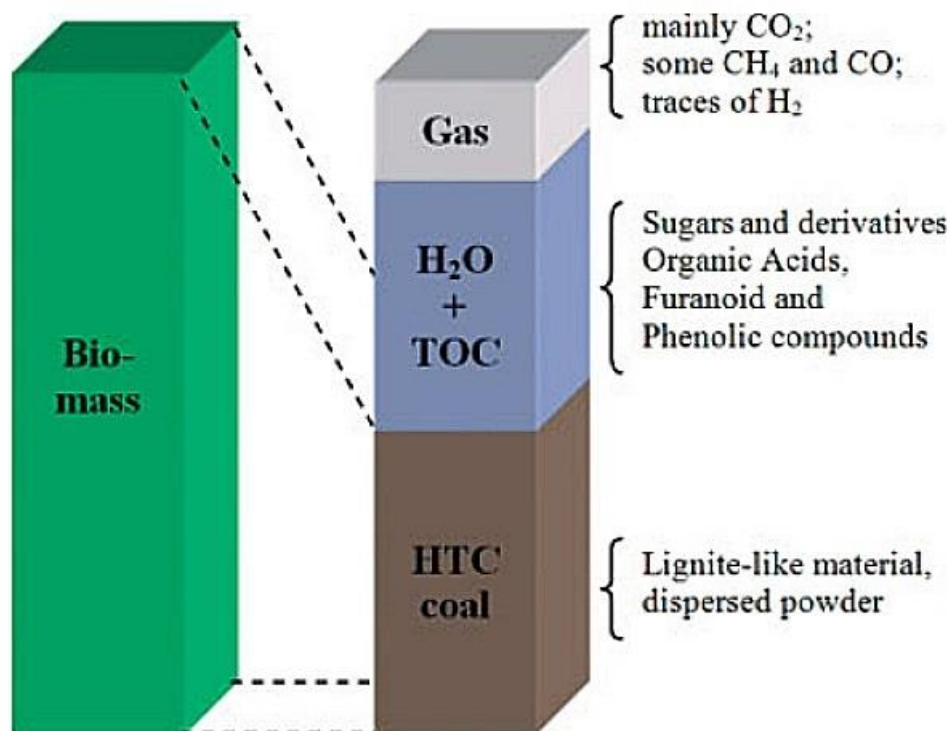
Hydrotermální karbonizace je exotermický proces, pomocí kterého je v molekulách biomasy snížen obsah kyslíku a vodíku. Obsah těchto prvků v molekulách je definován pomocí poměrů vzhledem k uhlíku. Jsou to tedy poměry O/C respektive H/C. Snižování obsahu zmíněných prvků je dosaženo pomocí reakčních mechanismů jako jsou:

- hydrolýza
- dehydratace
- dekarboxylace
- polymerizace (aromatizace)

Tyto reakce nepředstavují jednotlivé kroky, po kterých by proces probíhal, ale spíše probíhají souběžně. Výsledná energetická bilance této skupiny reakcí značí, že proces je exotermický. [42]

3.1.4 Charakteristika a využití produktů

Hlavním produktem hydrotermální karbonizace je materiál strukturou podobný uhlí nazývaný hydrochar. Vedle toho vznikají v závislosti na reakčních podmínkách ještě plynné a kapalné produkty. Plyn utvořený během procesu HTC se skládá hlavně z CO_2 , CH_4 a CO se vyskytují jen v malém množství. Mezi kapalné produkty patří hlavně voda a v ní rozpustěné organické sloučeniny. Hydrochar i když je vzhledem podobný uhlí, které vzniká pomalou pyrolýzou, má rozdílné vlastnosti i chemickou strukturu. [7, 42]



Obr. 3.1 Produkty hydrotermální karbonizace rozdělené podle skupenství [42]

Hydrochar vzniká ve dvou typech: [24]

- Primární

Vzniklý z primární struktury biomasy dehydratací a dekarboxylací. Tento typ je strukturou velmi podobný výchozí biomase, zvláště pokud je jako biomasa použito dřevo. Vzniká při nižších teplotách a formuje se delší dobu.

- Sekundární

Vzniká polymerizací produktů hydrolýzy. Sekundární typ nemá se strukturou výchozí biomasy nic společného a obvykle se vyskytuje v malých kuličkách s průměrem v řádech mikrometrů. Tento sekundární produkt je obvykle vyloučen na povrchu primárního a vzniká ho malé množství. Vzniká při vyšších teplotách a doba jeho formace je kratší.

V tabulce jsou porovnány vlastnosti pevných produktů hydrotermální konverze spolu s lignitem, což je nejmladší, nejméně karbonizované hnědé uhlí.

Tab. 3.2 popis produktů hydrotermální karbonizace a lignitu [24]

	Primární hydrochar	Sekundární hydrochar	Lignit
Reakční podmínky	250 °C, 4 h	300 °C, 0,5 h	40 °C, > 10 ¹⁰ h
Reakční intenzita f	0,42	0,5	0,5
Obsah uhlíku (hm %)	71,8	71,6	65-75
O/C molární poměr	0,24	0,26	0,12-0,4
Výhřevnost (MJ/kg)	28,8	27,5	19-22,5
Typické využití	Pevné palivo, hnojivo	Uhlíková čern, elektrody, adsorbent	Pevné palivo

Hydrochar může být využíván jako pevné biopalivo s větší energetickou hustotou, než měla biomasa, ze které vznikl a oproti které má další výhody, jako například jednodušší skladování a transport. Další využití nachází hydrochar díky svým vlastnostem, které jsou velmi podobné těm, které má amorfni uhlík a saze fosilního původu. Díky své pórovité struktuře a adsorbčním schopnostem může být využíván jako náhrada aktivního uhlí pro filtraci vody, nebo plynů. [7, 24]

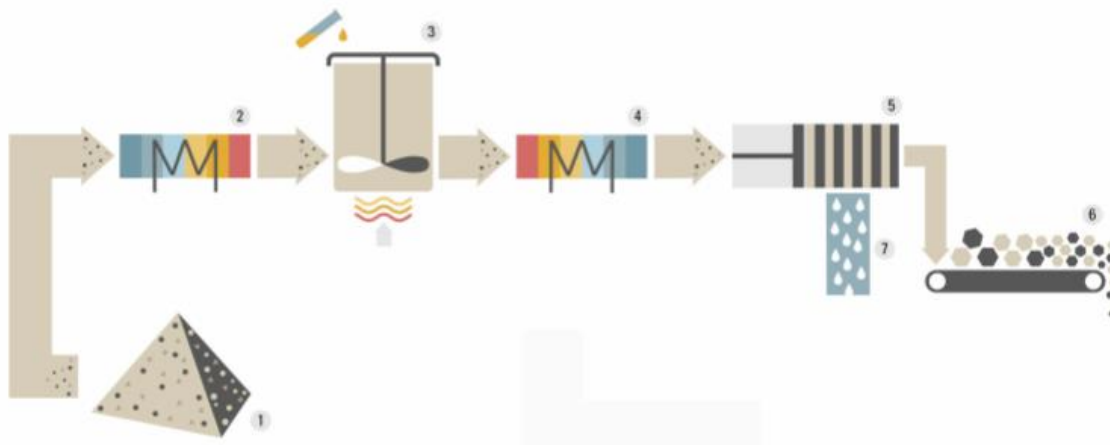
3.1.5 Současné komerční aplikace

Největší, v současné době fungující průmyslové aplikace technologie hydrotermální karbonizace zpracovávají až 10 000 tun mokré biomasy ročně. [24] Většinou se jedná o čistírenské kaly, pro které je díky vysokému obsahu vody a možnosti zpětně získávat fosfor použití hydrotermální konverze výhodné. [44]

Tab. 3.3 Současné komerční provozy hydrotermální karbonizace [24, 44]

Proces	AVA-CO2	CarboREN	TerraNova
Teplota °C	220	200	200
Tlak MPa	2,2	1,5-3	2-2,5
Čas h	2-4	1,5-3	2-4
Reaktor	Vsázkový, míchaný vstřikováním páry	Kontinuální válcový	Míchaná nádrž, kontinuální
Zpracováváný materiál	Různé druhy biomasy	Rostlinné odpady, průmyslové odpadní kaly	Čistírenské kaly
Tepelná účinnost %	59	84	75
Zpracovávané množství t/rok	8400	1440	10000

Popsaný proces firmy TerraNova hydrotermální karbonizace čistírenských kalů.

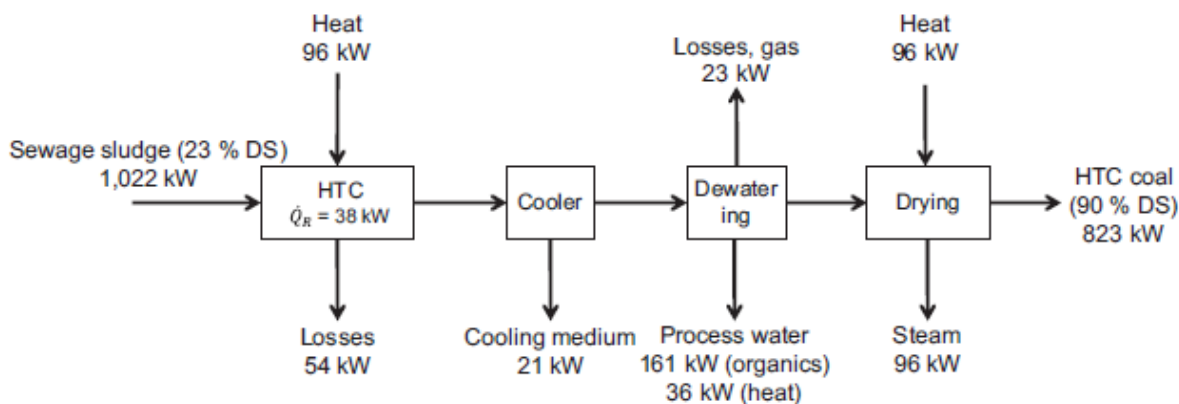


Obr. 3.2 Kontinuální proces hydrotermální karbonizace TerraNova Ultra Process [44]

Čistírenský kal (1) o obsahu sušiny cca 5-30 % je načerpán do výměníku tepla (2), kde probíhá předehřev. Předehřátý kal dále putuje do natlakovaného reaktoru (3), kde při působení katalyzátorů karbonizuje po dobu 3 h. Reaktor je externě ohříván na stálou teplotu 200 °C, natlakován na 2-3,5 MPa a navíc je kal uvnitř míchán. Produkt karbonizace je následně ve výměníku tepla (4) ochlazen, odebrané teplo je vráceno do předehřívacího výměníku (2). V odvodňovací jednotce (5) je pomocí lisu odstraněna přebytečná voda (7). Výsledný produkt podobný lignitu (6) může být rovnou spálen. Filtrát, který je bohatý na prvky jako dusík, nebo fosfor je využíván přímo jako hnojivo nebo podstupuje další úpravy pro extrakci těchto prvků. TerraNova Ultra Process běží ve městě Ti-ning v Číně, kde je v plánu zpracovávat na biopalivo až 40 000 tun kalu ročně, což odpovídá přibližně odpadu od 500 000 obyvatel. [44]

3.1.6 Energetická bilance procesu

Pro určení energetické bilance je v tabulce zobrazen tok energie procesu hydrotermální karbonizace čistírenského kalu. Pro výpočet bilance byl použit kontinuální reaktor o průtoku kalu 1,1 t/h a kal s obsahem sušiny 23 %. [24] Reaktor je osazen výměníkem tepla pro tepelnou rekuperaci, kdy je teplem produktu, který odchází z reaktoru předehříván kal na vstupu.



Obr. 3.3 Tok energie hydrotermální karbonizace čistírenského kalu [24]

Teplo vzniklé exotermickou reakcí je označeno \dot{Q}_R . Největší ztráty energie jsou patrné ve formě rozpuštěných organických látek, které odcházejí spolu s vodou při odvodňování produktu. Celková tepelná účinnost zobrazeného procesu hydrotermální karbonizace čistírenského kalu je 68 %, jestliže není zahrnuto sušení produktu, tepelná účinnost je 74 %. Po sušení má vzniklý hydrochar obsah vody pouze 10 %. [24]

3.1.7 Srovnání s pomalou pyrolýzou

Při srovnávání hydrotermální karbonizace s některým z bezvodých procesů se nabízí jako nejpodobnější protějšek pomalá pyrolýza, a to z důvodu podobných produktů. Mnoho chemických reakcí je v případě obou metod podobných a celková podstata, tedy rozklad velkých molekul obsažených v biomase na menší a jednodušší, je stejná. Nicméně i přes to rozdíl v procesních médiích určuje, jak bude proces probíhat a také charakteristiku produktů.

- Reakční podmínky

Obecně platí, že v případě pomalé pyrolýzy je zapotřebí pro úspěšnou konverzi dosáhnout vyšší teploty po delší čas. Například celulóza se rozpadá v případě pomalé pyrolýzy v rozmezí teplot od 300-400 °C, naopak při hydrotermální konverzi stačí teplota přibližně 220 °C. I když je reakční mechanismus podobný v obou metodách, dochází v případě hydrotermální konverze navíc k hydrolýze. Hydrolýza urychluje rozklad struktury biomasy, čímž je snížena potřebná aktivační energie, a to má za následek, že není nutné dosahovat vysokých teplot. [43] Další pozitivní vliv na rychlost rozkladu celulózy v případě hydrotermální konverze má pH vody.

- Produkty

Produkty pyrolýzy jsou pevné, kapalné a plynné látky. Ve srovnání s pomalou pyrolýzou, hydrotermální karbonizace produkuje větší podíl pevné fáze, více ve vodě rozpuštěných organických sloučenin a méně plynů, složení produktů je porovnáno v tabulce 3.4. Skladba a struktura produktu vzniklého hydrotermální konverzí, tzn hydrochar, je podstatně odlišná od těch vzniklých pomalou pyrolýzou. Hydrochar je více podobný uhlí vzniklému v přírodě, zejména nejmladšímu, které se nazývá lignit. Pevné produkty pomalé pyrolýzy jsou spíše podobné dřevěnému uhlí. [24, 43]

Tab. 3.4 Porovnání reakčních podmínek a výtěžnosti produktů pro pomalou pyrolýzu a HTC [43]

Proces	Reakční podmínky		Složení skupenství produktů v hm. %		
	Teplota	Čas	Pevné	Kapalné	Plynné
Pomalá pyrolýza	~ 400 °C	Dny	35	30	35
HTC	~ 180-250 °C	1-12 h	50-80	5-20	2-5

- Energetická bilance

Oba procesy mohou být exotermické, ovšem množství uvolněného tepla je silně závislé na typu zpracovávané biomasy a teplotě. Hrubý odhad uvolněného tepla pro obě reakce může být získán z vzorového příkladu rozkladu celulózy: [43]

Pomalá pyrolýza:**HTC:**

V tabulce je shrnuta tepelná bilance obou reakcí.

Tab. 3.5 Porovnání tepelné bilance pomalé pyrolýzy a hydrotermální karbonizace celulózy [43]

Proces	Pomalá pyrolýza	HTC
Rozsah provozních teplot (°C)	300-500	180-250
Spalné teplo celulózy (MJ/kg)	17,6	17,6
Uvolněné teplo (MJ/kg)	0,8	1,6
Spalné teplo pevného produktu (MJ/kg celulózy)	11,3	16

Z tabulky vyplývá, že teplo uvolněné při hydrotermální karbonizaci je přibližně dvojnásobné a zároveň z 1 kg celulózy vznikne metodou HTC produkt s větším spalným teplem, než je tomu v případě pomalé pyrolýzy.

Z hlediska termodynamiky, existuje hranice obsahu vody v biomase, od které je použití pomalé pyrolýzy neekonomické, nebo nesmyslné. Zde nastupuje možnost využití HTC, jako energeticky více účinné metody. Při obsahu vody nad 30 % je při pomalé pyrolýze více energie spotřebováno pro odpaření vody, než je reakcí vytvořeno. [24] V některých případech je spalována část produktu, pro předehřátí biomasy a odpaření vody, což ale dále negativně ovlivňuje výtěžnost procesu. V procesu HTC není potřeba žádné teplo na odpaření vody, ale na zároveň je potřeba brát v úvahu, že reakční voda musí být zahřata a pro následnou úpravu produktu odvodněním je také potřeba energie. Celková energie, kterou je nutno externě dodat je pro daný typ mokré biomasy je podstatně nižší v případě HTC. Na druhou stranu využití HTC pro suchou biomasu, nepřináší žádné výhody oproti pomalé pyrolýze. [43]

3.2 Hydrotermální zkapalňování

Hydrotermální zkapalňování je proces, pomocí kterého lze získat kapalné biopalivo z mokré biomasy. Reakčním prostředím je voda a používá se vyšších teplot 250-550 °C a tlaků 5-25 MPa, než je tomu v případě HTC. Reakční podmínky jsou tedy více intenzivní než v případě hydrotermální karbonizace. Hlavním produktem je organická kapalina, nazývaná také biocrude, a to z důvodu své podobnosti se surovou ropou. Díky vystavení vyšším teplotám a tlakům probíhá hydrotermální zkapalňování ve vodě, jež se blíží, nebo překonává, kritický bod. Voda ve stavu blízko kritickému bodu, nebo nad ním poskytuje vhodné prostředí pro chemické reakce, zejména hydrolytické, bez použití katalyzátorů. [46]

3.2.1 Hlavní parametry ovlivňující proces

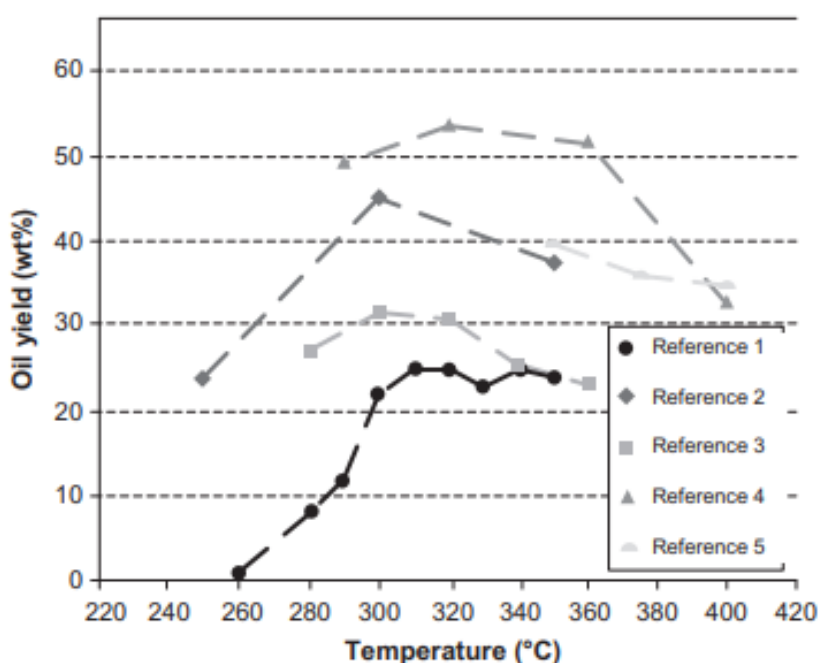
- Poměr vody a sušiny

V případě HTL stačí z chemického hlediska malý obsah vody v biomase, aby proběhly všechny reakce. Pro zajištění kvalitního produktu, bezproblémové operace reaktoru a s tím

spojené ekonomičnosti celého procesu, musí být biomasa s vodou v takovém poměru, by bylo možné ji čerpat do reaktoru. Z tohoto důvodu je ideálních 20 % sušiny na vstupu. Energetickou náročnost ohřevu velkého množství vody je možné snížit recyklací již vzniklého oleje, jako tomu bylo u PERC procesu. [24] Zároveň totiž platí, že čím větší je obsah sušiny ve vstupní biomase, tím více bude vyprodukováno oleje a proces bude mít větší výtěžnost. [7, 24]

- Teplota

Následující obrázek znázorňuje výtěžnost oleje v závislosti a na reakční teplotě, při různých procesech HTL. Reakční teplota silně ovlivňuje výtěžnost oleje.



Obr. 3.4 Výtěžnost oleje jako funkce reakční teploty [24]

Největší výtěžnost je zaznamenána v teplotním rozmezí 300-350 °C, přičemž ale záleží také na tom, jak rychle je v reaktoru směs zahřívána. Při indukčním ohřevu reaktoru lze dosáhnout rychlosti ohřívání až 140 °C/min. Při této rychlosti ohřevu je výtěžnost kapalné fáze přibližně o 20 % lepší, než při pomalém ohřevu 5 °C/min [24] U rychlosti ochlazování není pozorován žádný vliv na výtěžnost.

- Reakční doba

Při vystavení biomasy podmínkám, za kterých probíhá hydrotermální zkapalňování, probíhají velmi rychlé reakce rozkladu na kapalné a plynné produkty. Paralelně k nim probíhají i pomalejší reakce rozkladu na těžší dehty a pevné látky. [46]

Pokud je čas příliš krátký, zbytečně se produkuje méně oleje, než by mohlo vzniknout, a naopak pokud reakce trvá příliš dlouho, vzniká větší množství nežádoucích pevných produktů. Je tedy důležité vyvážit reakční čas tak, aby vznikalo maximum kapalných produktů. Například pro zpracování dřeva při 350 °C bylo naměřeno maximum kapalných produktů za přibližně 1 minutu. [24]

- Tlak

V případě podkritických podmínek platí, že větší tlak procesního média má za následek zvýšení výtěžnosti kapalných produktů na úkor produktů plyných. To je způsobeno faktem, že při větším tlaku jsou částice biomasy více narušeny, a to má za následek zjednodušení rozkladu. Pokud se ovšem hodnota tlaku nachází nad hodnotou kritickou bodu vody, nezpůsobuje další navýšení větší výtěžnost. [24]

- Velikost částic

Proces HTL zahrnuje reakci mezi vodou a biomasou, která se odehrává na rozhraní těchto fází, tedy na povrchu tuhých částic. Z toho důvodu hraje velikost částic na rozdíl od HTC důležitou roli pro výtěžnost reakce. Čím menší pevné částice biomasy jsou, tím větší povrch mají a tím více je prostoru pro reakce s vodou. Vhodné jsou částice o velikosti 0,4 - 0,8 mm. [24]

- Katalyzátory

Celulóza se rozkládá na různé produkty, pokud dekompoziční reakce probíhají za kyselých, nebo zásaditých podmínek. Na hodnotě pH směsi tedy závisí, které produkty budou vznikat. Pro kyselé prostředí platí, že produkty rozkladu jsou spíše pevné látky podobné těm vzniklým procesem HTC. Naopak při zásaditém pH směsi vznikají primárně kapalné olejovité produkty. [46] Z toho důvodu je žádoucí přidávat do směsi zásadité soli jako Na_2CO_3 , K_2CO_3 , nebo silné zásady NaOH , KOH .

3.2.2 Chemická podstata

Pochopení základních reakčních schémat procesu zkapalňování je klíčové pro návrh vhodných technologií, efektivních reaktorů a s tím spojené řízení tvorby žádoucích produktů. V případě HTL nejsou ovšem reakční mechanismy zatím plně pochopeny. Hlavní chemické reakce provázející proces hydrotermálního zkapalňování jsou hydrolyza, rozklad polymerů na monomery a jiné menší molekuly a mezimolekulární přesmyky uskutečněné pomocí dehydratace a dekarboxylace. Makromolekuly obsažené v biomase jsou nejdříve hydrolyzovány na kratší oligomery, nebo monomery. Ty se znovu repolymerizují, nebo se jim změni jejich funkční skupiny. [46]

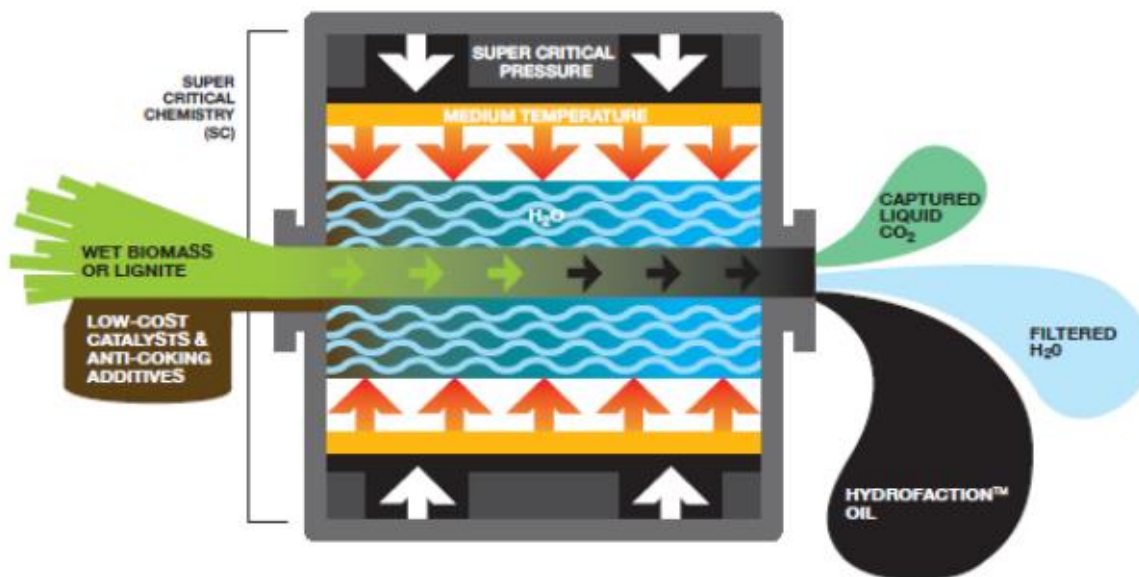
3.2.3 Charakteristika a využití produktů

Produkty hydrotermálního zkapalňování jsou kapalné, tzv. biocrude a v menší míře také plyny a pevné zbytky, které tvoří karbonizovaný organický materiál. Kapalné produkty hydrotermálního zkapalňování, které dohromady tvoří biocrude, nejsou stabilní. Z termodynamického pohledu jsou to meziproducty reakční cesty na stabilní produkty jako jsou CH_4 , CO_2 a H_2 . Bylo zjištěno více než 100 těkavých složek nacházejících se v HTL oleji. [24] Ty patří například mezi karboxylové kyseliny, fenoly, alifatické ketony a aromatické aldehydy. HTL oleje jsou zvláště vhodné pro energetické využití jako kapalné biopalivo. Mohou být použity jako náhrada nafty pro velké námořní dieselové motory, naftové hořáky nebo podobné aplikace, kde příliš nezáleží na kvalitě paliva. Pro použití v menších motorových vozidlech, nebo letadlech musí být dále upravovány, aby splnily odpovídající normy. [45]

3.2.4 Proces Hydrofaction

Proces Hydrofaction od firmy Steeper energy je vylepšeným procesem hydrotermálního zkapalňování založeném na procesu PERC. Základem je vhodná úprava biomasy, a to hlavně z důvodu velikosti částic a s tím spojené možnosti čerpání směsi. Biomasa je před reaktorem namleta na částice přibližně 0,5 mm velké a následně smíchána s recyklovaným olejem a vodou. Jako katalyzátor je používán K_2CO_3 . Typická směs obsahuje 18,7 % částic biomasy 2 % K_2CO_3

19,1 % recyklovaného oleje a 60,2 % vody, která je na rozdíl od procesu PERC také recyklována. V reaktoru je směs zpracovávána při 400 °C a 28-30 MPa po dobu přibližně 20 minut. Pro tento proces je také charakteristický rychlý ohřev (400 °C/min) pomocí indukčních ohřivačů a uvolnění tlaku až po ochlazení. [24, 47]



Obr. 3.5 Zjednodušené schéma procesu Hydrofaction [47]

Olej produkovaný procesem Hydrofaction je kvalitní náhradou surové ropy, který může být dále transformován na biopaliva pro spalovací motory, nebo využit jako zdroj chemikálií či mazacích olejů. Ve srovnání se surovou ropou má přibližně stejný obsah energie, 38 MJ/kg oproti 42 MJ/kg u ropy, menší obsah síry, ale obsahuje více kyslíku. Díky menšímu obsahu síry je při spalování vyprodukováno méně SO_x emisí. Produkt je plně kompatibilní s existující infrastrukturou pro zpracování fosilní ropy. Největší v současné době fungující zařízení je v provozu v Dánsku a dokáže zpracovat 20 kg/h biomasy. [47]

3.2.5 Energetická bilance procesu

Výpočet energetické bilance byl proveden na základě dat získaných z procesu HTU, pro hypotetický reaktor o průtoku 130 000 tun biomasy za rok. Vstupními daty výpočtu jsou výhřevnost získaného oleje (33,3 MJ/kg), výhřevnost biomasy (17,5 MJ/kg), kdy při zisku 0,3 kg oleje z 1 kg biomasy a nutného tepla pro ohřev reaktoru (1,3 MW) vychází účinnost procesu přibližně 50 %. [24]

Účinnost procesu by mohla být dále zvýšena, pokud by teplo pro ohřev reaktoru bylo aspoň z části dodáváno prostřednictvím spalování bioplynu získaného z rozpuštěných organických látek v procesní vodě.

3.2.6 Srovnání s rychlou pyrolýzou

- Produkty

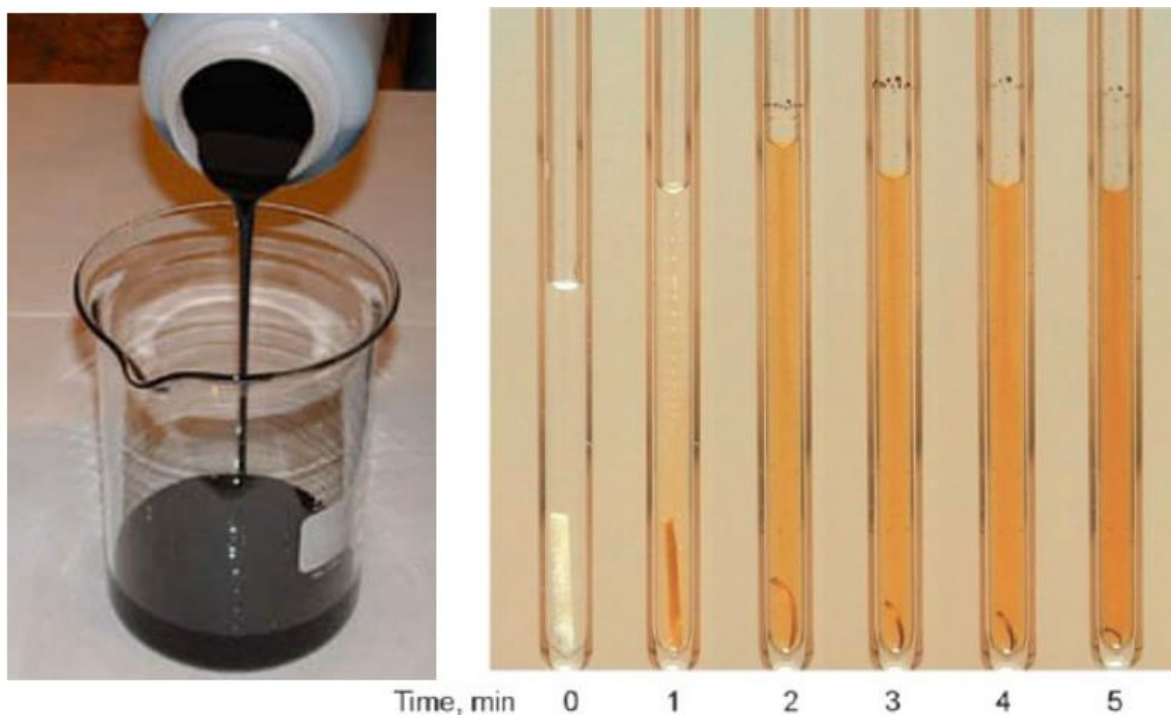
Oleje vzniklé hydrotermálním zkapalňováním jsou oproti pyrolýznímu oleji více viskózní. Rozdílnou vlastností je také jejich nemísitelnost s vodou. Organická část HTL olejů má daleko menší obsah kyslíku a větší obsah uhlíku, právě vysoký stupeň oxidace pyrolýzního oleje způsobuje jeho dobrou mísitelnost s vodou. Díky menšímu obsahu kyslíku je HTL olej více výhřevný a tím pádem i vhodnější pro další úpravu na kapalná paliva vyšší kvality. [46]

Nejdůležitější rozdíly ve vlastnostech mezi pyrolýzními oleji, ropou a HTL oleji jsou shrnuty v tabulce.

Tab. 3.6 Srovnání vlastností HTL oleje, pyrolýzního oleje a ropy [24]

		HTL olej	Pyrolýzní olej	Ropa
Obsah vody	Hm. %	3-14	15-30	< 3
Výhřevnost	MJ/kg	33,2-38,4	16-23	43,3-46,1
Obsah uhlíku	Hm %	78,5-85,1	55-64	85-90
Obsah kyslíku	Hm %	6,6-15,3	28-40	0-1,5
Dynamická viskozita	Pa.s	15 (61 °C)	0,11-0,34 (40 °C)	0,001-19,4 (15 °C)

Porovnání pyrolýzního oleje získaného rychlou pyrolýzou při atmosférickém tlaku a 500 °C s produkty hydrotermálního zkapalňování dřeva při 15 MPa a 340 °C. [48]



Obr. 3.6 Porovnání pyrolýzního oleje s produkty HTL v různých fázích zkapalnění [48]

- Energetická bilance procesů

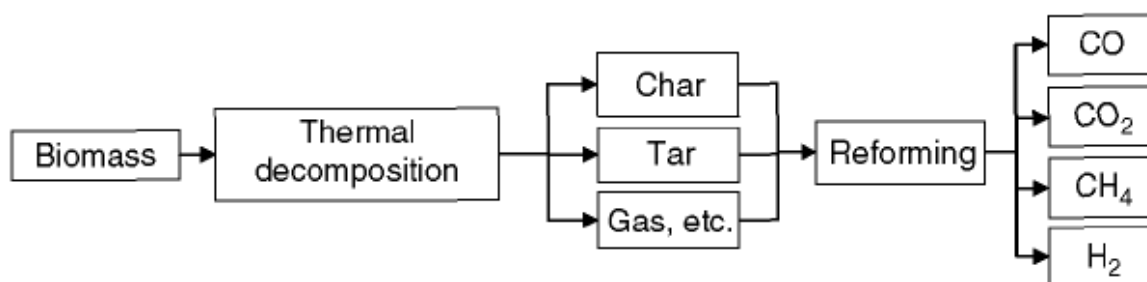
Kalkulace energetické náročnosti obou procesů byla provedena ve studii pro zpracování 1 t mořských řas s přibližně 20 % sušiny. Reakční podmínky v případě HTL procesu byly 350 °C a 20 MPa, rychlá pyrolýza probíhala za atmosférického tlaku a 500 °C.

Celkové energetické nároky (zahrnující i předúpravu, drcení a sušení) na konverzi při použití metody rychlé pyrolýzy byly 4611 MJ, respektive 2778 MJ v případě využití HTL. Porovnáním celkové energie ve vstupní biomase a celkové energie produktů obou druhů konverzních procesů vychází poměr využití energie 89,8 % u HTL a 78,7 % u rychlé pyrolýzy. Z pohledu energetické bilance je HTL lepší metodou zpracování mokré biomasy, a to z důvodu lepšího poměru využití energie při nižších energetických nárocích. [49]

3.3 Hydrotermální zplyňování

Ze zmíněných metod hydrotermální konverze pracuje metoda HTG v nejvyšším rozpětí teplot a s nejvyššími tlaky. Reakční podmínky musí být takto intenzivní, aby došlo k rozkladu molekul obsažených v biomase až na jednoduché molekuly plynů. Hydrotermální zplyňování probíhající ve vodě v nadkritickém stavu se označuje jako SCWG z anglického „Super critical water gasification“.

Biomasa se rozkládá nejdříve na složitější pevné, kapalné a plynné meziproducty jako dehet, nebo pevný karbonizovaný materiál nazývaný char. Teprve poté jsou tyto meziproducty dále rozloženy na plyny jako CO, H₂, CO₂ a CH₄. [11]



Obr. 3.7 Schématické zobrazení procesu hydrotermálního zplyňování [11]

3.3.1 Hlavní parametry ovlivňující proces

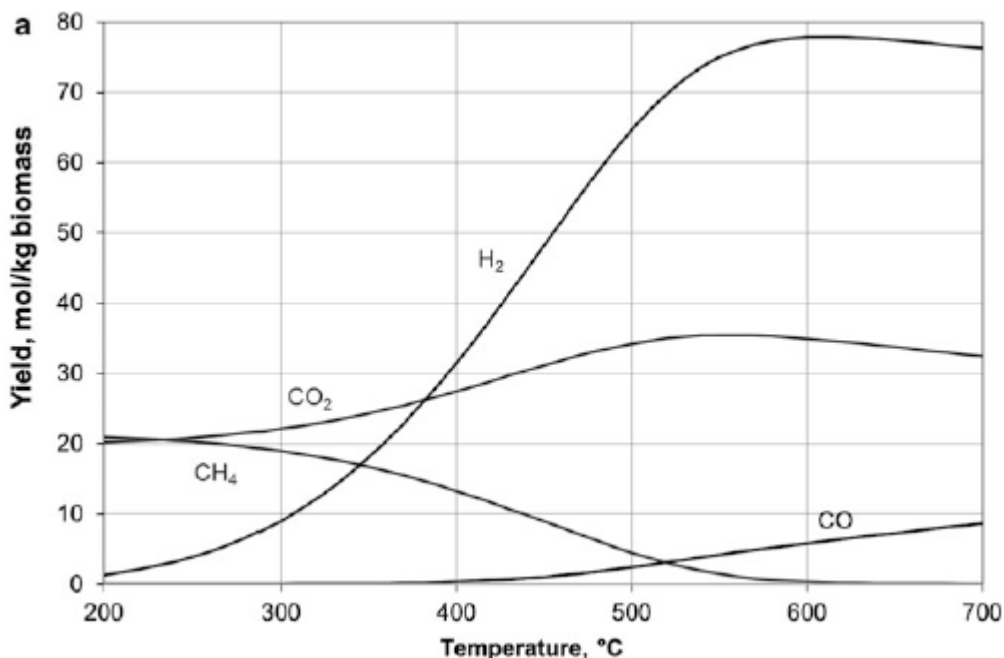
- Poměr vody a sušiny

Stejně jako v případě metod HTC a HTL, i zde tento parametr ovlivňuje celkovou výtěžnost plynu, jelikož množství vzniklého plynu je úměrné množství biomasy, která mohla zreagovat. Obsah sušiny 10 % je považován z energetického hlediska za minimum. Na druhou stranu, pokud je množství sušiny příliš velké, vzniká větší množství nežádoucích pevných a kapalných produktů a je nutné tento efekt vyvážit použitím vhodných katalyzátorů.

Poměr vody a sušiny zpracovávané směsi také ovlivňuje složení vzniklého plynu. Čím více vody ve směsi je tím více vznikne vodíku na úkor methanu. [24]

- Teplota

Teplota má na průběh reakce a výtěžnost plynu velký vliv. Obecně pro metodu HTG platí, že na teplotě je závislé výsledné složení získaného plynu. Na obrázku je zobrazeno složení plynu v závislosti na teplotě směsi 20 % dřeva a 80 % vody při 30 MPa.



Obr. 3.8 Závislost složení plynu vzniklého procesem HTG na reakční teplotě [24]

Při hydrotermálních podmínkách a teplotách do 500 °C jsou jedinými stabilními uhlikatými produkty CH₄ a CO₂, až při vyšších teplotách začíná formace CO. Obsah vodíku stoupá stabilně přibližně od 350 °C a při vyšších teplotách je výhřevná složka vzniklého plynu tvořena výhradně vodíkem. [11] Teplota dále také zlepšuje účinnost konverze. Přírůstek účinnosti zplyňování při změně teploty z 500 °C na 700 °C je více než 60 %. Účinnost zplyňování kukuřičného škrobu se může v případě SCWG blížit 100 % při teplotě 700 °C. [50] Příliš pomalé ohřívání má za následek vznik těžkých dehtů a karbonizovaných zbytků, které se velmi těžko zplyňují. Pro úspěšnou konverzi biomasy na plyny je proto žádoucí co nejrychlejší zahřátí na požadovanou teplotu.

- Reakční doba

Delší reakční doba působí pozitivně na výtěžnost procesu. Existuje ovšem optimální reakční doba, která i když je překročena, nedochází k dalšímu zvýšení účinnosti. Tato doba je závislá na ostatních reakčních podmínkách jako je teplota a tlak, kdy při vyšší teplotě a tlaku se optimální reakční doba zkracuje. [24]

- Tlak

U metody HTG tlak ovlivňuje ve větší míře jen prvkové složení plynu. S většími hodnotami tlaku vznikají směsi plynů s nižším počtem molů, v tomto případě méně vodíku a více methanu. [24]

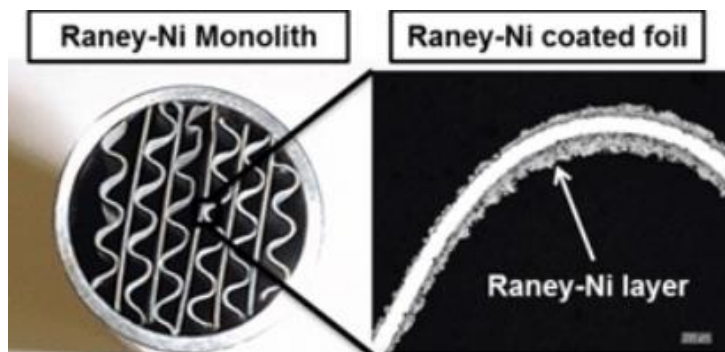
- Velikost částic

Jelikož pro vytvoření plynu musí být biomasa nejdříve zkapalněna, je velikost částic důležitá ze stejného důvodu jako u HTL. Větší částice, které nejsou nejdříve zkapalněny na frakce s nižší molekulární hmotností mohou být zplyňovány pouze za vysokých teplot. [24]

- Katalyzátory

Přidáním katalyzátorů v podobě zásaditých solí lze dosáhnout maximální možné výtěžnosti plynu. Nicméně většina biomasy již obsahuje dostatečné množství zásad k dosažení požadovaného efektu. Proto se katalyzátory nepoužívají ke zvýšení reaktivity, ale spíše proto, aby vznikal žádoucí produkt, tedy ke zvýšení selektivity.

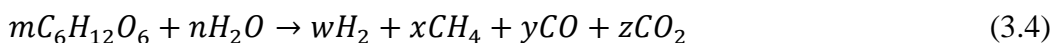
Jako katalyzátory jsou využívány kovy (Ru, Rh, Pt) na v hydrotermálních podmínkách stabilním podkladu (aktivní uhlí, TiO₂, ZrO₂). Případně může být katalyzátorem samotný materiál reaktoru, v tomto případě se používá slitin Ni. Nikl se také používá ve formě Raneyho katalyzátoru, což je hydroxidem upravená slitina hliníku a niklu. Hydroxid rozpouští hliník a katalyzátor má potom větší plochu povrchu. Speciálně pro produkci methanu za nižších teplot se osvědčil katalyzátor v podobě 2-8 % ruthenia naneseného na aktivní uhlí. Zvláště pro nízkoteplotní HTG je použití katalyzátorů nutností. [11, 51]



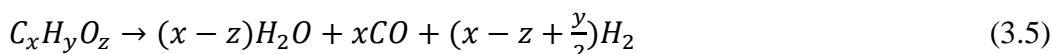
Obr. 3.9 Raneyho nikl [51]

3.3.2 Chemická podstata

Hydrotermální zplyňování je kromě jiných reakcí tvořeno zejména hydrolyzou a oxidací. Pokud je zjednodušeno složení biomasy pouze na obecný vzorec C₆H₁₂O₆, proces hydrotermálního zplyňování probíhá podle této reakce: [11]

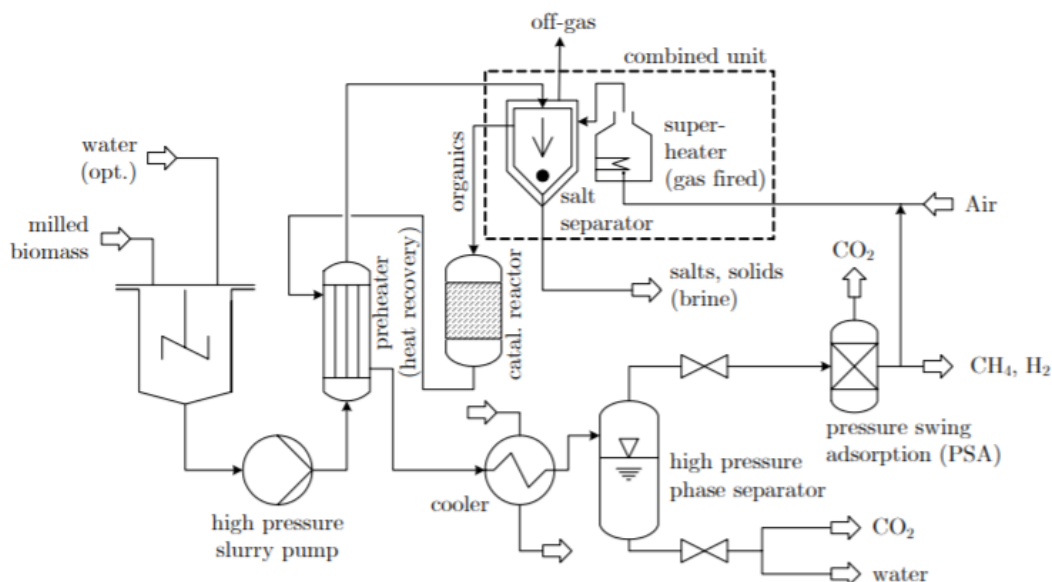


Hlavní termochemické reakce, které jsou přítomny při hydrotermálním zplyňování jsou parní reformování (3.5), patřící mezi endotermické, dále water-gas shift reaction (3.6) a metanace (3.7), které jsou exotermické. Celkově je při nízké koncentraci biomasy proces hydrotermálního zplyňování většinou endotermický, nicméně přidání menšího množství oxidačního činidla je schopno učinit proces exotermickým pouze s malou ztrátou výhřevnosti vzniklého plynu. [56]



3.3.3 Zplyňovací zařízení a reaktory

Typické zařízení pro hydrotermální zpracování biomasy je složeno z přehříváče, zplyňovacího reaktoru, výměníku tepla (přehříváč – chladič produktů) a separátoru plynné a kapalné fáze. Dále mohou být zařazeny další úpravné systémy, například pro oddělení oxidu uhličitého, nebo solí.



Obr. 3.10 Schéma zařízení pro hydrotermální zplyňování biomasy [52]

Protože procesu hydrotermálního zplyňování vždy předchází zkapalňování, které se většinou odehrává v přehříváči biomasy, do samotného kontinuálního zplyňovacího reaktoru vstupuje směs vody, již zkapalněné biomasy a plyny vzniklé v přehříváči. Navíc je zde přítomna i pevná fáze biomasy a ve vodě rozpuštěné soli. Reaktor by tím pádem měl být schopen zpracovávat heterogenní směsi. Protože je reaktor zahříván externě, je nutné, aby v něm směs proudila z důvodu rovnoměrného zahřívání. Samotné reaktory využívané při hydrotermálním zplyňování mohou být jak vsázkové, tak i kontinuální, ale preferováno je využití kontinuálních reaktorů, jelikož umožňují rychlejší zahřívání směsi. Obecně jsou využívány reaktory s pevným ložem. [11] Ty jsou válcovitého tvaru, kde uvnitř je na podporách rozmístěn katalyzátor a mezi nimi proudí směs vody a biomasy, která je postupně konvertována na plynné produkty. [24]

3.3.4 Produkty a jejich využití

Plyny vytvořené hydrotermální konverzí biomasy jsou složeny primárně z CO_2 , H_2 , CH_4 , CO a v menší míře z C_2H_6 a C_3H_8 . Spalné teplo je závislé na poměru vodíku a methanu ve vzniklém plynu. Plyny vzniklé vysokoteplotní konverzí, kde převládá vodík mají spalné teplo přibližně $10\text{--}13 \text{ MJ/m}^3$, naopak ty vzniklé katalyzovanou nízkoteplotní konverzí, kde je více methanu se pohybují v rozmezí $17\text{--}22 \text{ MJ/m}^3$.

Jelikož většina nečistot zůstává rozpuštěna, nebo je vyloučena v procesní vodě, vzniklý plyn je velmi čistý a prakticky bez dehtů a pevných částic. Na methan bohatý plyn lze separací CO_2 vyčistit do té míry, že může nahradit v mnoha aplikacích fosilní palivo zemní plyn. Právě díky čistotě plynu je možné jej přímo spálit v plynových motorech, nebo turbínách.

Další možné využití je v palivových článcích s tuhými oxidy (SOFC). Z plynu, vzniklého za vyšší teploty, který obsahuje více vodíku, může být získán vodík v čisté formě. Tato výroba by mohla být čistější alternativou získání čistého vodíku oproti parnímu reformování zemního plynu. [24]

3.3.5 PSI proces

Proces PSI (Paul Scherrer Institut) vyvinutý a provozovaný na výzkumném ústavu Paula Scherrera ve Švýcarsku má v současné době nejvíce slibné výsledky a připravuje možné budoucí komerční využití této technologie. Proces je rozdělen na dvě části, zkapalnění a následné zplyňování. Po úpravě na čerpatelnou směs je biomasa nejdříve v předehřívачi zahřáta na 450 °C a natlakovaná na 25-30 MPa. Po této fázi je směs zkapalněna a ve speciálním odlučovači je oddělen roztok solí a jiných anorganických sloučenin. Hlavní proud biomasy pokračuje do zplyňovacího reaktoru, kde ve vodě v nadkritickém stavu vzniká plyn. Reakce jsou katalyzovány nosičovým katalyzátorem v podobě 2-5 % Ru na granulích aktivního uhlí. Jelikož je reakce lehce exotermická, není třeba reaktor externě zahřívat, nebo chladit. Po zchlazení procesní vody je oddělena plynná fáze od kapalné a část plynu spálením poskytuje potřebné teplo pro předehřívач. [48] Největší aplikace dosahuje průtoku 50 kg/h. Hlavním produktem PSI procesu je syntetický zemní plyn, převážně složený z methanu.

Odlučovač soli je nutnou komponentou celého kontinuálního procesu, jelikož zabraňuje usazování solí a jiných anorganických sloučenin v reaktoru a odloučené soli navíc nepřijdou do kontaktu s katalyzátory. Některé anorganické sloučeniny totiž mohou působit jako katalytické jedy. Navíc získaný roztok solí a anorganických látek obsahuje hodnotné prvky jako fosfor, draslík a vápník, které mohou být dále zužitkovány. [48]

3.3.6 Srovnání s klasickým zplyňováním

Konvenční metody termochemického zplyňování čelí zásadnímu problému a tím je tvorba dehtů, pevných zbytků (char) a pevných částic. Tyto znečišťující látky způsobují závažné provozní problémy na zplyňovacím zařízení. Kondenzující dehet ulpívající na stěnách může způsobit ucpaní a tvorba charu přispívá k energetickým ztrátám.

Problémem klasického zplyňování je účinnost procesu při zpracování mokré biomasy. Pokud je například biomasa s 80 % obsahem vody zpracovávána konvenčním zplyňováním, účinnost konverze je pouze 10 %. Zatímco při použití metody HTG v prostředí nadkritické vody se účinnost u biomasy se stejným obsahem vody pohybuje kolem 80 %. [11, 24]

SCWG má tedy oproti konvenčnímu zplyňování následující výhody: [11]

- Menší produkce dehtu, a charu. To je způsobeno dobrou rozpustností organických látek, které formují dehet, v procesní nadkritické vodě. Plyn je celkově čistší a není nutné jej před využitím dalším procesem čistit.
- Heteroatomy jako síra, dusík, nebo halogeny zůstávají v kapalné fázi, čímž odpadá nutnost nákladného čištění plynu před použitím
- Lepší účinnost pro mokré druhy biomasy
- SCWG je schopna produkovat plyn s větším obsahem vodíku
- Plyn bohatý na vodík s pouze malým množstvím oxidu uhelnatého lze vyrobit v jednom procesním kroku

Toxické odpady

Další výhodou procesu je možnost zpracovávat odpad, který je toxický, či jiným způsobem zdravotně závadný. Vysoce toxické odpady obsahující například polychlorované bifenyly a dioxiny mohou být díky podmínkám, které poskytuje voda v nadkritickém stavu, oxidovány na neškodné plyny. Tento proces oxidace se nazývá SCWO z anglického „Supercritical water oxidation“. [11]

4 Zhodnocení technologie

Hydrotermální technologie pro konverzi biomasy zatím stále nejsou příliš rozšířené. Pro mnoho aplikací dává větší ekonomický smysl investice do dobře známých, levnějších i když ne tolik účinných konvenčních metod termochemické konverze. Na druhou stranu příklady komerčně udržitelného využití hydrotermální technologie lze najít například v oblasti zpracovávání čistírenských kalů. Pro tento typ organických odpadů s vysokým obsahem vody je hydrotermální zpracování daleko lepší alternativou, a to jak z energetického hlediska, tak i kvůli dopadu na životní prostředí. Nutné, energeticky náročné sušení biomasy je totiž většinou prováděno pomocí energie získané spalováním fosilních paliv, jako je zemní plyn. [24]

Hydrotermální karbonizace má výhodu v tom, že jsou využívány menší teploty a tlaky, než je tomu v případě HTL nebo HTG a díky tomu není potřeba řešit technické problémy spojené s provozem reaktorů za vysokých teplot a tlaků. Z toho důvodu existuje již několik společností provozujících HTC na průmyslové úrovni.

Metoda hydrotermálního zkapaňování může v budoucnu produkovat transportní paliva například pro leteckou dopravu, protože využití alternativního pohonu je v tomto sektoru zatím v nedohlednu. Nejvíce slibné jsou v současné době zařízení zpracovávající mořské řasy, a to díky jejich velikosti, jednoduchému čerpání a vysokému obsahu lipidů.

Hydrotermální zplyňování má nesporné výhody ve zpracovávání odpadních kalů z důvodu vysoké účinnosti a schopnosti eliminace toxických látek a patogenů. Nicméně tato metoda je stále ještě ve fázi výzkumu a vyžaduje další vývoj pro implementaci do průmyslového měřítka. [7, 11, 26]

4.1 Technickoekonomická analýza

Ze studií TEA metody hydrotermální karbonizace vyplývá, že produkovat hydrochar je pořád více nákladné než produkce biocharu pomalou pyrolýzou. Konkrétně pelety hydrocharu mohou být produkovány za 260 Kč/GJ a to z odpadní biomasy, která je k dispozici zadarmo. Avšak nejsou zohledněny hlavní výhody HTC a to možnost zpracovat mokrou biomasu a možné další využití procesní vody.

Zhodnocením metody HTL pro zpracování mořských řas na transportní biopaliva vychází minimální prodejní cena paliva v přepočtu na 15000 Kč/m³. Za tuto cenu je nutno palivo prodat, aby zisk pokryl alespoň náklady na provoz. Jedná se o ideální scénář, parametr minimální prodejní cena paliva je proměnlivý a silně závislý na výtěžnosti procesu a použitém druhu biomasy.

Hydrotermální zplyňování je zatím pouze ve fázi vývoje, a proto neexistuje žádná přesná analýza. Nicméně odhad ceny vodíku produkovaného pomocí HTG je stanoven na 65 Kč/GJ. Cena HTG zařízení zpracovávajícího 1580 l/h kejdy pracujícího při 22 MPa a 350 °C je odhadována v přepočtu na 22 milionů Kč. Tato cena, při stejném ročním objemu vzniklého plynu, pořád převyšuje cenu konvenčního zařízení pro výrobu bioplynu, anaerobní digesce. [11]

4.2 Provozní problémy

Všechny tři metody hydrotermálního zpracování biomasy tzn. HTC, HTL a HTG prošly úspěšně stádiem pilotních provozů. Pro úspěšné komerční využití je pro některé typy aplikací ovšem potřeba vyřešit určité technické problémy.

4.2.1 Koroze

Při hydrotermální konverzi se natlakovaná a zahřátá voda uzavřená v reaktoru stává vysoce korozivní. Zpracovávaná biomasa totiž obsahuje malé množství prvků jako síra, fosfor nebo chlor. Tyto prvky ve vodném prostředí reagují za vzniku kyselin jako jsou HCl, H₂SO₄ a H₃PO₄, které ve vodě disociují na ionty a tvoří ideální prostředí pro elektrochemickou korozi.

Na vysokou teplotu zahřátá voda v nadkritickém stavu obsahující spolu s kyslíkem tyto kyseliny tvoří vysoce korozivní prostředí, a to i pro nerezové oceli a chrom-niklové slitiny.

Mezi způsoby, pomocí kterých lze minimalizovat výskyt koroze u reaktorů patří například: [11]

- Minimalizace kontaktu korozivní vody se stěnami reaktoru.

Toho je docíleno například pomocí průchozí stěny reaktoru, kterou stále omývá čistá voda.

- Úprava procesu

Přidáním zásaditých solí a neutralizací kyselin může být eliminována koroze způsobená kyselinami. Úprava provozních teplot a tlaků může pomoci také, ale není ve většině případů příliš praktickým řešením.

- Korozivzdorné vložky.

Mezi používané vysoce korozivzdorné materiály patří titan, niob nebo keramika.

I když lze pomocí výše popsaných metod korozi omezit, jejich použití vyžaduje složitější konstrukci reaktoru a tím zvyšuje i jeho cenu.

4.2.2 Zanášení

Problém nevzniká u řídké směsi kalu, ale spíše u druhů biomasy, která obsahuje větší, nepravidelné částice, nebo pokud jsou částice vláknité. Čerpání takovéto směsi za vysokých tlaků (>22 MPa) je náročné pro všechny části hydrotermálního zařízení. Vláknitá biomasa ucpává jak zubová, tak i šroubová čerpadla a zbytky se hromadí v reaktoru a výměnících tepla. Rozemletí biomasy na malé částice je proto důležité pro bezproblémový dlouhodobý provoz kontinuálních reaktorů. Je nutno vyvážit poměr sušiny a vody ve směsi z důvodu výtěžnosti a zanášení systému zbytky. Tento poměr je odlišný pro různé typy reaktorů. Právě schopnost bezproblémově čerpat směsi biomasy s vysokým obsahem sušiny je jedním z hlavních problémů brzdící další vývoj kontinuálních systémů pro aplikaci hydrotermální konverze.

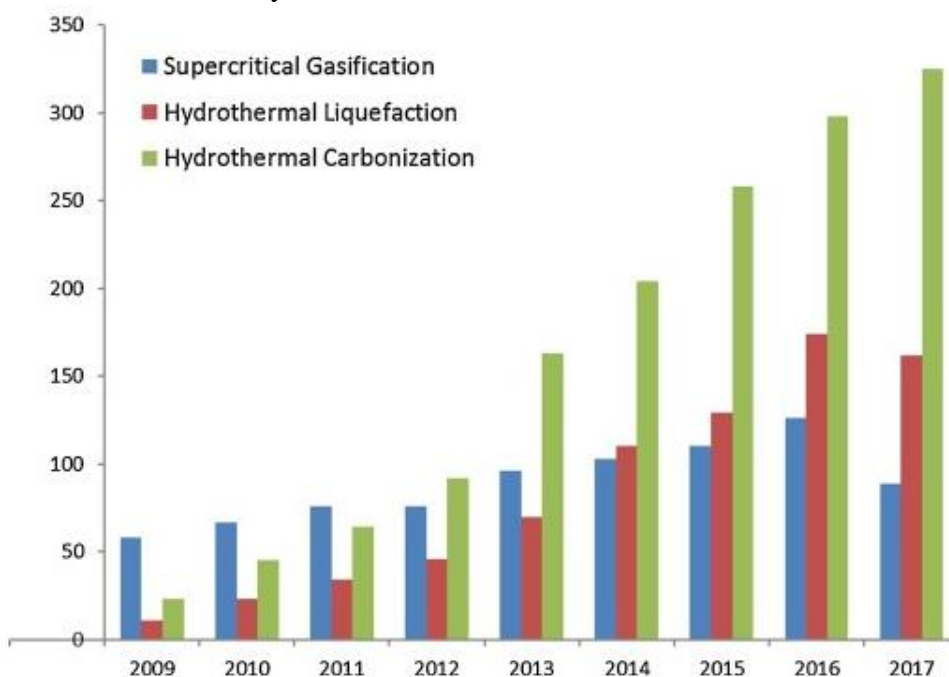
Při zpracování biomasy vzniká také problém s usazováním anorganických prvků v ní obsažených na povrchu předehříváče a katalyzátorovém loži. V usazeninách jsou přítomny hlavně sloučeniny vápníku, hořčíku a fosforu. Toto nežádoucí usazování lze minimalizovat separací těchto prvků v předehříváči přidáním materiálu, na který se vysráží místo stěn předehříváče. [24, 26]

4.2.3 Deaktivace katalyzátorů

Pro zajištění maximalizace výtěžnosti a správného poměru produktů, hlavně u HTG, se používají vícesložkové, tzv. nosičové katalyzátory. Aktivní katalyzátor, jako například Ru, Pt, Rh, Ni je nanesen na podklad z nejčastěji inertního materiálu. Deaktivací se rozumí snížení aktivity katalyzátoru, čehož je dosaženo blokováním jeho povrchu. Právě kombinace vysokých tlaků, teplot, vystavení uhlovodíkům a katalytickým jedům, které vznikají z prvků obsažených v biomase má za následek postupný pokles aktivity katalyzátorů. Například pro niklové katalyzátory používané pro katalýzu hydrotermálního zplyňování jsou hlavním katalytickým jedem sloučeniny síry. I když je v biomase obsah síry nízký, vznikající H_2S tvoří na povrchu niklu sulfidy, čímž blokuje jeho aktivitu. Dalšími mechanismy deaktivace katalyzátorů jsou zauhlíkování povrchu, nebo spékání nosiče s katalyzátorem. Citelné snížení aktivity způsobené deaktivací je u niklových katalyzátorů pozorovatelné už po pár hodinách kontinuálního provozu zařízení hydrotermálního zplyňování. [11, 54]

4.3 Budoucí vývoj

S každým dalším rokem zájem o výzkum v oblasti hydrotermálních procesů stoupá. V poslední době hlavně z důvodu možného zisku pokročilých uhlíkových materiálů a struktur z biomasy. Tyto materiály jako grafen, nanotuby, fullereny a další uhlíkové nanostruktury nacházejí uplatnění jako materiály elektrod nebo součásti superkapacitorů. Hydrotermální metody zpracování biomasy tedy v budoucnu nebudou jen prostředkem pro získání paliv, ale mohou nalézt využití i v jiných odvětvích. Zajímavým využitím hydrotermálních metod je hydrolýza celulózy obsažené v biomase na glukózu. Takto získaná glukóza může být využita pro produkci krmiva, nebo jako substrát pro alkoholovou fermentaci. Hydrotermální metody se využívají i pro produkci chemikálií, příkladem může být produkce furfuralu z pentóz obsažených v hemicelulóze. Pro syntézu chemikálií by v budoucnu mohla být díky hydrotermálním metodám nahrazena ropa obnovitelnou biomasou. Taktéž by mohly hydrotermální metody pomoci s produkcí CO_2 neutrálních paliv pro obtížně dekarbonizovatelné sektory. [53]



Obr. 4.1 Počet publikovaných prací o hydrotermálních metodách v minulých letech [53]

Graf zobrazuje růst počtu publikací na téma hydrotermálního zpracování biomasy v průběhu minulých let, je patrný trend nárůstu zájmu o toto téma.

Hlavní prekvizity pro uplatnění hydrotermálních procesů jako zisku obnovitelné energie jsou nutný další technologický vývoj a legální uznání produktů jako regulérního obnovitelného paliva. Uznání produktů hydrotermální konverze jako regulérních energetických paliv může přinést právní jistotu pro možné budoucí investory do technologií, což výrazně urychlí nutný technologický vývoj. [55]

ZÁVĚR

Biomasa poskytuje levný a snadno dostupný zdroj surovin, který má oproti fosilním zdrojům výhodu v obnovitelnosti a z toho vyplývající dlouhodobé udržitelnosti. Vhodným typem konverze lze ze surové biomasy, pro kterou existuje jen omezené využití, vytvořit produkt se širším uplatněním, který je výhodnější používat. Produktem mohou být CO₂ neutrální paliva, ale také má do budoucna biomasa potenciál stát se náhradou ropy při syntéze chemikálií a výrobě pokročilých materiálů. Mezi nejvíce rozšířené metody konverze biomasy patří procesy termochemické a biochemické. Protože procesy konverze nejsou univerzálně vhodné pro všechny druhy biomasy, musí být vhodnost použitého procesu zvažena.

Biochemické procesy se vyznačují dobrým poměrem žádoucích a nežádoucích produktů a dokážou zpracovávat biomasu při nízkých teplotách. Jejich nevýhodou je dlouhý čas zpracování a jsou vhodné jen pro určitý typ biomasy. Zpracování pomocí termochemických procesů je vhodné pro více druhů biomasy a tímto způsobem lze vytvořit širší spektrum produktů. Termochemické procesy jsou založeny na zahřívání materiálu nad mez chemické stability organických sloučenin obsažených v biomase, které se následně štěpí na nízkomolekulární produkty. Samotné konverzi ovšem předchází nutné, energeticky náročné vypařování vody obsažené v biomase. Díky tomu nejsou klasické termochemické metody příliš účinné při zpracování biomasy s vysokým obsahem vody. Na zpracování druhů biomasy a odpadů s velkým množstvím vázané vody je nutné použít tak velké množství energie, že celkový energetický zisk může být velmi malý, nebo i záporný.

Při použití metody hydrotermální konverze, která probíhá na rozdíl od klasických termochemických metod ve vodním prostředí za zvýšeného tlaku a teploty, je možné se energeticky náročnému vypařování vody z biomasy vyhnout. Díky tomu je tato metoda pro biomasu s obsahem vody nad 40 % vhodnější. Voda se za zvýšeného tlaku a teploty stává jak reakčním prostředím, tak i procesním médiem. Právě proto, že v biomase probíhají hydrolytické reakce, rozklad struktury biomasy je urychlen a není tím pádem zapotřebí dosáhnout tak vysoké teploty, jako u klasických termochemických metod. Cílem hydrotermální konverze biomasy je redukce obsahu kyslíku spojena se snížením molekulární hmotnosti. Obě změny zvyšují u produktů konverze výhřevnost oproti nezpracované biomase.

Potenciál použití horké vody pod tlakem pro získání organických sloučenin z biomasy byl objeven již v první polovině 20. století, ale až ropná krize v 70. letech byla impulzem pro další výzkum v této oblasti. Další vlna v zájmu o výzkum je zaznamenávána v posledních letech, a to z důvodu snahy o přechod k obnovitelným zdrojům a možnosti získání pokročilých materiálů.

Hydrotermální procesy, které se dělí na karbonizaci, zkapalňování a zplyňování jsou nejvíce ovlivňovány teplotou, reakční dobou a tlakem. Teplota spolu s reakční dobou mají vliv na celkovou výtěžnost a tlak musí být udržován na takové hodnotě, aby voda při dané teplotě setrvala v kapalném skupenství. Účinnost konverze biomasy s vysokým obsahem vody se pohybuje okolo 80 % a produkty hydrotermální konverze mají oproti produktům klasických termochemických metod vyšší výhřevnost. Jsou také svými vlastnostmi více podobné fosilním zdrojům jako je lignit, nebo ropa. Procesy probíhající při hydrotermální konverzi mohou být z velké části exotermické, z čehož vyplývá, že celková spotřeba energie je oproti konvenčním termochemickým metodám nižší. Pro zlepšení reaktivity se používají katalyzátory v podobě zásad, nebo kovů. Díky nim je možné zvýšit výtěžnost procesu, ale také podpořit tvorbu žádaného produktu.

Pro maximalizaci potenciálu a úspěšné komerční využití hydrotermálních procesů je nutné kontinuální zařízení, které dokáže pracovat dlouhodobě a bude schopné konkurovat levnějším, klasickým termochemickým metodám. Do budoucna je tedy zapotřebí odstranit problémy bránící právě dlouhodobému kontinuálnímu provozu. Těmito problémy jsou hlavně koroze reaktoru, zanášení anorganickými prvky, či většími částicemi biomasy a deaktivace

katalyzátorů. Hydrotermální konverze je pořád poměrně novou technologií, která ovšem má do budoucna prostor pro rozvoj a může pomoci k dekarbonizaci sektorů, kde je alternativní čisté řešení zatím v nedohlednu.

Cílem této bakalářské práce bylo stručně shrnout historii hydrotermální konverze, popsat jednotlivé metody hydrotermální konverze, jejich produkty a porovnat hydrotermální metody s klasickými termochemickými procesy. Do budoucna by pro mne bylo zajímavé na tuto práci navázat, například praktickou částí zabývající se vlivem provozních podmínek na hydrotermální proces a porovnáním výsledných produktů.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1.] MOUDRÝ, Jan a Zdeněk STRAŠIL. *Alternativní plodiny*. České Budějovice: ZF JU, 1996. ISBN 80-7040-198-2.
- [2.] ALONSO, David Martin, Stephanie G. WETTSTEIN a James A. DUMESIC. Bimetallic catalysts for upgrading of biomass to fuels and chemicals. *Chemical Society Reviews*. The Royal Society of Chemistry, 2012, **41**(24), 8075-8098. ISSN 0306-0012. Dostupné z: doi:10.1039/C2CS35188A
- [3.] KAMBO, Harpreet Singh a Animesh DUTTA. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2015, **45**, 359-378. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050
- [4.] *Phyllis2, database for (treated) biomass, algae, feedstocks for biogas production and biochar* [online]. TNO Biomass and Circular Technologies [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://phyllis.nl/>
- [5.] VASSILEV, Stanislav V., David BAXTER, Lars K. ANDERSEN a Christina G. VASSILEVA. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. 2010, **89**(5), 913-933. ISSN 0016-2361. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.10.022
- [6.] DEMIRBAS, Ayhan. Combustion characteristics of different biomass fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2004, **30**(2), 219-230. ISSN 0360-1285. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.pecs.2003.10.004
- [7.] PANDEY, Ashok, Thallada BHASKAR, Michael STÖCKER a Rajeev K. SUKUMARAN. *Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass*. Elsevier. ISBN 978-0-444-63289-0. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpRATCB001/recent-advances-in-thermochemical/recent-advances-in-thermochemical>
- [8.] The Conversion of Biomass into Biofuels | Sustainability: A Comprehensive Foundation. *Lumen Learning – Simple Book Production* [online]. Dostupné z: <https://courses.lumenlearning.com/suny-sustainability-a-comprehensive-foundation/chapter/the-conversion-of-biomass-into-biofuels/>
- [9.] PANT, K. K., a MOHANTY, P. (2014). Biomass, Conversion Routes and Products - An Overview. Theory to Practice, 1–30. <https://doi.org/10.1002/9781118693643.CHI>
- [10.] MAMVURA, T.A. a G. DANHA. Biomass torrefaction as an emerging technology to aid in energy production. *Heliyon*. 2020, **6**(3), e03531. ISSN 2405-8440. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03531
- [11.] BASU, Prabir. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theory (3rd Edition)*. Elsevier. ISBN 978-0-12-812992-0. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBGPTPDT1/biomass-gasification/biomass-gasification>
- [12.] Biochemical Conversion of Biomass | BioEnergy Consult. *BioEnergy Consult - Consulting Services in Waste Management and Biomass Energy | BioEnergy Consult* [online]. Dostupné z: <https://www.bioenergyconsult.com/biochemical-conversion-technologies/>

- [13.] HONIG, Vladimír; MILER, Petr; HROMÁDKO, Jan. Bioetanol jako inspirace do budoucna. *Listy cukrovarnické a řepařské*. 2008, 7-8, s. 203-206.
- [14.] SCHULZ, Heinz, Andreas KRIEG, Hans MITTERLEITNER a Barbara EDER. *Bioplyn v praxi: teorie - projektování - stavba zařízení - příklady*. Ostrava: HEL, 2004, 167 s. ISBN 80-86167-21-6.
- [15.] JEŘÁBKOVÁ, Julie, DUFFKOVÁ, Renata: Využití digestátu jako hnojiva. *Biom.cz* [online]. 2019-06-21 [cit. 2021-04-06]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-digestatu-jako-hnojiva>>. ISSN: 1801-2655.
- [16.] PARK, Chan Seung. *Current Developments in Thermochemical Conversion of Biomass to Fuels and Chemicals*. Rijeka: IntechOpen, 2018, Ch. 2. ISBN 978-1-78923-289-9. Dostupné z: doi:10.5772/intechopen.71464
- [17.] ZAFAR, Salman. Summary of Biomass Combustion Technologies [online]. BioEnergy Consult, 2019 [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: <https://www.bioenergyconsult.com/tag/biomass-combustion-process/>
- [18.] WANG, Shurong a Zhongyang LUO. *Pyrolysis of Biomass*. De Gruyter. ISBN 978-3-11-037457-5. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPB000011/pyrolysis-of-biomass/pyrolysis-of-biomass>
- [19.] BROWN, Robert C. a Kaige WANG. *Fast Pyrolysis of Biomass - Advances in Science and Technology*. Royal Society of Chemistry. ISBN 978-1-78262-618-3. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpFPBAST01/fast-pyrolysis-biomass/fast-pyrolysis-biomass>
- [20.] KLASS, Donald L. 6.2.2 *Biomass Moisture Content and Conversion Requirements*. Elsevier. ISBN 978-0-12-410950-6. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0060B401/biomass-renewable-energy/biomass-moisture-content>
- [21.] CHOO, Min-Yee, Lee Eng OI, Tau Chuan LING, Eng-Poh NG, Hwei Voon LEE a Joon Ching JUAN. *Chapter 10 - Conversion of Microalgae Biomass to Biofuels*. Academic Press, 2020, s. 149-161. ISBN 978-0-12-817536-1. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817536-1.00010-2>
- [22.] BUJANG, Ahmad. *Properties and bulk drying of biomass*. Iowa State University, 2011. Graduate Thesis. Iowa State University.
- [23.] DATT, Prem. *Latent Heat of Vaporization/Condensation*. Dordrecht: Springer Netherlands, 2011, s. 703-703. ISBN 978-90-481-2642-2. Dostupné z: doi:10.1007/978-90-481-2642-2_327
- [24.] VOGEL, Frédéric. *Hydrothermal Conversion of Biomass*. New York, NY: Springer New York, 2017, s. 1-46. ISBN 978-1-4939-2493-6. Dostupné z: doi:10.1007/978-1-4939-2493-6_993-1
- [25.] KNEŽEVIĆ, Dragan. *Hydrothermal conversion of biomass*. Printpartners Ipskamp Drukkers B.V., P.O Box 333, 7500 AH Enschede, 2009. Proefschrift. University of Twente.

- [26.] LUQUE, Rafael, Carol Sze KI LIN, Karen WILSON a James CLARK. *Handbook of Biofuels Production - Processes and Technologies (2nd Edition)*. Elsevier. ISBN 978-0-08-100455-5. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpHBPPTE01/handbook-biofuels-production/handbook-biofuels-production>
- [27.] KRUSE, Andrea, Axel FUNKE a Maria-Magdalena TITIRICI. Hydrothermal conversion of biomass to fuels and energetic materials. *Current Opinion in Chemical Biology*. 2013, **17**(3), 515-521. ISSN 1367-5931. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2013.05.004>
- [28.] SAIDUR, R., E.A. ABDELAZIZ, A. DEMIRBAS, M.S. HOSSAIN a S. MEKHILEF. A review on biomass as a fuel for boilers. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011, **15**(5), 2262-2289. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2011.02.015>
- [29.] RUIZ, Héctor A., Marc CONRAD, Shao-Ni SUN, et al. Engineering aspects of hydrothermal pretreatment: From batch to continuous operation, scale-up and pilot reactor under biorefinery concept. *Bioresource Technology*. 2020, **299**, 122685. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2019.122685>
- [30.] *Difference between Continuous and Batch Process: Industrial Automation [online]. 2017 [cit. 2021-5-7]. Dostupné z: <https://www.mindsmapped.com/difference-between-continuous-and-batch-process/>*
- [31.] *Capillary reactor [online]. Paul Scherrer Institut [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://www.psi.ch/en/operando/capillary-reactor>*
- [32.] *High pressure laboratory autoclaves [online]. Nano–Mag Technologies [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://www.nanomagtech.com/high-pressure-reactors-autoclaves>*
- [33.] VAN SWAAIJ, Wim a Sascha KERSTEN. Hydrothermal Conversion of Biomass: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water: I, Glucose Conversion in Hot Compressed Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research - IND ENG CHEM RES*. 2009/05/13, **48**. Dostupné z: doi:10.1021/ie801387v
- [34.] MARCUS, Y. *Supercritical Water: A Green Solvent: Properties and Uses: A Green Solvent*. 2012/05/29. Dostupné z: doi:10.1002/9781118310250
- [35.] *Chem. Listy: Kritické veličiny látek a jejich predikce [online]. Vysoká škola chemicko–technologická Praha, 2007 [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2007_12_989-993.pdf*
- [36.] ELLIOTT, Douglas C. Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils. *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2007/05/01, **21**(3), 1792-1815. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/ef070044u
- [37.] GOUDRIAAN, F. a D.G.R. PEFEROEN. Liquid fuels from biomass via a hydrothermal process. *Chemical Engineering Science*. 1990, **45**(8), 2729-2734. ISSN 0009-2509. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)80164-A](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)80164-A)
- [38.] *Hydrothermal carbonization of biomass material [online]. 2020 [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: <https://www.ennomotive.com/hydrothermal-carbonization-htc>*
- [39.] MOLTON, P., Alexander FASSBENDER a M. BROWN. *Stors: the sludge-to-oil reactor system: the sludge-to-oil reactor system*. 1986/01/01.

- [40.] BOUKIS, N., U. GALLA, H. MÜLLER a E. DINJUS. Biomass gasification in supercritical water. Experimental progress achieved with the VERENA pilot plant. *15th European Conference & Exhibition*. 2008/01/01.
- [41.] *Energy education: Coal formation* [online]. 2019 [cit. 2021-04-07]. Dostupné z: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Coal_formation
- [42.] FUNKE, Axel a Felix ZIEGLER. Hydrothermal carbonization of biomass: A summary and discussion of chemical mechanisms for process engineering. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. John Wiley, 2010/03/01, **4**(2), 160-177. ISSN 1932-104X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/bbb.198>
- [43.] LIBRA, Judy A, Kyoung S RO, Claudia KAMMANN, et al. Hydrothermal carbonization of biomass residuals: a comparative review of the chemistry, processes and applications of wet and dry pyrolysis. *Biofuels*. Taylor & Francis, 2011/01/01, **2**(1), 71-106. ISSN 1759-7269. Dostupné z: doi:10.4155/bfs.10.81
- [44.] Process - Hydrothermal Carbonization by TerraNova Energy. *Hydrothermale Karbonisierung durch das TerraNova® Ultra – Verfahren* [online]. Copyright © TerraNova Energy GmbH [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: <https://terranova-energy.com/en/project/process/>
- [45.] GUPTA, Ram B. a Ayhan DEMIRBAS. *Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuels from Grasses and Plants*. Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-76399-8. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpGDEBGP02/gasoline-diesel-ethanol/gasoline-diesel-ethanol>
- [46.] GOLLAKOTA, A.R.K., Nanda KISHORE a Sai GU. A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018, **81**, 1378-1392. ISSN 1364-0321. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- [47.] Hydrofaction® – Steeper Energy. *Steeper Energy* [online]. Copyright © STEEPER ENERGY [cit. 2021-04-09]. Dostupné z: <https://steeperenergy.com/hydrofaction/>
- [48.] VOGEL, Frédéric. *Pilot-scale demonstration of the hydrothermal gasification of wet biomass* [online]. Paul Scherrer Institut and Fachhochschule Nordwestschweiz, 2016 [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: <https://www.sccer-biosweet.ch/wp-content/uploads/Vogel-Biomass-for-Swiss-Energy-Future-2016.pdf>
- [49.] YANG, Changyan, Jinsheng WU, Zhao DENG, Bo ZHANG, Chang CUI a Yigang DING. A Comparison of Energy Consumption in Hydrothermal Liquefaction and Pyrolysis of Microalgae. *Trends in Renewable Energy*. 2017/06/01, **3**, 76-85. Dostupné z: doi:10.17737/tre.2017.3.1.0013
- [50.] D'JESÚS, Pedro, Nikolaos BOUKIS, Bettina KRAUSHAAR-CZARNETZKI a Eckhard DINJUS. Influence of Process Variables on Gasification of Corn Silage in Supercritical Water. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. American Chemical Society, 2006/03/01, **45**(5), 1622-1630. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/ie050367i
- [51.] WOLF, Aurel, Thomas TUREK a Leslaw MLECZKO. Structured Raney Nickel Catalysts for Liquid-Phase Hydrogenation. *Chemical Engineering & Technology*. John Wiley, 2016/10/01, **39**(10), 1933-1938. ISSN 0930-7516. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/ceat.201600111>

- [52.] WALDNER, M.H. Catalytic hydrothermal gasification of biomass for the production of synthetic natural gas. *Catalytic hydrothermal gasification of biomass for the production of synthetic natural gas* [online]. 2007 [cit. 2021-04-22]. Dostupné z: <<http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:29520/eth-29520-02.pdf>>.
- [53.] KRUSE, Andrea a Nicolaus DAHMEN. Hydrothermal biomass conversion: Quo vadis?: Quo vadis? *The Journal of Supercritical Fluids*. 2018, **134**, 114-123. ISSN 0896-8446. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2017.12.035>
- [54.] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ, Přemysl KOHOUT, Hugo ŠEN a Ladislav OCHRANA. *Energie z biomasy: Deaktivace kovových katalyzátorů* [online]. 2006 [cit. 2021-04-08]. Dostupné z: <https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2006/04%20-%20Balas.pdf>
- [55.] REISSMANN, Daniel, Daniela THRÄN a Alberto BEZAMA. What could be the future of hydrothermal processing wet biomass in Germany by 2030? A semi-quantitative system analysis. *Biomass and Bioenergy*. 2020/07/01, **138**, 105588. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2020.105588
- [56.] CASTELLO, Daniele a Luca FIORI. Supercritical water gasification of biomass: Thermodynamic constraints: Thermodynamic constraints. *Bioresource Technology*. 2011, **102**(16), 7574-7582. ISSN 0960-8524. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.05.017>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

Zkratka/symbol	Jednotka	Popis
ε_R	[-]	Relativní permitivita
f	[-]	Reakční intenzita
t	[s]	Čas
T	[K]	Termodynamická teplota
\dot{Q}_R	[W]	Reakční teplo
PTFE		Polytetrafluorethylen
HTC		Hydrotermální karbonizace
HTL		Hydrotermální zkapalňování
HTG		Hydrotermální zplyňování
PERC		Pittsburgh Energy Research Center
LBL		Lawrence Berkeley Laboratory
HTU		Hydrothermal upgrading
STORS		Sludge to Oil Reactor System
TEES		Thermochemical Environmental Energy System
VERENA		Versuchsanlage zur energetischen Nutzung agrarwirtschaftlicher Stoffe
APR		Aqueous Phase Reforming
SCWG		Supercritical water gasification
SCWO		Supercritical water oxidation
PSI		Paul Scherrer Institut