

**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ**

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

**ENERGETICKÝ ÚSTAV**

ENERGY INSTITUTE

**NUMERICKÝ MODEL FORMOVÁNÍ AEROSOLŮ V  
PRŮBĚHU SPALOVÁNÍ BIOMASY**

NUMERICAL MODEL OF AEROSOL FORMATION DURING BIOMASS COMBUSTION

**DIZERTAČNÍ PRÁCE**

DOCTORAL THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Ing. Radomír Chýlek**

**ŠKOLITEL**

SUPERVISOR

**doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.**

**BRNO 2023**

## Abstrakt

Tato závěrečná práce se zaměřuje na vytvoření numerického modelu pro popis tepelného ovlivnění biomasy s formováním aerosolů. Model vychází z modifikace CPD zesíťovaného (network) modelu a je určen pro simulaci tepelného rozkladu biomasy. Cílem práce bylo ověřit funkčnost modelu a provést jeho komplexní validaci pomocí laboratorních měření. Validace zahrnovala analýzu lignocelulózové biomasy a jednotlivých strukturálních materiálů, které ji tvoří. Výsledky validace potvrdily schopnost modelu simulovat pomalé pyrolýzy s dobrou shodou s experimentálními daty. Provedená rešerše se zaměřila na stanovení složení biomasy a výběr vhodného modelu pro simulaci spalování/pyrolýzy biomasy. V práci jsou také popsány další testované přístupy a vylepšení modelu CPD.

## Abstract

This thesis focuses on creating a numerical model to describe the thermal impact on biomass with aerosol formation. The model is based on the modification of the network-based CPD model and is intended for simulating the thermal decomposition of biomass. The objective of this work was to verify the functionality of the model and perform comprehensive validation through laboratory measurements. The validation involved analyzing lignocellulosic biomass and its individual structural materials. The validation results confirmed the model's ability to simulate slow pyrolysis with good agreement with experimental data. Prior research focused on determining the composition of biomass and selecting an appropriate model for biomass combustion/pyrolysis simulation. The thesis also describes other tested approaches and improvements to the CPD model.

## Klíčová slova

numerické modelování, aerosoly, biomasa, pyrolýza

## Keywords

numerical modelling, aerosols, biomass, pyrolysis

## Citace

CHÝLEK, Radomír. *Numerický model formování aerosolů v průběhu spalování biomasy*. Brno, 2023. Disertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství. Školitel doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.

# Numerický model formování aerosolů v průběhu spalování biomasy

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tyto teze k disertační práci vypracoval samostatně pod vedením pana doc. Ing. Jiřího Pospíšila, Ph.D. Uvedl jsem všechny literární prameny, publikace a další zdroje, ze kterých jsem čerpal.

.....  
Radomír Chýlek  
30. června 2023

## Poděkování

Děkuji vedoucímu práce Jiřímu Pospíšilovi za poskytnuté konzultace a rady při vypracování těchto tezí. Dále děkuji kolegům Liborovi Kudelovi a Ladislavu Šnajdárkovi za podporu a trpělivost při nesčetných diskuzích.

# Obsah

<b>1</b>	<b>Úvod a motivace práce</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Cíle práce</b>	<b>6</b>
<b>3</b>	<b>Problematika modelování pyrolýzy biomasy</b>	<b>8</b>
3.1	Biomasa . . . . .	8
3.1.1	Celulóza . . . . .	12
3.1.2	Hemicelulóza . . . . .	12
3.1.3	Lignin . . . . .	13
3.1.4	Další anorganické a organické látky obsažené v biomase . . . . .	13
3.2	Tvorba aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy . . . . .	14
3.3	Pyrolýza biomasy . . . . .	15
3.4	Numerické modely pyrolýzy biomasy . . . . .	17
3.4.1	Kinetické modely . . . . .	17
3.4.2	Strukturální modely . . . . .	18
3.4.3	Molekulární modely . . . . .	20
3.5	Výběr vhodného modelu pyrolýzy biomasy . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Model Bio-CPD</b>	<b>25</b>
4.1	Reprezentace struktury paliva v modelu CPD . . . . .	25
4.2	Obecný princip modelu CPD . . . . .	28
4.3	Rovnice zachování hmoty a inicializační podmínky . . . . .	31
4.4	Kinetika modelu Bio-CPD . . . . .	31
4.5	Uvolňování dehtů . . . . .	33
4.6	Mžiková (flash) destilace v Bio-CPD . . . . .	34
4.7	Cross-linking . . . . .	35
4.8	Výpočet hmotnostních frakcí plynů, dehtů a pevného zbytku . . . . .	36
4.9	Transportní rovnice hmoty . . . . .	38
4.10	Python verze kódu Bio-CPD . . . . .	38
4.11	Přidané modifikace . . . . .	39
4.11.1	Rozšíření o velikostní distribuce vznikajících dehtů . . . . .	39
4.11.2	Rozšíření palivového mixu . . . . .	39
4.11.3	Určování teplotního profilu . . . . .	40
4.11.4	Interaktivní vizualizace výsledků . . . . .	40
<b>5</b>	<b>Výsledky</b>	<b>41</b>
5.1	Celulóza . . . . .	41
5.2	Hemicelulóza . . . . .	44



5.3	Hemicelulóza (měkké dřevo) . . . . .	46
5.4	Lignin . . . . .	48
5.5	Lignin (měkké dřevo) . . . . .	50
<b>6</b>	<b>Validace modelu Bio-CPD</b>	<b>53</b>
6.1	Validace pomocí termogravimetrické analýzy . . . . .	53
6.1.1	Experimentální aparatura . . . . .	54
6.1.2	Termogravimetrická analýza . . . . .	56
6.1.3	Aparatura pro měření distribuce aerosolových částic . . . . .	56
6.1.4	Aparatura pro měření uvolňovaných plynů . . . . .	58
6.1.5	Validace modelu Bio-CPD - fundamentální funkčnost . . . . .	58
6.1.6	Validace modelu Bio-CPD - kinetické parametry struktur . . . . .	62
6.1.7	Validace modelu Bio-CPD - emise částic . . . . .	69
6.1.8	Validace modelu Bio-CPD - bukové dřevo . . . . .	74
6.2	Porovnání s kinetickým modelem . . . . .	78
<b>7</b>	<b>Závěr</b>	<b>81</b>
	<b>Literatura</b>	<b>89</b>
	Seznam příloh . . . . .	97

# Kapitola 1

## Úvod a motivace práce

K vyjasnění relevance a významu této práce je vhodné ji nejprve zasadit do širšího kontextu současného dění. Ekonomická a politická situace, ale také počasí na evropském kontinentu, vytvořily v roce 2022 podmínky pro vznik značné nerovnováhy mezi nabídkou a poptávkou na trzích s elektřinou a hovořilo se tak o probíhající energetické krizi. Lze vyjmenovat několik varovných signálů, podle kterých by se daly podobné krize v budoucnu predikovat:

1. Energie je nedostatek: Čím více roste světová populace a ekonomika, tím vyšší jsou její nároky na energii. Tento trend se nepodařilo zvrátit ani díky modernějším technologiím a úspornějším spotřebičům. Tím je vyvíjen tlak na kapacitní možnosti zdrojů, akumulaci energie a její cenu.
2. Zmenšující se dostupnost fosilních paliv: Fosilní zdroje jako je uhlí, ropa a plyn jsou primárními zdroji energie pro mnoho států. Tyto zdroje však nejsou nekonečné a jejich užití se snižuje, ať už jejich reálnou kapacitou, nebo společenskými a politickými tlaky. Se ztenčujícími se zásobami fosilních paliv roste riziko energetické krize.
3. Závislost na jednom zdroji energie: Mnoho států je silně závislých na jednom zdroji energie jako je často právě uhlí, ropa a plyn. Tím se stávají velmi zranitelní v případě jakéhokoliv přerušení dodávek tohoto zdroje.
4. Environmentální obavy: Spalování fosilních paliv může mít negativní dopady na životní prostředí, jako je znečištění vzduchu a klimatická změna. Jak obavy rostou, tak se vyvíjí tlak na provozovatele těchto zdrojů a na přechod ke zdrojům obnovitelným. Energetická krize se může prohlubovat pokud není snaha, nebo zatím neexistují prostředky pro to, jak vytvořit dostatečnou infrastrukturu k nahrazení fosilních zdrojů.

Biomasa má nezanedbatelný potenciál v případě, že dojde k podobné situaci jako při energetické krizi. Jakožto obnovitelný zdroj je to udržitelná surovina a je schopna do jisté míry nahradit fosilní paliva a tím pomoci vymanit se ze závislosti na jednom zdroji energie. Biomasa je relativně snadno dostupná a v některé z forem se dá využívat téměř po celém světě. Může být produkována lokálními zdroji a odpadá tak nutnost transportu na velké vzdálenosti. Také může být použita k produkci biopaliv, které se používají hlavně v dopravě. Je ovšem potřeba zmínit také problémy, které se s biomasou pojí a brání tak jejímu širšímu využití. Patří mezi ně například:

1. Neefektivnost: Biomasa nemá oproti fosilním palivům až tak vysokou energetickou hustotu. Tzn. že je potřeba větší množství biomasy pro vygenerování stejného množství energie jako např. z černého uhlí/plynu.

2. Znečištění ovzduší: I když se uvádí, že je biomasa co se týče emisí oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) tzv. uhlíkově neutrální, proces spalování biomasy intenzivně uvolňuje CO<sub>2</sub> a další škodlivé emise do atmosféry. Díky tomu přispívá spalování biomasy ke zvýšenému znečištění vzduchu a ke skleníkovému efektu. Nedílnou součástí procesu je také její získávání, doprava a úprava, které bezemisní nejsou.
3. Využitelnost půdy: Produkce biomasy k energetickým účelům vyžaduje půdu, která by jinak mohla být použita pro jiné účely, jako je zemědělství, lesnictví nebo prosté zachování původního přírodního stavu. Nasazení biomasy k energetickým účelům ve velkém měřítku může vést ke sporům ohledně rozumného využití půdy a k negativním důsledkům pro celý ekosystém.
4. Dostupnost biomasy: I přes její obecně dobrou dostupnost se lze setkat s regiony, kde je dostupnost biomasy vhodná k energetickým účelům velmi nízká, a její využití je tak výrazně limitováno.

Chceme-li se zabývat problémem znečištění ovzduší z důvodu spalování biomasy, je vhodné zmínit nejdůležitější druhy emisí:

Oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>) je jedním z hlavních produktů spalování biomasy, přičemž se uvolňuje do atmosféry jako plyn, který hraje důležitou roli v procesu skleníkového efektu. Skleníkový efekt způsobuje zadržování tepla v atmosféře, což vede ke globálnímu oteplování a následně změně klimatu s možnými negativními důsledky pro životní prostředí a lidskou společnost.

Jemné částice jsou další významnou složkou emisí při spalování biomasy. Jemné a ultrajemné aerosolové částice jsou velmi malé a mohou být inhalovány hluboko do plic, čímž mohou způsobovat řadu respiračních problémů, včetně zhoršení astmatu, zvýšení rizika vzniku srdečních chorob a dokonce i rakoviny. Tyto částice také mohou mít negativní dopad na kvalitu ovzduší a vliv na klimatické změny.

Těkavé organické látky (Volatile Organic Compounds - VOCs): Tyto látky se uvolňují do atmosféry a přispívají ke znečištění ovzduší a k tvorbě smogu. Mohou být prekurzory ozónu nebo sekundárních atmosférických aerosolů.

Oxidy dusíku (NO<sub>x</sub>): Podobně jako VOCs, i NO<sub>x</sub> jsou rovněž uvolňovány do ovzduší a podílejí se na znečištění ovzduší a tvorbě smogu.

Oxid siřičitý (SO<sub>2</sub>): Tento plyn se může při spalování některých specifických druhů biomasy uvolňovat do ovzduší, způsobovat respirační onemocnění a kyselé deště.

Olovo a těžké kovy: Některé typy biomasy mohou obsahovat stopová množství olova a dalších těžkých kovů. Během procesu spalování se uvolňují do atmosféry a mohou působit škodlivě na člověka a životní prostředí.

Dále jsou v biomase přítomny prvky jako sodík, draslík, vápník a chlór, které působí nepříznivě na celý spalovací proces a mohou vést k silnějšímu spékání, znečištění či korozi spalovacího zařízení.

Jemným/ultrajemným částicím bude v práci věnována větší pozornost, neboť právě ony vyvolávají obavy ve spojitosti s vlivy na člověka, a to nejen ve spojitosti s biomasou, ale s celou řadou dalších průmyslových procesů. V rámci kontroly a řízení emisí jemných částic během spalovacího procesu existuje několik způsobů jak je minimalizovat. Je možné je rozdělit dle způsobu a místa uplatnění na:

1. Před procesem spalování:

Výběr vhodného typu biomasy může ovlivnit vznikající emise. Některé druhy dřevin nebo fytomasy mohou produkovat méně emisí, než jiné.

Správná vlhkost biomasy a její dostatečné vysušení může mít zásadní vliv na emise, kdy dochází v menším měřítku k nedokonalému spalování a zvyšuje se účinnost spalovacího procesu.

Vhodné skladování a manipulace s biomasou: Kontaminace biomasy nečistotami ze vzduchu či z půdy může vést ke zvýšenému vzniku jemných částic.

Konverze biomasy pomocí pyrolýzy, torifikace nebo gasifikace slouží k vytvoření čistějšího paliva, které snižují produkci emisí.

## 2. Během procesu spalování:

Udržování vhodných podmínek spalování zajistí, že je biomasa spálena efektivně a kompletně, za vzniku minimálního množství emisí. Tyto podmínky se týkají hlavně teploty spalování, zajištění dostatečného množství vzduchu o vhodném proudění a obecně udržení konzistentního provozu spalovacího zařízení.

Využitím technologií pro eliminaci emisí, jako jsou filtry, skrubry nebo katalytické konvertory lze zachytit většinu jemných částic a dalších polutantů dříve, než jsou vypuštěny do ovzduší.

## 3. Po procesu spalování:

Monitorování emisí: Pravidelné monitorování a analýza vypouštěných emisí může sloužit ke zkvalitnění spalovacího procesu, případně k odhalení chyb a nedostatků.

Nakládání s popelem: Vhodným vypořádáním se s popelem, jakožto vedlejším produktem spalování, lze dále snížit emise jemných částic do ovzduší.

Předložená práce se zabývá modelováním pyrolýzy biomasy, jakožto procesu probíhajícího před procesem spalování (konverze paliva, nebo bezprostřední stav paliva před jeho spalováním). S tímto se pojí studium vlivu složení paliva, rychlosti pyrolýzy, doby zdržení a dalších aspektů ovlivňujících produkci znečišťujících látek ve formě jemných částic.

Práce svým charakterem zapadá mezi výzkum základní a aplikovaný, avšak na základě numericky a experimentálně zjištěných dat mohou být tyto výsledky přeneseny i do praxe.

Vědecké otázky a pracovní hypotézy, s kterými tato práce pracuje jsou:

### 1. **Vědecká otázka:** Jakým způsobem lze snížit emise jemných částic při tepelném využití biomasy?

**Hypotéza:** Ke snížení emisí jemných částic můžeme využít numerický model popisující tepelné ovlivnění biomasy. Simulacemi těchto modelů lze společně se změnami parametrů a optimalizací procesu docílit snížení emisí spalovacích částic.

### 2. **Vědecká otázka:** Jak získat přesný, univerzální a prakticky využitelný model pro simulace tepelného ovlivnění biomasy s formováním jemných částic?

**Hypotéza:** Model splňující svou robustností požadavky na přesnost, obecnost a zároveň rychlost je tzv. zesíťovaný (network) model. Tyto modely jsou postaveny na znalostech kinetiky a struktury biomasy, tedy jsou přesné a zároveň dostatečně univerzální a poskytují informace k formování jemných částic. Pro ověření správnosti výsledků modelu lze provést validaci pomocí experimentálního měření.

## Kapitola 2

# Cíle práce

Hlavním cílem práce je vytvoření numerického modelu pyrolýzy biomasy s formováním aerosolů pro další uplatnění ať už v navazující výzkumné činnosti, nebo průmyslové praxi.

Hlavní metodou výzkumu jsou numerické experimenty. Jsou sledovány vztahy mezi dvěma nebo více proměnnými, s cílem potvrdit nebo vyvrátit zkoumané hypotézy. Doprovodnou metodou je poté experimentální validace pomocí přímých experimentů na reálných laboratorních zařízeních.

Vymezené cíle práce jsou v souladu s koncepcí směřování výzkumu spalovacích částic na Energetickém ústavu a doplňují se s dalšími aktivitami v tomto směru, mezi které patří experimentální zjišťování produkce spalovacích částic, vliv složení biomasy na produkci částic nebo vliv těchto částic na zdraví a životní prostředí. Proto bylo možné také veškeré experimenty realizovat pomocí vlastní termogravimetrické aparatury a skenovacího spektrometru aerosolových částic pro vyhodnocování uvolněných jemných částic, a to v laboratořích Energetického ústavu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně.

Ve vědecké obci se jedná o velmi aktuální problematiku. Úsilí, jak snížit emisní zátěž energetiky je neustávající a s rozvojem výpočetní techniky roste využití různých numerických modelů právě pro tyto potřeby. Oblast výzkumu formování aerosolů je pak velice široká, není omezena pouze na energetiku, a pojí se s mnoha dalšími oblastmi lidské činnosti.

Práce kromě hlavních cílů obsahuje několik dílčích cílů, ty jsou představeny postupně v následujících kapitolách, viz přehledová tab. 2.1:

Tabulka 2.1: Dílčí cíle práce.

Dílčí cíl	Použité metody	Kap.
Zmapování současného stavu poznání	Rešerše literárních pramenů a vědeckých databází	3
Výběr numerického modelu	Testování numerických modelů, praktická aplikace	3
Popis a tvorba modelu	Programování, numerická řešení, optimalizace algoritmů	4
Zpracování výsledků modelu	Provedení simulací a jejich hodnocení	5
Validace modelu pomocí experimentu	Realizace experimentu, ladění parametrů modelu	6
Závěrečné vyhodnocení poznatků	Formulace závěrů, ověření hypotéz	7

V první části se jednalo o hlubokou analýzu současného stavu poznání v problematice biomasy, jejího spalování a pyrolýzy a s tím spojeného uvolňování emisí. Součástí byla

také přehledová rešerše strukturního složení různých dřevin (podíl celulózy, hemicelulózy a ligninu). Jsou popsány teoretické, experimentální i numerické aspekty těchto procesů a definuje se počáteční směr výzkumu. Konec kapitoly pak popisuje proces výběru vhodné oblasti numerických modelů pro tuto práci a získané zkušenosti.

Další oblast se zaměřuje na představení vlastního modelu a popisuje proces jeho tvorby. Jsou popsány teoretické základy modelu a důležité body jeho numerického zpracování, optimalizací a vylepšení. Model je zaměřen na splnění určitých požadavků, jenž jsou zde konkretizovány a je demonstrována cesta k jejich dosažení.

Následně jsou představeny počáteční výsledky modelu z kterých se posuzovala vhodnost modelu a byly vytipovány oblasti vyžadující další optimalizace a validace.

Validace modelu byla popsána v další kapitole a skládala se z několika dílčích etap. Bylo využito několika případových studií, a to porovnání s provedenými experimentálními měřeními, s jinými numerickými modely a s výsledky cizích autorů. Hlavním nástrojem pro validace bylo laboratorní zařízení pro termogravimetrickou analýzu a skenovací třídič pohyblivosti částic pro analýzu aerosolových částic.

Práci uzavírá kapitola, která detailně shrnuje hlavní dosažené výsledky. V této kapitole jsou rovněž zodpovězeny hypotézy, které byly stanoveny na začátku práce, a jsou formulovány závěry na základě získaných dat a analýz. Dále kapitola nabízí příklady dalšího možného navazujícího výzkumu, který by mohl být proveden s cílem rozšířit a prohloubit poznatky získané touto prací. Tyto příklady mohou poskytnout směr pro budoucí rozvoj a aplikaci zkoumané problematiky.

## Kapitola 3

# Problematika modelování pyrolýzy biomasy

Na úvod této kapitoly budou představeny základní pojmy, které práce dále využívá, jako je biomasa, pyrolýza apod. Dále bude představen současný stav poznání v oblasti pyrolýzy a tepelného ovlivnění biomasy. Tyto procesy pak budou popsány z pohledu numerického modelování a kapitola končí výběrem vhodného numerického modelu zacíleného pro tuto práci.

### 3.1 Biomasa

Biomasa je obecný termín používaný k popisu biologického materiálu, který může být využit jako zdroj energie nebo surovin pro různé procesy. Biomasa je organická hmota, která pochází z rostlin, živočichů nebo mikroorganismů.

Nejdůležitější zdroje biomasy jsou odpady ze zemědělství (z pěstování plodin i z chovu zvířat), odpad z lesnictví a kaly z odpadních vod [49].

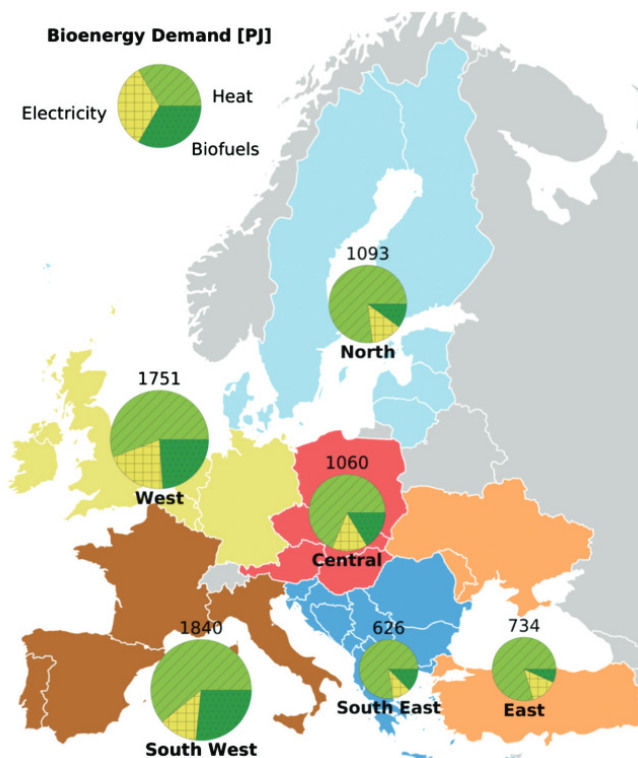
Biomasa se dá rozdělit do dvou kategorií podle toho, zda je získávána přímo za účelem energetického využití (záměrně pěstovaná), nebo je to vedlejší nevyužitelný produkt (odpadní biomasa) [86]. Jinou kategorizací lze dělit na biomasu lignocelulózovou, nelignocelulózovou a odpadní biomasu. Energetický potenciál má nejvyšší tzv. lignocelulózová biomasa a může být uplatněna ve sféře vytápění, ale také pro výrobu elektřiny nebo biopaliv. Predikce poptávky po energii z biomasy v Evropě lze vidět na obr. 3.1 [49].

V této práci bude nejčastěji skloňována dřevní lignocelulózová biomasa. Ta se dále botanicky dělí na dvě hlavní skupiny [75]:

- Měkké dřeviny - většinou se jedná o nahosemenné rostliny (jehličnany, cykasy, jinaný). Na severní polokouli nejčastěji zastoupené smrkem a borovicemi.
- Tvrdé dřeviny - většinou krytosemenné rostliny, typickými zástupci jsou např. javor, bříza, buk, dub, topol apod.

Jednoduchou chemickou analýzou jsme schopni rozlišit měkké a tvrdé dřeviny, ovšem identifikace konkrétního druhu dřeviny není možná z důvodu vzájemných odlišností v rámci jednoho druhu dřevin a na druhou stranu podobností u různých druhů dřevin.

Celkově má dřevo elementární složení cca 50 % uhlíku, 6 % vodíku a 43 % kyslíku a zbytek tvoří dusík a stopová množství anorganických látek jako je vápník, draslík, křemík, hliník, hořčík, síra, železo, fosfor a další [80].



Obrázek 3.1: Predikce celkové poptávky po energii z biomasy v Evropě pro rok 2030 (v petajoulech) a její rozdělení do sfér vytápění, biopaliva, elektřina [49].

Hlavní chemickou složkou živých dřevin je voda, ale u suché dřevní či rostlinné biomasy jsou to polymery na bázi cukrů (65-75 %), také nazývané jako holocelulóza (celulóza + hemicelulóza), kombinované s ligninem (18-35 %). Hněv je naopak velmi bohatý na proteiny, a obilné produkty zase na škroby. Rozdílnost chemické struktury má vliv nejen na chemické vlastnosti biomasy [80].

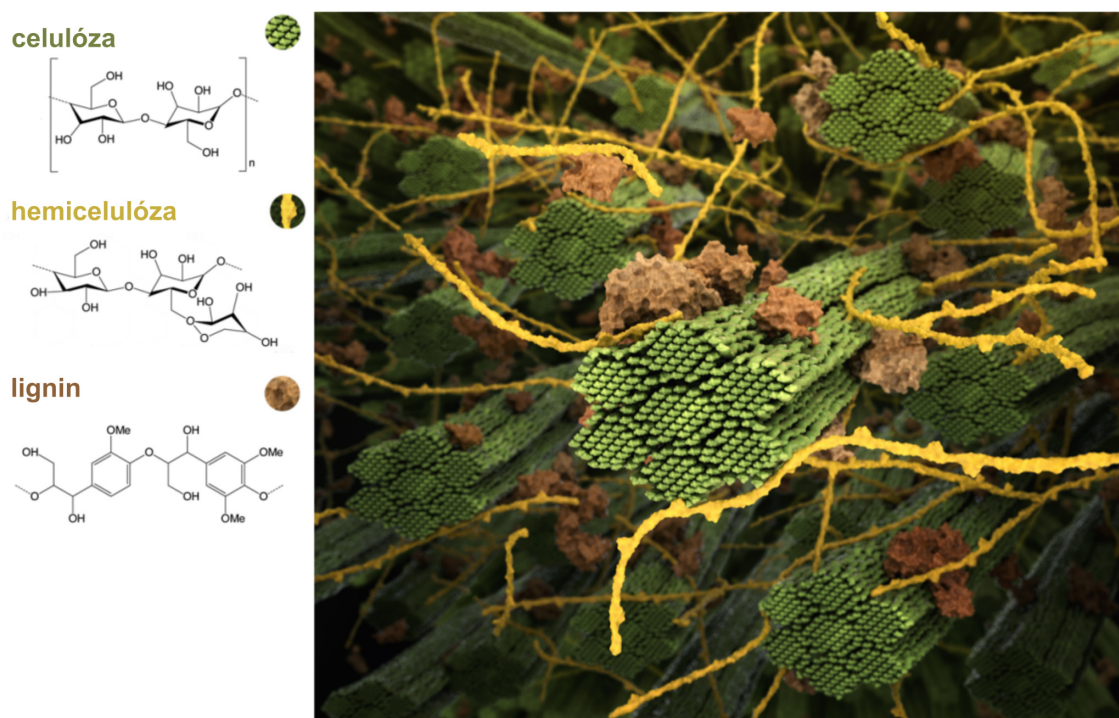
U dřevin je celulóza, hemicelulóza a lignin vzájemně propojen v síti tvořící 3D biopolymerní kompozit. 3D vizualizace takového kompozitu je zobrazena na obr. 3.2.

Jelikož informace o podílu strukturních složek pro různé druhy dřevin nejsou v literatuře snadno dohledatelné, bylo potřeba provést širokou rešerši odborných pramenů. Dřeviny jsou rozděleny podle jejich hlavního výskytu na jednotlivé kontinenty a cílem bylo dohledat zástupce, které je možné najít v nejhojnější počtu a běžně dochází k jejich spalování. Snahou bylo najít vždy zástupce jak měkkého, tak tvrdého dřeva.

Z hlediska další práce byl strukturní podíl omezen pouze na hemicelulózu, celulózu a lignin. To jsou totiž hlavní vstupní parametry pro dále vytvořený model. Dřeviny byly rovněž rozděleny dle typu na tvrdé nebo měkké. Vlhkost, minerální a další látky, které byly při experimentálních rozbořech dřevin extrahovány, byly zanedbány. Je nutné zmínit, že z hlediska strukturního složení může mít vliv také stáří dřeva (jak dlouho a jakým způsobem bylo skladováno), místo odběru vzorku (kmen, větev, list) a použitá analytická metoda.

Přibližné strukturní složení dřevin, které se typicky spalují na evropském kontinentu zobrazuje tab. 3.1, v tab. 3.2 jsou pak dřeviny typické pro Asii, v tab. 3.3 dřeviny typické pro Severní Ameriku a v poslední tab. 3.4 jsou ostatní dřeviny. Hodnoty, které jsou uvedeny v





Obrázek 3.2: Vizualizace struktury biomasy a jejich komponent. Zeleně je zobrazena celulóza, žlutě vlákna hemicelulózy a hnědě ligninu [60].

tabulkách se nejčastěji vztahují ke vzorkům z kmene dřeviny, která byla skladována krátkou dobu.

Tabulka 3.1: Strukturální složení dřevin používaných ke spalování v Evropě (H. znamená podíl hemicelulózy, C. znamená podíl celulózy a L. ligninu).

Jméno	Latinský název	Typ dřeva	H.	C.	L.	Zdroj
Dub letní	<i>Quercus robur</i>	Tvrdé dřevo	0,29	0,49	0,22	[8]
Buk lesní	<i>Fagus sylvatica</i>	Tvrdé dřevo	0,33	0,45	0,22	[44]
Jasan ztepilý	<i>Fraxinus excelsior</i>	Tvrdé dřevo	0,23	0,53	0,24	[37]
Habr obecný	<i>Carpinus betulus</i>	Tvrdé dřevo	0,34	0,47	0,19	[69]
Topol černý	<i>Populus nigra</i>	Tvrdé dřevo	0,20	0,52	0,28	[37]
Topol osika	<i>Populus tremula</i>	Tvrdé dřevo	0,28	0,53	0,19	[65]
Bříza bělokorá	<i>Betula pendula</i>	Tvrdé dřevo	0,28	0,47	0,25	[45]
Smrk ztepilý	<i>Picea abies</i>	Měkké dřevo	0,35	0,40	0,25	[7]
Borovice lesní	<i>Pinus sylvestris</i>	Měkké dřevo	0,29	0,42	0,29	[71]
Jedle bělokorá	<i>Abies alba</i>	Měkké dřevo	0,22	0,50	0,28	[41]

Tabulka 3.2: Strukturní složení dřevin používaných ke spalování v Asii (H. znamená podíl hemicelulózy, C. znamená podíl celulózy a L. ligninu).

Jméno	Latinský název	Typ dřeva	H.	C.	L.	Zdroj
Buk japonský	<i>Fagus japonica</i>	Tvrdé dřevo	0,29	0,46	0,25	[62]
Přesličník	<i>Casuarina equisetif.</i>	Tvrdé dřevo	0,33	0,42	0,25	[34]
Albízie	<i>Albizia procera</i>	Tvrdé dřevo	0,27	0,43	0,30	[34]
Vrcholák pravý	<i>Terminalia catappa</i>	Tvrdé dřevo	0,25	0,41	0,34	[34]
Teka obrovská	<i>Tectona grandis</i>	Tvrdé dřevo	0,20	0,49	0,31	[58]
Blahovičník	<i>Eucalyptus grandis</i>	Tvrdé dřevo	0,22	0,47	0,31	[9]
Cypřišek tupolistý	<i>Chamaecyparis obtusa</i>	Měkké dřevo	0,44	0,21	0,35	[32]
Kryptomerie jap.	<i>Cryptomeria japon.</i>	Měkké dřevo	0,24	0,41	0,35	[62]
Borovice Arman.	<i>Pinus armandii</i>	Měkké dřevo	0,20	0,54	0,26	[82]
Bambus	Bambusoideae	Tráva	0,34	0,43	0,23	[62]

Tabulka 3.3: Strukturní složení dřevin používaných ke spalování v Severní Americe (H. znamená podíl hemicelulózy, C. znamená podíl celulózy a L. ligninu).

Jméno	Latinský název	Typ dřeva	H.	C.	L.	Zdroj
Javor červený	<i>Acer rubrum</i>	Tvrdé dřevo	0,30	0,44	0,26	[64]
Javor cukrový	<i>Acer saccharum</i>	Tvrdé dřevo	0,20	0,54	0,26	[64]
Dub bílý	<i>Quercus alba</i>	Tvrdé dřevo	0,21	0,49	0,30	[64]
Dub červený	<i>Quercus rubra</i>	Tvrdé dřevo	0,25	0,49	0,26	[64]
Óřechovec vejčitý	<i>Carya ovata</i>	Tvrdé dřevo	0,25	0,52	0,23	[64]
Tulipánovník	<i>Liriodendron tulipifera</i>	Tvrdé dřevo	0,22	0,54	0,24	[64]
Smrk sivý	<i>Picea glauca</i>	Měkké dřevo	0,31	0,41	0,28	[71]
Douglaska tisolistá	<i>Pseudotsuga menziesii</i>	Měkké dřevo	0,28	0,41	0,31	[71]
Jalovec obecný	<i>Juniperus communis</i>	Měkké dřevo	0,32	0,34	0,33	[71]
Jedle balzámová	<i>Abies balsamea</i>	Měkké dřevo	0,30	0,40	0,30	[71]

Tabulka 3.4: Strukturní složení dřevin používaných v ostatních oblastech (H. znamená podíl hemicelulózy, C. znamená podíl celulózy a L. ligninu).

Jméno	Latinský název	Typ dřeva	H.	C.	L.	Zdroj
Mahagon Khaya	<i>Khaya anthotheca</i>	Tvrdé dřevo	0,28	0,39	0,33	[34]
Přesličník	<i>Casuarina equisetifolia</i>	Tvrdé dřevo	0,33	0,42	0,25	[34]
Blahovičník	<i>Eucalyptus camaldulensis</i>	Tvrdé dřevo	0,20	0,47	0,33	[71]
Gmelina	<i>Gmelina arborea</i>	Tvrdé dřevo	0,22	0,50	0,33	[71]
Mangovník	<i>Mangifera indica</i>	Tvrdé dřevo	0,18	0,54	0,28	[57]
Guazuma	<i>Guazuma crinita</i>	Tvrdé dřevo	0,25	0,58	0,17	[38]
Calycophyllum	<i>Calycophyllum spruceanum</i>	Tvrdé dřevo	0,20	0,62	0,18	[38]
Olivovník	<i>Olea europaea</i>	Tvrdé dřevo	0,21	0,45	0,34	[25]
Jinan dvoulaločný	<i>Ginkgo biloba</i>	Měkké dřevo	0,22	0,43	0,35	[64]
Modřín opadavý	<i>Larix decidua</i>	Měkké dřevo	0,27	0,47	0,26	[64]

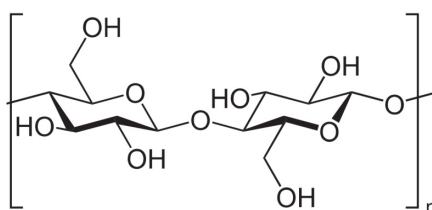
V následujících podkapitolách budou blíže popsány jednotlivé základní struktury biomasy.

### 3.1.1 Celulóza

Celulóza je lineární nevětvený polymer a polysacharid složený z jednotek D-glukózy, spojených beta-1,4 glykosidickými vazbami (první uhlík jedné glukózy je spojen s čtvrtým uhlíkem druhé glukózy pomocí kyslíku). Molekulární vzorec celulózy je  $(C_6H_{12}O_6)_n$ , kde  $n$  udává stupeň polymerizace. U dřevin je stupeň polymerizace nejméně 9000 až 10000, což odpovídá přibližně délce 5  $\mu\text{m}$  lineárního vlákna celulózy [16].

Celulóza je nejhojnější organickou sloučeninou v přírodě a tvoří buněčné stěny rostlin (např. bavlna je tvořena z 90 % celulózy, rostliny obsahují přibližně 30 až 50 % celulózy). Je v ní uloženo velké množství energie a uhlíku [50].

Základní jednotkou celulózy je disacharid, tzv. celobióza, viz obr. 3.3.



Obrázek 3.3: Celobióza

Tyto jednotky tvoří velmi kompaktní řetězce, což dále umocňují vznikající vodíkové můstky.

Reaktivita a morfologie celulózy je značně ovlivněna intermolekulárními vodíkovými vazbami mezi hydroxylovými skupinami na C-3 uhlíku a kyslíkem sousedního glykosidického prstence. Vznik těchto vazeb činí molekulu více stabilní. V některých případech může přítomnost většího počtu intermolekulárních vazeb způsobit lokálně pravidelnou krystalickou strukturu kvůli blízkosti různých monomerů. U dřevin je tato krystalická struktura častější a tvoří až 60 % celé hmoty [31].

Tepelný rozklad během pyrolýzy celulózy je poměrně rychlý a děje se v úzkém teplotním pásu, neboť celulóza není příliš tepelně stabilní [4].

### 3.1.2 Hemicelulóza

Hemicelulóza je souhrnný pojem označující velkou škálu polysacharidů s výjimkou škrobu, které se nacházejí v těsné blízkosti celulózy rovněž v buněčných stěnách rostlin. Jde o druhé nejrozšířenější polysacharidy po celulóze. Oproti celulóze je větvená, chemicky nehomogenní a její struktura není krystalická. Dřeviny obsahují okolo 10 až 30 % hemicelulózy, u bylin je podíl o něco vyšší, okolo 20 až 40 % [31].

Ve své struktuře obsahují kromě glukózy i další cukry, v závislosti na počtu těchto cukrů dělíme hemicelulózu do několika skupin: xylany (D-xylóza), mannany (D-manóza), galaktany (D-galaktóza) a arabinany (L-arabinóza). Hlavní typy hemicelulóz, viz tab. 3.5. Z tabulky lze pozorovat jiné typy hemicelulózy pro tvrdé a měkké dřevo, a proto v pozdější numerické části definujeme dvoje kinetické a strukturální parametry pro hemicelulózu.

Tabulka 3.5: Typy hemicelulózy [71].

	Tvrdé dřevo	Měkké dřevo
Glukoronoxylan	15-30 %	-
Glukomannan	2-5 % -	
Galaktoglukomannan	-	5-15 %
Arabinoglukoronoxylan	-	7-10 %
Arabinogalaktan	-	5-35 (modříný) %

Další typy hemicelulózy obsažené v menším množství u měkkého dřeva mohou obsahovat ještě L-arabinofuranózu, D-galaktopyranózu, kyselinu D-glukopyranouronovou a kyselinu D-galaktopyroanuronovou [71].

Tepelný rozklad hemicelulózy během procesu pyrolýzy je vcelku rychlý, srovnatelný s celulózu a děje se v úzkém teplotním pásu a za teplot nižších, než je tomu u celulózy nebo ligninu [4].

### 3.1.3 Lignin

Třetí komponentou tvořící biomasu je lignin. Rovněž se nachází v buněčných stěnách rostlin a jeho funkce je držet zbývající vlákna pospolu a slouží ke zvýšení kompaktnosti a odolnosti rostlin. Jeho zastoupení v biomase je od 10 do 50 % v závislosti na typu a stáří. Některé velmi tvrdé dřeviny jako je eben mají podíl ligninu až 50 %. Jednoleté rostliny potom obsahují pouze okolo 10 % ligninu. Jeho prvkové složení je přibližně 60-65 % uhlíku, 5-6 % vodíku a zbytek tvoří kyslík [51].

Jedná se o komplexní amorfní polymer v tří-dimenzionální síti tvořený propojeným fenylpropanem. Lignin nemá jedinou opakující se jednotku jako celulóza, ale místo toho sestává ze složitého uspořádání substituovaných fenolických jednotek [11].

Ligniny z jehličnatých dřevin jsou převážně polymeračním produktem koniferylalkoholu a jedná se tak o tzv. guaiacyl lignin. Ligniny z tvrdého dřeva jsou hlavně syringyl-guaiacyl lignin, protože jsou kopolymerem koniferylových a sinapylalkoholů. Z tohoto důvodu je v pozdější modelovací části lignin definován jinak pro tvrdé a jinak pro měkké dřevo, podobně jako hemicelulóza [23].

Z hlediska pyrolýzy se lignin rozkládá v širším rozsahu teplot ve srovnání s celulózu a hemicelulózu. Je tedy tepelně nejstabilnější [4].

### 3.1.4 Další anorganické a organické látky obsažené v biomase

Anorganickými látkami obsaženými v biomase mohou být alkalické kovy, jako vápník, hořčík, fosfor a další, u bylin např. chlór [83].

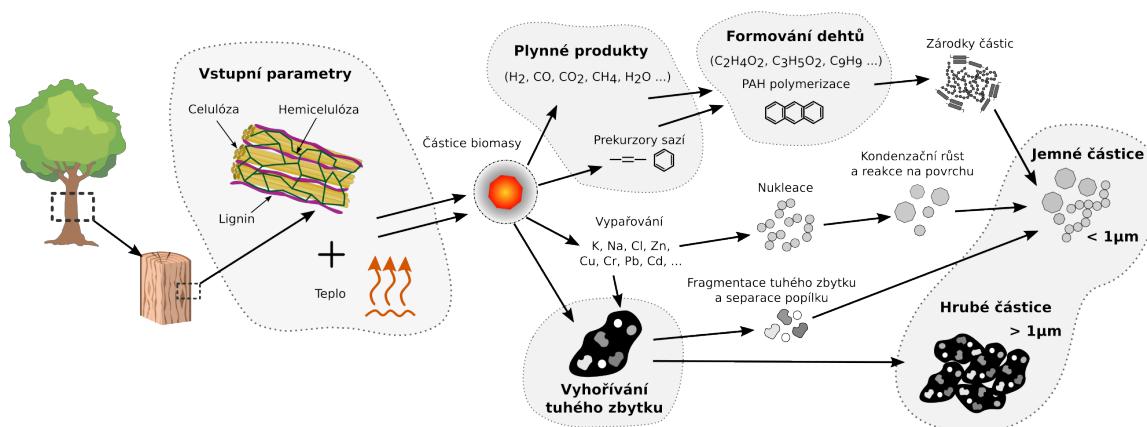
Obsah těchto látek je u dřevin do 1 %, u bylin však může být až 15 % a pro zbytky z dřevozpracujícího průmyslu dosahuje až 25 % [78].

Anorganické látky mohou silně ovlivňovat proces pyrolýzy a získávají roli katalyzátoru těchto reakcí. Z tohoto důvodu se mění reakční rychlosti i teploty pyrolýzy. Ve výsledku způsobuje obsah těchto látek menší výnosy kapalných produktů biomasy (dehtů a bio olejů), a roste výnos plyných produktů a pevného zbytku (char).

Z hlediska organických látek může biomasa obsahovat ještě různé proteiny a soli organických kyselin [78].

## 3.2 Tvorba aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy

Při tepelném ovlivnění biomasy, což může znamenat její spalování, pyrolýzu či další děje, se tvoří aerosolové částice, které se uvolňují do prostředí. Na obr. 3.4 jsou zobrazeny tři zjednodušené cesty, kterými dochází ke vzniku částic [48].



Obrázek 3.4: Zjednodušený koncept tří hlavních cest pro vznik aerosolových částic při tepelném ovlivnění biomasy.

Jednou z cest může být shlukování dehtů, kdy se tvoří polycyklické aromatické uhlovodíky (tzv. PAH polymerizace), které se později slučují do větších shluků a tvoří zárodky částic. Na počátku dehtů jsou pak plynné produkty, z nichž některé mají větší či menší tendenci se podílet na tvorbě částic. Ty hlavní jsou pak označovány jako prekurzory částic/sazí. Touto cestou se formují hlavně jemné částice s aerodynamickým průměrem do  $1 \mu m$  (PM1) [48].

Druhá cesta je spojena s nukleací a kondenzací částic, které pocházejí z odpařených složek, jako jsou např. stopové prvky K, Na, Cl a další. Kondenzačním růstem a reakcemi na povrchu tyto částice rostou, ovšem nejčastěji se opět drží v sub-mikronové oblasti [48].

Třetí cesta souvisí s tuhým zbytkem a jeho vyhoříváním, při kterém vznikají hrubé částice nevyhořelého tuhého zbytku (popel, popílek). Část tuhého zbytku může procházet fragmentací a vytvářet jemné částice [48].

Tyto cesty nejsou vzájemně odděleny, ale jsou na sobě závislé a tvorba částic jednou cestou vede k podpoření cest druhých. Může pak docházet k rychlejšímu růstu částic a vzniku agregátů, částice nemusí vznikat náročnější homogenní nukleací. Což znamená tvorbu stabilních zárodků kondenzované fáze za nepřítomnosti cizích povrchů, tedy pouze náhodným shlukováním molekul kondenzující složky. Je podpořena heterogenní nukleace, tedy tvorba stabilních zárodků kondenzované fáze na již existujících površích z jiného materiálu než je kondenzující složka (např. na existujících sub-mikrometrových částicích) [48].

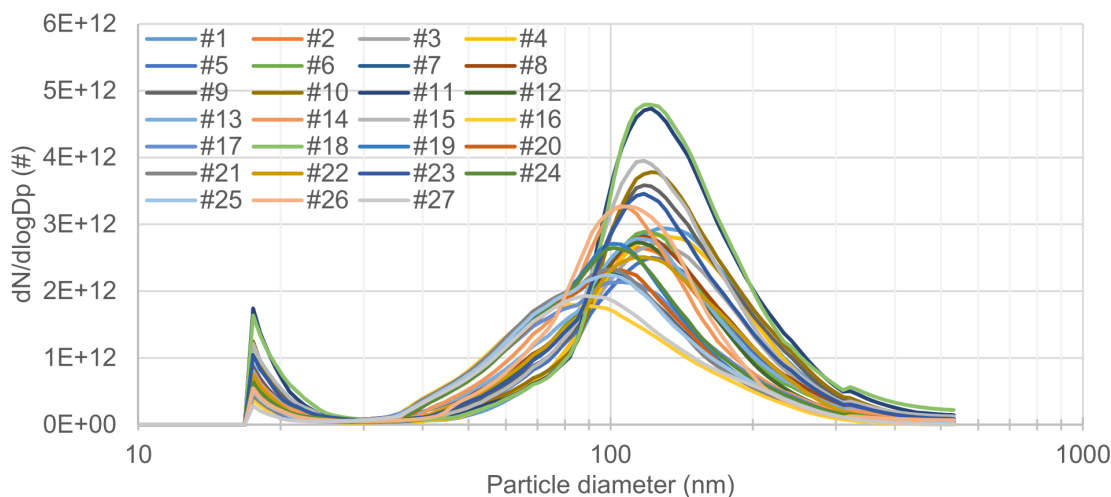
V rámci experimentálního výzkumu byly na Energetickém ústavu zkoumány různé druhy biomasy z pohledu emisí jemných částic při tepelném ovlivnění, viz článek [70]. V článku, na kterém se autor práce podílel, byl podrobně popsán emisní charakter 27 různých biomas pro spalování (21 % kyslíku) a pro pyrolýzu (0 % kyslíku).

Ukázalo se, že během pyrolýzy je počet částic vyšší oproti spalování cca o třetinu a hmotnost částic je dvojnásobná. Při pyrolýze byla maximální produkce částic u většiny



vzorků pozorována v rozsahu teplot 300 °C až 400 °C. Pro spalování byly teploty maximální produkce o něco nižší, a to od 250 °C do 350 °C [70].

Velikostí distribuční spektra částic byla pro pyrolýzu i spalování velice podobná, s maximem okolo 90 μm až 200 μm, viz obr. 3.5. Právě tato velikost částic je velmi nebezpečná, neboť částice o této velikosti se nejhůře zachytávají filtrací (menší záchyt, horší účinnost mechanismů difuze, depozice, intercepce a impakce), jsou inhalabilní a dostávají se hluboko do lidských plic (až do plicních sklípků - alveol) a potažmo do krve [14].



Obrázek 3.5: Velikostní distribuční funkce částic pro 27 vzorků biomasy. Na svislé ose je normalizovaná koncentrace částic, na vodorovné ose je velikost částic v nm [70].

Rovněž se ukázalo, že v laboratorních podmínkách je dominantní cestou vznik částic z těkavých složek (první a druhá cesta). Nepodařilo se nalézt přímé korelace mezi podílem hořlaviny a popeloviny a tvorbou částic. Vyvstala proto otázka, zda by se nepodařilo najít korelace v obsahu celulózy, hemicelulózy a ligninu ve vzorku [70].

### 3.3 Pyrolýza biomasy

Pyrolýza biomasy je druh termochemické konverze probíhající v inertním prostředí, či za minimálního přístupu vzduchu. Jedná se o složitý proces, kdy probíhá velké množství chemických dějů, které mohou probíhat postupně, vzájemně se urychlovat, nebo spolu naopak soupeřit.

Pyrolýzou ovšem bývá označována také první etapa spalování, případně gasifikace biomasy, kdy dochází k termochemickým konverzím organických látek při absenci kyslíku a vznikají těkavé látky a na uhlík bohatý tuhý zbytek (char). K tzv. primární pyrolýze dochází v rozsahu teplot již okolo 300–700 °C, což jsou výrazně nižší teploty než při gasifikaci (> 700 °C), případně pro spalování (> 900 °C) [36]. Ve spojitosti s vyššími teplotami pak mluvíme i o tzv. sekundární pyrolýze, při které dochází ke krakování řetězců dehtů, polymerizaci a kondenzaci [72].

Biomasa při zahřívání podléhá tepelné degradaci, což vede ke vzniku těkavých, hořlavých plynů, které hoří, když se dostanou do kontaktu se zdrojem vznícení. Hoří tedy až vznikající

hořlavé plyny, nikoli dřevo samotné. Případně může při vyšších teplotách oxidovat tuhý zbytek dřeva - char (při reakcích bez kyslíku se pak hovoří o gasifikaci tuhého zbytku).

Pyrolýzou vznikají různé tuhé, kapalné i plynné produkty. Podle rychlosti ohřevu biomasy se pyrolýza dělí do několika kategorií a rychlost má vliv také na podíl jednotlivých produktů, viz tab. 3.6 [89]:

- Pomalá (konvenční) pyrolýza - je charakterizována rychlostí ohřevu okolo 1 °C/s, dosahuje se teplot okolo 300–700 °C a využívá se pro delší doby setrvání (jednotky až desítky minut) a větší objemy biomasy (jednotky až desítky mm).
- Rychlá pyrolýza - pro tento druh pyrolýzy je typický ohřev rychlostí 10-300 °C/s a dosahuje se teploty 550–1250 °C. Velikost částic biomasy je v jednotkách milimetru a doba setrvání se pohybuje v jednotkách minut.
- Flash pyrolýza - neboli mžiková pyrolýza, je nejrychlejším z těchto procesů, dosahuje se ohřevu až 1000 °C/s a teplot v rozmezí 800–1000 °C. Typické jsou malé částice biomasy (desetiny milimetru) a krátká doba setrvání (zlomky sekund).

Tabulka 3.6: Typy pyrolýzy biomasy dle její rychlosti [89].

Typ pyrolýzy	Podmínky	Výtěžnost
Pomalá (konvenční) pyrolýza	Velikost biomasy: 5–50 mm	plyny: 35 %
	Teplota: 300–700 °C	biochar: 35 %
	Ohřev: 0.1–1 °C/s	bio-oil: 30 %
	Doba zdržení: 10–100 min	
Rychlá pyrolýza	Velikost biomasy: 3 mm	plyny: 30 %
	Teplota: 400–800 °C	biochar: 20 %
	Ohřev: 10–200 °C/s	bio-oil: 50 %
	Doba zdržení: 0,5–5 min	
Flash (mžiková) pyrolýza	Velikost biomasy: 0,2 mm	plyny: 13 %
	Teplota: 800–1000 °C	biochar: 12 %
	Ohřev: 1000 °C/s	bio-oil: 75 %
	Doba zdržení: do 0,5 s	

Lignocelulózové materiály se při zahřívání a při vystavení zdroji vznícení rozkládají dvěma různými mechanismy:

1. První mechanismus: Dominantní při teplotách pod 300 °C, degraduje polymery rozbitím vnitřních chemických vazeb. Probíhá nejprve dehydratace (vylučování vody), tvorba volných radikálů, karbonylových, karboxylových a hydroperoxidových skupin, tvorba oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého a konečně, tvorba reakčního uhlíkatého zuhelnatělého materiálu - charu. Oxidace reaktivního charu má za následek doutnání nebo žhavé spalování a další oxidace hořlavých těkavých plynů vede k plamennému hoření [4].
2. Druhý mechanismus, který nastupuje při teplotách nad 300 °C, zahrnuje štěpení sekundárních vazeb a tvorbu meziproduktů, jako jsou anhydromonosacharidy, které se přeměňují na produkty s nízkou molekulovou hmotností (oliosacharidy a polysacharidy), které vedou ke karbonizovaným produktům [42].

## 3.4 Numerické modely pyrolýzy biomasy

V souvislosti se zvýšeným zájmem o odvětví výroby bioplynů a bioolejů prostřednictvím pyrolýzy se urychlil výzkum a vývoj numerických modelů těchto procesů. Důležitým detailem pyrolýzních reakcí je jejich reakční kinetika. Komplexnost numerického modelu je pak často dána právě komplexností jeho kinetiky. Stejně jako u mnoha dalších oblastí numerického modelování, i zde dochází ke střetnutí dvou přístupů.

Prvním přístupem je vytvoření co nejdětalnějšiho popisu reakční kinetiky, až na molekulární úroveň. K tomu je využito stovek až tisíců chemických rovnic. Výsledný model poté disponuje vysokou přesností a může být teoreticky zobecněn pro širokou škálu úloh. Problémem je jeho vysoká výpočtová náročnost a aplikovatelnost, která je omezena svým měřítkem na mikroskopické laboratorní úlohy.

Proti tomu stojí přístup, kdy je snahou zjednodušit kinetiku pyrolýzy na jednotky rovnic, nebo pouze na jednu rovnici, a tím získat výsledky rychle s možností aplikace modelu na velké úlohy, např. pro potřeby simulací pyrolýzních reaktorů ve 3D úlohách z výpočetní dynamiky tekutin (CFD). Nevýhodou je špatná obecnost modelu, kdy je jeho využití omezeno jen na velmi konkrétní úlohu a jsme limitováni parametry, které lze v rámci úlohy měnit.

Kromě těchto dvou hraničních přístupů existuje také spektrum modelů, které svou reakční kinetikou spadají někam doprostřed. Je snahou kombinovat výhody obou hraničních přístupů.

### 3.4.1 Kinetické modely

Kinetika chemických reakcí hraje rozhodující roli při pyrolýzních reakcích biomasy. Kinetické modely jsou založeny na velmi zjednodušeném popisu biomasy. Kombinují chemické, reakční, strukturální a další vlastnosti do jednoho celkového modelu (proto se nazývají také lumped neboli soustředěné modely). Pro tato zjednodušení jsou tyto modely vhodné pro velké průmyslové aplikace.

Kinetické modely se dají rozdělit na:

- Modely s jedno-krokovou globální kinetikou: Tyto modely předpokládají, že pyrolýza biomasy probíhá jedinou reakcí s jednotnou kinetikou. Tato reakce zahrnuje celkovou konverzi biomasy na plynné a pevné produkty. Tyto modely se zaměřují na celkový výstup a charakteristiky produktů, jako je složení plynu a pevného produktu, bez podrobného rozlišování mezi jednotlivými reakčními kroky [59].
- Modely s kompetitivními paralelními reakcemi: Tyto modely zohledňují více reakčních cest, které mohou probíhat paralelně během pyrolýzy biomasy. Každá reakce představuje odlišný mechanismus a kinetiku. Modely se snaží určit podíl jednotlivých reakcí na celkovém výstupu a charakteristikách produktů [3].
- Soustředěné (lumped) modely: Soustředěné modely kombinují různé dílčí reakce a procesy pyrolýzy biomasy do jednoho celkového modelu. Tyto modely popisují makroskopické vlastnosti a chování pyrolýzy biomasy, aniž by se podrobně zabývaly mikroskopickými mechanismy. Soustředěné modely se často využívají pro rychlé odhady výstupů a pro přehled o procesu [63].
- Modely s distribuovanou aktivační energií (DAEM): Tento typ modelu zahrnuje distribuovanou aktivační energii pro různé reakční cesty a produkty při pyrolýze biomasy.



Modely s DAEM se snaží přesněji popsat rozdílné reakční mechanismy a kinetiky, které se vyskytují během pyrolýzy. Tyto modely poskytují podrobnější informace o procesu a produktovém spektru [27].

Kinetické modely mají dozajista své výhody, např. vysokou rychlost, menší výpočetní náročnost a proto dobrou implementovatelnost do CFD kódů. Jsou vhodné pro prvotní hrubou analýzu biomasy. Nevýhody kinetických modelů spočívají v jejich omezené schopnosti popisovat detailní reakční mechanismy a vlastnosti pyrolýzy biomasy. Tyto modely se často spoléhají na empirické korelace a zjednodušení, což může vést k menší přesnosti ve srovnání s vyššími modely. Kinetické modely také mohou být méně flexibilní při modelování různých typů biomasy nebo změn v procesu pyrolýzy.

### 3.4.2 Strukturální modely

Rodina strukturálních modelů pyrolýzy přidává k již pokročilému modelu kinetiky pyrolýzy aspekt jejího strukturálního chování. Definuje další proměnné a meziprodukty popisující chování paliva v případě tepelného rozkladu. Strukturální modely jsou historicky odvozeny ze tří původních modelů, které budou postupně představeny:

#### Bio-CPD

Jelikož je tento model nosným modelem této práce, detailnější funkční popis bude následovat v další kapitole. Tato část bude stručně pojednávat o historickém vývoji modelu Bio-CPD, který jak se zdá stále pokračuje a mezi ostatními strukturálními modely je tímto výjimečný.

Originální CPD (Chemical Percolation Devolatilization) kód byl původně určen k predikování devolatilizace tuhých paliv, především však uhlí. Kompletní verze modelu byla poprvé publikována v roce 1992. Model byl postaven na experimentálních datech získaných pomocí metody nukleární magnetické rezonanční spektroskopie (NMR spektroskopie) vzorků uhlí. Od počátku byl model plně uvolněný pro širokou veřejnost a díky tomu našel uplatnění jak v studiích zaměřených na velká spalovací zařízení, tak mikroskopické analytické pokusy.

Až později začaly vznikat odvozené modely specializované na další tuhá paliva. Model specializovaný pro pyrolýzu biomasy byl vytvořen v roce 2002 a byl později pojmenován jako Bio-CPD [67]. Důležitým předpokladem modelu Bio-CPD je, že jednotlivé strukturální složky biomasy podstupují pyrolýzu odděleně a celkové produkty pyrolýzy jsou váženým průměrem produktů pyrolýzy celulózy, hemicelulózy a ligninu.

Následovaly modely pro pyrolýzu ropných břidlic [21], polyuretanových pěn [33], asfaltu [10], pneumatik [77] (m-CPD), tabáku [84] (Toba-CPD). Společně s expanzí na další pyrolyzující látky probíhal i vývoj bezpočtu jiných rozšíření, např. pro hydropyrolýzu (pyrolýza uhlí v  $H_2$  atmosféře) [66], model se spékáním částic [87], nebo s momentovými rovnicemi pro popis vznikajících dehtů [47].

Na základě modelu Bio-CPD bylo vytvořeno také několik redukováných modelů, které mají za cíl urychlení výpočtů, ovšem za cenu nižší přesnosti a generalizace. Např. ANN-Bio-CPD model [15] vytvořený za pomoci umělých neuronových sítí, nebo pseudo-Bio-CPD model [88].

#### bio-Flashchain

Model bio-Flashchain biomasu reprezentuje řetězcovým kopolymerem celulózy a částí, která má co nejméně odpovídat ligninu. Tato ligninová část je poté popsána na základě proběhlé

experimentální analýzy dané biomasy. Další složky biomasy, tedy hemicelulózy a xylany jsou zakomponovány do celulózy, ale i ta má svou specifickou skladbu vyjádřenou v modelu. Různorodé struktury, do kterých jsou tyto složky v rámci modelu seskládány, jsou rozlišeny do čtyř základních typů [54]:

- vazby,
- dehydratované vazby,
- uhlíkaté vazby uvnitř fragmentů (char),
- uhlíkaté konce fragmentů.

V surové biomase jsou složky spojeny vazbami, nebo dehydratovanými vazbami. Uhlíkaté vazby a konce fragmentů (char) vznikají při devolatilizaci biomasy. Dehydratované vazby jsou z kondenzovanými produkty rozpadů vazeb a vznikají pouze na koncích řetězců. Při inicializaci výpočtu obsahují všechny konce řetězců tyto dehydratované vazby a postupně během devolatilizace přecházejí některé na uhlíkaté. Řetězce charu jsou reprezentovány nerozložitelnými vazbami, které vznikají při dekompozici celých řetězců, nebo dehydratovaných vazeb [55].

Proces a jeho koordinaci nelze popsat pomocí rozkladu jedné chemické vazby, protože reálně probíhá současně nespočet dějů a reakcí. Proto jsou v modelu zavedeny dvě rovnice, které popisují energetické rozdělení reakcí a jejich odezvu na konverze vazeb. Konverze vazeb inicializuje dvě různé chemické cesty a to rozklad vazby nebo spontánní uhlíkatění (vznik charu) [55].

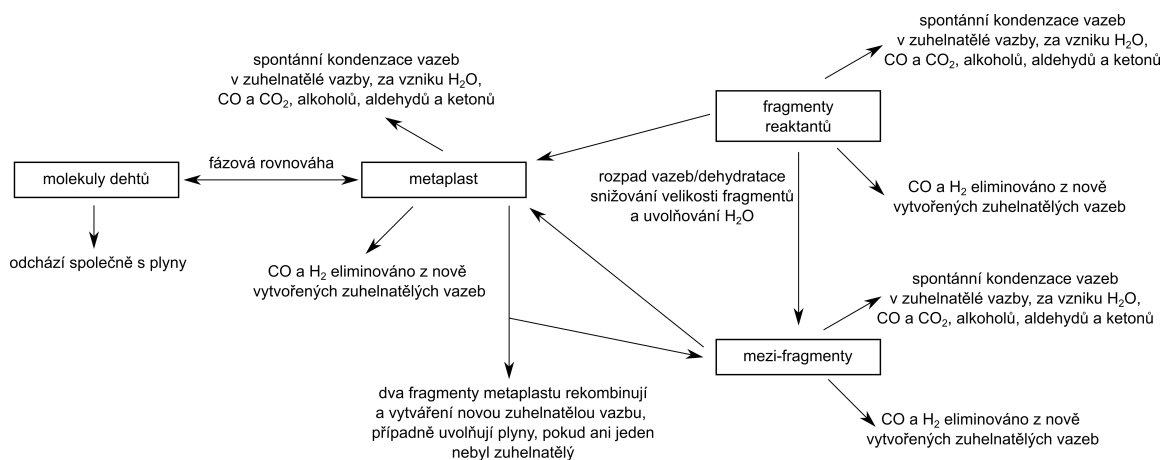
Rozkladem vznikají menší produkty jako menší fragmenty, prekurzory dehtů a nezkondenzovatelné směsi plynů (alkoholy, ketony,  $\text{CO}_2$ ) s vodou.

Spontánním uhlíkatěním vznikají nové uhlíkaté vazby a plynné produkty z rozkladu původní vazby ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ , uhlovodíky, alkoholy a ketony). Tato cesta nevede ke vzniku dehtů.

Obdobou zesíťování je pak přidání mechanismu umožňujícího spojování-rekombinaci dvou menších, již rozložených řetězců.

Nejpomalejší z procesů je pak rozklad charu, který začíná nastupovat od vyšších teplot a díky kterému dochází k rozkladu heteroatomů a vzniku  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}$  [55].

Základní schéma modelu je zobrazeno na obr. 3.6.



Obrázek 3.6: Základní schéma modelu bio-Flashchain [55].

Model obsahuje tři separátní sady distribuovaných reakčních rychlostí pro štěpení, spontánní zuhelnatění a rozklad zuhelnatělých složek pro složky biomasy, a navíc Arrheniovu rychlostní konstantu pro rekombinaci menších rozpadlých řetězců v celulóze. Tyto reakční mechanismy se nezávisle aplikují na každou z hlavních složek biomasy a distribuce produktů se vynásobí váženým průměrem hmotnostního zastoupení složek, aby se určila úplná distribuce produktů [55].

Mnoho forem surové biomasy však může obsahovat minerální látky, které katalyzují přeměnu můstků na zuhelnatělé vazby. Velké množství popela má tendenci podporovat rychlost odstraňování těkavých látek, ale potlačuje produkci dehtu, zatímco celkové výtěžky těkavých látek zůstávají přibližně konstantní. Surová biomasa obvykle obsahuje méně než 1 hm. % minerální hmoty, takže se předpokládá, že dopad katalýzy bude u všech vzorků v této studii zanedbatelný, ale je nutno brát v potaz, že právě na takových vzorcích byl model validován [55].

### FG-DVC

Model FG-DVC byl podobně jako předcházející nejprve vytvořen pro pyrolýzu uhlí. Následně se prokázal jako využitelný i v rámci pyrolýzy biomasy.

Řadí se také mezi zesíťované modely a má podobnou architekturu jako předcházející zmíněné. Jeho popis je vytvořen pomocí prvkového a funkčního popisu skupin, které tvoří biomasu. Oproti modelu CPD je ochuzen o reakční mechanismy devolatilizace a proto vyžaduje menší výpočtovou kapacitu. Model FG-DVC je proto využíván tam, kde je zájem o vytvoření aplikovaných modelů větších průmyslových celků a požadujeme detailní predikce plynných emisí.

Model FG-DVC se skládá ze dvou základních podprogramů. Jedním je FG (Functional Group, nebo také species evolution model) a druhým je DVC (Depolymerization, Volatilization, and Cross-linking, neboli model formace dehtů). Skládá se ze šesti základních mechanismů: funkční skupiny, makromolekulární síť, koordinační číslo sítě, rozpad vazeb, síťování a hromadný transport dehtu.

Celý koncept lze definovat jako vznik lehkých plynů v důsledku rozkladu funkčních skupin a zároveň depolymerace makromolekulární sítě v důsledku porušení vazeb a vzniku nových fragmentů, které jsou transportovány pryč za vzniku dehtu. Složení těkavých látek lze analyzovat pomocí modelu funkčních skupin (FG), zatímco DVC určuje množství a distribuci molekulové hmotnosti vytvořeného dehtu a uhlí [74].

### 3.4.3 Molekulární modely

Molekulární, neboli také mechanistické modely se snaží rozkrýt celý mechanismus pyrolýzy biomasy pomocí co nejpřesnějšího popisu všech reagujících komponent a reakčních cest. Jelikož jsou těchto reakcí tisíce, není prakticky možné je všechny do modelů zahrnout. Proto je snahou popsat alespoň jednotlivé děje probíhající při rozkladech základních struktur biomasy, a to hlavně celulózy a jejich částí. [35].

Pro komplexní struktury jako je právě biomasa se využívá teorie DFT (Density Functional Theory), případně metod CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamic) a QC (Quantum Chemistry) [35].

Tyto metody jsou při nynějších možnostech použitelné pro struktury do tisíce atomů, případně jsou použitelné pro periodicky se opakující struktury, jako je i celulóza. S rozvojem výpočetního výkonu se v budoucnu očekává i větší využití těchto modelů. [81]

### 3.5 Výběr vhodného modelu pyrolýzy biomasy

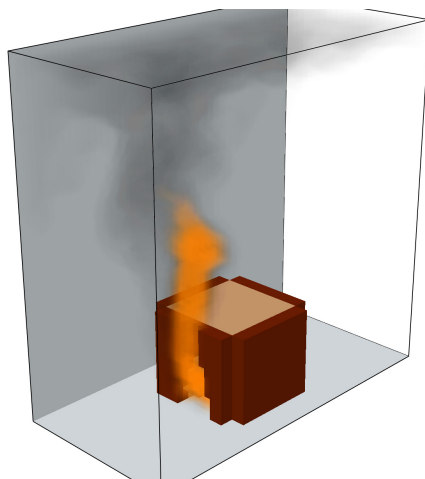
Jedním z cílů této práce bylo vytvořit vhodný model pyrolýzy biomasy, který bude splňovat následující požadavky:

- Rozlišení typu/složení biomasy: Model by měl být dostatečně komplexní, aby umožnil rozlišení a simulaci různých druhů biomasy. To by umožnilo provádět srovnání mezi různými palivy a analyzovat jejich chování při pyrolýze.
- Dynamika ohřevu: Model by měl zahrnovat dynamiku ohřevu biomasy během procesu pyrolýzy. To umožní simulovat zadaný teplotní profil a přesněji popsat tepelné reakce a produkty pyrolýzy.
- Emise jemných částic: Model by měl zprostředkovat informace o emisích jemných částic, které jsou produkovány během pyrolýzy biomasy. To zahrnuje tempo jejich vzniku, distribuci částic, hmotnostní emisní faktory atd.
- Praktické použití: Model by měl být navržen tak, aby byl prakticky použitelný pro výzkumné účely, technické analýzy a rozhodování v průmyslovém prostředí. To znamená, že by měl být uživatelsky přívětivý, dobře zdokumentovaný a poskytovat relevantní výstupy.
- Výpočetní náročnost: Model by měl brát v úvahu výpočetní náročnost a možnosti paralelního zpracování. To by umožnilo efektivní výpočet modelu pro větší úlohy a jeho rychlé použití v praxi.
- Validace a experimentální data: Měla by být umožněna validace modelu pomocí experimentálních dat z reálných pyrolýzních procesů. To by zahrnovalo porovnání výstupů modelu s naměřenými daty a ověření přesnosti a spolehlivosti modelu.

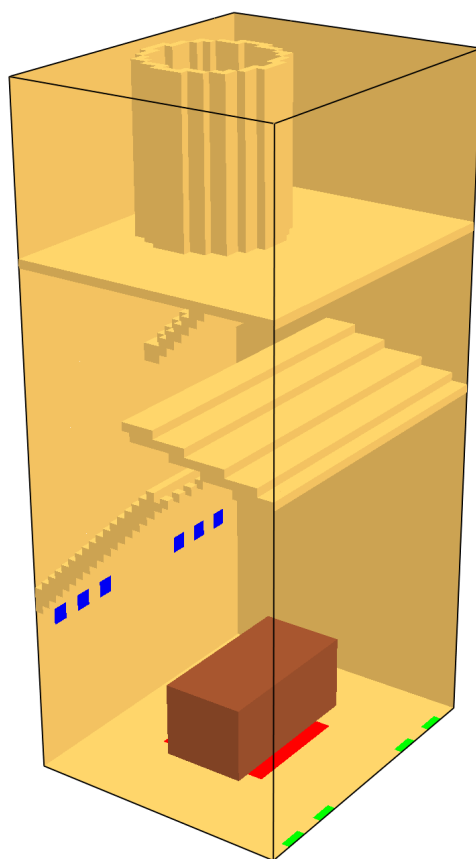
Během testování modelovacích přístupů bylo prakticky ověřeno několik cest. Nejprve byly testovány jednodušší kinetické modely. Konkrétně bylo snahou vytvořit model experimentálních kamen na biomasu, které jsou využívány na Energetickém ústavu. Prostředí FDS (Fire Dynamics Simulator) [52] se ukázalo jako vhodné pro hrubé simulace těchto procesů. Nabízí několik kinetických modelů pyrolýzy, které lze modifikovat nebo rozšířit. Dále je schopen modelovat také spalování paliva, tvorbu a transport tepla, látek, částic, úbytek materiálu či jeho spékání a to v 2D nebo 3D prostředí.

Software FDS byl použit pro testovací úlohu zahrnující pyrolýzu biomasy, spalování paliva, úbytek vzorku a vznik sazí za použití základního i rozšířeného kinetického modelu. Ukázka z modelu, viz obr. 3.7.

Na základě jednoduché experimentální validace pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) byla kinetika pyrolýzních reakcí a spalování přenesena do 3D modelu. Geometrie modelu a popis jeho okrajových podmínek byl vytvořen v 3D modelovacím software Blender, viz obr. 3.8.



Obrázek 3.7: Simulace pyrolýzy a spalování biomasy pomocí kinetického modelu v software FDS

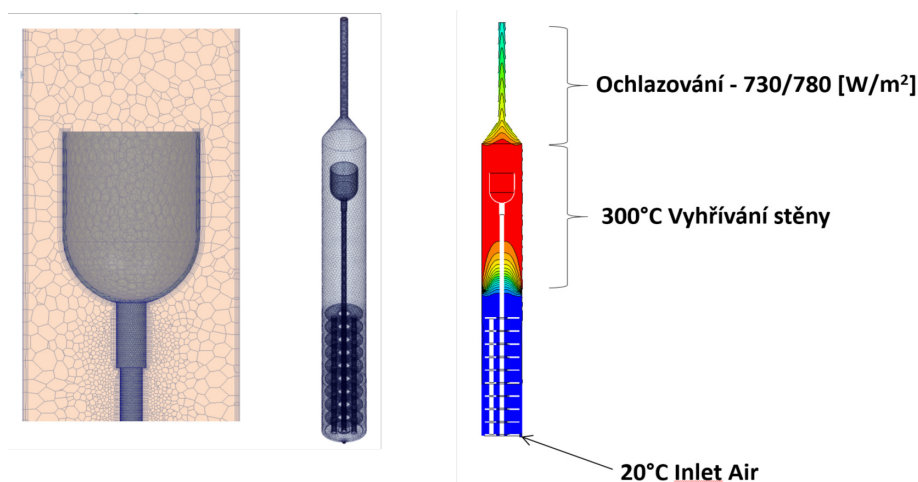


Obrázek 3.8: 3D geometrie pro simulace experimentálních kamen pro spalování biomasy pomocí kinetického modelu v software FDS. Modře, zeleně a červeně jsou znázorněny jednotlivé vstupy vzduchů, biomasa o tvaru kváдру je hnědá a geometrie pláště, komína a vestaveb kamen je žlutá.

Byla ověřena funkčnost základních pyrolýzních kinetických mechanismů modelu, avšak během zvyšování komplexnosti (např. definování biomasy jako směsi celulózy, hemicelulózy a ligninu a jejich separátní reakční kinetiky, vznik a růst sazí atd.) docházelo k numerickým nestabilitám, které se nedařilo odladit. Tento koncept tak nedokázal naplnit požadavky kladené na model a to konkrétně na jeho obecnost a popis tvorby částic (sazí), který zůstal pouze v empirické rovině.

Dalším otestovaným přístupem bylo vytvoření multifyzikálního modelu pomocí CFD software STAR-CCM+. Nejedná se o přístup na úrovni molekulárních modelů, i tak je ovšem daleko výpočetně náročnější a během multifyzikálních simulací nebyl problém narážet na limity výpočetní stanice a clusterů. Software STAR-CCM+ obsahuje knihovny vytvořených modelů, které mohou simulovat multifázové reaktivní prostředí, chemické reakce, fyziku plamene a částicové reakce. Dále specializované modely pro zahoření a emise. To vše v plně tří-dimenzionálním prostředí, které je potřebné pro správné rozřešení turbulentních procesů pomocí metod LES (Large-Eddy Simulation), případně pokročilých turbulentních metod RANS (Reynolds-Averaged Navier Stokes).

Pomocí software STAR-CCM+ byla vytvořena jednoduchá 3D geometrie termogravimetrického analyzátoru a následně popsány okrajové podmínky popisující proudění a ohřev plynu uvnitř, a chladnutí na výstupu. Po inicializaci výpočtu a ustálení sledovaných hodnot se postupně přidávaly další modely, zaměřené na chemické reakce a částice sazí. Model se velmi rychle stal velice výpočtově náročný, ale zdaleka neobsahoval robustnost potřebnou pro popis složitosti biomasového paliva. Kromě výpočtové náročnosti se rychle zhoršovala také míra konvergence komplexnějších simulací, což bylo dáno zejména nedostatečnou jemností výpočetní sítě nebo špatně zvoleným časovým krokem. S těmito omezeními však již nešlo kvůli limitům výpočetní stanice výrazněji pohybovat. Mohlo však proběhnout ověření předpokladu homogenního teplotního pole v oblasti vyhřívaného vzorku, čímž byl předpoklad potvrzen, viz obr. 3.9



Obrázek 3.9: Ukázka výpočetní sítě a výsledků teplotního pole pro model TGA pomocí metody konečných objemů v software STAR-CCM+. Simulací bylo ověřeno, že v oblasti se vzorkem je vyhřívání dostatečné pro vytvoření homogenního teplotního pole.

Následně bylo otestováno prostředí softwarového balíku Uintah [2], který by měl být přímo uzpůsoben na řešení a simulace složitých chemických a fyzikálních reakcí. Reakce jsou modelovány pomocí parciálních diferenciálních rovnic, které je možno řešit na adaptivní

meshi s využitím stovek až tisíců procesorů. Jelikož je software původně vyvinutý pro simulace výbuchů a požárů, bylo prostředí lépe vybaveno o předdefinované submodely a celkově byla znát orientace na příbuznější druh řešených problémů, než v obecnějším CFD software STAR-CCM+. I tak se nepodařilo překonat podobná úskalí, která jsou popisována pro STAR-CCM+.

Jelikož bylo potřeba vytvoření velkého počtu simulací pro různé validace modelu a časově nebylo možné prakticky provést více než jednotky scénářů, bylo od tohoto přístupu z důvodu velké výpočetní a časové náročnosti také odstoupeno. Zůstává však otevřená možnost finální validace pyrolýzního modelu pomocí integrace (buďto plné, nebo redukováného kinetického modelu) do 3D modelu pyrolýzy biomasy.

Na základě těchto poznatků byl další výzkum směřován k vytvoření vlastního strukturálního modelu pyrolýzy, neboť ten je schopen dostatečné komplexnosti pro rozlišení typu paliva/biomasy, dynamiky ohřevu a popisu emitovaných částic. Model sám o sobě by měl být prakticky využitelný, jeho předností je také dobrá rychlost, čímž umožňuje i pohotovostní validace. Škálovatelnost pro větší úlohy (např. v kombinaci s CFD modely) by podle odborné literatury měla být také jednou z budoucích možností využití modelu.

Ze strukturálních modelů byly na výběr jako předlohy modely Bio-CPD, bio-Flashchain a FG-DVC model. Jelikož jako jediný zcela otevřený zdrojový kód má model Bio-CPD a rovněž se jedná o publikačně nejzajímavější variantu, byl vybrán jako šablona tento model. Otevřenost zdrojového kódu se velmi vyplatila, protože bylo potřeba vytvořit modifikovanou verzi Bio-CPD vhodnou pro naše účely. Další kapitola obsahuje procedurální a konceptuální popis modelu založeném na modelu Bio-CPD a dokumentuje jeho tvorbu společně s novými inovacemi.

## Kapitola 4

# Model Bio-CPD

Originální verze pyrolýzního modelu CPD (chemical percolation devolatilization) byla představena již v roce 1992 [19]. Jedná se o jeden ze tří strukturálních modelů pyrolýzy, které byly vytvořeny ve velmi podobném období. Kromě CPD existují ještě modely FG-DVC (functional group - depolymerization, vaporization, cross-linking) [74] a FLASHCHAIN [54]. Model CPD byl v této práci použit kvůli volně dostupnému kódu a také faktu, že je ze tří zmiňovaných nejčastěji využíván napříč vědeckou komunitou.

Bio-CPD se používá pro predikci výnosů produktů pyrolýzy jako funkce času, teploty, tlaku a rychlosti ohřevu. Jedná se o model využívající na přímo strukturálních chemických parametrů vybraného paliva. Původně byl model určen pro popis pyrolýzy uhlí a to na základě  $^{13}\text{C}$  nukleární magnetické rezonance (NMR). Pomocí naměřené NMR spektroskopie byly korelovány strukturální a kinetické parametry uhlí k tomu, aby mohlo být přesně určeno jaké budou pyrolýzní výnosy dehtů a lehkých plynů pro jakýkoliv druh uhlí. Postupem času se model začal využívat i pro analýzu dalších druhů paliva. Často se tento model využívá k validaci primitivnějších modelů, např. při určení reakčních koeficientů pro dané teplotní podmínky. Lze jej využívat pro mnoho druhů paliv a jejich kombinace (biomasa, pohonné hmoty, ropné břidlice...) a pro jak pomalou, tak rychlou pyrolýzu. Je však důležité splnit podmínku malých teplotních gradientů v částicích paliva ( $Bi < 0,1$ ), čehož lze dosáhnout pouze pomalým ohřevem, nebo dostatečně drobnými částicemi zkoumaného paliva [20].

### 4.1 Reprezentace struktury paliva v modelu CPD

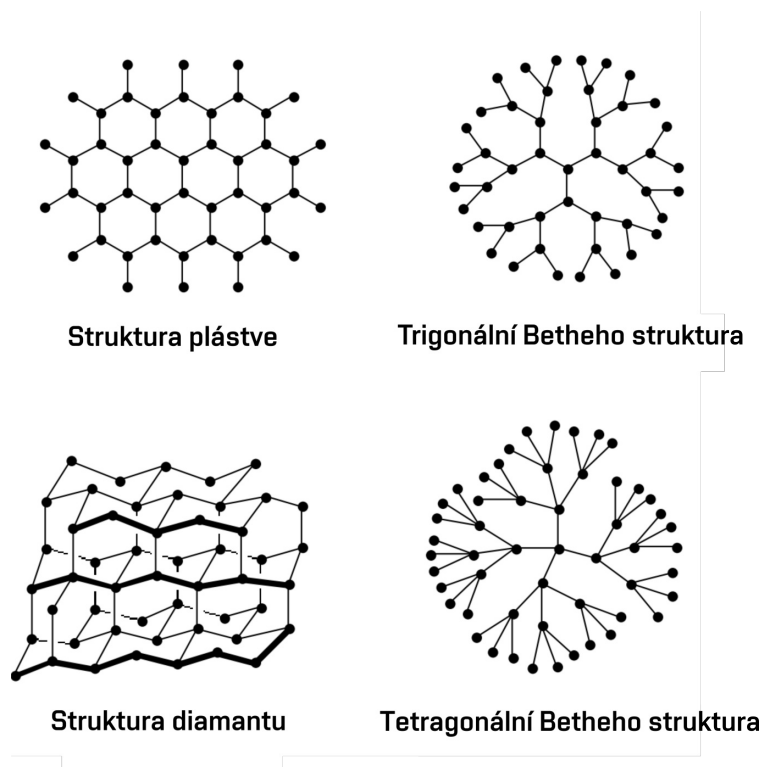
Model CPD vychází z předchozích výzkumů, které se věnovaly modelování rozpadu složitých struktur a chemických vazeb pomocí časově náročných Monte-Carlo simulací. Ukázalo se, že je možné nahradit tyto simulace statistickým přístupem, tzv. lattice, neboli network (mřížkovou) statistikou. Jevy jako je pyrolýza takových struktur se dají modelovat za pomoci tzv. perkolační teorie na vzájemně propojených mřížkách (percolation lattice statistics). Je tak možno získat analytické řešení pro statistiku rozpadu vazeb během pyrolýzních dějů a vyhnout se tak časově náročným Monte-Carlo simulacím [22].

V modelu CPD je palivo reprezentováno pseudo-mřížkou, tzv. Betheho strukturou, viz obr. 4.1. Výhodou Betheho struktur je, že mají analytické řešení na základě perkolační teorie [76]. Betheho struktura je charakterizovaná pomocí následujících veličin:

- počtem připojení k fragmentu - koordinačním číslem, které se označuje jako  $\sigma + 1$ ,



- parametrem  $p$  - poměr neporušených vazeb uvnitř struktury ke všem vazbám.



Obrázek 4.1: Repräsentace reálných struktur (včelí plástev a diamant) a Betheho pseudostruktur pro koordinační číslo 3 a 4 [22].

Obecně platí, že struktura s vyšším koordinačním číslem je těžší k rozštěpení, než struktura s nižším koordinačním číslem. K této charakteristice je však nutno doplnit ještě inicializační frakci neporušených chemických vazeb mezi fragmenty ( $p_0$ ). Jakmile se pyrolýzní reakce rozjedou, hodnota  $p$  se snižuje. Vztah mezi  $p$  a frakcí tzv. fragmentů, které jsou odpojeny od výchozí struktury, je dána vztahem 4.1 [22]:

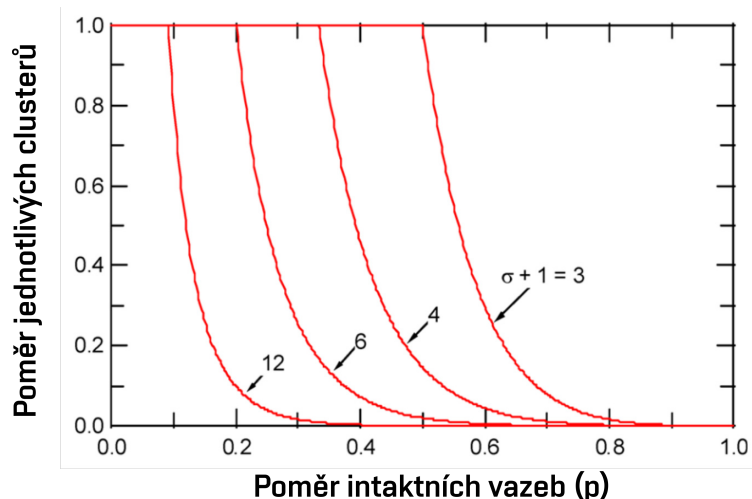
$$F(p) = \left[ \frac{(1-p)}{(1-p^*)} \right]^{\sigma+1}, \quad (4.1)$$

kde  $p^*$  je kořenem rovnice:

$$p^*(1-p^*)^{\sigma-1} = p(1-p)^{\sigma-1}. \quad (4.2)$$

Hodnota  $p^*(1-p^*)^{\sigma-1}$  prochází maximem v bodě  $p = 1/\sigma$ , který je označován také jako perkolační práh nebo kritický bod. Pod tímto bodem je řešení rovnice 4.2:  $p^* = p$ . Nad tímto bodem ( $p > 1/\sigma$ ) je poté pro řešení použita rovnice 4.2. Pro kořen  $p^*$  platí, že jeho hodnota spadá vždy do intervalu  $0 < p^* < 1/\sigma$ . Rovnice 4.2 je pak řešena pomocí jednoduchých numerických metod [22].

Vztah mezi  $F(p)$  a  $p$  pro různá koordinační čísla ( $\sigma + 1$ ) je zobrazen na obrázku 4.2 pro ilustrování nelineární závislosti  $F(p)$  na  $p$  a pro vysvětlení vlivu koordinačního čísla mřížky. Bod, ve kterém dochází k rychlému poklesu  $F(p)$  je právě perkolačním prahem [22].



Obrázek 4.2: Vztah mezi poměrem jednotlivých - oddělených fragmentů  $F(p)$  a poměrem neporušených vazeb ( $p$ ) pro různá koordinační čísla. Perkolační bod, ve kterém se hodnota  $F(p)$  rapidně sníží je dán hodnotou  $1/\sigma$  [22].

Např. pokud je neporušených pouze 60 % vazeb ( $p = 0,6$ ), pak je pro koordinační číslo  $\sigma + 1 = 3$ , 30 % fragmentů oddělených od struktury. Pouze 5 % fragmentů by bylo oddělených pro koordinační číslo  $\sigma + 1 = 4$ .

Veličina  $F(p)$  sama o sobě nedostačuje pro popis celkových úhrnů látek jako jsou dehty, a jsou proto potřeba dvě další statistické veličiny  $Q_n(p)$  a  $K(p)$  pro vyjádření hmoty spojené s vazbami a vedlejšími řetězci, viz rovnice 4.3 a 4.4 [22]:

$$Q_n(p) = F_n(p)/n = b_n p^{n-1} (1-p)^{n(\sigma-1)+2}, \quad (4.3)$$

$$K(p) = \sum_{n=1}^{\infty} Q_n(p) = \left[ 1 - \frac{\sigma+1}{2} p^* \right] \left[ \frac{p^*}{p} \right]^{(\sigma+1)/(\sigma-1)}, \quad (4.4)$$

kde  $Q_n(p)$  je početní hustota fragmentů.  $b_n$  je počet různých konfigurací fragmentů o velikosti  $n$ , které vycházejí z perkolační teorie [17]. Suma přes všechny  $Q_n(p)$  je pak funkcí  $K(p)$ .

Strukturálních parametrů modelu CPD je pět a tvoří je: (1) molekulární hmotnost fragmentu, (2) molekulární hmotnost vedlejšího řetězce, (3) koordinační číslo (počet navázání na fragment), (4) inicializační frakce neporušených chemických vazeb, (5) inicializační frakce chemických vazeb tuhého zbytku (char). První čtyři parametry jsou zjištěny přímo pomocí  $^{13}\text{C}$  NMR. Pátou je potřeba empiricky vyhodnotit, ale většinou uvažujeme takové palivo, které ještě neprošlo žádnou tepelnou úpravou a proto lze předpokládat, že frakce vazeb tuhého zbytku bude na začátku nulová [22]. Tento předpoklad by se však nemohl použít např. pro pyrolýzu torifikované biomasy.

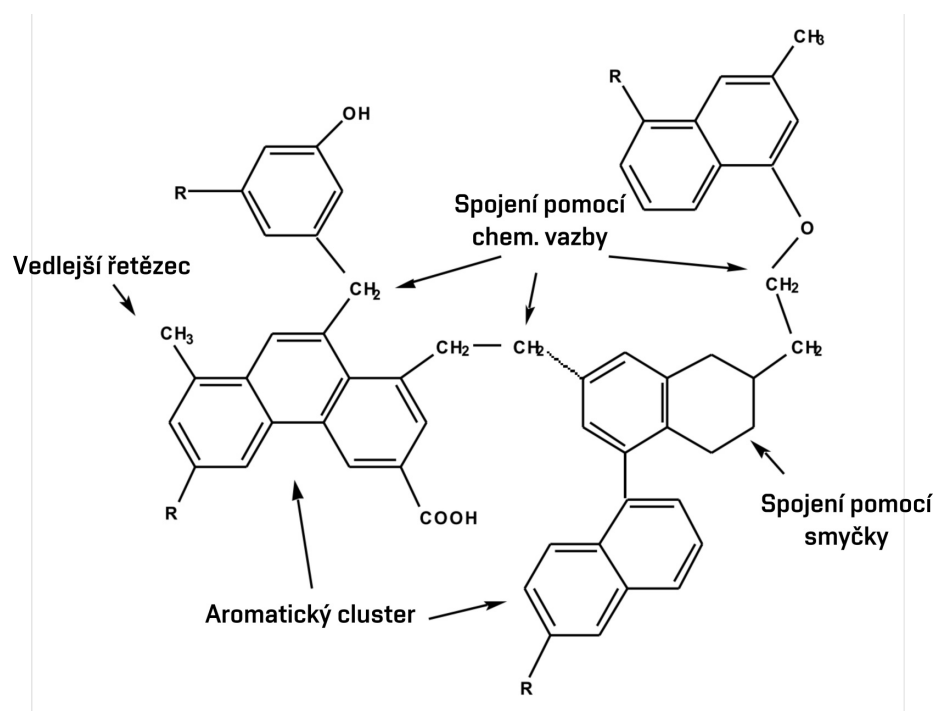
Tabulka se strukturálními parametry pro jednotlivé složky biomasy jsou zobrazeny v tab. 4.1.

Tabulka 4.1: Bio-CPD nativní strukturální parametry pro složky biomasy [46].

Parametr	$M_{cl}$	$M_{\delta}$	$p_0$	$\sigma + 1$	$c_0$
Celulóza	81	22,7	1,0	3,0	0,0
Hemicelulóza (tvrdé dřevo)	77,5	21,5	1,0	3,0	0,0
Hemicelulóza (měkké dřevo)	81	22,7	1,0	3,0	0,0
Lignin (tvrdé dřevo)	208	39	0,71	3,5	0,0
Lignin (měkké dřevo)	186	34	0,71	3,5	0,0

## 4.2 Obecný princip modelu CPD

Palivo je v modelu CPD reprezentováno jako polymerní struktura aromatických fragmentů, které jsou navzájem spojeny labilními alifatickými chemickými vazbami. Zjednodušená reprezentace těchto základních prvků je zobrazena na obr. 4.3.

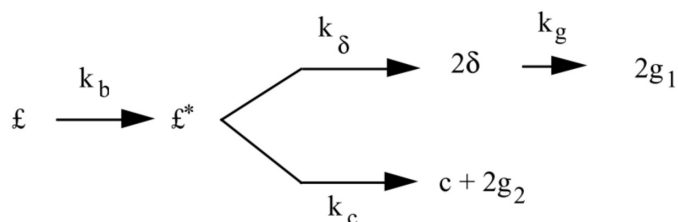


Obrázek 4.3: Ukázka reprezentace chemických struktur pro popis modelu CPD [22]

Některé vazby, kterými jsou fragmenty spojeny, je možno rozštěpit, zatímco jiné mohou být za stejných podmínek stabilní. Toto chování je relativní a závisí na teplotním průběhu pyrolýzy a na kinetických parametrech vazeb. Vazby, které jsou během určitého tepelného procesu stabilní se nazývají vazbami tuhého zbytku (charred bridges). Ty, u kterých dochází ke štěpení jsou označovány jako labilní vazby.

Proměnná  $\mathcal{L}$  označuje poměr labilních vazeb. Při zvýšení teploty dochází ke změně vazby z labilní v reaktivní (poměrně pomalá reakce charakterizována Arrheniovou rychlostní konstantou  $k_b$ ) a ke vzniku nestabilního meziproductu  $\mathcal{L}^*$ . V další fázi může probíhat jedna

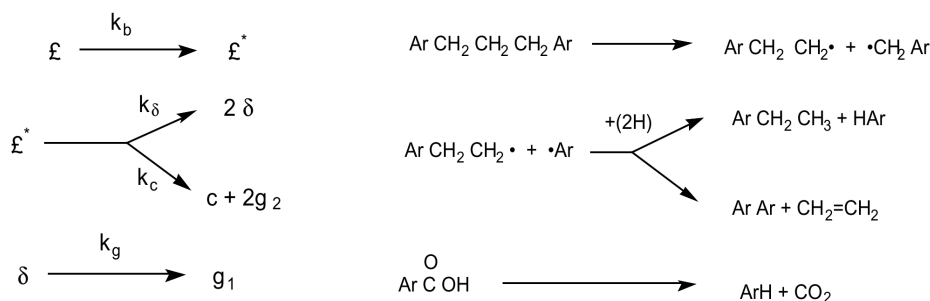
nebo druhá konkurenční reakce (velmi rychlá, neboť  $\mathcal{L}^*$  je nestabilní). Mechanismus těchto dějů je ilustrován na obr. 4.4 [22].



Obrázek 4.4: Mechanismy modelu CPD [22].

První reakcí je vznik dvou vedlejších řetězců  $\delta$  po rozpadu reaktivní chemické vazby. Vedlejší řetězec (side chain) je napojení k aromatickému fragmentu, které neslouží ke spojení k dalšímu aromatickému fragmentu. Tím, jak je palivo dále zahříváno dochází k uvolňování lehkých plynů ( $g_1$ ) z vedlejších řetězců. Během této reakce se mohou uvolňovat také dehty, jestliže dochází k rozpadu dostatečného množství vazeb a ke vzniku malých konečných fragmentů, které mají nízké hmotnostní číslo, a jsou tak schopny přecházet v plynnou fázi [22].

V druhé situaci může dojít k tomu, že je reaktivní meziproduct  $\mathcal{L}^*$  stabilizován a je formován stabilní tuhý zbytek - char  $c$ , společně s příslušným uvolněním lehkého plynu  $g_2$ . Ilustrativní příklady všech typů chemických transformací tohoto reakčního schéma je možné vidět v obr. 4.5 [22].



Obrázek 4.5: Reakční schéma modelu CPD [22].

Z chemického hlediska je tuhý zbytek - char definován jako zatím nezreagovaná hmota, a stejně tak také hmota vzniklá během pyrolýzy stabilizací vazeb.

Dalším termínem užívaným v modelu je metaplast. Jedná se o meziproduct reakcí a tvoří ho samostatné fragmenty, které se právě nacházejí ve zkondenzovaném stavu a může dojít k jejich znovupřichycení k matici paliva. V průběhu simulace je tak iniciální hmota paliva rozdělena na lehké plyny, dehty, metaplast a char. Určení populace samostatných fragmentů (dehtů a metaplastu) je řešeno statisticky jako funkce poměru nerozštěpených a rozštěpených vazeb [22].

Hodnoty  $k$ , které je možno vidět na obr. 4.4 jsou Arrheniovy rychlostní konstanty pro dané reakce. To, že je napočítáno, že se určitá chemická vazba rozštěpí a vznikají produkty však ještě neznamená, že se produkty uvolní a opustí výchozí materiál. K uvolnění totiž

dochází jen tehdy, když je hmotnost vzniklé molekuly dostatečně malá a má dostatečně vysoký tlak nasycených par k tomu, aby byla uvolněna ven z matrice ve formě plynu [22].

Konkurenční reakce probíhající na nestabilním meziprojektu  $\mathcal{L}^*$  jsou řízeny poměrem míry vzniku vedlejších řetězců a míry vzniku tuhého zbytku. Dynamickými proměnnými jsou pak parametry populace vazeb, labilní vazby  $\mathcal{L}$ , tuhý zbytek  $c$  a vedlejší řetězce  $\delta$  [22].

Pro toto řízení platí následující rovnice 4.5 [22]:

$$d\mathcal{L}/dt = -k_b\mathcal{L}, \quad (4.5)$$

a 4.6 [22]:

$$d\mathcal{L}^*/dt = k_b\mathcal{L} - (k_\delta + k_c)\mathcal{L}^*, \quad (4.6)$$

kde  $k$  jsou Arrheniovy rychlostní konstanty pro jednotlivé veličiny a symboly veličin rovněž indikují jejich poměrové zastoupení ve struktuře.

Použijeme-li aproximaci pro časově ustálený stav  $\mathcal{L}^*$ , platí rovnice 4.7 a 4.8 [22]:

$$d\mathcal{L}^*/dt \cong 0 \rightarrow \mathcal{L}^* \cong k_b\mathcal{L}/(k_\delta + k_c), \quad (4.7)$$

$$dc/dt = k_c\mathcal{L}^* \cong k_c k_b\mathcal{L}/(k_\delta + k_c) = k_b\mathcal{L}/(\rho + 1), \quad (4.8)$$

kde  $\rho = k_\delta/k_c$ . Podobným způsobem lze popsat také další procesy, viz rovnice 4.9, 4.10 a 4.11 [22].

$$d\delta/dt = 2k_\delta\mathcal{L}^* - k_g\delta \cong [2k_\delta k_b\mathcal{L}/(k_\delta + k_c)] - k_g\delta = [2\rho k_b\mathcal{L}/(\rho + 1)] - k_g\delta. \quad (4.9)$$

Obyčejné diferenciální rovnice (ODR) pro výpočty  $\mathcal{L}$ ,  $c$  a  $\delta$  byly řešeny numericky metodou prediktor-korektor. Zde dochází k použití variabilního časového kroku, pro minimalizaci chyb a zredukování výpočetního času. Veličiny  $g_1$ ,  $g_2$  a  $p$  se dají vypočítat algebraicky [22].

$$dg_1/dt = k_g\delta, \quad (4.10)$$

$$dg_2/dt = 2dc/dt. \quad (4.11)$$

Frakce neporušených vazeb  $p$  se může určit z rovnice 4.12 jako [22]:

$$p = \mathcal{L} + c. \quad (4.12)$$

Frakce porušených vazeb  $f$  je pak določtena jako 4.13 [22]:

$$f = 1 - p. \quad (4.13)$$

Konečné fragmenty, které jsou vytvořeny rozpadem vazeb mohou projít změnou fáze, kdy se mění v plynnou složku (v závislosti na tlaku, teplotě a molekulární hmotnosti fragmentu). Při dané teplotě a tlaku mají látky s nízkou molekulární hmotností (jako je např. benzen, naftalen atd.) vysoký tlak nasycených par, což způsobuje jejich vysoké uvolňování do okolí v plynné fázi. Naopak hmotnější látky po pyrolýze a vychladnutí na okolní teplotu kondenzují a vytvářejí kapalnou, případně pevnou fázi a ty nazýváme dehty [22].

Látky které nekondenzují při nižší teplotě jsou pak reprezentovány jako lehké plyny a jsou vyhodnocovány samostatně.

Hmotnější látky s nízkým tlakem nasycených par, které se nevypařují při reakčních teplotách a tlacích, zůstávají v kapalně nebo pevně fázi celou dobu a zůstanou součástí pevného zbytku - charu.

Fragmenty se střední atomovou hmotností pak mohou být metaplastem při jedné teplotě a při vyšší teplotě se mohou změnit v dehty.

### 4.3 Rovnice zachování hmoty a inicializační podmínky

Pro dynamické proměnné platí následující rovnice pro zachování hmoty 4.14, 4.15, 4.16 [22]:

$$g = g_1 + g_2, \quad (4.14)$$

$$g_1 = 2f - \delta, \quad (4.15)$$

$$g_2 = 2(c - c_0). \quad (4.16)$$

inicializační podmínky systému jsou potom definovány rovnicemi 4.17, 4.18, 4.19 a 4.20 [22]:

$$c(0) = c_0, \quad (4.17)$$

$$\mathcal{L}(0) = \mathcal{L}_0, \quad (4.18)$$

$$\delta(0) = 2f_0 = 2(1 - c_0 - \mathcal{L}_0), \quad (4.19)$$

$$g(0) = g_1(0) = g_2(0) = 0. \quad (4.20)$$

### 4.4 Kinetika modelu Bio-CPD

Základním předpokladem modelu Bio-CPD je, že se každá biomasa skládá ze tří hlavních strukturálních složek, tedy celulózy, hemicelulózy a ligninu. Pro každou je potřeba definovat kromě strukturálních také kinetické parametry [22].

Z hlediska kinetiky využívá model CPD principu konkurenčních reakcí k predikování výnosů hořlavých složek paliva. Aktivovaná labilní chemická vazba může být buďto rozbita za vytvoření vedlejších řetězců a fragmentů lehkých plynů nebo vytvoří tuhý zbytek a podobně jako v prvním případě jsou současně uvolněny fragmenty lehkých plynů. Rychlostní konstanty  $k_b$  a  $k_g$  kinetiky prvního řádu pro aktivaci chemické vazby a uvolnění vedlejšího řetězce jako lehký plyn jsou řešeny numericky v závislosti na tepelném ovlivnění paliva. Rovnice pro výpočet těchto konstant jsou 4.21 a 4.22 [22]:

$$k_b = A_b e^{-[(E_b \pm V_b)/RT]}, \quad (4.21)$$

$$k_g = A_g e^{-[(E_g \pm V_g)/RT]}, \quad (4.22)$$

kde  $A_i$  je pre-exponenciální frekvenční faktor ( $s^{-1}$ ),  $E_i$  je aktivační energie (kJ/mol), a  $V_i$  distribuční faktor aktivační energie (kJ/mol). Aktivační energie je distribuovaná na

základě rozsahu chemické reakce a je tak potřeba definovat standardní odchylku pro každou aktivační energii [22].

Poměr rozpadu vazby k formování tuhého zbytku nebo k formování vedlejšího řetězce ( $\rho = k_\delta/k_c$ ) je považován za nezávislý na teplotě a dá se zapsat pomocí následující rovnice 4.23 [22]:

$$\rho = k_\delta/k_c = A_\rho e^{-(E_\rho \pm V_\rho)/RT}, \quad (4.23)$$

kde  $A_\rho = A_\delta/A_c$ ,  $E_\rho = (E_\delta - E_c)$  a  $V_\rho$  je odpovídající distribuční faktor aktivační energie.

Aktivační energie použité v modelu jsou distribuované, aby odpovídaly měnící se velikosti vazebných sil při vývoji pyrolýzy v čase. Chemické procesy s distribuovanou energií se chovají tak, že začínají dříve reagovat látky energií nižší a později látky s distribuovanou energií vyšší. Daná aktivační energie tedy odpovídá normální distribuční funkci. Normalizovaná pravděpodobnostní funkce pak lze zapsat jako 4.24 [22]:

$$\frac{d_i}{d_{i,max}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}V_i} \int_{-\infty}^E \exp\left\{-\frac{1}{2}\left(\frac{E - E_i}{V_i}\right)^2\right\} dE, \quad (4.24)$$

kde  $E_i$  je průměrná aktivační energie,  $V_i$  je její variance pro  $i$ -tý distribuovaný proces určený podílem distribuované proměnné  $d_i$  a její maximální hodnoty  $d_{i,max}$  [22].

Aktivační energie pro distribuované reakce je počítána z tabelovaných hodnot jako obsah plochy pod křivkou normální distribuce (podle rovnice 4.24) [22].

Jakékoliv fragmenty, které jsou příliš velké pro to, aby změnilly svou fázi z kapalné do plynné, se zasítují zpět do matrice tuhého zbytku opět pomocí rychlostní konstanty reakční kinetiky prvního řádu. Tyto kinetické parametry byly pro naše potřeby zjištěny na základě dostupné literatury, ale mohou být také experimentálně naměřeny [22].

Původně dostupný CPD kód byl rozšířen o knihovnu materiálů, která sestává ze tří struktur biomasy, kdy dvě z nich obsahují ještě variantu pro tvrdé a měkké dřevo. Knihovna tedy obsahuje strukturální parametry celulózy, hemicelulózy (hardwood a softwood) a ligninu (hardwood a softwood). Implementace nových materiálů je velice jednoduchá a program je připraven na zalistování i dalších nových materiálů [22].

Kinetické parametry jsou pro varianty softwood a hardwood stejné, viz tab. 4.2 [23].

Tabulka 4.2: Bio-CPD kinetické parametry pro složky biomasy [23].

Kinetický parametr	Celulóza	Hemicelulóza <sup>a</sup>	Lignin
$E_b$ [kcal/mol]	55,4	51,5	55,4
$A_b$ [s <sup>-1</sup> ]	$2,0 \times 10^{16}$	$1,2 \times 10^{20}$	$7,0 \times 10^{16}$
$\sigma_b$ [kcal/mol]	4,1	0,1	0,5
$E_g$ [kcal/mol]	61,2	38,2	69,0
$A_g$ [s <sup>-1</sup> ]	$3,0 \times 10^{15}$	$3,0 \times 10^{15}$	$2,3 \times 10^{19}$
$\sigma_g$ [kcal/mol]	8,1	5,0	2,6
$\rho$	100	1,08 <sup>b</sup>	1,7
$E_c$ [kcal/mol]	0,0	0,0	0,0
$E_{cross}$ [kcal/mol]	65,0	65	65
$A_{cross}$ [s <sup>-1</sup> ]	$3,0 \times 10^{15}$	$3,0 \times 10^{15}$	$3,0 \times 10^{15}$

<sup>a</sup> Xylan; <sup>b</sup> Tento parametr byl v následující studii [46] změněn na 1,35.

Veličiny  $E_{cross}$  a  $A_{cross}$  souvisí s procesem cross-linking, který bude vysvětlen v navazující kapitole [22].

Koeficienty pro popis pyrolýzy celulózy byly vytvořeny také za pomoci dat získaných v pyrolýzním reaktoru. Rychlosti zahřívání se pohybovaly v rozmezí od 1400 do 3200 K/s v závislosti na teplotě, šlo tedy o velmi rychlé flash pyrolýzy a pro naše použité rychlosti náhřevů bude potřeba provést validaci [5]. Pro zjištění kinetických parametrů hemicelulózy byly použity pomalejší náhřevy, a to okolo 20 K/s, viz [1].

## 4.5 Uvolňování dehtů

Do modelu Bio-CPD je zakomponován sub-model popisující chování uvolněných složek paliva jako jsou dehty. Popsány jsou tlakové efekty pomocí Raoultova zákona, popisující tlaky nasycených par látek s vyššími molekulárními hmotnostmi (od 200 do 1000 amu) na základě empirických závislostí. Raoultův zákon je provázán z flash destilací v každé iteraci modelu, k určení rozdělení mezi plynnou a kapalnou fází pro danou velikost fragmentů (rozdělených do košů-intervalů dle molekulární hmotnosti). Pomocí tohoto mechanismu jsme schopni stanovovat rovnováhu mezi uvolněnými dehty v plynném stavu a stále přichyceným metaplastem ve formě kapalné, během tlakových změn a napříč hmotnostními koši látek [22].

Raoultův zákon popisuje závislost tlaku nasycených par nad kapalným roztokem na množství rozpuštěné látky. Parciální tlak  $P_i$  dané látky je úměrný tlaku nasycených par čisté látky  $P_i^v$ , vynásobeným molárním poměrem dané látky v kapalném stavu  $x_i$  4.25 [22]:

$$P_i = y_i P = x_i P_i^v, \quad (4.25)$$

kde  $y_i$  je molární zlomek dané látky v plynné fázi. Celkový tlak  $P$  je pak sumou všech parciálních tlaků plynných složek 4.26 [22]:

$$P = \sum_{i=1}^{\infty} y_i P = \sum_{i=1}^{\infty} P_i. \quad (4.26)$$



Data pro tlak nasycených par uvažovaných složek byla získána na základě výzkumu, viz [79]. Korelace Unger-Suuberga je ve tvaru:

$$P_i^v = \alpha e^{\frac{-\beta M_i \gamma}{T}}, \quad (4.27)$$

kde  $\alpha = 5756$ ,  $\beta = 255$  a  $\gamma = 0,586$ . Tlak je pak v atmosférách a teplota v Kelvinech. Kvůli nedostatku dat pro biomasu a její dehty se v tomto případě vycházelo z dat šesti hlavních aromatických uhlovodíků [22].

V případě Bio-CPD pak došlo ještě k finální úpravě koeficientů v korelaci [22] na základě fittingu dat, viz [28]. Tímto došlo ke zpřesnění modelu pro oblasti vyšších tlaků (nad 1 atmosféru).

Výsledné koeficienty byly upraveny na hodnoty:  $\alpha = 87060$ ,  $\beta = 299$  a  $\gamma = 0,590$  [22].

## 4.6 Mžiková (flash) destilace v Bio-CPD

Hmota, kterou tvoří konečné fragmenty, může být použita jako vstupní pro proces mžikové (flash) destilace tehdy, když je dosaženo rovnováhy kapalina-pára. V modelu CPD je využito metody Kinga [43]. Tento mechanismus je postaven na základě následující rovnice 4.28 [22]:

$$f_i = v_i + l_i, \quad (4.28)$$

kde  $f_i$  je počet molů dané látky před rovnovážným stavem kapalina-pára,  $l_i$  je počet molů dané látky jako metaplastu po rovnovážném stavu kapalina-pára a  $v_i$  je počet molů dané látky v plynné fázi po rovnovážném stavu kapalina-pára [22]. Dále je možné zavést rovnice sumační 4.29 [22]:

$$F = V + L, \quad (4.29)$$

kde

$$F = \sum f_i, V = \sum v_i, L = \sum l_i, \quad (4.30)$$

a

$$f_i = z_i F, v_i = y_i V, l_i = x_i L. \quad (4.31)$$

Vztah pro rovnovážný stav kapalina-pára je vyjádřen ve formě 4.32 [22]:

$$y_i = K_i x_i. \quad (4.32)$$

Dále je využito Raoultova vztahu pro výpočet hodnot  $K_i$  jako funkce času v závislosti na současné teplotě a tlaku vyšetřovaného paliva. Substitucí výrazu pro  $y_i$  z rovnice 4.32 do rovnice 4.28 získáváme rovnici 4.33 [22]:

$$z_i F = K_i x_i V + x_i L = x_i (F - V) + x_i K_i V. \quad (4.33)$$

Úpravou rovnice získáváme vztah pro  $x_i$  4.34 [22]:

$$x_i = \frac{z_i}{(K_i - 1) \frac{V}{F} + 1}. \quad (4.34)$$

Z praktického hlediska pak bylo využito zjednodušení Rachford-Riceho rovnice [53] 4.35 [22]:

$$\sum_i y_i + \sum_i x_i \equiv 0, \quad (4.35)$$

čehož bylo využito pro rovnici 4.32 a 4.34 pro získání stabilního a iteračního numerického řešení 4.36 [22]:

$$f\left(\frac{V}{F}\right) = \sum_i \frac{z_i(K_i - 1)}{(K_i - 1)\left(\frac{V}{F}\right) + 1}. \quad (4.36)$$

V této formě rovnice poskytuje relativně lineární vlastnosti konvergence a eliminuje imaginární kořeny. Pro praktické řešení je pak uplatněna metoda sečen (secant method) [26]. Rovnice 4.32 a 4.34 jsou pak v modelu použity pro výpočet veličin  $x_i$  a  $y_i$  [22].

## 4.7 Cross-linking

Mechanismus cross-linking je v modelu zaveden proto, neboť nemalá část objemu biomasy se při pyrolýze je schopna po přeměně v metaplast zpátky navázat do původní matrice tuhého zbytku. Míra tohoto mechanismu je v modelu definována jednoduchou Arrheniovou rovnicí, viz rovnice 4.37 [22]:

$$\frac{dm_{cross}}{dt} = -\frac{dm_{meta}}{dt} = k_{cross}m_{meta}, \quad (4.37)$$

kde  $m_{meta}$  je množství metaplastu,  $m_{cross}$  je množství metaplastu, které se znovu naváže na tuhý zbytek a  $k_{cross}$  je Arrheniova rychlostní konstanta reakce, jež se spočítá následující rovnicí 4.38 [22]:

$$k_{cross} = A_{cross}e^{-\frac{E_{cross}}{RT}}. \quad (4.38)$$

Množství (hmotnost) metaplastu je v každém časovém kroce simulace přepočítáváno a je závislé na [22]:

- Množství fragmentů materiálu vytvořených během rozpadů labilních vazeb, podle perkolační statistiky,
- výsledku submodelu flash destilace a tlaku nasycených par.

Napočítané množství metaplastu, který se přichytí, je přidáno na konci časového kroku k množství pevného zbytku.

V případě přeměny fragmentů na metaplast se uvažuje o uniformním snížení koncentrace fragmentů, nezávislém na velikostním koši fragmentů. Jinými slovy se předpokládá stejná míra zpětného přichycení pro všechny velikosti fragmentů. V současné době neexistuje empirický důkaz pro nutnost použití separátních rovnic pro každý velikostní koš fragmentů, i když teoreticky čím je fragment větší, tím více obsahuje míst pro zpětné přichycení. Protože se koncentrace každého koše fragmentů monotonně snižuje, těch větších bude zanedbatelné množství [22].

Cross-linking mechanismus není v zásadě provázán s perkolační statistikou. Je však potřeba si uvědomit, zda nastává před nebo po hlavním nástupu reakcí s majoritním uvolňováním dehtů. Pro každý druh paliva může být situace jiná a tomuto je věnována pozornost při určování kinetických parametrů paliva. Tato část se tak neobejde bez fittingu parametrů na experimentální data.

Cross-linking nezavádí nový mechanismus vzniku lehkých plynů a tak ani v populaci vedlejších řetězců nedochází ke změně. Proti tomu dehty, které se uvolňují z paliva, mohou obsahovat labilní vazby ( $\mathcal{L}$ ), vazby tuhého zbytku ( $c$ ) nebo vedlejší řetězce  $\delta$ . Vedlejší řetězce, které se uvolňují společně s dehty tak musí být odebrány z množství vedlejších řetězců, které by mohly formovat lehké plyny (z pevného zbytku a metaplastu).

## 4.8 Výpočet hmotnostních frakcí plynů, dehtů a pevného zbytku

Konečné fragmenty vzniklé rozpadem vazeb mohou být složeny z jednoho fragmentu (monomer), dvou fragmentu spojených labilní nebo pevnou (char) vazbou (dimer), nebo z  $n$ -fragmentu spojených  $n-1$  vazbami. Celková hmotnost tohoto fragmentu je 4.39 [22]:

$$m_{total}(t) = m_a + m_b(1 - c_0)(\sigma + 1)/2, \quad (4.39)$$

kde  $m_a$  je průměrná hmotnost aromatického fragmentu, a druhý člen rovnice obsahuje hmotnost vazeb  $m_b$ , která je korigována poměrem  $(1 - c_0)$ , pro frakci, která může být stabilizována již před začátkem výpočtu v čase nula.  $(\sigma + 1)/2$  potom označuje poměr vazeb ke fragmentum a převádí tak parametr  $(1 - c_0)$  z absolutní hodnoty na relativní hodnotu (na jeden fragment) [22].

Hmota uvolněná ve formě lehkého plynu uvolněná do časového okamžiku  $t$ , vyjádřená na jeden fragment je 4.40 [22]:

$$m_{gas}(t) = m_b g(\sigma + 1)/4. \quad (4.40)$$

Frakce vazeb, která byla uvolněna jako lehký plyn může být přepočítána na jeden fragment roznásobením  $(\sigma + 1)/2$  a navíc ještě faktorem  $1/2$ , pro přepočet rozpadlé  $m_b$  vazby na její polovinu [22].

Hmota konečných fragmentů velikosti  $n$ , jako funkce času, vzniklá rozpadem labilních vazeb, je vypočtena z populačních parametrů vazeb  $\mathcal{L}$ , a  $p$  jako 4.41 [22]:

$$m_{frag,n} = nm_a + (n - 1)m_b \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)}, \quad (4.41)$$

kde první člen ( $nm_a$ ) vyjadřuje molekulární hmotnost  $n$  fragmentu ve fragmentu ( $n = 1$  vyjadřuje monomer, např. toluen nebo benzen,  $n = 2$  vyjadřuje dimer, např. dvě benzenová jádra spojena alifatickou vazbou atd.). Druhý člen rovnice vyjadřuje molekulární hmotnost labilních vazeb  $m_b$  vynásobenou frakcí neporušených labilních vazeb  $(n - 1)\mathcal{L}/p$ . Třetí člen vyjadřuje molekulární hmotnost vedlejších řetězců, které jsou uvolněny ve formě lehkých plynů, a je vypočtena jako součin frakce vedlejších řetězců  $\delta/2(1 - p)$  a počtu rozpadlých vazeb  $\tau$  a hmotností každého vedlejšího řetězce  $m_\delta = m_b/2$  [22].

Celková výsledná hmotnost konečných fragmentů velikosti  $n$  je dána součinem  $m_{frag,n}$  a populace těchto fragmentů 4.42 [22]:

$$m_{fin,n} = m_{frag,n} Q_n(p) = [nm_a + (n - 1)m_b \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{\tau m_b \delta}{4(1 - p)}] Q_n(p), \quad (4.42)$$

kde  $Q_n(p) = F_n(p)/n$  je populace  $n$ -fragmentů.

Celková výsledná hmotnost konečných fragmentů je potom dána rovnicí 4.43 [22]:

$$m_{fin}(t) = \sum_{n=1}^{\infty} m_{fin,n}(t). \quad (4.43)$$

Při aplikaci rovnic 4.3, 4.4 a 4.1 k výpočtu sumy přes  $n$  dostáváme celkovou hmotnost konečných fragmentů jako [22]:

$$m_{fin}(t) = \Phi m_a F(p) + \Omega m_b K(p), \quad (4.44)$$

kde členy  $\Phi$  a  $\Omega$  získáme z rovnic 4.45 a 4.46 (za využití členů z rovnice 4.42) jako [22]:

$$\Phi = 1 + r \left[ \frac{\mathcal{L}}{p} + \frac{(\sigma - 1)\delta}{4(1 - p)} \right], \quad (4.45)$$

$$\Omega = \frac{\delta}{2(1 - p)} - \frac{\mathcal{L}}{p}, \quad (4.46)$$

kde  $r = m_b/m_a$  (poměr hmoty vazeb a fragmentů).

Hmotnostní frakce lehkých plynů, konečných fragmentů a pevného zbytku lze vypočítat pomocí rovnic 4.47, 4.48 a 4.49 [22]:

$$f_{gas}(t) = \frac{m_{gas}(t)}{m_{total}} = \frac{rg(\sigma + 1)}{4 + 2r(1 - c_0)(\sigma + 1)}, \quad (4.47)$$

$$f_{fin}(t) = \frac{m_{fin}(t)}{m_{tot}(t)} = \frac{2}{2 + r(1 - c_0)(\sigma + 1)} [\Phi F(p) + \Omega K(p)], \quad (4.48)$$

$$f_{char}(t) = [1 - f_{gas}(t) - f_{fin}(t)]. \quad (4.49)$$

Závislost na  $m_a$  a  $m_b$  je v případě těchto frakčních hmotností odstraněna vydělením  $m_{tot}$ .  $f_{char}$  v tomto případě reprezentuje součet jak stabilizovaného pevného zbytku, tak zatím nezreagované části paliva [22].

Celkový výnos lehkých plynů v čase  $t = \infty$  je pak roven 4.50 [22]:

$$g(\infty) = 2(1 - c_0), \quad (4.50)$$

neboť jak  $\mathcal{L}(t = \infty)$ , tak  $\delta(t = \infty)$  budou rovny nule. Odhad celkového výnosu lehkých plynů pak slouží k dopočtu  $r$ , využitím rovnice 4.47 a hodnot  $\sigma$  a  $c_0$  4.51 [22]:

$$r = \frac{2f_{gas}(\infty)}{\{(1 - c_0)(\sigma + 1)[1 - f_{gas}(\infty)]\}}, \quad (4.51)$$

a dále využitím rovnic 4.47 a 4.48 za předpokladu že  $\Omega = 0$ ,  $\Phi = 0$  pro čas  $t = \infty$ , je celkový výnos konečných fragmentů 4.52 [22]:

$$f_{tar}(\infty) = [1 - f_{gas}(\infty)F(p)]|_{t=\infty}, \quad (4.52)$$

kde populace konečných fragmentů je dána členem  $F(p)$  za pomoci percolační teorie s  $p = c(\infty)$  [22].

## 4.9 Transportní rovnice hmoty

Pro aplikování mechanismu flash destilace při změnách dehtů je nutné znát informaci o umístění a množství látky, která se nachází v rovnovážném stavu kapalina-pára. V modelu Bio-CPD je použit předpoklad, že všechna plynná fáze, která vzniká v rámci částice, je konvekci unášena ven kvůli objemové roztažnosti při změně fáze z pevné látky na látku plynnou. Rychlost konvekce se předpokládá daleko vyšší, než jaká je rychlost chemických reakcí a rozpadů vazeb. Konvekce kapalného metaplastu se v modelu zanedbává, neboť netvoří nijak velkou část. Při experimentálním ověření se potvrdilo, že vypařování dehtů je daleko důležitější, než transport kapalných dehtů plyny. Navíc přítomnost lehkých plynů není důležitá z hlediska uvolňování dehtů, neboť změna fáze z kapalného metaplastu na plynné dehty se pojí se zvýšením objemu o dva až tři řády. Opět se tedy dá předpokládat, že je toto zvýšení objemu dostatečné pro transport dehtů z částice ven [22].

V rámci výpočtu rovnovážného stavu kapalina-pára se uvažuje pouze s dehty a plyny, které byly vytvořeny při posledním časovém kroku. Předchozí stav se nepromítá do nového stavu. Množství a molekulární hmotnostní distribuce dehtů a lehkých plynů vytvořených při každém časovém kroku je uložena a ta se využívá pro výpočet následující iterace flash destilace. Výsledky jsou tedy závislé na zvoleném časovém kroku, pokud se nepoužívá časový krok dostatečně krátký. Z tohoto důvodu je použito numerické metody pro optimalizaci tohoto časového kroku, který se upravuje na základě míry probíhajících reakcí [22].

## 4.10 Python verze kódu Bio-CPD

Originální kód Bio-CPD byl podroben hluboké analýze, byly opraveny nedostatky a drobné chyby původního kódu v jazyce Fortran a byl vytvořen modifikovaný kód v jazyce Python. K přepsání kódu bylo několik pádných důvodů.

Python je mnohem více uživatelsky přívětivější jazyk. Má přehlednější syntaxi a jeho kód je lépe čitelný. Byly odstraněny nepřehledné, tzv. „go to“ příkazy a místo nich se kód strukturuje do jednotlivých funkcí - submodelů. To usnadní budoucí debugging, opravy a čtení kódu. To dělá kód daleko přístupnější ostatním uživatelům. S lepším přístupem souvisí i přenosnost Python kódu, který lze spustit jak na platformě Linux, tak Windows a macOS. Kód v jazyce Fortran se na platformě Windows a Linux podařilo zkompileovat pouze jedním z mnoha kompilátorů (Force 2.0), jeho podpora tak stále klesá.

Dalším důvodem je velká komunita uživatelů a množství open-source knihoven s připravenými a neustále vylepšovanými skripty. Za zmínku stojí např. knihovny NumPy, SciPy, matplotlib nebo Pandas. Tyto knihovny umožňují pokročilé manipulace s daty, nástroje na analýzy a vizualizace, které mohou být velmi jednoduše integrovány do kódu.

Jazyk Python jakožto modernější jazyk podporuje funkce jako objektově-orientované programování a dynamické typování, což dělá kód pružnější a snadnější pro udržování a budoucí úpravy.

Nevýhodou Python jazyka je, že je interpretovaný, překládá se až za běhu a proto je výrazněji pomalejší, než kompilovaný kód Fortranu, a to hlavně při použití na velké datové sety a numericky náročné úlohy, např. při integraci Bio-CPD do větších CFD simulací.

Je však možné vytvořit Python kód tak rychlý, či ještě rychlejší, než ekvivalentní kód v jazyce Fortran. Jednou z možností jeho zrychlení je použití knihovny Numba. Jedná se o Python knihovnu umožňující just-in-time (JIT) kompilaci kódu a jeho výrazné zrychlení. Knihovna Numba je schopna optimalizace kódu tzv. funkce po funkci pomocí široké škály numerických operací a paralelního zpracování a byla pro nejpomalejší části kódu úspěšně

využita. Bylo dosaženo přibližně pětinasobného zrychlení výpočtu, kdy průchod jednoho strukturního materiálu trvá přibližně dvě sekundy, na rozdíl od původních deseti a více sekund.

Vytvoření kódu v tomto jazyce vedlo k jeho zpřesnění a to zdokonalením některých numerických algoritmů, ale také použitím 64-bitové systémové architektury, kvůli zvýšené číselné přesnosti oproti původní 32-bitové verzi. Použité chemické rovnice, a hlavně jejich inicializační fáze, jsou extrémně závislé právě na přesnosti čísel.

Oba jazyky, jak původní Fortran, tak modernější Python mají své výhody i nevýhody, ale pro naše potřeby se jeví použití Pythonu jako výhodnější. V rámci kontroly při implementaci nových zlepšení byl originální Fortran kód nadále užíván jako validační pro kontroly, zda se nový kód neodchyluje od původního konceptu. Samozřejmě nebylo možné originální Fortran využít na validování celých nových procedur.

## 4.11 Přidané modifikace

Pro naše specifické potřeby byly do modelu Bio-CPD přidány následující modifikace a rozšíření.

### 4.11.1 Rozšíření o velikostní distribuce vznikajících dehtů

Z hlediska vyhodnocování částic bylo toto rozšíření nejdůležitější. Model Bio-CPD ve své základní verzi neobsahuje výstupy o velikostní distribuci vznikajících dehtů během primární pyrolýzy biomasy. Může však být modifikován, aby tyto hodnoty průběžně vyhodnocoval, pamatoval si a zaznamenával. Pro naše potřeby byly vznikající konečné fragmenty, které jsou prekurzory částic a složitějších dehtů, rozděleny do padesáti velikostních košů charakterizovaných atomovou hmotnostní jednotkou (amu). Velikostní koše začínají od cca několika desítek amu a končí řádově v tisících amu. V závislosti na simulovaném materiálu se mohou velikosti košů dynamicky měnit, neboť souvisí s velikostí fragmentů, které daný materiál vytváří při svém rozpadu v daném čase. Pro hemicelulózu jsou hodnoty velikosti okolo 100 až 3000 amu, pro celulózu pak od 70 do cca 3700 amu a pro lignin je to od 200 do 7300 amu. Tyto velikostní distribuce jsou následně vykreslovány pomocí knihovny matplotlib jakožto 2D plošné grafy a mohou být porovnávány s výsledky velikostních distribucí vznikajících částic při experimentech.

### 4.11.2 Rozšíření palivového mixu

Pro zvýšení obecného využití kódu a zjednodušení jeho použití byla vytvořena nová funkce pro vkládání vstupních materiálů do modelu. Ta je schopna přesně definovat složení mixu biomasy a to pomocí libovolného počtu základních struktur a jejich hmotnostních podílů. Teoreticky je tak možné vytvářet v rámci knihovny materiálů další vlastní materiály s danými strukturálními a kinetickými parametry. Následně je možné spustit simulaci pyrolýzy celého tohoto mixu najednou.

Původní modely umožňují spuštění simulace vždy pouze jedné ze struktur a uživatel tak byl nucen provést několik simulací zvlášť a následný postprocessing provádět složením jednotlivých výstupů např. pomocí vážených průměrů (dle hmotnostního podílu dané struktury na mixu).

Tato modifikace dále umožňuje uživateli do modelu mixovat různé druhy biomasy, např. pokud by bylo potřeba simulovat pyrolýzu směsi biomasy složené z měkkého i tvrdého dřeva,

ale nabízí se také široké možnosti spolu-pyrolyzy biomasy s uhlím, nebo jiným druhem pevného paliva.

### 4.11.3 Určování teplotního profilu

Z důvodu nelineárního ohřevu vyhřívaného termogravimetrického analyzátoru (TGA) použitého již během iniciálních validací byl kód uzpůsoben tak, aby nevyužíval pouze původní zadávání teplotního pole ve formě kombinací lineárních ramp a výdrží na teplotě, ale komplexnějšího přístupu k vkládání teploty. Kód je nyní schopen jednoduše vyčíst teplotu přímo z výstupních dat vyexportovaných z experimentu. Přesnost zadaných teplot je pak dána přímo přesností odečtu teploty na experimentálním přístroji. To má za důsledek další zpřesnění výsledků simulace, která nyní přesně opisuje teplotní průběh při TGA.

Tato modifikace má i širší přesah. Jednoduchým způsobem lze naimportovat libovolný teplotní profil a uživatel není omezen pouze na lineární rampy. Po vložení informací o teplotě a času ve formě libovolného počtu bodů umožňuje kód snadno vybrat interpolační metodu, která se použije k dopočítání bodů potřebných pro simulaci (pakliže není vložený teplotní profil dostatečně přesně určen). Jako výchozí je použita 1-D interpolace (`interp1d`), ale dá se využít dalších metod z knihovny `scipy.interpolate`.

### 4.11.4 Interaktivní vizualizace výsledků

Dalším zrealizovaným námětem na zlepšení bylo přidání přímé vizualizace výsledků simulace. Bylo využito Python knihovny `Plotly` pro tvorbu interaktivních grafů vhodných pro webové prostředí, neboť byl kladen důraz na efektivní zobrazování dat.

V průběhu simulace se výsledky ukládají do datové struktury `DataFrame`, ze které jsou následně data načtena do modulu `Plotly`. Ta umožňuje pokročilou manipulaci s daty, přidává anotace, interaktivní náhledy dat, zobrazování přesných hodnot najetím myši, ukládání výstřížků a další. Ukázky vizualizací jsou v další kapitole práce. Celkově vizualizace velmi přispěly k orientaci v pyrolyzních dějích při analýzách a validacích dat.

# Kapitola 5

## Výsledky

Pomocí nativních strukturálních a kinetických parametrů Bio-CPD byly provedeny simulace jednotlivých základních struktur biomasy. Pro simulace bylo použito jednotného tempa náhřevu numerického vzorku, tedy rychlostí 15 K/min, což odpovídalo hodnotám použitým pro validační experimenty na reálných vzorcích. Konečná teplota pro pyrolýzy byla 650 °C.

Pro nativní parametry bylo navíc provedeno vyhodnocení tvorby dehtů, jakožto prekurzorů jemných částic. Toho bylo dosaženo rozšířením původního kódu, přičemž nebylo potřeba jakkoliv měnit kinetické parametry. Tvorba dehtů je zobrazena v distribučních grafech, které zobrazují hmotnost dehtů v daném velikostním koši v daném čase.

Pomocí těchto nativních parametrů bylo možné validovat (porovnávat) novou verzi modelu Bio-CPD s původní originální verzí a sloužil k tomu vyvinutý validátor. Ten porovnával výstupy originálního Fortran modelu s Python modelem na několika desítkách vytvořených scénářů náhřevů všech materiálů. V případě dostatečně malé odchylky mezi výsledky indikoval splnění požadavků a test byl označen jako „PASS“ (úspěch). Byly vyhodnoceny následující základní čisté vzorky:

- Celulóza
- Hemicelulóza
- Lignin
- Hemicelulóza (softwood)
- Lignin (softwood)

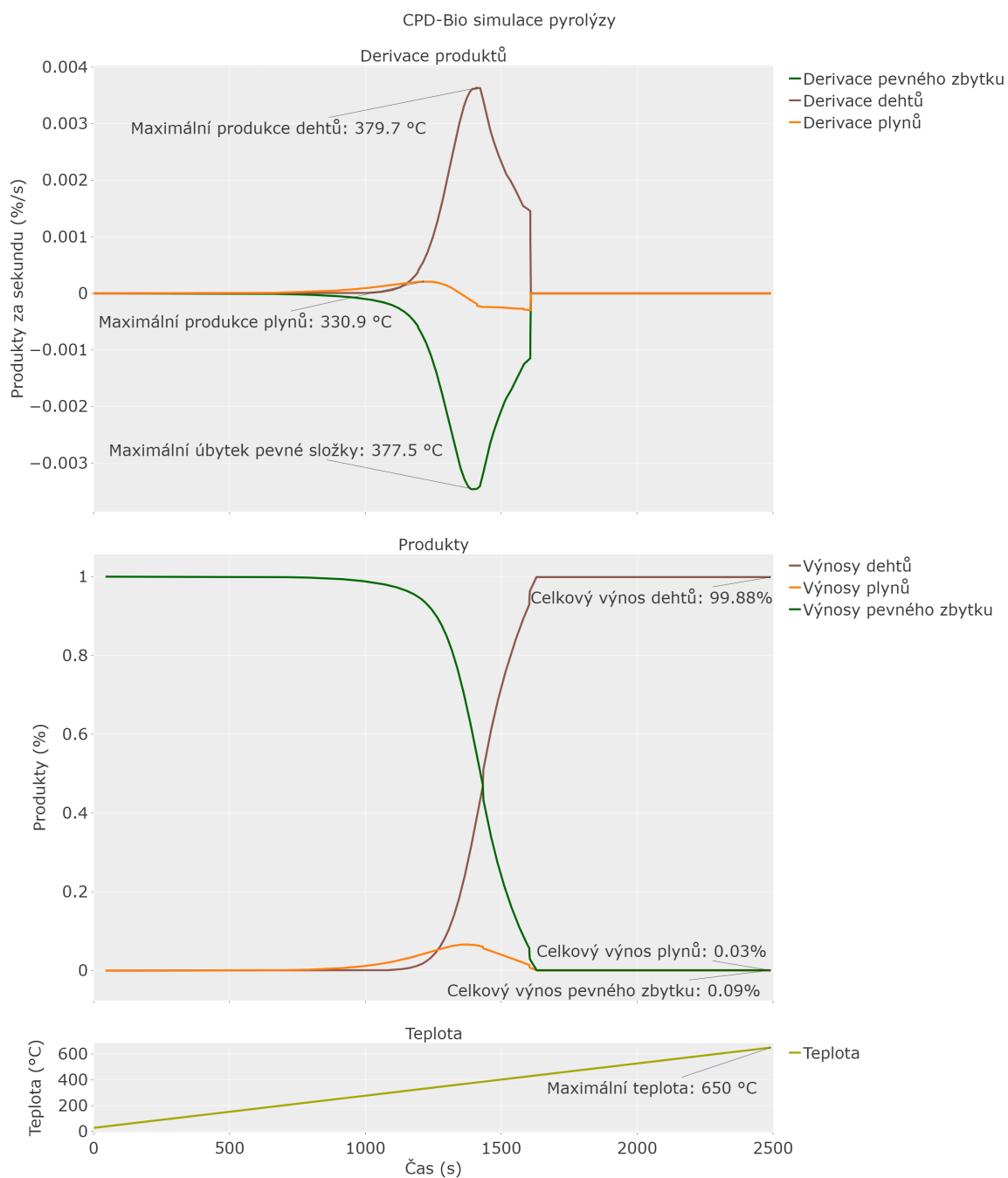
### 5.1 Celulóza

Na obr. 5.1 lze vidět výsledky simulace náhřevu celulózy při použití nativních parametrů.

Přeměny mají postupný náběh, který začíná od teploty cca 270 °C (v tomto okamžiku je přeměněno první procento základního materiálu). Celá přeměna se děje v úzkém teplotním pásmu, což odpovídá teoretickému popisu celulózy. Maximální úbytek materiálu je pak při teplotě 377,5 °C. Lze pozorovat, že při přeměnách nejprve převažuje vznik lehkých plynů, ale tvoří se také přímou cestou dehty. Maximální produkce lehkých plynů byla při teplotě 330,9 °C a dehtů pak 379,7 °C.

Následně lze vidět zajímavý mechanismus typický právě pro celulózu. Lehké plyny uvolněné při pyrolýze se nestačí uvolnit z paliva ven a přeměňují se dále na složitější dehty (proto je tempo produkce lehkých plynů záporné od teploty cca 369 °C).



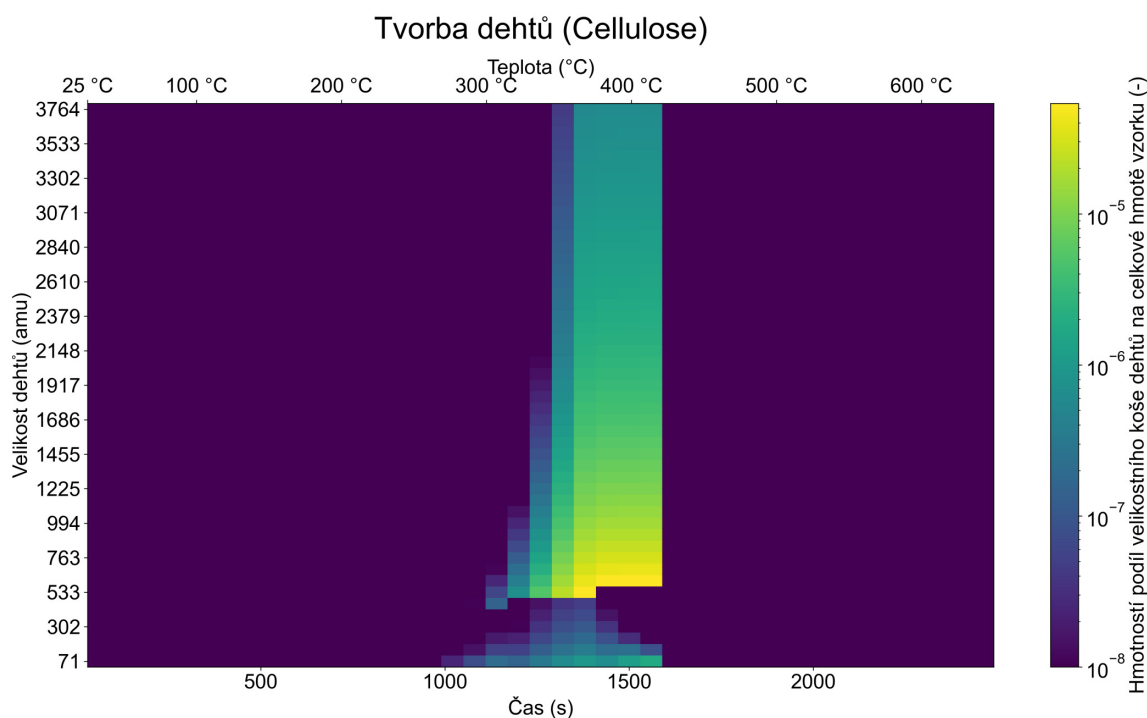


Obrázek 5.1: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu celulózy. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.

Okolo teploty 429 °C pak vidíme velmi prudký pokles produkce dehtů a konec úbytku pevné složky, neboť ta je celá vyčerpaná. Opět se jedná o mechanismus typický pro celulózu, který u ostatních složek patrný není.

Výsledkem přeměny je tak téměř 100% zastoupení dehty, a zbývá zanedbatelné množství pevného zbytku a lehkých plynů. Tato skutečnost je adresována ve validační části, a pro potřeby modelování pomalejší pyrolýzy musí být změněna. Vychází z uměle navýšeného kinetického parametru poměru vzniku rozpadlých vazeb ku tvorbě vazeb pevného zbytku, což dává smysl pro vysoké rychlosti náhřevů, pro které byl autory model validován původně.

Na obr. 5.2 pak můžeme pozorovat tvorbu dehtů během náhřevu. Velikostní distribuce tvorby dehtů je vytvořena v programu Python jakožto nadstavba původního Bio-CPD a zobrazuje celkem 50 velikostních košů (v grafu je pro přehlednost zobrazeno pouze 17 hodnot na svislé ose). Tyto velikostní koše jsou různě rozloženy v závislosti na daném materiálu. Souvisí s velikostí vznikajících konečných fragmentů a ty mohou být pro každý materiál uvolňovány různě veliké. Pro vizualizaci je využito knihovny Matplotlib a funkce colormesh pro vykreslování 2D plošných grafů s distribuční barevnou mapou. Tato funkce vytváří mřížku obdélníků a každý obdélník je vyplněn barvou odpovídající hodnotě v dané matici dat. V našem případě se jedná o hmotnostní podíl daného velikostního koše dehtů na původní celkové hmotnosti vzorku. Na vodorovné ose jsou pak znázorněny jak teploty, tak čas simulace, mezi kterými je lineární závislost.



Obrázek 5.2: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu celulózy. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

Na počátku (do 300 °C) lze pozorovat pozvolné tempo vzniku dehtů, které jsou většinou velmi malé (jedná se o monomery, či dimery okolo 70 až 150 amu a potom o dehty okolo 500 amu). Pro rychlejší tempa náhřevů zůstáváme dle odborných zdrojů u těchto malých fragmentů, viz [23], které jsou víceméně lehkými plyny, ovšem při pomalejších náhřevu,

jako v našem případě, měly fragmenty dostatek času na své slučování a tak dochází k růstu fragmentů a okolo teploty 350 °C rostou co do počtu všechny velikostní koše. Od teploty cca 380 °C dochází k mírnému poklesu tvorby dehtů, ale stále se vytváří velký počet malých fragmentů. Za teplotou cca 420 °C pak pyrolýzní reakce prudce končí, neboť byl všechn materiál pro přeměny vyčerpán. Není tak možné vidět další růst a vývoj dehtů, což bylo také adresováno ve validační části.

Tyto výsledky jsou srovnatelné s výsledky prezentovanými v další odborné literatuře, až na zvýšený růst dehtů, který nebyl pozorován kvůli využití pro flash pyrolýzy, kde pravděpodobně fragmenty neměly potřebný čas k růstu, viz [23].

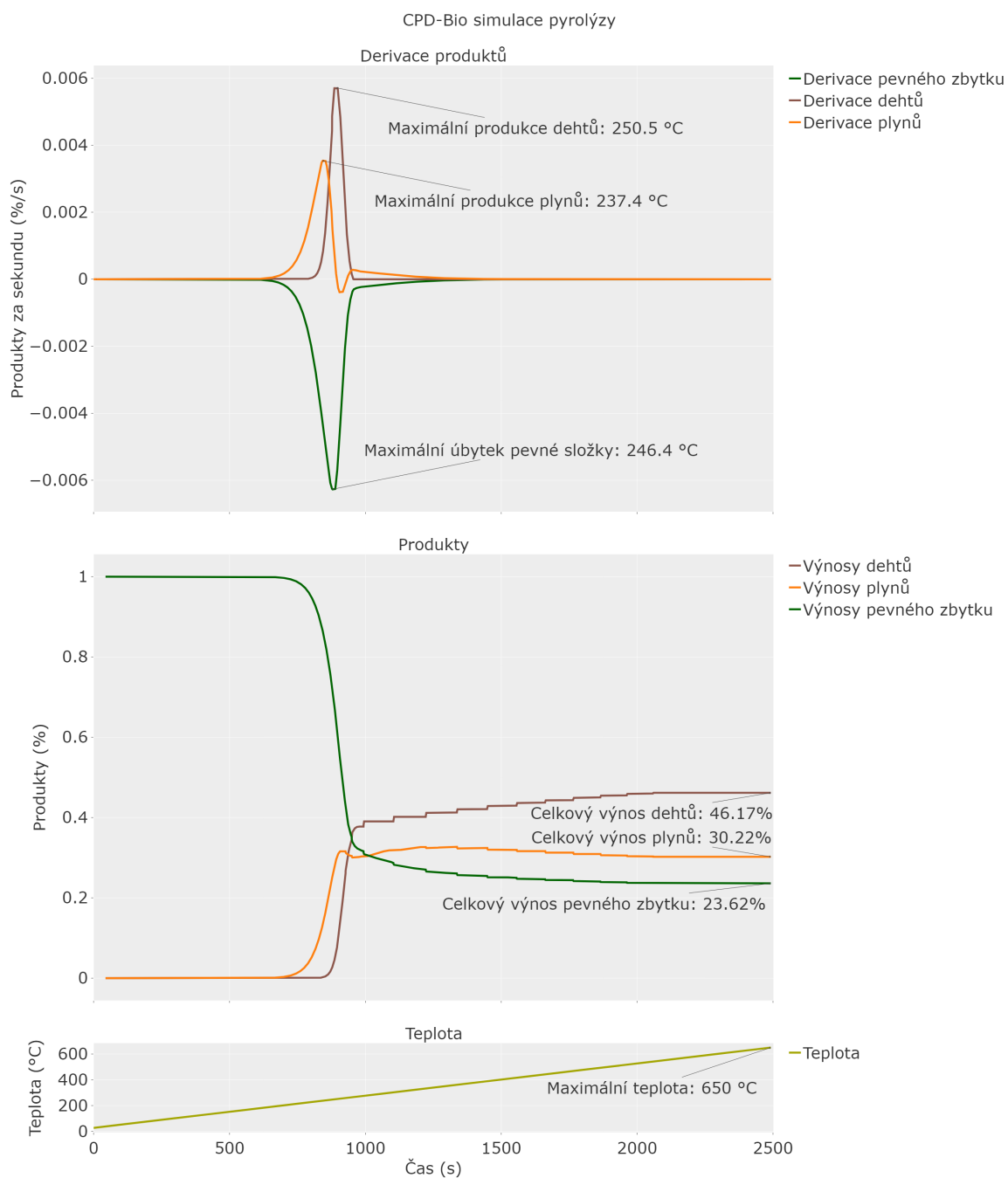
## 5.2 Hemicelulóza

Na obr. 5.3 lze vidět výsledky simulace náhřevu hemicelulózy.

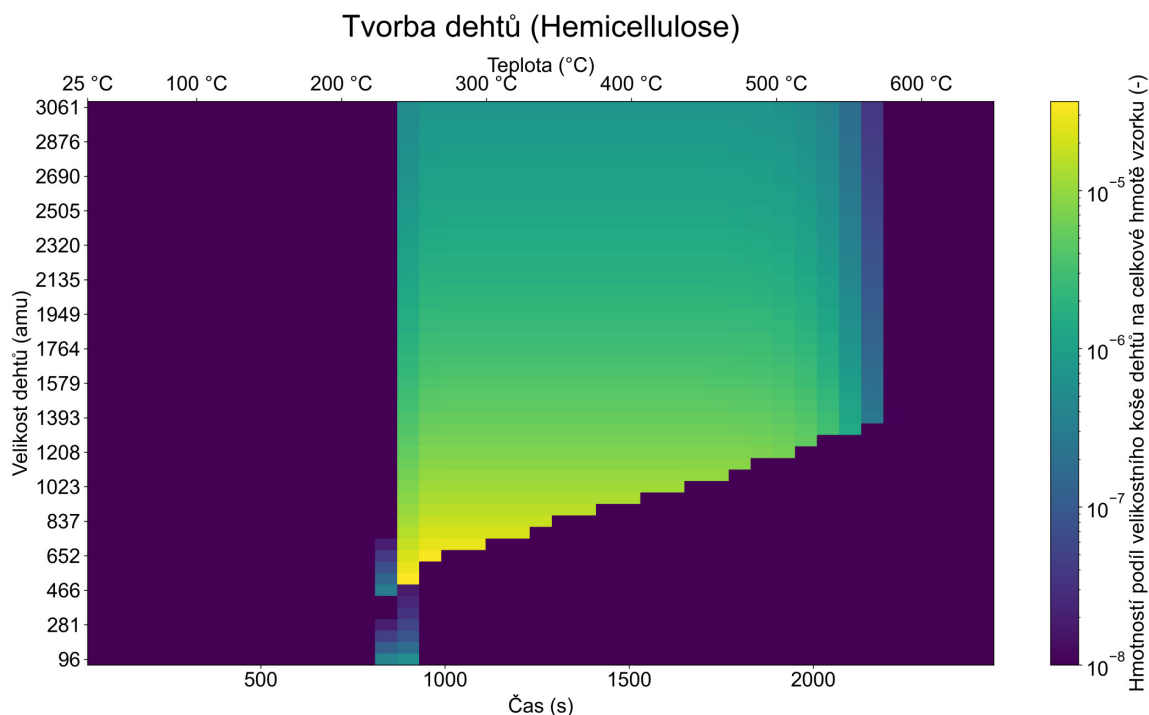
Přeměny mají o něco rychlejší náběh, než v případě celulózy a ten začíná od teploty cca 210 °C (v tomto okamžiku je přeměněno první procento základního materiálu). Maximální úbytek materiálu je pak již při teplotě 246,4 °C, což je podstatně dříve, než u celulózy a ligninu. Opět při přeměnách nejprve převažuje vznik lehkých plynů, ale tvoří se také dehty. Pokles v produkci lehkých plynů a jejich chvilkovou zápornou hodnotu první derivace, kterou lze pozorovat pouze během maximální produkce dehtů, souvisí právě s přeměnou lehkých plynů na dehty. Poměrně rychle se tato derivace vrací na kladné hodnoty, aby do konce simulace už jen pomalu klouzala k nule. Maximální produkce lehkých plynů byla při teplotě 237,4 °C a dehtů pak při 250,5 °C. Jedná se tedy o nižší hodnoty teplot, než pro celulózu a lignin.

Následně se hodnoty výnosů stabilizují, a od teploty 440 °C se dá říci, že se už téměř nemění. Konečný celkový výnos pevného zbytku z hemicelulózy je 23,62 %, výnos plynů 30,22 % a dehtů 46,17 %. Celá přeměna se děje v úzkém teplotním pásmu, podobně jako tomu bylo u celulózy, což odpovídá teoretickému popisu pyrolýzy hemicelulózy a je v souladu s výsledky v podobných vědeckých člancích, viz [23]. Pro hemicelulózu se nepředpokládaly nějaké větší změny kinetických parametrů, neboť původní parametry byly validovány do jisté míry při podobné rychlosti náhřevu jako v našem případě, a to při 20 K/s, v TGA v dusíkové atmosféře [1].

V rámci tvorby dehtů během pyrolýzy hemicelulózy, viz obr. 5.4, lze vidět, že produkce velmi ostře roste nejprve v menších velikostních koších. Nejintenzivnější tvorba dehtů je v teplotním intervalu od 200 °C až do cca 280 °C. Následně je růst v menších koších utlumen a dochází k postupnému růstu dehtů v podstatě po celou dobu pyrolýzy, až do cca 550 °C. Obecně jsou koše v případě hemicelulózy ještě o něco menší, než je tomu u celulózy, což opět souvisí s tvorbou menších fragmentů během rozpadů labilních vazeb.



Obrázek 5.3: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu hemicelulózy. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.



Obrázek 5.4: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu hemicelulózy. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

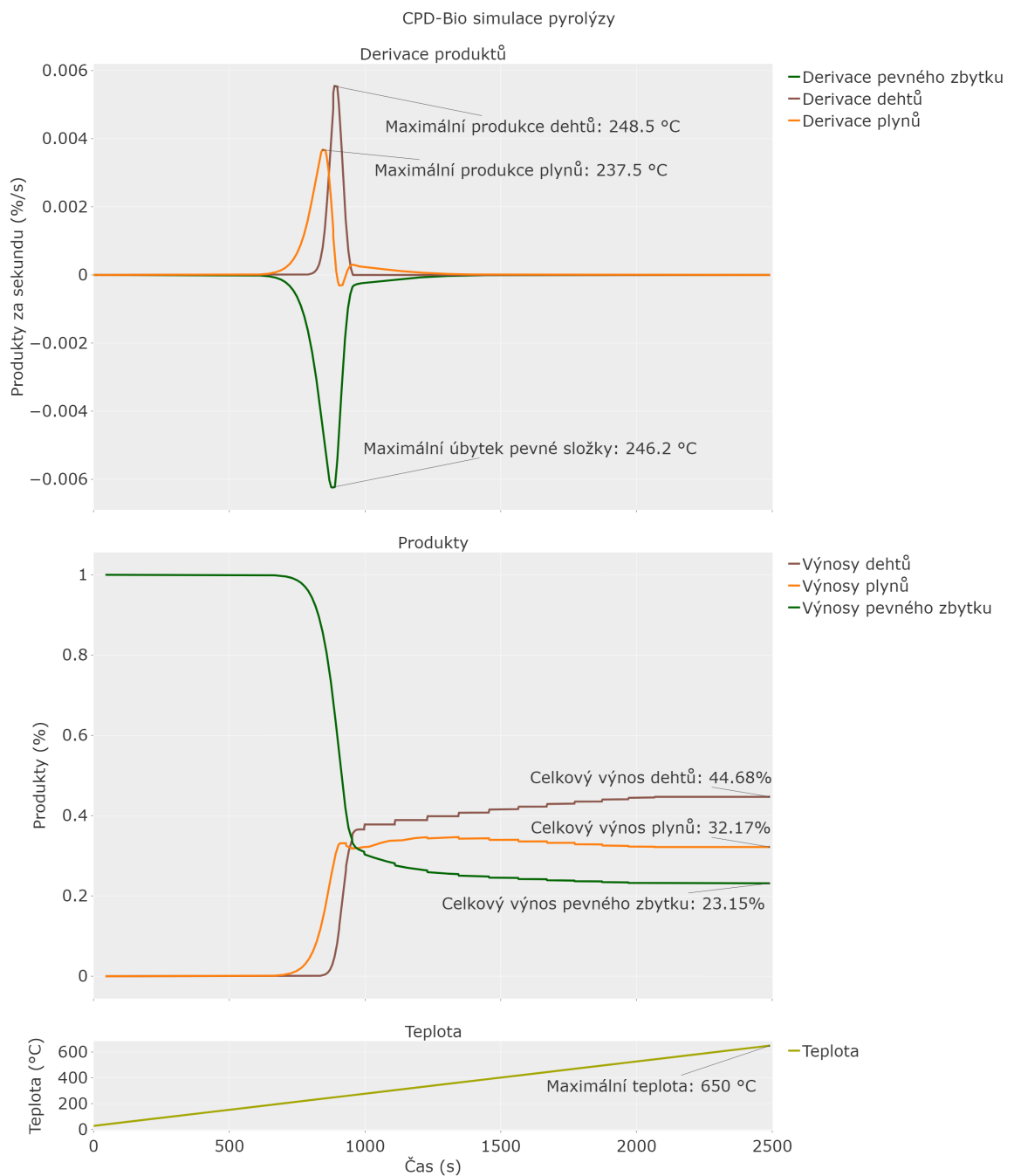
### 5.3 Hemicelulóza (měkké dřevo)

Na obr. 5.5 lze vidět výsledky simulace náhřevu hemicelulózy pro typ měkkého dřeva.

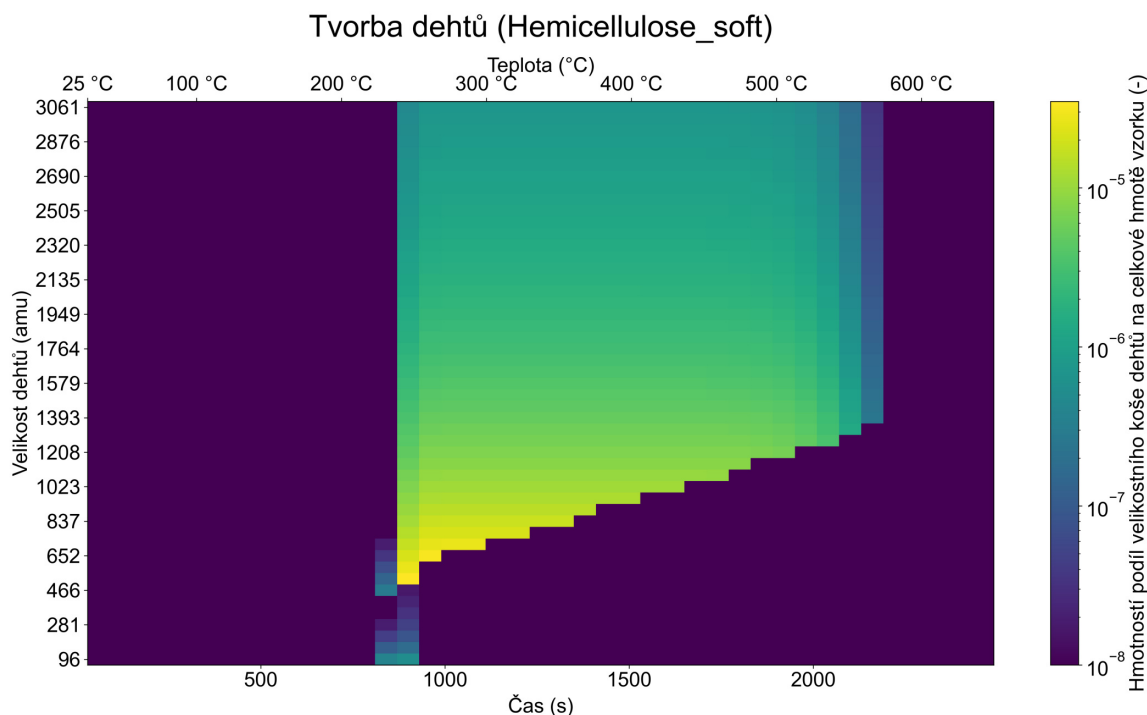
Přeměny jsou velmi podobné jako v případě hemicelulózy pro tvrdé dřevo. Maximální úbytek materiálu je pak při teplotě 246,2 °C (prakticky totožný s hemicelulózou pro tvrdé dřevo). Opět při přeměnách nejprve převažuje vznik lehkých plynů, ale tvoří se také přímou cestou dehty. Pokles v produkci lehkých plynů a jejich zápornou hodnotu první derivace lze pozorovat pouze ve velmi krátkém časovém okamžiku při maximální produkci dehtů, a ihned zase tato první derivace stoupá na kladné hodnoty, aby do konce simulace už jen pomalu klouzala k nule. Maximální produkce lehkých plynů byla při teplotě 237,5 °C (opět prakticky shodné s hemicelulózou pro tvrdé dřevo) a dehtů pak 248,5 °C. Opět se jedná o nižší hodnoty teploty, než pro celulózu a lignin.

Následně se hodnoty výnosů stabilizují, a od teploty 430 °C se dá říci, že se už téměř nemění. Celkový výnos pevného zbytku z hemicelulózy je 23,15 %, výnos plynů 32,17 % a dehtů 44,68 %. Oproti hemicelulóze pro tvrdé dřevo stoupl výnos plynů o skoro dvě procenta, hlavně na úkor produkce dehtů. Významnější rozdíly mezi oběma druhy hemicelulózy nejsou pozorovány.

Na obr. 5.6 nelze pozorovat výraznějších rozdílů od předchozího grafu hemicelulózy pro tvrdé dřevo.



Obrázek 5.5: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu hemicelulózy pro měkké dřevo. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.



Obrázek 5.6: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu hemicelulózy pro měkké dřevo. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

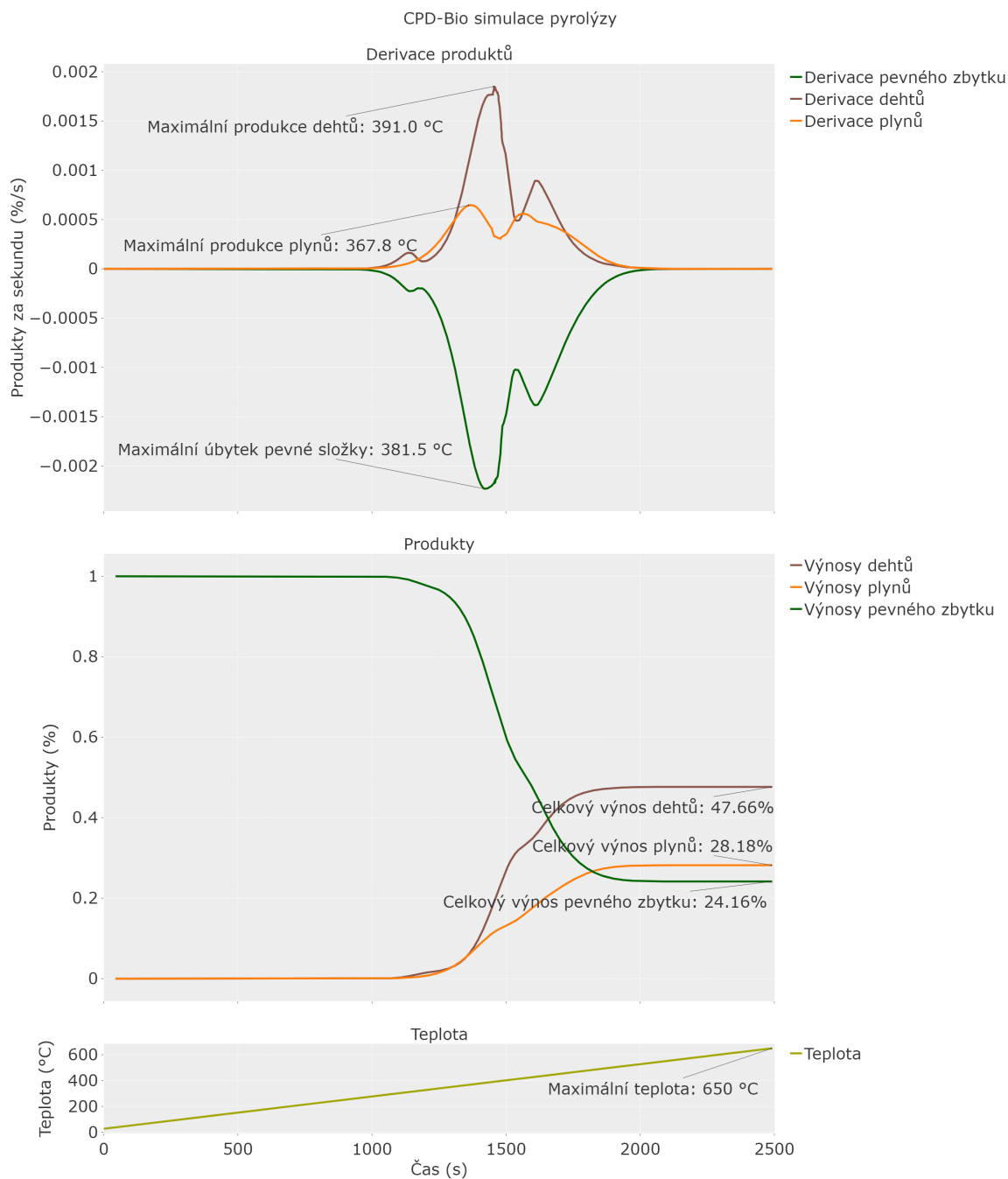
## 5.4 Lignin

Na obr. 5.7 lze vidět výsledky simulace náhřevu ligninu.

Přeměny mají opět postupný náběh, podobný celulóze a začíná od teploty cca 313 °C (v tomto okamžiku je přeměněno první procento základního materiálu). Maximální úbytek materiálu je pak při teplotě 381,5 °C, což je nejvyšší hodnota pro všechny materiály. Tentokrát se tvoří od počátku větším tempem dehty. Na okamžik se tempo tvorby dehtů pozastaví, aby se začaly tvořit rychleji lehké plyny (maximální produkce plynů je pak při 367,8 °C), ale následně opět prvenství přebírají zpět dehty. Tentokrát se nedostáváme s tempem produkce lehkých plynů pod nulu, ale po mírném propadu při maximální produkci dehtů (391,5 °C) se obě tempa vyrovnávají a pak klouzají společně k nule. Trend tempa produkce je kolísající a chaotičtější a lze vidět dva vrcholy v tempech produkce dehtů i plynů.

Hodnoty výnosů se postupně stabilizují, a od teploty 497 °C se dá říci, že se už téměř nemění. Celkový výnos pevného zbytku z ligninu je 24,14 %, výnos plynů 28,18 % a dehtů 47,66 %. Výnosy jsou v souladu s výsledky ostatních autorů [23]. Vysoký výnos dehtů by se při vyšších teplotách (nad 950 °C) musel ponížít, neboť by nastupovaly sekundární reakce s krakováním dehtů, tedy jejich rozkladem na lehčí plyny [56]. Tyto reakce v modelu Bio-CPD původně nejsou.

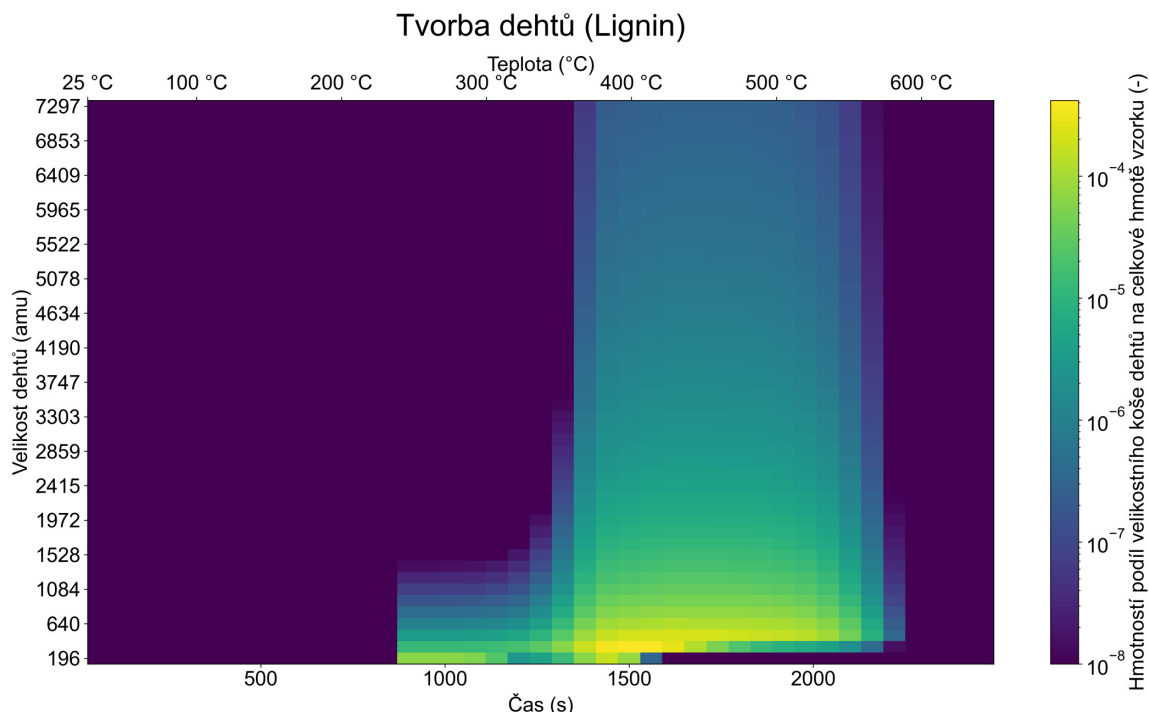
Tvorba dehtů při pyrolýze ligninu je zobrazena na obr. 5.8. Pro lignin jsou velikostní koše přibližně dvakrát větší, než tomu bylo u celulózy a hemicelulózy. Lze pozorovat nejprve vznik nejmenších monomerů a dimerů a pomalý růst dehtů, a následně okolo teploty 380 °C se výrazně zvýší tvorba dehtů a to v celém velikostním koši. Následně dehty rostou



Obrázek 5.7: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu ligninu. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.



a největší část hmotnosti tvoří dehty okolo 500 až 1000 amu. Od teploty cca 500 °C lze pozorovat pozvolný úbytek dehtů. Pro tento tvar grafu se vžilo označení „banánový“ tvar, což souvisí s typickým růstem částic/dehtů od těch nejmenších, a nejlépe je vystihováno právě u ligninu [30].



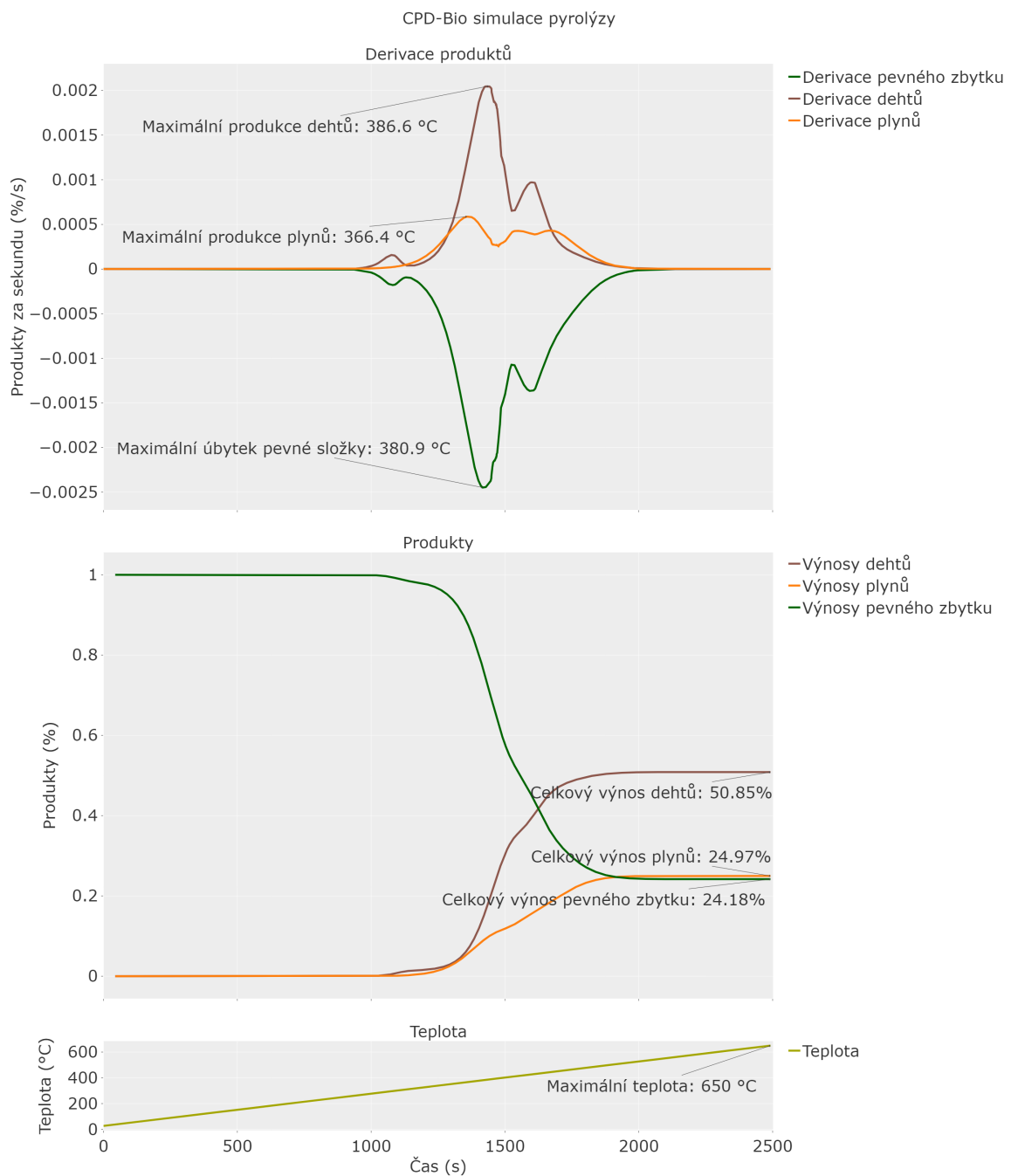
Obrázek 5.8: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu ligninu. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

## 5.5 Lignin (měkké dřevo)

Na obr. 5.9 lze vidět průběh simulace pro lignin měkkých dřevin.

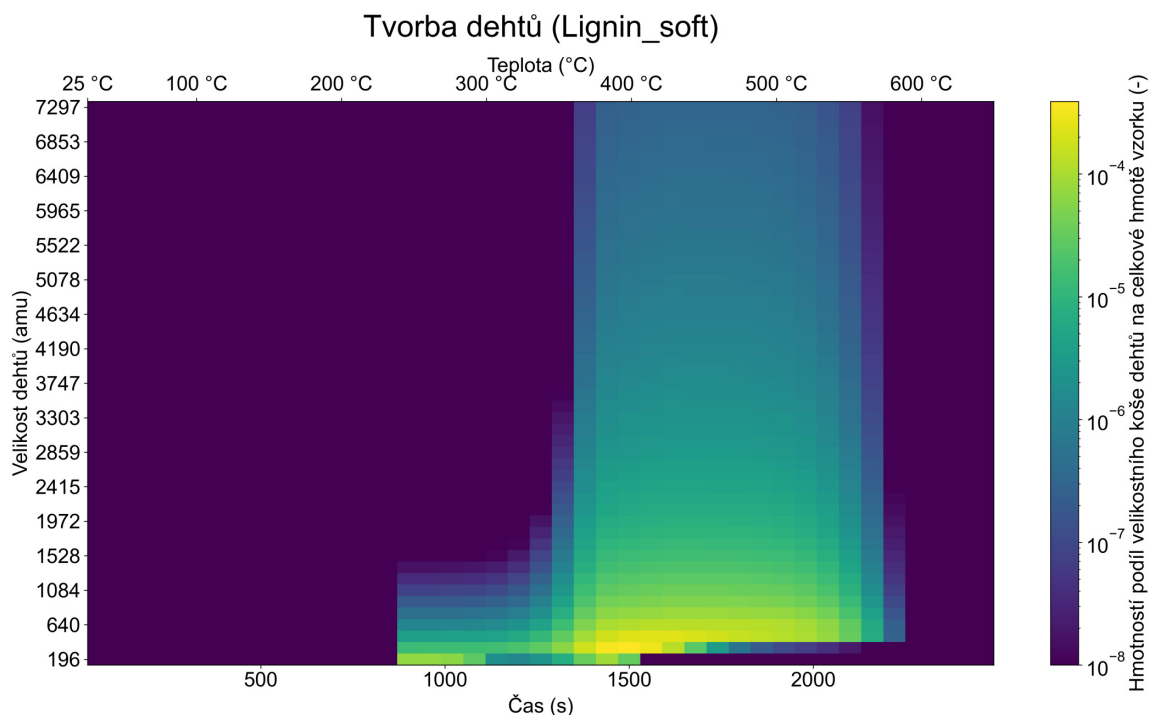
Přeměny jsou velmi podobné jako v případě ligninu pro tvrdé dřevo. Maximální úbytek materiálu je pak při teplotě o cca čtyři stupně nižší, než pro tvrdé dřevo a to 380,9 °C. Tentokrát se tvoří od počátku větším tempem dehty. Na okamžik se tempo tvorby dehtů pozastaví, aby se začaly tvořit rychleji lehké plyny (maximální produkce plynů je pak při 366,4 °C), ale následně opět prvenství přebírají zpět dehty. Ani tentokrát se nedostáváme s tempem produkce lehkých plynů pod nulu, ale po mírném propadu při maximální produkci dehtů (386,6 °C, o cca čtyři stupně nižší, než pro lignin tvrdých dřevin) se obě tempa vyrovnávají a klouzají společně k nule. Stejně jako pro lignin tvrdých dřevin vidíme dvě maxima první derivace vzniku dehtů a chaotičtější průběh.

Následně se hodnoty výnosů stabilizují, a od teploty 495 °C se dá říci, že se už téměř nemění. Celkový výnos pevného zbytku z ligninu je 24,18 %, výnos plynů 24,97 % a dehtů 50,85 %. Výnos lehkých plynů je v tomto případě na rozdíl od ligninu tvrdých dřevin o cca 3 % nižší, a to na úkor dehtů. Lze tedy vidět opačný trend než pro hemicelulózu tvrdých/měkkých dřevin, mající původ ve zjištěných strukturálních a kinetických odlišnostech těchto struktur.



Obrázek 5.9: Výstup programu Bio-CPD pro pyrolýzu ligninu pro měkké dřevo. V horním grafu vidíme derivace jednotlivých produktů, tedy dehtů, lehkých plynů a pevného zbytku. Prostřední graf zobrazuje celkové výnosy těchto produktů a spodní graf zobrazuje použitou křivku náhřevu.

Pro tvorbu dehtů na obr. 5.10 opět nejsou patrné žádné větší odlišnosti od grafu pro lignin pro tvrdé dřevo.



Obrázek 5.10: Tvorba dehtů v modelu Bio-CPD pro pyrolýzu ligninu pro měkké dřevo. Žlutá barva vyjadřuje vysoký hmotnostní podíl dehtů v daném čase a velikostním koši, modro-fialová barva pak vyjadřuje nízkou nebo žádnou tvorbu dehtů.

Tímto byl představen základní soubor výsledků modelu Bio-CPD. Konceptuálně je možné pomocí tohoto základního souboru odsimulovat všechny typy biomasy tak, že výstupy ze simulací pro základní struktury roznásobíme jejich poměrným množstvím v daném vzorku. Tyto výsledky jsou však pro naši aplikaci zatím nedostatečné a je potřeba model validovat na experimentálních datech a případně porovnávat s daty z jiných modelů. Validace jsou popsány v další kapitole.

## Kapitola 6

# Validace modelu Bio-CPD

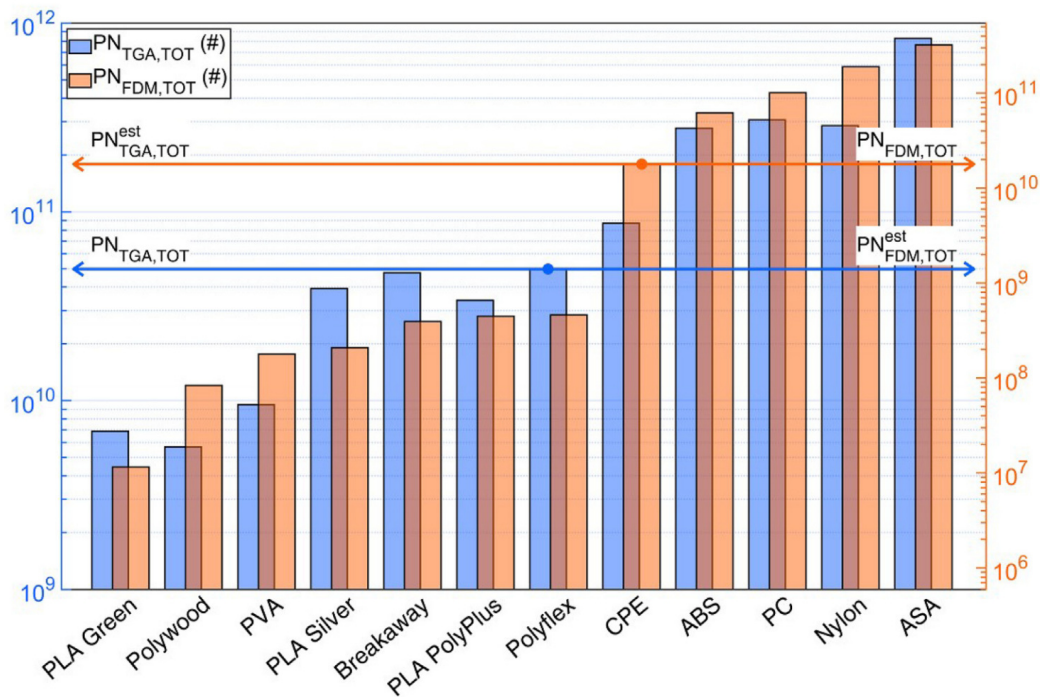
### 6.1 Validace pomocí termogravimetrické analýzy

První ostrá validace modelu byla provedena za použití mikro-spalovacího analytického zařízení pro termogravimetrickou analýzu (TGA), umožňující detailní studium tepelného rozkladu materiálů. O užitečnosti TGA s připojenou aparaturou pro analýzu vznikajících částic vytvořil autor práce odborný článek [12].

V této studii jsme provedli termogravimetrickou analýzu (TGA) dvanácti druhů plastových filamentů určených pro 3D tisk. Kromě TGA jsme také použili těchto dvanáct filamentů pro reálný 3D tisk, při kterém jsme sledovali uvolňování částic. V průběhu reálného tiskového procesu byl zaznamenán nižší počet uvolněných částic o jeden až dva řády, ale byla zjištěna jasná korelace mezi výsledky z TGA a reálným 3D tiskem. Bylo zjištěno, že materiály, které vykazovaly větší emise částic během tisku, také produkovaly více částic během termogravimetrické analýzy (viz obr. 6.1) [12].

Laboratorní termogravimetrická analýza má potenciál sloužit jako jednodušší a rychlejší metoda pro stanovení emisních parametrů reálných termických procesů, včetně spalování nebo pyrolýzy dřeva. Je možné provádět mnoho opakování měření s různými vzorky za stejných podmínek, což umožňuje získat přesnější a konzistentnější výsledky. Tímto způsobem lze také stanovit emisní parametry, jako je množství uvolněných plynů nebo částic, kinetiku jejich uvolňování a teplotní distribuce emisí.

Termogravimetrie je základní metodou termické analýzy, která poskytuje informace o změnách hmotnosti vzorku v závislosti na proměnné teplotě. Pro validaci modelu byl zvolen přímočarý přístup, který spočívá v analýze této závislosti. V následující kapitole se zaměříme na popis experimentální aparatury, která byla použita pro validaci, a následně bude popsána strategie validace modelu. Nejprve byla ověřena fundamentální funkčnost modelu na strukturně složitějších vzorcích dřeva, následně byly validovány kinetické a emisní parametry na čistých vzorcích celulózy, hemicelulózy a ligninu. Nakonec bylo provedeno ověření opět pomocí bukového dřeva a porovnání s kinetickým modelem pyrolýzy biomasy.



Obrázek 6.1: Porovnání mezi celkovým počtem částic emitovaných během TGA a reálného FDM plastového tisku. Z porovnání lze predikovat celkový počet částic pro reálný proces v případě, že známe hodnoty z TGA, nebo opačně. Na vodorovné ose jsou názvy materiálů použitých pro testování, na svislých osách jsou celkové počty částic emitovaných při procesu FDM nebo TGA [12].

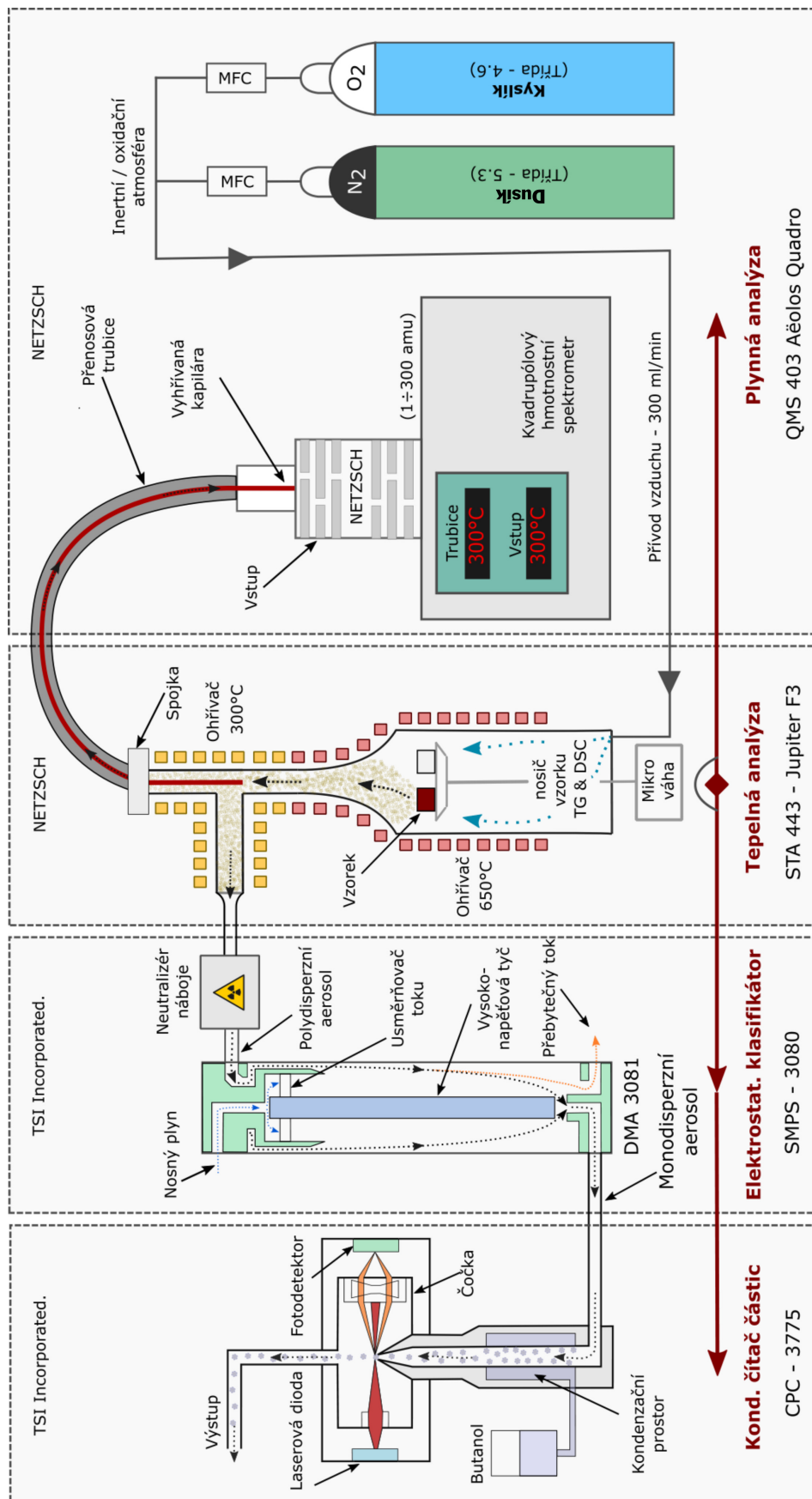
### 6.1.1 Experimentální aparatura

Prvotní validace modelu Bio-CPD proběhla pomocí série experimentálních měření na měřicí aparatuře Energetického ústavu Fakulty strojního inženýrství VUT v Brně. Experimentální měření měla za cíl získat data o produkci jemných aerosolových částic a plynných produktů v závislosti na rychlosti ohřevu vzorku tvrdého dřeva v inertní atmosféře. Bylo také provedeno srovnávací měření pro oxidační atmosféru.

Měření bylo provedeno metodou simultánní termické analýzy (STA - simultaneous thermal analysis), kde termogravimetrické křivky (TG) a jejich derivace (DTG) byly zjišťovány za použití přístroje STA 449 Jupiter F3 (NETZSCH, Selb, Německo) ve spojení s kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem QMS 403 Aeolos Quadro (NETZSCH, Selb, Německo), jenž byl využit pro analýzu plynných produktů.

uvolňované aerosolové částice byly měřeny pomocí TSI-SMPS jednotky (skenovací třídič pohyblivosti částic, Model 3080 Electrostatic Classifiers, TSI Inc.) ve spojení s diferenčním mobilitním analyzátozem (DMA - differential mobility analyser). Výsledné množství aerosolových částic bylo vyhodnocováno pomocí kondenzačního čítače částic (CPC - condensation particle counter, TSI Inc.).

Zapojení měřicí aparatury, viz obr. 6.2



Obrázek 6.2: Experimentální aparatura pro validaci Bio-CPD. Počátek analýzy spočívá ve vložení vzorku do TGA. Následně se odebírají emise pro analýzu částic (na schématu směrem doleva) a také pro analýzu plynů (směrem doprava) [73].

### 6.1.2 Termogravimetrická analýza

Vzorky dřeva, nebo jiné biomasy jsou položeny na TG/DSC korundový nosič vzorku v termogravimetrickém analyzátoru. Nosič je možné uzavřít pomocí víčka, experimenty proběhly jak při otevřeném nosiči tak při nosiči uzavřeném. Vzorek je ohříván pomocí otopného tělesa termogravimetrického analyzátoru dle specifikované teplotní křivky. Zpravidla je ohřev v jednotkách až desítkách stupňů za minutu a může obsahovat teplotní výdrž na dané teplotě. Během celého procesu je monitorována hmotnost vzorku pomocí váhy TGA za účelem zjištění úbytku hmotnosti v čase. Pro měření pyrolýzy je do TGA vháněn inertní plyn - dusík o třídě čistoty 5.3, o objemovém toku 300 ml/min. Pro srovnávací měření v oxidační atmosféře byla použita směs dusíku (79 %, třída 5.3) a kyslíku (21 %, třída 4.6). Objemový průtok při srovnávacích měřeních byl stejný, a to 300 ml/min. Oba plyny jsou přivedeny do termogravimetrického analyzátoru z tlakových nádob. Ilustrační obrázek TGA s připojeným kvadrupólovým hmotnostním spektrometrem (QMS), viz obr. 6.3.

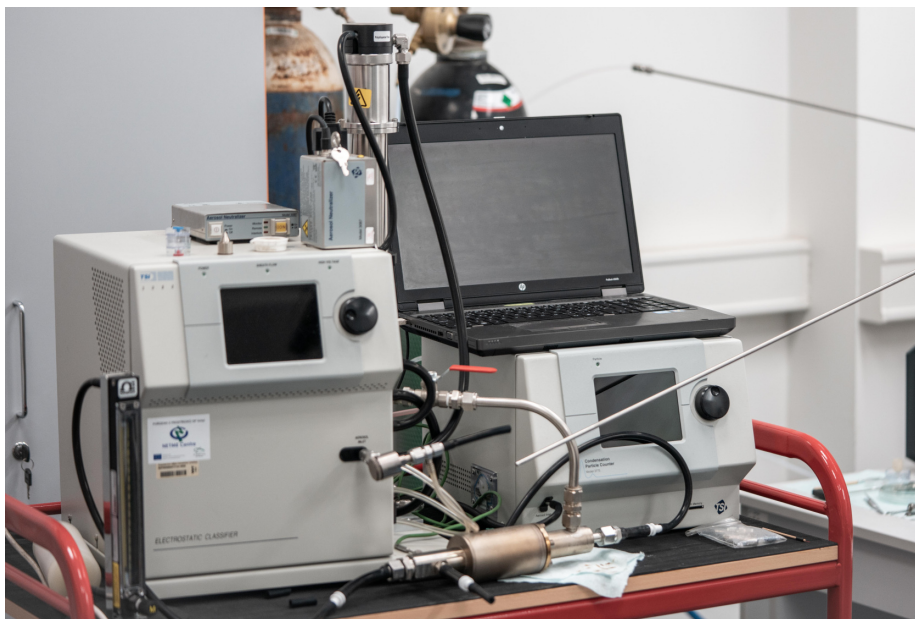


Obrázek 6.3: Ukázka zapojení termogravimetrického analyzátoru a kvadrupólového hmotnostního spektrometru (QMS) pomocí vyhřívané spojky a trubice. Vlevo jsou tlakové nádoby s dusíkem a kyslíkem pro vytvoření plynné atmosféry při TGA.

### 6.1.3 Aparatura pro měření distribuce aerosolových částic

Plynné produkty a aerosoly byly z prostoru TGA odsávány směrem k neutralizátoru náboje pomocí ocelové trubice o průměru 40 mm, a to tak, aby byl objemový tok skrz neutralizátor a další aparaturu pro měření distribuce aerosolových částic 300 ml/min. Ilustrační obrázek aparatury pro měření částic, viz obr. 6.4.





Obrázek 6.4: Ukázka zapojení aparatury pro analýzu aerosolových částic.

Téměř každá aerosolová částice nese nějaký elektrický náboj. Velikost tohoto náboje závisí především na průměru částice. Částice stejného průměru však mohou mít dvě resp. více různých hodnot náboje. Pravděpodobnost výskytu náboje lze vypočítat specifickou hodnotu náboje pro daný průměr částic podle Wiedensohlera [85]. Nejjednodušší je dosažení elektrostatické rovnováhy, při které mají všechny částice předvídatelnou hodnotu náboje. Z tohoto důvodu je jako první před DMA zařazen neutralizér náboje.

Následuje diferenční mobilitní analyzátor (DMA). Ten třídí částice na základě jejich elektrické mobility. Nabité částice jsou z neutralizéru náboje přitahovány ke středu zařízení, kde se nachází opačně nabitá elektroda. Pokud má částice v určitém čase při určitém napětí na středové elektrodě správný poměr náboje ku hmotnosti, je její dráha zakřivená a míří přímo do výstupu DMA. Tím pak proudí dále pouze jako monodisperzní aerosol nesený nosným plynem (aerosolové částice s velice úzkou distribucí, které mají geometrickou standardní deviaci GSD menší než 1,25 [24]). Změnou napětí elektrody lze ovlivnit velikost odcházejících částic. Pomocí našeho typu DMA 3081 lze měřit částice od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ . V našem experimentu bylo spektrum částic zúženo na interval 17 nm až 565 nm z důvodu rychlejšího vzorkování (pro širší rozsah je potřeba vzorkovat s frekvencí větší než 60 sekund a byla by hůře zachycena dynamika děje tvorby částic).

Následuje kondenzační čítač částic. Jeho funkcí je zvětšit částice tak, aby je bylo možné identifikovat pomocí optických metod. Částice jsou zaváděny do atmosféry nasycené parami butanolu, které následným ochlazením kondenzují na přítomných částicích a tím zvětšují jejich velikost. V CPC probíhá pouze počítání částic, ale prostřednictvím vzájemné komunikace mezi CPC a DMA lze každému průměru částic (každé právě analyzované monodisperzi) přiřadit danou koncentraci částic.

Pro vizualizaci a analýzu výsledků z aparatury pro měření částic byl autorem práce vytvořen analytický nástroj, využívající knihovny bokeh v jazyce python. Tento nástroj je detailněji popsán v impaktovaném článku autora, který se zaměřoval na analýzu částic vznikajících při 3D tisku, viz [13]. Kromě rozdělení částic do jednotlivých košů umožňuje jejich přepočítání při zohlednění ztrátového členu. Ztrátový člen pro náš případ nebyl použit,



neboť se předpokládá, že většina částic opouštějících TGA vstupuje do SMPS aparatury, a pouze zanedbatelná část putuje k QMS, nebo zůstává v trase, případně uniká do okolí.

#### 6.1.4 Aparatura pro měření uvolňovaných plynů

Analýza uvolňovaných plynů z aparatury TGA byla provedena odběrem přes vyhřívanou křemičitou kapiláru o vnitřním průměru 75  $\mu\text{m}$ . Místo připojení této kapiláry (spojka) a následné kapilární přenosové potrubí bylo předehřáto na 300  $^{\circ}\text{C}$ , stejně jako vstup do kvadrupólového hmotnostního spektrometru, aby se zabránilo kondenzacím dehtů. Hmotnostní spektrometr byl nastaven na ionizační napětí 1200 eV s rozlišením 50 jednotek. Měření byla provedena pomocí cyklů sloupcového grafu nejprve v rozsahu 1–300 hmotnostních jednotek (amu) pro ověření čistoty vzorku na případné nahodilé nečistoty. Následně byl nastaven cyklus bargrafu v rozsahu od 1 do 80 hmotnostních jednotek s frekvencí 0,2 sekundy na hmotnostní jednotku.

#### 6.1.5 Validace modelu Bio-CPD - fundamentální funkčnost

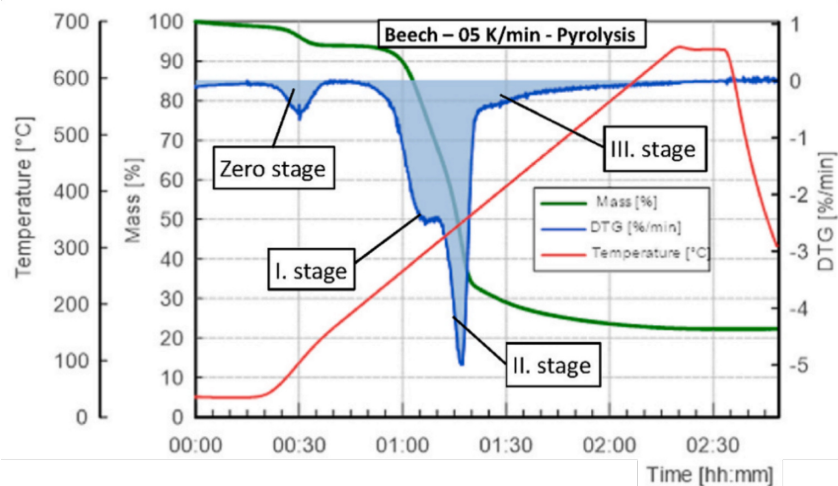
První případová studie, do které byl model Bio-CPD zahrnut, se týkala tepelného rozkladu lignocelulózy biomasy - bukového dřeva (*Fagus sylvatica* L.). Šlo o ověření fundamentální funkčnosti modelu, kde se mělo ukázat, zda je schopen simulovat podmínky tzv. pomalé pyrolýzy a změn rychlosti ohřevu při pyrolýze.

Vzorek bukového dřeva byl připraven dle standardu EN ISO 14780. Směs použita pro analýzu byla homogenizována tak, aby obsahovala část jak ze středu kmene, tak kůry stromu. Následně byl vzorek rozemlet na piliny o velikosti 90 - 120  $\mu\text{m}$ . Hmotnost připraveného vzorku byla 10  $\mu\text{g}$ . Vzorek byl ponechán v laboratorním prostředí, aby se vyrovnala jeho vlhkost. Následně byl vložen do korundového kelímku do TGA aparatury, která vychází z popisu aparatury na obr. 6.2 a zachováno bylo také nastavení plynů z předchozí kapitoly, tedy dusíková atmosféra o objemovém toku dusíku 300 ml/min. Rychlosti ohřevu vzorku byly 2,5; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 a 50 K/min. Maximální teplota náhřevu byla 650  $^{\circ}\text{C}$  a následovalo zdržení na této teplotě po dobu patnácti minut. Dále proběhlo už pouze ochlazení vzorku maximálním tempem přístroje, tedy 40 K/min.

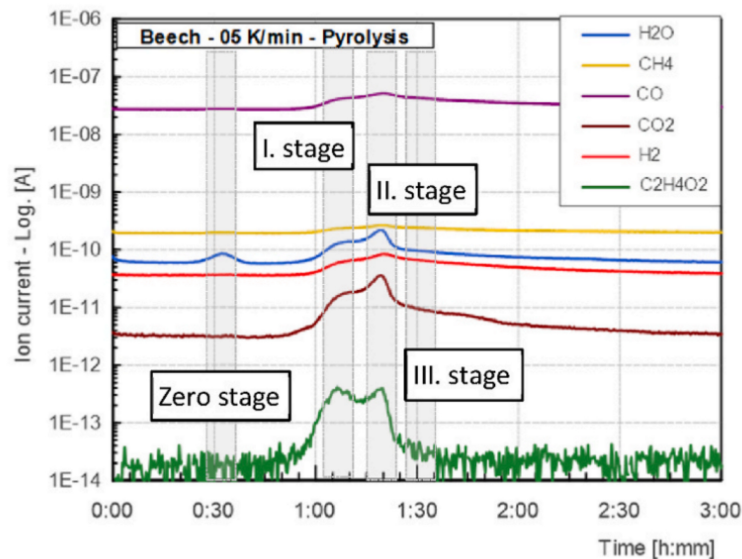
V rámci nastavení modelu byly v této studii použity originální kinetické a strukturální parametry biomasy bez jejich optimalizace. Při výběru strukturálního složení paliva byl zohledněn charakter bukového dřeva a byly vybrány složky celulóza, hemicelulóza (tvrdé dřevo) a lignin (tvrdé dřevo). Z důvodu finanční nákladnosti nebyla provedena  $^{13}\text{C}$ -NMR spektrometrie paliva. Poměr složek byl zvolen z dostupné literatury, a to 0,44/0,26/0,3 (celulóza/hemicelulóza/lignin), viz [67]. Jelikož byly teploty drženy pod 650  $^{\circ}\text{C}$  a hlavní pyrolýzní reakce se konaly při teplotách do 500  $^{\circ}\text{C}$ , nebyly použity žádné návazné modely pro krakování dehtů. Předpokladem bylo, že vznikající dehty rychle opouštějí prostor TGA a dochází k jejich chladnutí, případně zůstávají v palivu. Shodně s experimentem bylo provedeno jedenáct simulací pro odpovídající rychlosti náhřevu. Jelikož se ukázalo, že teplota náhřevu během experimentu není zcela lineární a v čase se od lineárního průběhu odchyluje, byl pro model vytvořen skript, který využívá přímo naměřené hodnoty teploty v TGA a používá je jako vstupní parametr do simulací.

Z výsledků, jež byly prezentovány v odborném článku v impaktovaném časopise, viz [73] lze usoudit, že model Bio-CPD je vhodný i pro simulace dějů pomalých pyrolýz biomasy. Je schopen správně podchytit sledované trendy a etapy pyrolýzy a správně reaguje na změny rychlosti náhřevu vzorku.

Během tepelného rozpadu vzorku, kdy se jeho hmotnost snižovala, lze pozorovat dvě maxima derivační křivky, tedy nejrapidnější poklesy hmotnosti sledovaného vzorku. Souvisejí s jednotlivými etapami tepelného rozkladu biomasy. Tyto etapy byly jak během experimentu, tak simulací identifikovány, viz obr. 6.5.



Obrázek 6.5: Etapy pyrolýzy bukového dřeva identifikované při experimentu. Vlevo lze vidět průběhy teploty, hmotnosti vzorku a DTG (derivační termogravimetrické křivky) v čase. Nultá etapa souvisí s vysušením biomasy, následuje první etapa (I. stage) a druhá etapa (II. stage). Dobíhání pyrolýzních reakcí je pak možné vidět v třetí etapě (III. stage) [73].



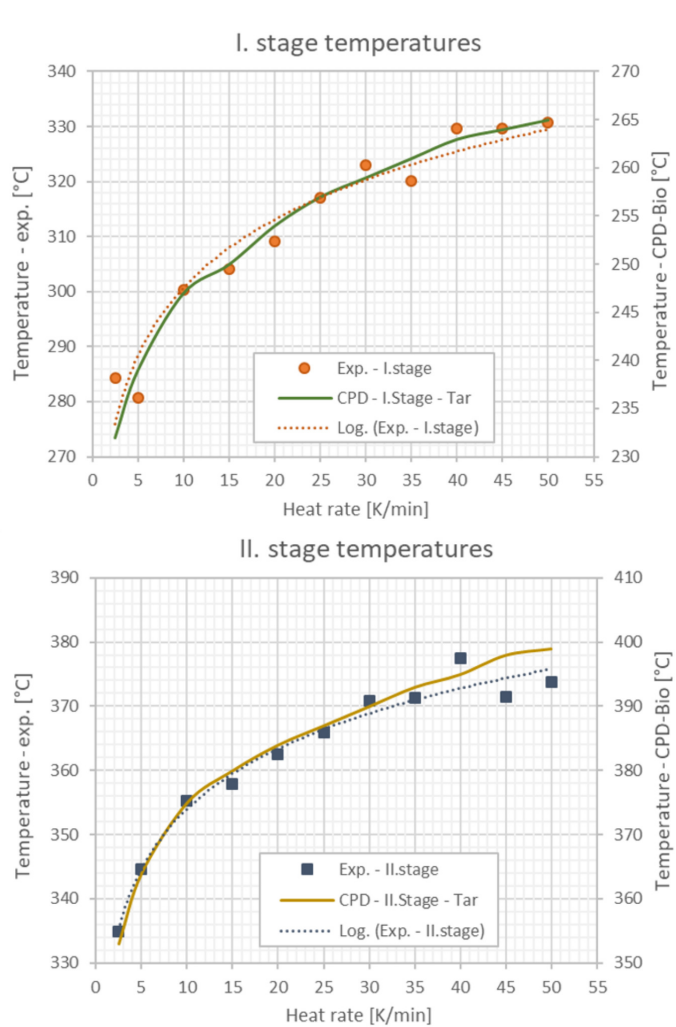
Obrázek 6.6: Signály z QMS identifikující korespondující plynné složky. Nultá etapa souvisí s vysušením biomasy, následuje první etapa (I. stage) a druhá etapa (II. stage). Dobíhání pyrolýzních reakcí je pak možné vidět v třetí etapě (III. stage) [73].

Jelikož model Bio-CPD pracuje s dokonale vysušeným vzorkem, bude práce porovnávat pouze první a druhou etapu náhřevu. Tzv. nultá etapa (zero stage) je identifikovatelná pouze při experimentu a souvisí s poklesem vlhkosti vzorku. Třetí etapa pak souvisí s dobíháním

pyrolytických reakcí a není oproti ostatním tak výrazná a významná. Terminologicky bylo pro jejich popis vycházeno z předešlé literatury, viz [6].

Během experimentu byly měřeny také uvolňované plynné emise. Během nulté etapy lze na obr. 6.6 pozorovat uvolňování vlhkosti ze vzorku. Následuje krátká pomlka a následně probíhají první a druhá etapa. Velmi výrazné je uvolňování další vlhkosti, oxidu uhelnatého, vodíku, oxidu uhličitého a kyseliny octové ( $C_2H_4O_2$ ). Právě u poslední jmenované lze velmi dobře rozlišit první, druhou a třetí etapu pyrolýzy a její přítomnost souvisí zejména s uvolňováním fragmentů z rozpadu celulózy.

Na obr. 6.7 lze pozorovat velmi blízký trend průběhu sledovaných teplot během experimentů a simulací. Jedná se o určení maximální změny hmotnosti vzorku při přibližně lineárním zvyšování teploty a to tempem 2,5 K/min až 50 K/min (vrcholy derivační termogravimetrické křivky, tedy vrcholy daných pyrolýzních etap). Tato data byla v modelu reprezentována derivací křivky hmotnostního množství pevného zbytku (rychlost úbytku hmotnosti) - charu.

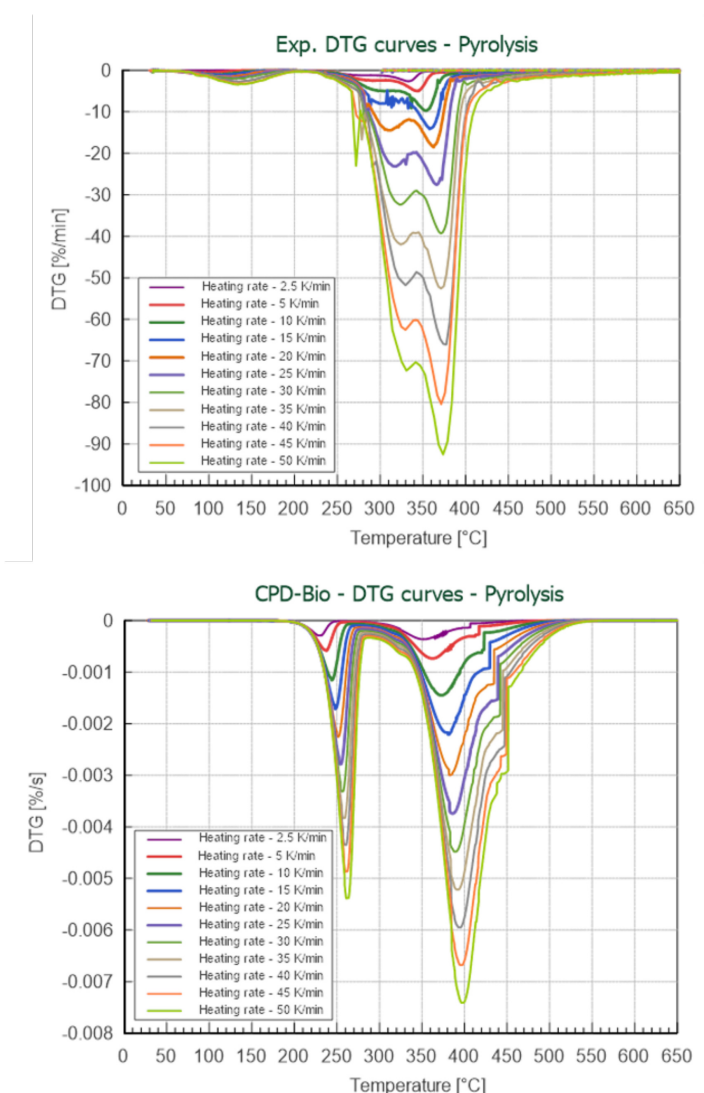


Obrázek 6.7: Porovnání teplot maximálního úbytku hmotnosti při TGA a v Bio-CPD. Na vodorovné ose jsou uvedeny rychlosti náhřevu (2,5 až 50 K/min). Na svislé ose jsou pak konkrétní teploty, při kterých byl úbytek hmotnosti v lokálním maximu. Nahoře je vidět první maximum - tzv. I. stage, dole je pak druhé maximum pro pozdější II. stage [73].

V rámci první etapy pyrolýzy byl model oproti experimentu posunut o cca 45 °C pro nízké rychlosti náhřevu a o cca 65 °C pro vyšší rychlosti náhřevu. Model predikoval nižší teploty pro hlavní část první etapy pyrolýzy.

Pro druhou etapu bylo posunutí teplot menší a to o cca 20 °C v celém intervalu zkoumaných rychlostí náhřevu. Tentokrát model predikoval vyšší teploty pro druhou etapu pyrolýzy.

Oba posuny si lze vysvětlit použitím originálních kinetických parametrů, které nebyly pro tento typ náhřevu (pomalá pyrolýza) ověřeny a optimalizovány. Dále může teploty ovlivňovat palivo na úrovni strukturální a makroskopické (soudržnost základních struktur celulóza, hemicelulóza a lignin a jejich vzájemné ovlivnění, nedostatečné rozemletí částic biomasy, tedy vyšší Biotovo číslo).



Obrázek 6.8: Porovnání DTG křivek pro model Bio-CPD (dole) a experiment (nahore). Křivky jsou barevně odlišeny pro různé rychlosti náhřevu vzorku (2,5 K/min až 50 K/min) [73].

V experimentech i simulacích se objevovaly dvě maxima, přičemž lze pozorovat, že model tyto maxima odlišuje velmi ostře, pro experiment je patrné větší zploštění těchto DTG křivek a překryv jednotlivých etap, viz obr. 6.8. To může být také známkou posunutých kinetických parametrů modelu, větší velikostí částic biomasy nebo interakcí ve strukturách reálné biomasy.

Celkově byla prvotní validace vyhodnocena jako úspěšná, neboť se potvrdilo, že fundamentálně model Bio-CPD funguje správně a ve shodě s experimentem dokáže zachytit sledované trendy jako etapy pyrolýzy a rovněž správně reaguje na změny rychlosti náhřevu vzorku. Model se ukázal být vhodným i pro pomalejší náhřevy, pro které nebyl dosud v takové míře testován a ani pro jeden scénář neměl žádný problém s konvergencí výsledků.

Na základě nedostatků modelu byly položeny nové cíle pro další práci. Jedná se o zpřesnění teplot charakteristických pro jednotlivé etapy pyrolýzy tak, aby přesněji odpovídaly experimentálním datům naměřeným při TGA.

### 6.1.6 Validace modelu Bio-CPD - kinetické parametry struktur

Jelikož model Bio-CPD pracuje se základními strukturami biomasy, bylo vhodné provést sérii pyrolýzních experimentů na těchto základních strukturách, aby se mohly vyladit jejich jednotlivé kinetické parametry. Bukové dřevo v tomto přináší příliš velkou komplexnost a prostor pro nedokonalé zacílení provedených změn kinetických parametrů. Z tohoto důvodu byly pořízeny a analyzovány vysoce čisté vzorky celulózy, hemicelulózy a ligninu.

Pro celulózu se konkrétně jednalo o:

- Cellulose C6288 (9004-34-6), fibers, medium, výrobce Sigma-Aldrich.

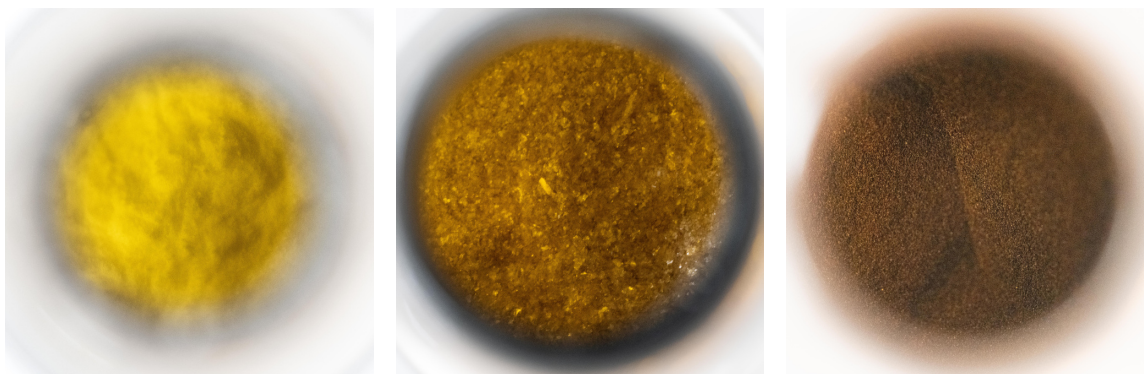
Pro lignin pak:

- Lignin 370959 (8068-05-1), alkali, výrobce Sigma-Aldrich.

Pro hemicelulózu se jednalo o:

- Xylan (Beechwood) P-XYLNBE (9014-63-5), výrobce Megazyme.

Vzorky jsou zobrazeny na obr. 6.9.



Obrázek 6.9: Vzorky celulózy (vlevo), hemicelulózy (uprostřed) a ligninu (vlevo).

Před měřením byly vzorky umístěny na 48 hodin do exsikátoru pro dostatečné vysušení. Měření těchto vzorků bylo provedeno na stejné měřicí aparatuře, jako v případě předchozích

bukových vzorků. Byla vybrána jedna rychlost náhřevu, a to 15 K/min. Hmotnost vzorků byla opět 10 µg.

Po provedení měření se mohlo přistoupit k optimalizaci kinetických parametrů modelu. Prvotní strategie pro optimalizaci byla následující:

- výběr parametrů ovlivňujících teplotu, při které dochází k nejrychlejší ztrátě hmoty vzorku - vrchol derivační termogravimetrické křivky,
- sledování změn křivky úbytku materiálu indukovaných změnami parametrů za účelem pochopení jejich efektů na termogravimetrickou křivku,
- automatizace vlastního optimalizačního procesu, odsimulování série simulací s posunutím vybraných samostatných parametrů nebo kombinací parametrů,
- vypočtení odchylek mezi simulacemi a experimenty, vykreslení a vizuální kontrola nejlepších výsledků, posun či zvětšení nebo zmenšení definovaného rozmezí parametrů a opakování série simulací.

Jelikož byl vytvořen skript, který načítá do modelu přímo závislost teploty na čase z experimentálního měření v TGA, nebylo potřeba nijak výrazně získaná data pre-procesovat. Došlo k načtení křivky úbytku hmotnosti vzorku při experimentu (termogravimetrická křivka) a načtení křivky vývoje tuhého zbytku během simulací a bylo provedeno základní přeškálování těchto dat, aby byly jednotky vzájemně kompatibilní.

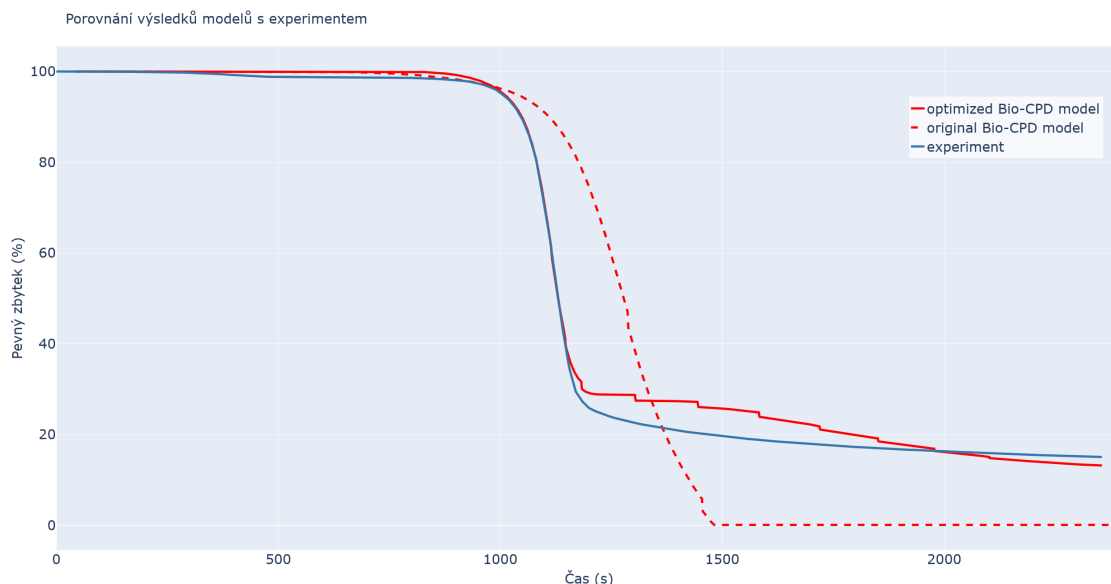
Následně byl proveden výpočet odchylky, jakožto plochy mezi těmito dvěma křivkami. Byl definován velmi krátký časový interval pro účely diskretizace. Byly určeny hodnoty na ose y pro obě funkce v diskrétních časových intervalech a spočítal se jejich rozdíl v absolutní hodnotě. Absolutní hodnoty se sečetly pro celý časový interval, čímž byla stanovena celková odchylka.

Kromě této odchylky byl sledován parametr teploty pro vrchol DTG. Pro většinu provedených simulací šla odchylka tak parametr teploty společně k optimálním hodnotám. Pouze pro lignin se musely kinetické parametry na konci optimalizací ručně doladit.

Následující grafy zobrazují srovnání úbytku hmotnosti při experimentu, ze simulace používající původní kinetické parametry a optimalizované kinetické parametry. Na obr. 6.10 se jedná o celulózu, obr. 6.14 zobrazuje hemicelulózu a obr. 6.15 je pro lignin.



## Celulóza



Obrázek 6.10: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku celulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a optimalizovanými parametry (plná červená čára).

Ve srovnání lze pozorovat, že původní model predikoval nástup úbytku hmotnosti později a až za vyšších teplot. Pomocí optimalizace kinetických parametrů křivka úbytku hmotnosti dokáže svým sklonem téměř kopírovat experimentálně naměřené hodnoty. Vrchol derivační termogravimetrické funkce se pro tento náhřev podařilo ustanovit na stejné hodnotě. Byly optimalizovány tyto parametry, viz tab. 6.1:

Tabulka 6.1: Tabulka veličin řídících kinetiku pyrolýzních reakcí modelu Bio-CPD s původními hodnotami a s hodnotami optimalizovanými pro celulózu.

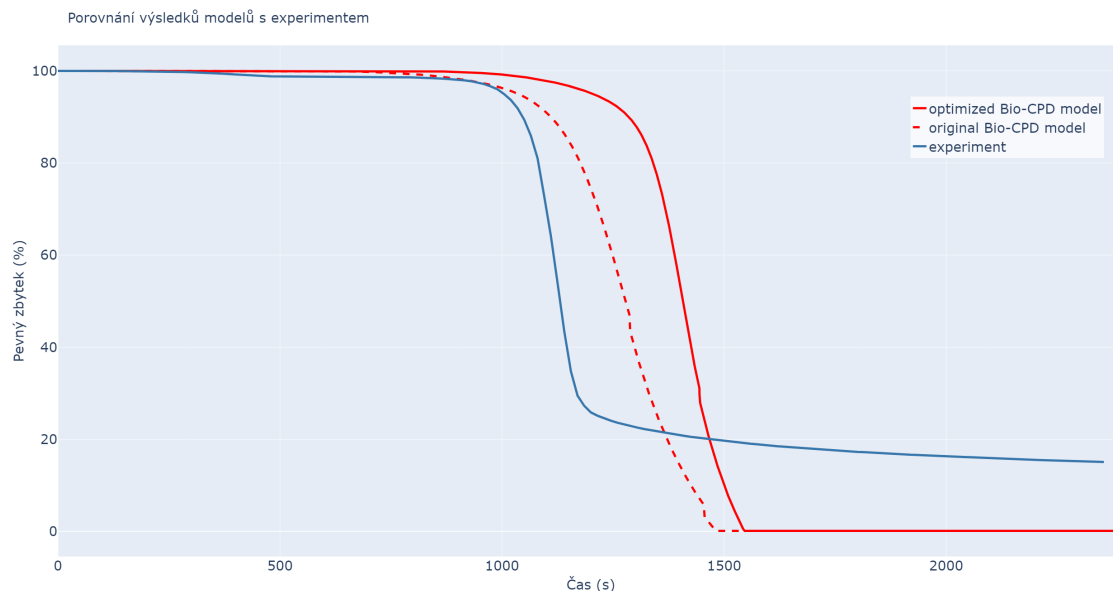
veličina	původní hodnota	nová hodnota
$A_b$ [ $s^{-1}$ ]	$2 \times 10^{16}$	$1,3 \times 10^{18}$
$E_b$ [kcal/mol]	55,4	55,1
$\sigma_b$ [kcal/mol]	4,1	0,1
$\rho$ [-]	100	1,48

První tři parametry v tabulce 6.1 souvisejí s prvotním nástupem pyrolýzních procesů a s rozpadem labilních vazeb.  $A_b$  je frekvenční faktor rozpadů vazeb,  $E_b$  vyjadřuje aktivační energii potřebnou pro rozpad vazeb a parametr  $\sigma_b$  vyjadřuje standardní odchylku pro distribuovanou aktivační energii  $E_b$ . Parametr  $\rho$  pak vyjadřuje poměr počtu vazeb, které se rozpadají ku počtu vazeb, které se mění v pevnější vazby pevného zbytku (charu).

Následuje shrnutí vlivu jednotlivých parametrů, které budou představeny pro případ celulózy, ale zůstávají platné i pro další materiály.

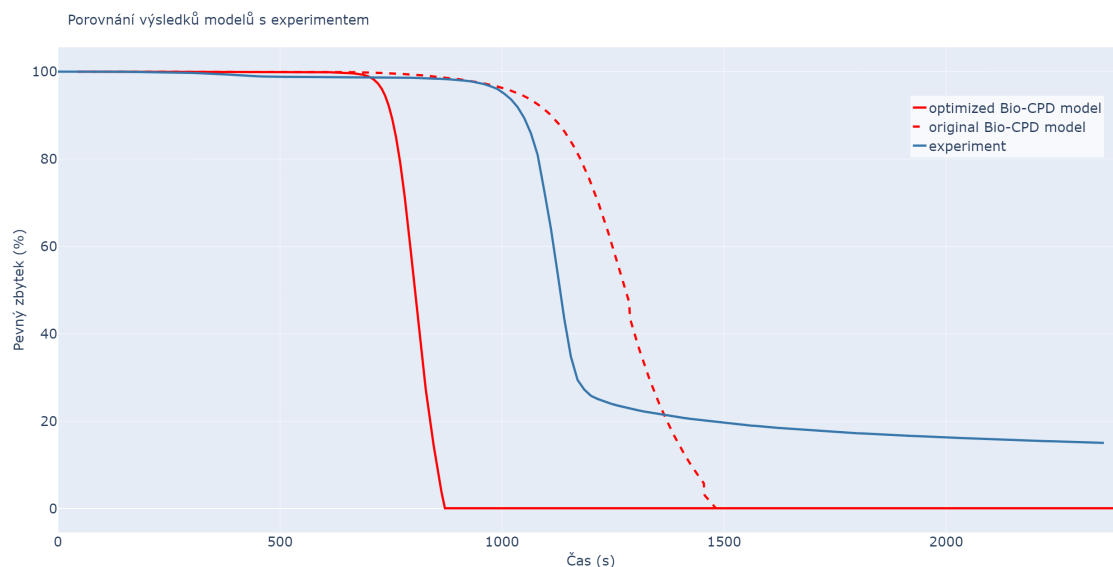
Veličina  $A_b$ , tedy frekvenční faktor (též označován jako před-exponenciální faktor) řídí start pyrolýzních reakcí. Vyšší hodnota znamená vyšší pravděpodobnost srážek mezi reaktanty a tím pádem start reakcí již za nižších teplot. Během optimalizace se hodnota

$A_b$  zvýšila, aby se start pyrolýzních reakcí posunul v grafu 6.10 doleva směrem k nižším teplotám. V případě snížení hodnoty frekvenčního faktoru by reakce proběhla později až za vyšších teplot, viz ilustrační obr. 6.11. V tomto ilustračním případě byl parametr  $A_b$  konkrétně snížen na hodnotu  $8 \times 10^{14}$ .



Obrázek 6.11: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku celulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a se sníženým parametrem frekvenčního faktoru  $A_b$  (plná červená čára).

Veličina aktivační energie  $E_b$  představuje minimální energii, kterou musí reaktanty překonat, aby se pyrolýzní reakce rozběhla.

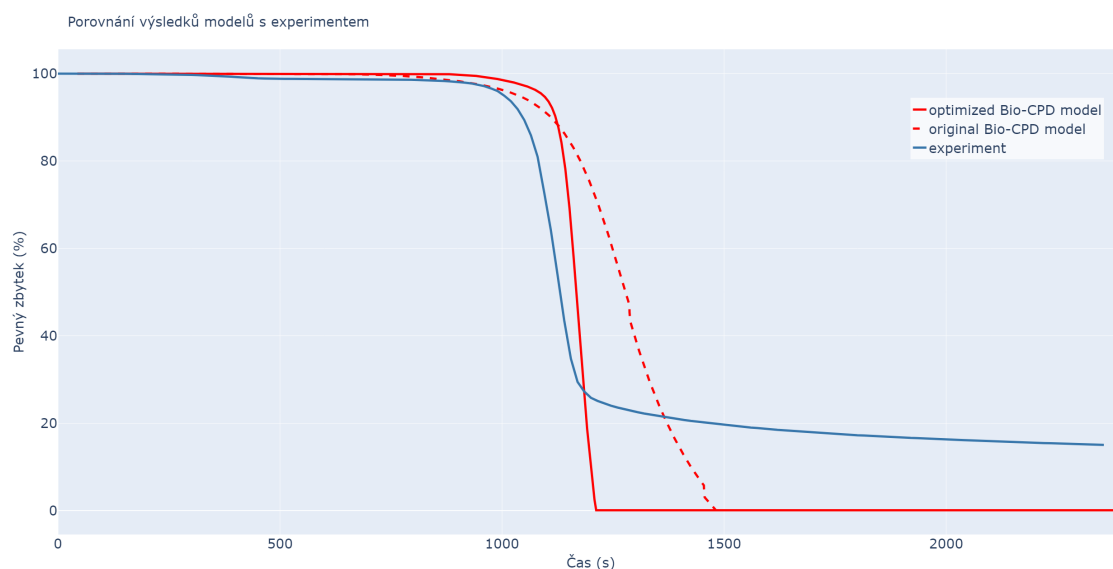


Obrázek 6.12: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku celulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a se sníženým parametrem  $E_b$  (plná červená čára).



Menší hodnota aktivační energie znamená, že reakce proběhne při nižší teplotě (posun na časové ose), ovšem rovněž se mění intenzita reakcí, kdy při menší aktivační energii reakce proběhne rychleji, protože je potřeba méně energie k aktivaci reaktantů (větší sklon křivky úbytku hmotnosti). Tato hodnota byla řízena hlavně nastavením sklonu křivky úbytku materiálu během celého procesu. Při optimalizaci došlo k mírnému snížení hodnoty  $E_b$ , neboť byl patrný menší sklon křivky úbytku hmotnosti v celém rozsahu pyrolýzy. V případě velkého snížení aktivační energie by situaci vystihoval obr. 6.12. Aktivační energie byla v tomto modelovém případě nastavena na 45,5 kcal/mol.

Jako poslední diskutovaný parametr související se startem reakcí je uvedena standardní odchylka  $\sigma_b$  pro distribuovanou aktivační energii  $E_b$ . Pokud je standardní odchylka nízká, znamená to, že distribuce aktivační energie je úzká a koncentrovaná kolem průměrné hodnoty. V takovém případě jsou reaktanty homogenní v aktivačních energiích a nemají tendenci začít reagovat za nižších teplot, a po následném velmi ostrém průběhu reakce je dojezd zbývajících reakcí velmi krátký. Tato veličina byla optimalizována hlavně pro okamžik startu reakcí v první části pyrolýzy. V případě původních parametrů lze vidět, že start modelovaných reakcí byl o dost pozvolnější, než reálných, a proto byla odchylka výrazně snížena. V ilustračním případě, kdy by se zvolil parametr  $\sigma_b$  rovný nule, pak vypadá srovnání následovně, viz obr. 6.13



Obrázek 6.13: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku celulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a s nulovým parametrem odchylky  $\sigma_b$  (plná červená čára).

Během experimentu se reakce zabrzdí okolo hodnoty 20 % a následně velmi zvolna pevný zbytek klesá. Numerický model však ukončí děj pyrolýzy dříve a velmi prudce se sníží hodnota pevného zbytku na nulu. Proto byl optimalizován ještě parametr  $\rho$  (poměr rozpadu vazby ke vzniku vazby pevného zbytku - charu). Ten byl původními autory modelu pro celulózu nastaven na uměle vysokou hodnotu, neboť byl používán hlavně pro velmi rychlé pyrolýzy, kde skutečný char vzniklý při této pyrolýze může být nulový [23]. Novější výzkum v této oblasti však ukázal, že při pomalejších pyrolýzách celulózy do nižších teplot může být obsah pevného zbytku okolo 3 - 4 %, v případě příměsí solí však rapidně roste a to až k 16 %, což bude důležité hlavně pro reálné vzorky biomasy [29]. Z tohoto důvodu byla

hodnota snížena z původních 100 na 1,5, což způsobí postupné snižování obsahu pevného zbytku při zvyšování teploty, ale při teplotě cca 500 °C obsah pevného zbytku v simulaci odpovídá zbývajícím hmotnosti vzorku při experimentu.

## Hemicelulóza

Na obr. 6.14 lze vidět výsledek optimalizace kinetických parametrů pro hemicelulózu. Opět se podařilo docílit velmi podobného průběhu, jako lze vidět při experimentu. Pracovalo se se stejnými parametry jako v případě celulózy.



Obrázek 6.14: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku hemicelulózy (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a optimalizovanými parametry (plná červená čára).

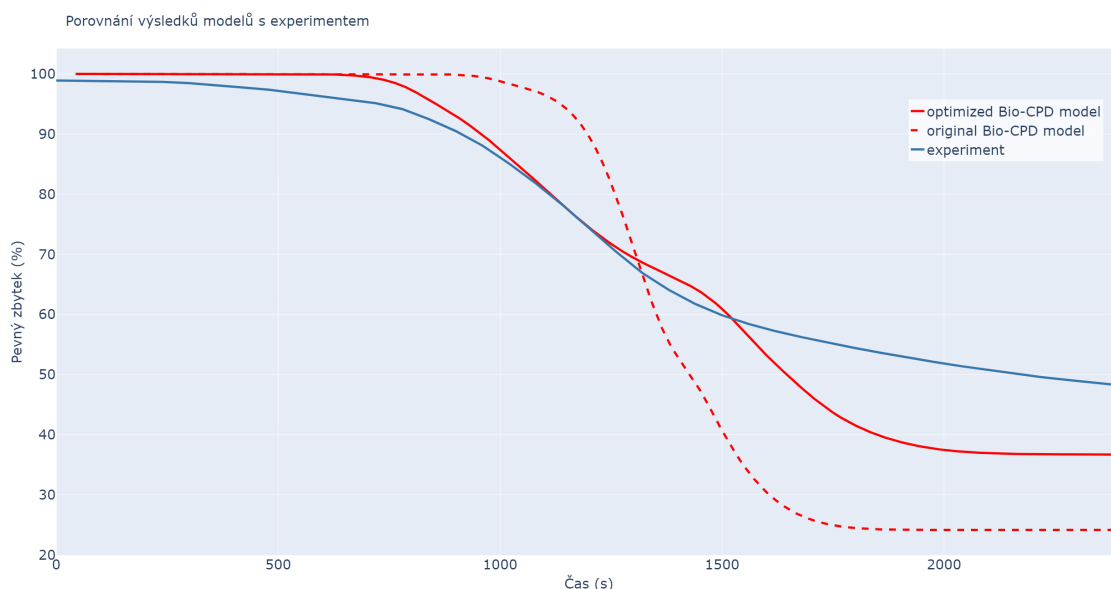
V tabulce 6.2 lze vidět hodnoty původních a optimalizovaných kinetických parametrů. Hodnota veličiny  $A_b$  frekvenční faktor byla mírně snížena, aby pyrolýzní reakce nastartovaly o něco později. Hodnota aktivační energie  $E_b$  byla zvýšena, společně s odchylkou distribuované aktivační energie  $\sigma_b$ , aby se docílilo pozvolnějšího průběhu pyrolýzy. Jelikož se opět mírně lišil výnos pevného zbytku, byl upraven i poměr počtu vazeb, které se rozpadají ku počtu vazeb tvořících pevný zbytek  $\rho$  na hodnotu 0,95. Cílem bylo, aby se shodoval výnos pevného zbytku se zbytkovou hmotností při experimentu při teplotě okolo 500 °C. Největší odchylka od experimentálních dat zůstává v oblasti startu pyrolýzy, kde při experimentu již okolo 150 °C dochází k úbytku cca 5 % hmotnosti. Pro hemicelulózu bylo něco podobného již dříve pozorováno, viz [1], a má se za to, že tento úbytek souvisí se ztrátou zbytkové vlhkosti hemicelulózy.

Tabulka 6.2: Tabulka veličin řídících kinetiku pyrolýzních reakcí modelu Bio-CPD s původními hodnotami a s hodnotami optimalizovanými pro hemicelulózu.

veličina	původní hodnota	nová hodnota
$A_b$ [ $s^{-1}$ ]	$1,2 \times 10^{20}$	$9,9 \times 10^{19}$
$E_b$ [kcal/mol]	51,5	53,1
$\sigma_b$ [kcal/mol]	0,1	2,0
$\rho$ [-]	1,35	0,95

## Lignin

Jako poslední je uvedena optimalizace kinetických parametrů ligninu. Na obr. 6.15 je zobrazen průběh úbytku pevného zbytku během simulací a experimentu. Opět se podařilo významně zmenšit odchylku původního modelu, ovšem ze tří materiálů byl lignin nejproblematičtější, a lze u něj pozorovat největší nepřesnosti.



Obrázek 6.15: Porovnání úbytku hmotnosti experimentálního vzorku ligninu (modrá plná čára) a modelu Bio-CPD s původními kinetickými parametry (přerušovaná červená čára) a optimalizovanými parametry (plná červená čára).

Optimalizováno bylo pět veličin. Mezi čtyři již zmiňované přibyla veličina  $\sigma_g$ , tedy standardní odchylka od distribuované aktivační energie  $E_g$  uvolňování lehkých plynů. Kinetické parametry jsou zobrazeny v tab. 6.3.

Tabulka 6.3: Tabulka veličin řídících kinetiku pyrolýzních reakcí modelu Bio-CPD s původními hodnotami a s hodnotami optimalizovanými pro lignin.

veličina	původní hodnota	nová hodnota
$A_b$ [ $s^{-1}$ ]	$7 \times 10^{16}$	$8 \times 10^{16}$
$E_b$ [kcal/mol]	55,4	53,9
$\sigma_b$ [kcal/mol]	0,5	0,8
$\sigma_g$ [kcal/mol]	2,6	3,0
$\rho$ [-]	1,7	1,1

Frekvenční faktor  $E_b$ , aktivační energie  $A_b$  a standardní odchylka distribuované aktivační energie  $\sigma_b$  byly upraveny tak, aby se křivky úbytku materiálu na počátku pyrolýzy co nejvíce přibližovaly. Úprava byla provedena pro odchylku  $\sigma_b$ , která dopomohla tomu, že reakce startují dříve a jsou pozvolnější. Stále však není na začátku dosaženo úplné shody. Je pravděpodobné, že úbytek hmoty na začátku, stejně jako u hemicelulózy, souvisí s úbytkem vlhkosti. Největšího hmotnostního úbytku pak bylo dosaženo při srovnatelných teplotách jako při experimentu.

Konec pyrolýzních reakcí je pak ve znamení velké odchylky od výnosu pevného zbytku. Pro experiment se tato hodnota při 650 °C pohybovala okolo 48 %. Pomocí simulace s původními parametry byla hodnota 24 %. Jelikož pevný zbytek na konci simulace roste hlavně na úkor dehtů, kterých je však i díky informacím z obdobných experimentů velké množství, nebylo cílem dosáhnout stejných hodnot [56]. Nakonec byla zvolena střední hodnota mezi modelem a experimentem, tedy cca 36% výnos pevného zbytku při teplotě 650 °C. Této hodnoty bylo dosaženo změnou parametru  $\rho$ , tedy poměru počtu vazeb, které se rozpadají ku počtu vazeb, které se mění v pevnější vazby pevného zbytku (charu). Podobná hodnota ( $\rho = 1$ ) byla použita také pro jednu z dřívějších variant CPD modelu [67]. Proto, aby konec pyrolýzy dobíhal pozvolněji, byla zvýšena hodnota veličiny  $\sigma_g$  standardní odchylky od distribuované aktivační energie  $E_g$  pro uvolňování lehkých plynů.

### 6.1.7 Validace modelu Bio-CPD - emise částic

Tato část validace se zaměřuje na porovnání emisí dehtů ze simulací numerického modelu a emisí částic uvolňovaných při reálném experimentu v TGA.

Cílem bylo porovnat dynamiku uvolňování dehtů a částic a případně optimalizovat kinetické parametry tak, aby bylo dosaženo co nejlepší shody. Tento způsob validace má za předpoklad, že vznikající dehty při pyrolýze biomasy jsou prekurzory aerosolových částic [40, 18].

Opět byly použity tři základní strukturální složky biomasy, celulóza, hemicelulóza a lignin. Vycházelo se ze stejných měření, která byla provedena v kapitole validace kinetických parametrů, neboť souběžně s TGA probíhal i odběr vzorku do SMPS k analýze částic. Na grafech z experimentálního měření lze vidět velikosti normalizované koncentrace  $dN/d\log D_p$ , což je statisticky přepočítaná hodnota pro velikostní rozsahy částic v logaritmickém tvaru a běžně se pro tyto distribuce používá. Pro analýzu experimentálních dat byl vytvořen program SMPS-parser v jazyce python, který umožnil rychlé zpracování a dynamické vizualizace výsledků. Kromě možností zobrazení velikostních distribucí částic je schopen vyhodnocovat také další pomocné veličiny, jako jejich objem, plochu, velikost s největším početním zastoupením částic apod. Tento program je součástí přílohy této práce.

V rámci modelu Bio-CPD bylo provedeno rozšíření kódu o záznam vznikajících dehtů a jejich průřezování do 50 hmotnostních košů. To mělo za účel vyjádřit velikostní distribuci

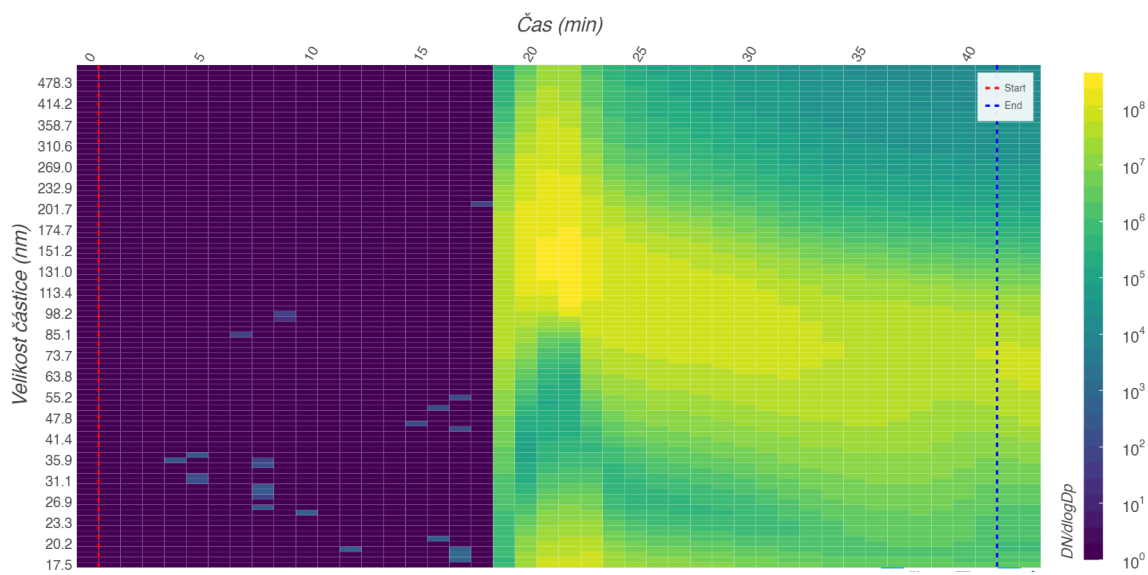
vznikajících dehtů. Je nutné dodat, že velikosti dehtů nemusí nutně vypovídat o tom, jak velké aerosolové částice jsou procesem vytvářeny. Tento model není dostatečně rigorózní na to, aby zahrnoval všechny jevy které se pojí s inepcí, koagulací a dalšími mechanismy vzniku a růstu částic. Nejdůležitějším sledovaným ukazatelem byl časový průběh obou distribucí co se týče koncentrace dehtů/částic a jejich trendy. Klíčové bylo navíc sledování rozdílů mezi jednotlivými strukturami biomasy. Množství dehtů bylo v následujících grafech vztaženo na hmotnostní podíl daného velikostního koše dehtů na celkové hmotnosti počátečního vzorku.

## Celulóza

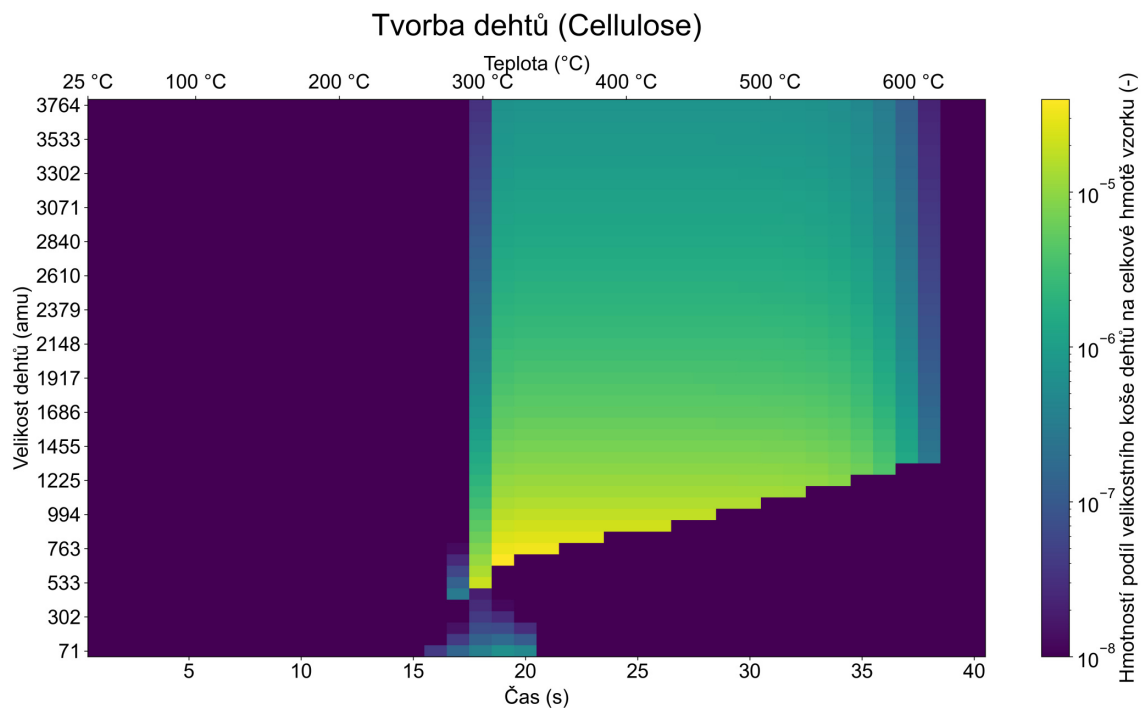
Na obr. 6.16 lze vidět velikostní distribuci aerosolových částic při pyrolýze celulózy v TGA a pro srovnání je na obr. 6.17 zobrazena velikostní distribuce vznikajících dehtů během simulace pyrolýzy celulózy v Bio-CPD.

Lze pozorovat velmi podobný čas startu uvolňování dehtů/částic pro oba případy, což vypovídá o tom, že byly kinetické parametry správně naladěny a že model správně predikuje emise dehtů již od počátku pyrolýzy. Velice dobře se pak shodují nejvyšší emise dehtů/částic, kdy v čase okolo dvacáté minuty (cca 300 °C) vidíme v obou případech maximální hodnoty koncentrací. Následně dochází k pozvolnému snižování koncentrace až do čtyřicáté minuty, a to jak při experimentu tak v simulaci. Při porovnání distribucí lze vidět u modelu postupný růst vznikajících dehtů. Při experimentu se jedná o velice rychlý proces, kdy částice rostou z počáteční průměrné velikosti 100 nm na velikost 150 nm, a poté se jejich průměrná velikost snižuje do oblasti okolo 80 nm. Jak ovšem bylo řečeno, model není dostatečně rigorózní na to, aby dokázal predikovat růst dehtů/částic nad nižší tisíce amu. I tak je zajímavá podobnost v oblasti malých velikostí. Na počátku pyrolýz si lze všimnout koncentrace menších částic v oblasti do 30 nm, a tato oblast časově zhruba odpovídá oblasti vzniku malých dehtů (monomerů, dimerů) v simulaci.

Pro dosažení těchto výsledků nebylo potřeba provádět jakékoliv úpravy zmiňovaných kinetických parametrů. Bylo však zjištěno, že pomocí parametrů ovlivňujících mechanismus cross-linking lze do jisté míry distribuci dehtů v čase prodloužit či zkrátit. Byla ponechána výchozí hodnota.

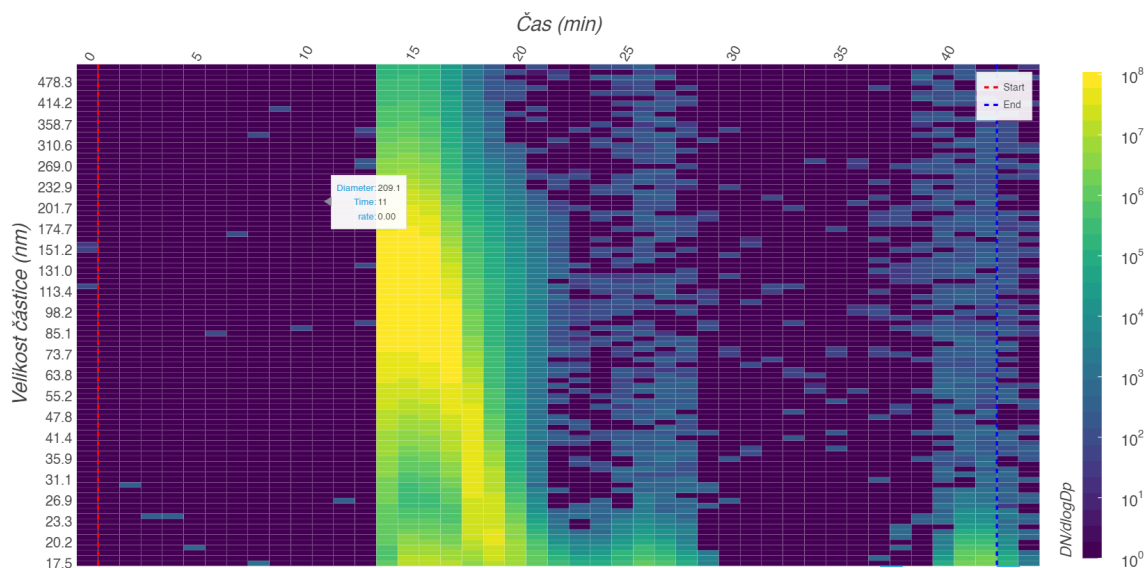


Obrázek 6.16: Velikostní distribuce aerosolových částic při experimentální pyrolýze celulózy v TGA

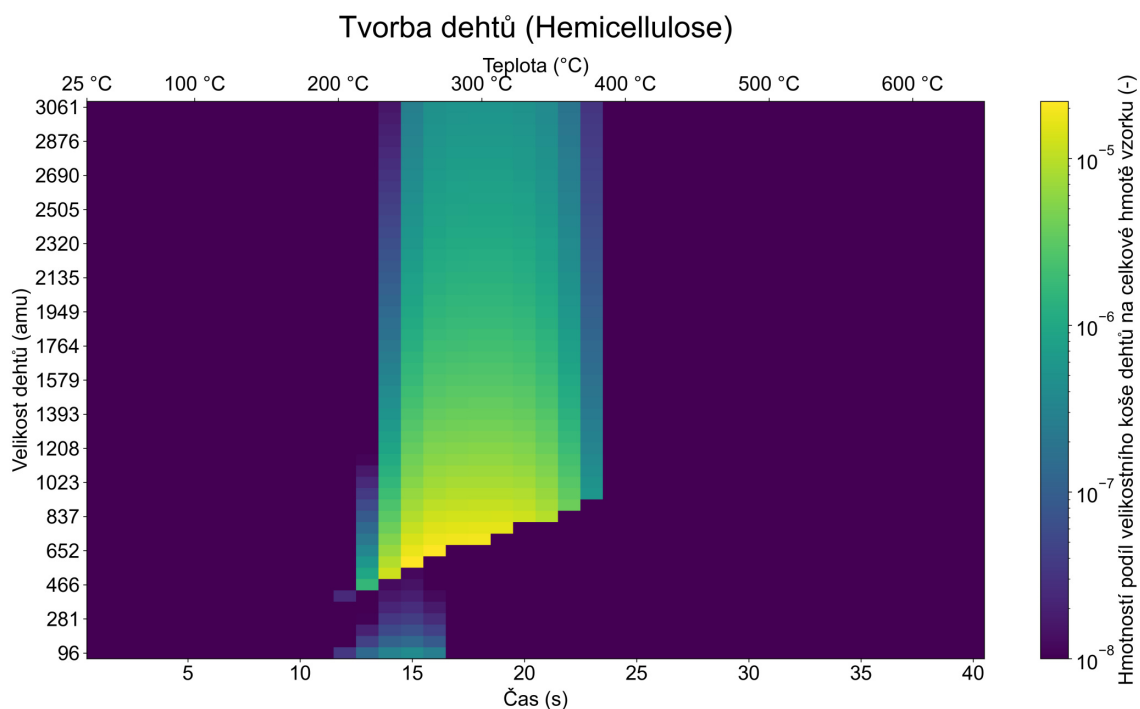


Obrázek 6.17: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze celulózy během simulace v modelu Bio-CPD

## Hemicelulóza



Obrázek 6.18: Velikostní distribuce aerosolových částic při experimentální pyrolýze hemicelulózy v TGA



Obrázek 6.19: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze hemicelulózy během simulace v modelu Bio-CPD

Na obr. 6.18 je velikostní distribuce aerosolových částic při pyrolýze hemicelulózy v TGA a pro srovnání je na obr. 6.19 zobrazena velikostní distribuce vznikajících dehtů během simulace pyrolýzy hemicelulózy v Bio-CPD.

Díky naladění kinetických parametrů opět vidíme velmi dobrou shodu ve startu uvolňování částic/dehtů, kdy v obou případech začínají tyto děje od cca třinácté minuty (220 °C). Maximálních koncentrací je dosaženo při teplotě okolo 250 °C, tedy v patnácté minutě, a to opět jak při experimentu, tak v simulaci. Okolo teploty 400 °C se již dehty neuvolňují, a také pro experiment lze pozorovat v tomto čase rychlý úbytek částic.

Velikost částic je při experimentu nejprve poměrně vysoká, průměrně okolo 150 nm, a následně se postupně snižuje tak, jak částic ubývá, až k menším desítkám nm. Distribuce dehtů ze simulace tomu neodpovídá, neboť ty během navyšování teploty postupně rostou. Opět lze pozorovat emisi nejmenších částic i dehtů v oblasti startu pyrolýzy.

Při porovnání s celulózu je dobře patrný rozdíl v distribucích pocházející z kinetiky reakcí. Dalším rozdílem je však také celkově nižší koncentrace částic a dehtů pro hemicelulózu, než pro celulózu. Řádově se obě koncentrace podobají a maxima koncentrací částic jsou položena u celulózy výše, což dokázal model dobře predikovat. Rovněž došlo u hemicelulózy ke snížení maximálních koncentrací dehtů.

Pro validaci modelu nebylo potřeba zasahovat do kinetických parametrů modelu, kromě mírného snížení parametru aktivační energie pro proces cross-linking ( $E_{cross}$ ), čímž se mírně zkrátila doba uvolňování dehtů.

## Lignin

Na obr. 6.20 je možné vidět velikostní distribuci aerosolových částic při pyrolýze ligninu v TGA a pro srovnání je na obr. 6.21 zobrazena velikostní distribuce vznikajících dehtů během simulace pyrolýzy ligninu v Bio-CPD.

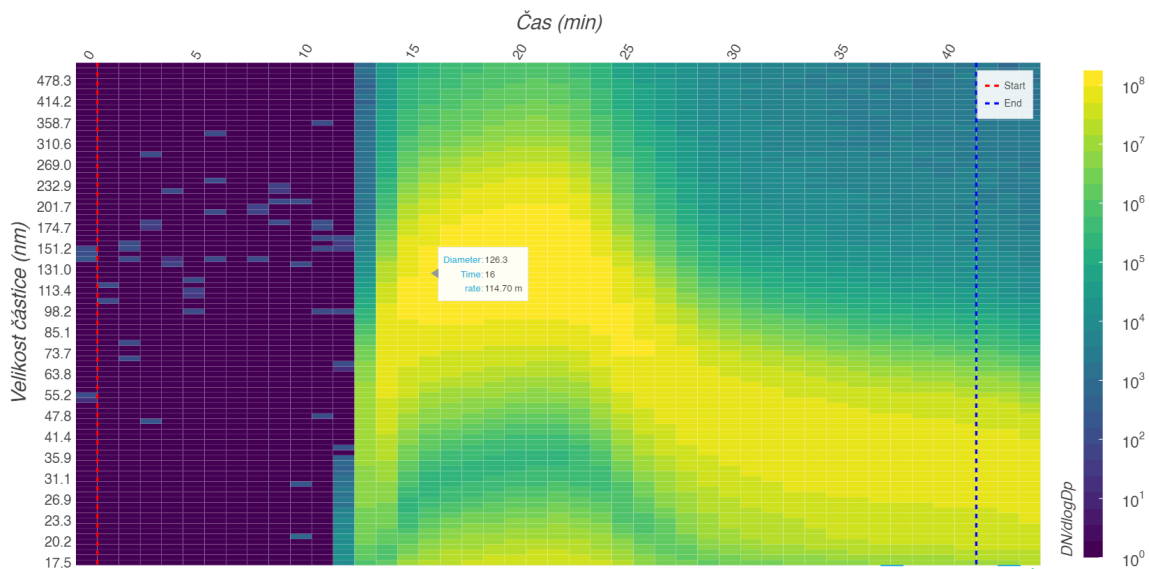
Start emisí dehtů v modelu mírně předbíhá reálné emise částic, a to pravděpodobně z důvodu odchylky od reálné kinetiky. K úbytku hmotnosti reálného vzorku sice docházelo ještě dříve, než kdy vidíme první dehty v simulaci Bio-CPD, ovšem mohlo se jednat pouze o vypařování vlhkosti. Proto jsou v reálném případě první dvě minuty emisí částic o něco méně vydatné, než jak predikuje model. Následuje ostrý růst koncentrace částic v experimentu, při dosažení maximálních koncentrací okolo 15. - 25. minuty (250 - 400 °C). Z hlediska modelu vidíme rovněž maximální koncentrace dehtů v této oblasti. Následně se koncentrace mírně snižuje, až do konce experimentu/simulace.

Z hlediska distribuce částic lze pozorovat nejprve rychlý růst velikostí k téměř až 200 nm, po kterém následuje postupné zmenšování průměrné velikosti částic až ke 40 nm. V modelu vidíme zatím nejpomalejší růst částic, a většina částic je po celou dobu simulace do 1000 amu. Menší ochota růstu dehtů může souviset také se zatím nejintenzivnější pozorovanou reálnou emisí nejjemnějších částic (do 30 nm) pro zkoumané struktury.

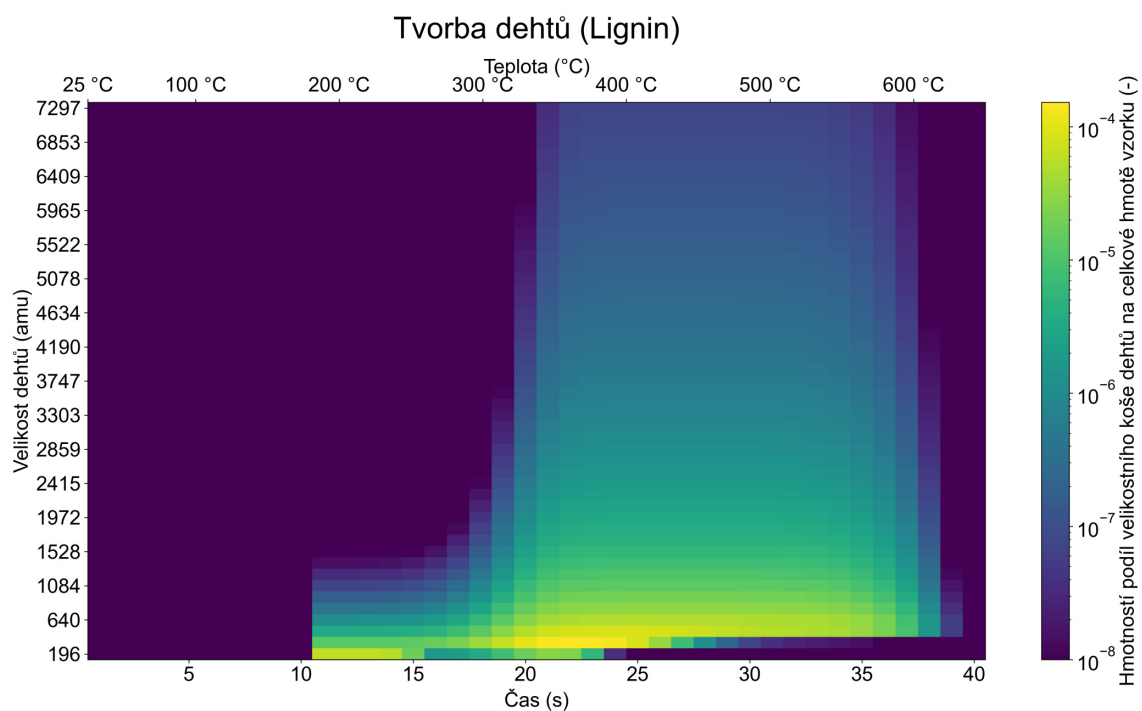
Co se týče maximálních koncentrací částic a dehtů, tak má lignin během simulací zcela nejvyšší maximální hodnoty. Pro experiment je sice nejvyšší naměřená koncentrace zjištěna pro celulózu, ale lignin si emise částic drží poměrně vysoké značně delší dobu, proto byla shledána dobrá shoda v hodnotách celkových koncentrací.

Pro validaci modelu opět nebylo potřeba zasahovat do kinetických parametrů modelu, kromě mírného zvýšení parametru aktivační energie pro cross-linking ( $E_{cross}$ ), čímž se mírně protáhla doba uvolňování dehtů.





Obrázek 6.20: Velikostní distribuce aerosolových částic při experimentální pyrolýze ligninu v TGA



Obrázek 6.21: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze ligninu během simulace v modelu Bio-CPD

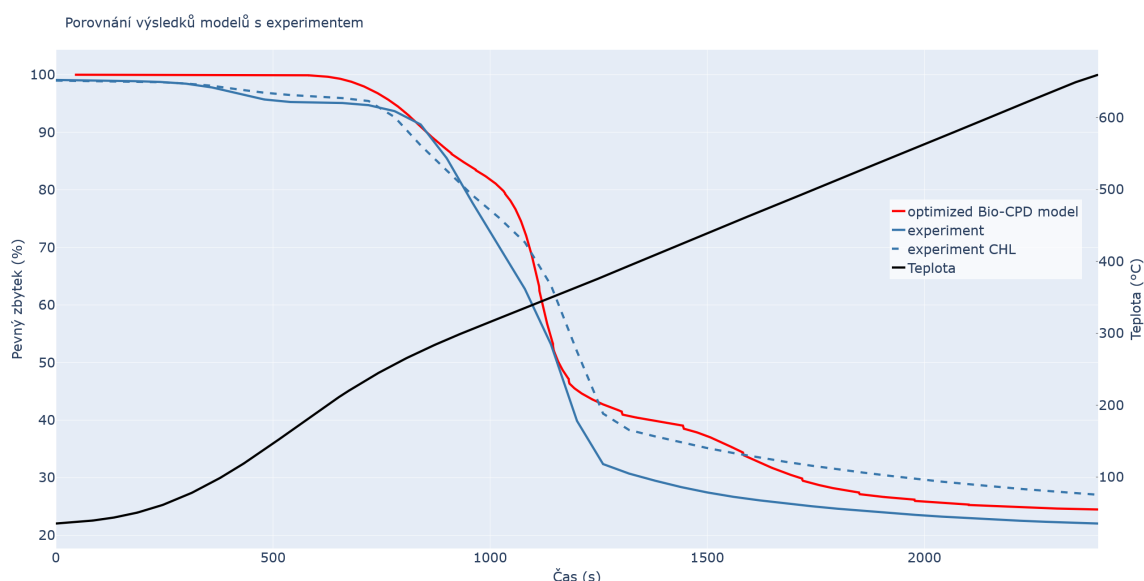
### 6.1.8 Validace modelu Bio-CPD - bukové dřevo

V návazné případové studii pro validaci modelu pomocí TGA bylo vybráno bukové dřevo (*Fagus sylvatica* L.). Cílem validace bylo ověřit, zda průběh úbytku hmotnosti paliva bude odpovídat optimalizovanému modelu, a najít podobnosti v distribucích vznikajících částic a

dehtů. Pomocí literární rešerše, zmiňované v dřívější kapitole, byly zjištěny poměry celulózy, hemicelulózy a ligninu pro lignocelulózové paliva. Pro bukové dřevo byl stanoven poměr 0,44/0,26/0,3 (c.,h.,l.).

Vzorek dřeva byl rozemlet na velikostní frakci 90-120  $\mu\text{m}$  a následně bylo odváženo vždy 40  $\mu\text{g}$  pilin. Kromě reálného bukového dřeva byl připraven také porovnávací vzorek namíchaný ze samostatných čistých struktur biomasy, které byly použity pro předchozí validace. Poměr pro namíchaný vzorek byl stejný, jako poměr zjištěný pro bukové dřevo.

Na obr. 6.22 lze vidět průběh úbytku hmotnosti vzorku v závislosti na čase, při náhřevu rychlostí 15 K/min. Hlavně v první části experimentu není náhřev zcela lineární, ale totožný průběh teploty náhřevu vzorku byl vložen i do modelu Bio-CPD.



Obrázek 6.22: Závislost úbytku hmotnosti vzorku paliva v čase při náhřevu rychlostí 15 K/min. Černou čarou je zobrazena teplota ( $^{\circ}\text{C}$ ), červená čára značí hmotnost pevného zbytku (charu) zjištěného ze simulace, modrá plná čára je pevný zbytek z experimentu na reálném bukovém dřevě a modrá přerušovaná čára je pevný zbytek z experimentu na namíchaném vzorku.

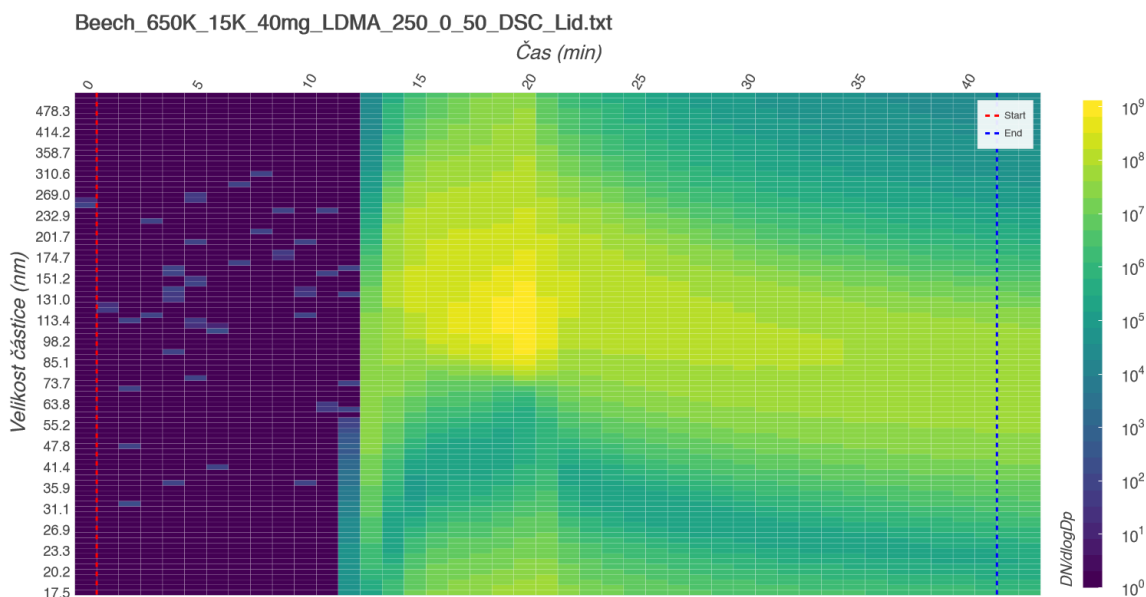
Z porovnání lze vyvodit, že průběh poklesu hmotnosti vzorku je v čase simulace velice podobný pro všechny tři případy. Výsledky modelu a namíchaného vzorku (experiment CHL) mají zřetelnější hlavní fáze pyrolýzy (I. a II. etapu), pokles pevné složky reálného dřeva má jednodušší povahu. To může být dáno provázáním reálných struktur v biomase, kdy se jednotlivé struktury mohou navzájem ovlivňovat a jejich pyrolýza je pak souvislejší.

Zajímavý je výsledný výnos pevného zbytku, kdy pro experiment s reálným dřevem byl cca 22 %, pro experiment s namíchaným vzorkem pak 27 % a model Bio-CPD ukázal cca 25 %. Opět se může jednat o důsledek vzájemné propojenosti struktur v reálné biomase.

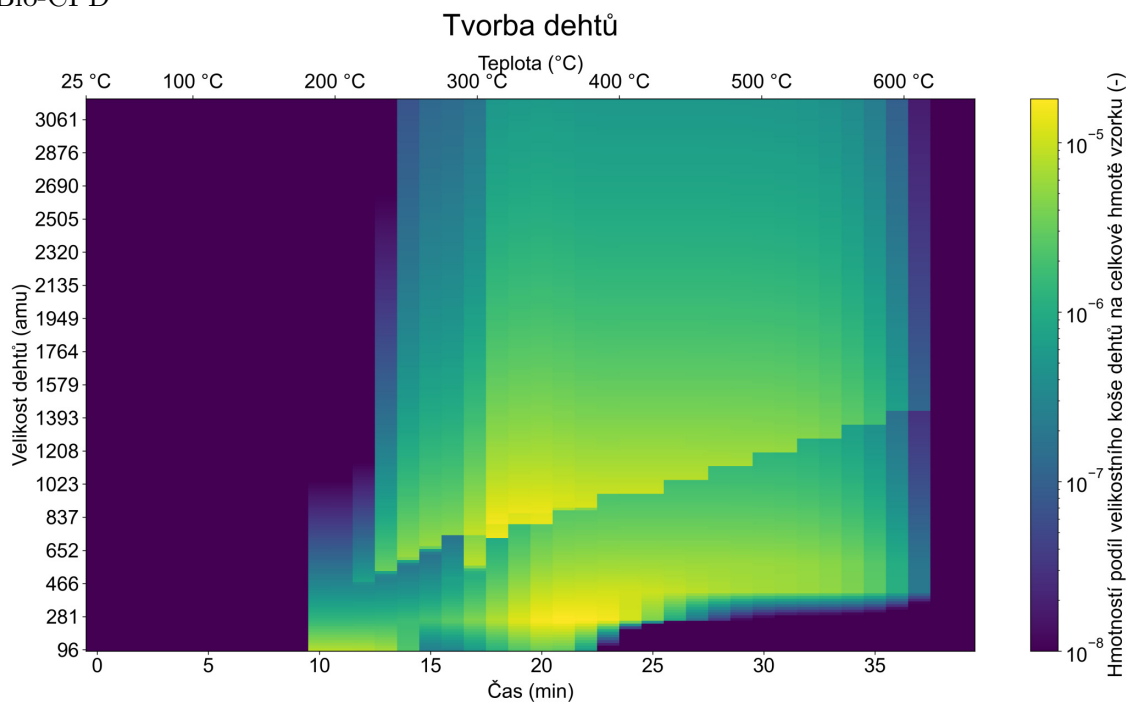
Na obrázcích 6.23 a 6.24 je pak opět možné porovnat velikostní distribuce uvolněných částic při experimentu na reálném dřevě a dehtů při simulaci. Velikostní distribuce dehtů vznikla superpozicí velikostních distribucí simulovaných struktur, které byly pronásobeny svým hmotnostním poměrem.

Pro start uvolňování částic/dehtů platí dobrá shoda, reálné dřevo emituje částice o cca 15  $^{\circ}\text{C}$  později než v simulaci. Interval nejvyšších zjištěných emisí je však pro model

i experiment velmi podobný, a vychází na teplotu cca 300 až 400 °C a po něm následuje pokles.



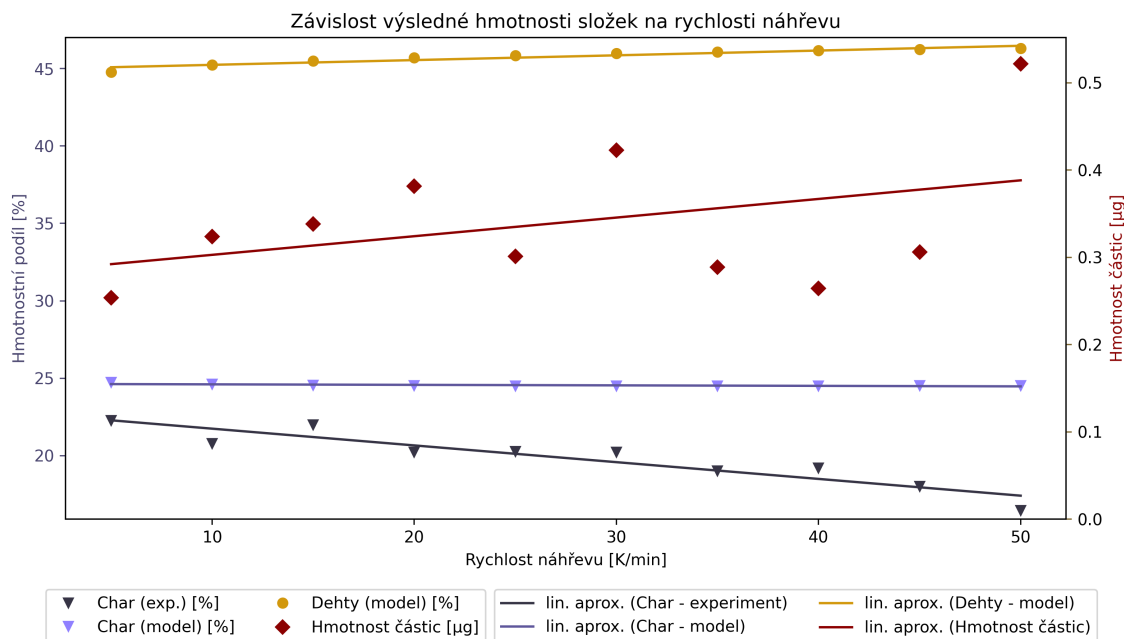
Obrázek 6.23: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze ligninu během simulace v modelu Bio-CPD



Obrázek 6.24: Velikostní distribuce dehtů při pyrolýze ligninu během simulace v modelu Bio-CPD

Experiment s reálným dřevem byl poté opakován pro další rychlosti náhřevů, a to postupně od 5K/min do 50 K/min, s krokem 5 K/min. Porovnání výsledků těchto experimentů se simulacemi lze vidět na obr. 6.25. Cílem tohoto porovnání bylo ověřit, zda sledované

trendy ve zjištěných hmotnostních úhrnech pevného zbytku a dehtů, potažmo jemných částic, mají stejné směřování jak v experimentálních datech, tak v simulacích.



Obrázek 6.25: Závislost celkové výtěžnosti pevného zbytku (z experimentu a simulace), výtěžnosti dehtů (ze simulace) a hmotnosti identifikovaných jemných částic (z experimentu) na rychlosti náhřevu.

Lze vidět, že model predikuje o něco vyšší výnos pevného zbytku (charu), než je tomu při experimentu, a s rostoucí rychlostí náhřevu je tato modelovaná křivka téměř lineární (při detailním zobrazení dochází v tomto intervalu k mírnému poklesu, v řádu desetin procenta). Naopak z experimentu lze vidět, že s rostoucí rychlostí náhřevu výtěžnost pevného zbytku rychle klesá, a pro hodnotu 50 K/min jsme na pouhých 16,5 % pevného zbytku. Na takové hodnoty výtěžnosti pevného zbytku se model dostává až při náhřevch překračujících hodnotu 1000 K/min.

Jako druhou porovnávanou dvojici parametrů vidíme hmotnostní podíl dehtů ze simulací a vypočítanou hmotnost částic z experimentu. Při výpočtech hmotnosti byla uvažována dvě zjednodušení:

- Částice mají pravidelný kulový tvar,
- částice mají hustotu  $1000 \text{ kg/m}^3$  (bylo vycházeno z odborného článku, viz [39]).

Lze pozorovat rostoucí trendy u obou sledovaných veličin, hmotností podíl dehtů v simulacích rostl v tomto intervalu z 44,5 % na 46,5 %. Hodnoty hmotnostní částic vykazují významnou míru rozptylu, což lze vidět na odchylkách od lineární aproximace. Lze však rovněž sledovat rostoucí trend. Naměřená hmotnost částic se pohybovala okolo 0,7 - 1,2 % podílu hmotnosti celého vzorku. Z výsledků modelu i experimentu lze vyvodit závěr, že s klesající rychlostí náhřevu bude ubývat emisí dehtů a jemných částic při pyrolýze biomasy.

Validace pomocí reálného bukového dřeva představuje prozatím nejnovější krok v procesu ověřování modelu. Lze pozorovat drobné neshody mezi vzorkem reálného dřeva a namíchaným vzorkem ze základních struktur biomasy. To může být důsledkem spojení základních stavebních struktur v reálném dřevě, a rovněž přítomností dalších látek (např. vlhkosti, popelovin). Případně mohl být zvolen nedokonalý poměr celulózy, hemicelulózy a ligninu pro bukové dřevo.

Model, který byl validován právě na základních strukturách biomasy, se od reálného dřeva odchyloval v hodnotách výsledného hmotnostního výnosu pevného zbytku při změnách rychlosti náhřevu. Bylo zjištěno, že s rychlostí náhřevu rostou v simulacích výnosy dehtů, což by správně odpovídalo naměřené zvýšené hmotnosti emitovaných částic dřeva. Dehty jsou však tvořeny na úkor lehkých plynů, a nedochází k poklesu hmotnostních výnosů pevného zbytku. Doladění modelu by vyžadovalo další úpravu kinetických parametrů. Ohledně rozšíření stávajících poznatků a další možné práce bude pojednávat závěrečná kapitola.

## 6.2 Porovnání s kinetickým modelem

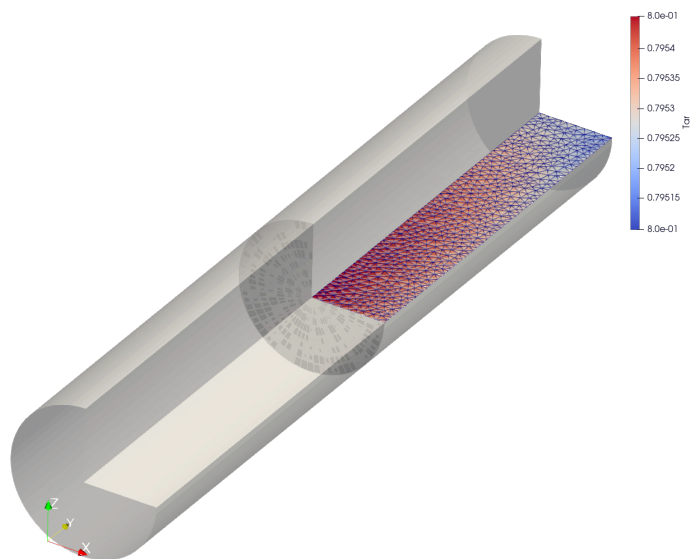
V této části bude popsáno porovnání modelu Bio-CPD s kinetickým modelem pyrolýzy biomasy vytvořeným na ústavu Energetického inženýrství VUT v Brně. Při tvorbě kinetického modelu se vycházelo z odborného článku, viz [68]. Model je řešen pomocí metody konečných prvků. Cílem tohoto porovnání bylo otestovat schopnost modelu Bio-CPD modelovat pyrolýzu objemově většího množství biomasy, které překračuje hodnotu Biotova čísla  $Bi > 1$ , takže nelze uvažovat konstantní teplotu napříč celým vzorkem.

Výhody kinetického modelu spočívají v možnostech vytvoření 2D nebo 3D simulace, s transportními i kinetickými rovnicemi pro řešení jak primární, tak sekundární pyrolýzy. Lze tak řešit i rozměrnější úlohy, kdy roste Biotovo číslo.

Nevýhody oproti Bio-CPD modelu jsou v menší univerzálnosti a přesnosti. Kinetický model neobsahuje rovnice pro výpočty distribucí dehtů nebo vznikajících částic. Je vždy validován na jeden typ paliva, neboť neobsahuje strukturální a kinetické mechanismy potřebné k obecnějšímu popisu paliva.

V našem případě bylo vycházeno z původní validace na dřevinu Cypřišek tupolistý (*Chamaecyparis obtusa*). V literatuře bylo nalezeno strukturální složení, a to o poměru 0,44/0,21/0,35 (c./h./l.) [32].

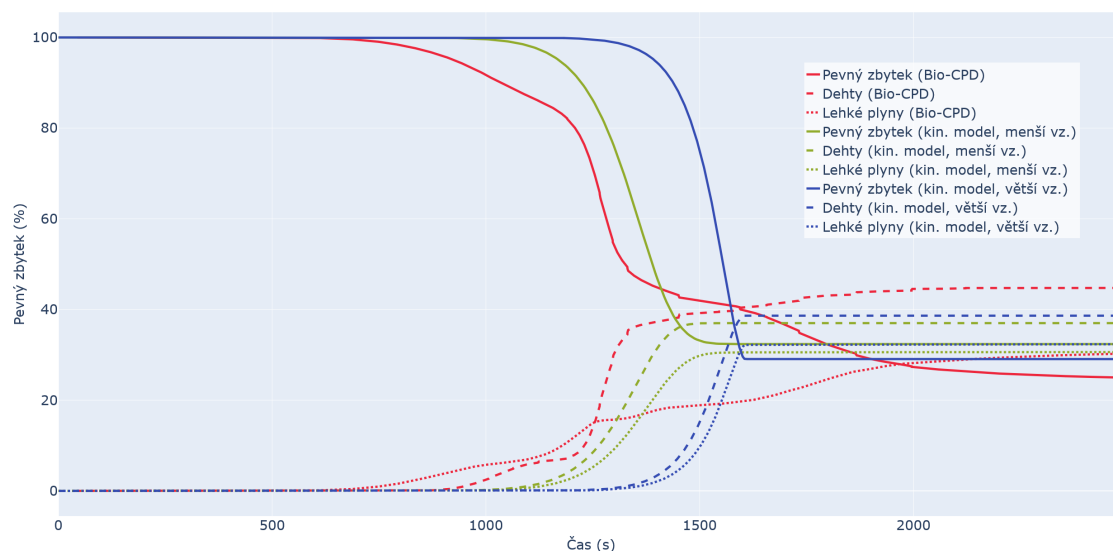
Byly vytvořeny dvě geometrie vzorku, a to váleček (peletka) o průměru 1 mm, resp. 20 mm a délce 5 mm, resp. 50 mm. Pro zjednodušení modelování bylo využito axisymetrie a úloha byla modelovaná jako 2D. Model uvažuje primární rovnice rozkladu biomasy na nezkondenzovatelné plyny, dehty a pevný zbytek. Dále obsahuje sekundární pyrolýzní reakce pro heterogenní i homogenní rozklad dehtů uvnitř biomasy na sekundární nezkondenzovatelné plyny a sekundární pevný zbytek. Rychlost náhřevu byla nastavena na 15 K/min. Ukázka geometrie modelu, se zobrazením axisymetrického řešení, viz obr. 6.26.



Obrázek 6.26: Ukázka geometrie modelu pro kinetický model, se zobrazením axisymetrického řešení

Byly pozorovány zásadní rozdíly v průběhu pyrolýzy, i ve finálních úhrnech produktů při změně velikosti vzorku. Rozdíly pramení ve vytvoření nehomogenního teplotního pole u větších vzorků. V závislosti na nastavení kinetických parametrů a na momentálním stavu simulace může docházet k dosažení vyšší, či nižší teploty uvnitř biomasy.

Na obr. 6.27 lze vidět porovnání modelu Bio-CPD a kinetického modelu menšího a většího vzorku. Zobrazeny jsou průběhy tří základních produktů pyrolýzy.



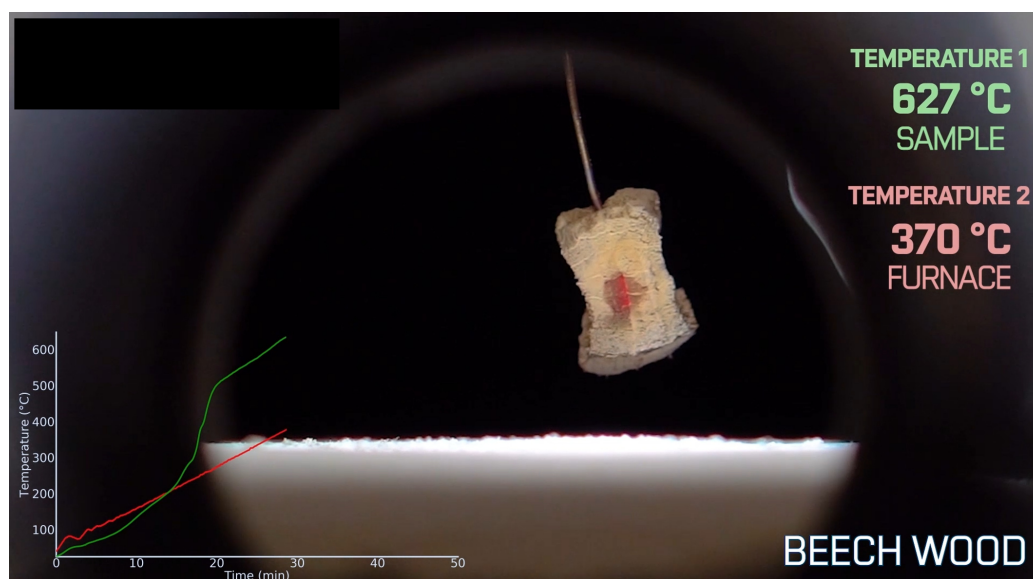
Obrázek 6.27: Průběhy výtěžnosti produktů pyrolýzy. Pevný zbytek - plná čára, dehty - přerušovaná čára, lehké plyny - tečkovaná čára. Model Bio-CPD je označen červenou barvou, kinetický model menšího vzorku je zelenou a většího vzorku modrou barvou.

Finální výnosy je možné porovnat v tab. 6.4. Lze vidět, že se výnosy výrazně liší, a to i mezi simulacemi pro menší a větší vzorek.

Tabulka 6.4: Výnosy produktů pyrolýzy dle modelu Bio-CPD a kinetického modelu pro menší a větší vzorek.

veličina	Bio-CPD	Kin. model (menší vz.)	Kin. model (větší vz.)
pevný zbytek [%]	25,0	32,3	29,0
dehty [%]	44,7	37,0	38,6
lehké plyny [%]	30,3	30,7	32,4

Pro kinetický model nebyla prozatím provedena žádná validace na experimentálních datech, a některé kinetické parametry bylo nutno oproti původnímu článku upravit, neboť neprodukovaly přesvědčivé výsledky. Proto je vhodné přistupovat k výsledkům s určitou rezervou. Problematika nehomogenního teplotního pole bude ovšem pro další práci s modelem Bio-CPD velmi důležitá. První experimentální pokusy o zjištění teplotního pole ve vzorku proběhly v rámci diplomové práce, na které autor této práce spolupracoval, viz [61]. Měření bylo provedeno v pozorovací peci, která umožňovala sledovat vznik teplotních gradientů v palivu. Je však třeba poznamenat, že v peci nebylo možné vytvořit inertní atmosféru, což mělo vliv na výsledky v důsledku probíhajících oxidačních reakcí. Na obr. 6.28 je zobrazena ukázka experimentálního pozorování vzorku bukového dřeva. Ve vzorku o tvaru krychle o délce hrany 1 cm došlo k rozdílu teploty mezi středem vzorku a teplotou v peci o více než 250 °C.



Obrázek 6.28: Ukázka experimentu tepelného ovlivňování vzorku bukového dřeva v pozorovací peci. Teplota stěn pece byla právě 370 °C, teplota ve středu vzorku pak až 627 °C.

Je tak zřejmé, že pro větší vzorky paliva bude nutné provést párování Bio-CPD s modelem, který by byl schopen řešit teplotní pole právě pyrolyzované biomasy. Spárování by mělo velký potenciál pro zlepšení modelu.

# Kapitola 7

## Závěr

Hlavním cílem této práce bylo vytvoření numerického modelu popisujícího tepelné ovlivnění biomasy s formováním aerosolů. Vznik takového modelu byl realizován díky modifikaci CPD zesíťovaného (network) modelu na verzi Bio-CPD pro biomasu. Tento model byl vybrán jako nejlepší současná varianta pro řešení. Hlavní cíl práce byl tímto splněn.

Model CPD byl původně specializovaný pro rychlé (flash) pyrolýzy a byl navržen pro pyrolýzní reaktory. Proto následovala komplexní validace pro pyrolýzy pomalé. Validace byla umožněna díky laboratorním měřením pomocí termogravimetrické analýzy (TGA) s připojením skenovacího třídiče pohyblivosti částic (SMPS). Autorův předchozí výzkum ukázal, že výsledky získané díky TGA lze využít pro predikce emisí z reálných procesů. Validována byla jak lignocelulózoová biomasa ve formě bukového dřeva, tak i vzorky jednotlivých strukturálních materiálů (celulóza, hemicelulóza, lignin), ze kterých se tato dřevní biomasa skládá. Pomocí validací byla postupně ověřena fundamentální funkčnost modelu. Následovala detailnější validace, kdy bylo přistoupeno k optimalizacím kinetických parametrů strukturálních materiálů tak, aby byl model schopen přesněji simulovat pomalé pyrolýzy. V dalším kroku byly porovnávány emise částic reálných experimentů a emise dehtů, jakožto prekurzorů částic. Validací bylo dosaženo dobré shody mezi pozorovanými daty a predikcí pyrolýzního modelu pro pomalejší rychlosti náhřevů (do 15 K/min) a proto byl tento dílčí cíl rovněž splněn.

Modelování předcházela detailní rešerše zaměřená na stanovení poměru celulózy, hemicelulózy a ligninu v palivech, neboť se jedná o důležitý vstupní parametr modelu a jeden z dílčích cílů práce. Celkově bylo nalezeno strukturální složení okolo čtyř desítek různých dřevních biomas. Kromě této rešerše byla provedena rešerše různých přístupů k modelování spalování a pyrolýzy biomasy, a právě díky této rešerši byl vybrán network CPD model.

Byly popsány i další vyzkoušené přístupy, které posloužily pro dílčí validace, či otestování mechanismů pyrolýzy. Model CPD byl konceptuálně a procedurálně popsán společně s výčtem vylepšení a rozšíření realizovaných autorem. Mezi ta hlavní vylepšení patří rozšíření o velikostní distribuce vznikajících dehtů, rozšíření palivového mixu simulovaného paliva, extrakce teplotních profilů pro párování s experimenty nebo jinými modely a interaktivní postprocessing a zobrazování výsledků.

Pokud se nyní vrátíme k původně položené vědecké otázce, tedy jakým způsobem lze snížit emise jemných částic při tepelném využití biomasy? Jsme schopni odpovědět, že s numerickým modelem popisujícím tepelné ovlivnění biomasy můžeme predikovat vývoj vzniku dehtů, jakožto prekurzorů aerosolových částic a podle toho reálný proces ladit. Rovněž lze pro optimalizace procesu vycházet z celkových úhrnů dehtů, pevného zbytku nebo lehkých plynů, které se formují během procesu.



Na druhou vědeckou otázku, tedy jak získat přesný, univerzální a prakticky využitelný model pro simulace tepelného ovlivnění biomasy s formováním jemných částic? Můžeme odpovědět díky literární rešerši a realizaci validovaných numerických simulací pro ověření funkčnosti modelu Bio-CPD.

Obě pracovní hypotézy této práce byly potvrzeny, a získané výsledky naznačují možnosti dalšího vývoje a optimalizace modelu. V rámci pokračujícího výzkumu a rozvoje by bylo vhodné zaměřit se na následující oblasti:

- Rozšíření modelu Bio-CPD: Současný model poskytuje solidní základ pro další rozšíření a zdokonalení. Bylo by vhodné zvážit zahrnutí dalších faktorů a proměnných do modelu, které by mohly ovlivnit výsledky a přesnost predikcí. Mezi tyto faktory patří vyhodnocení vzájemného ovlivňování kinetických parametrů strukturních složek v reálné biomase. Dále vlivy obsahu vlhkosti, popeloviny a dalších nespalitelných složek v palivu. Při experimentálním porovnání s reálnou biomasou byly konsekvence náhrady biomasy za čisté surové struktury pozorovatelné a mohou být zdrojem chyb. Model je ovšem po nově realizovaných úpravách schopen paralelní simulace více struktur biomasy v rámci své lepší provázanosti a společného časového kroku, a je tak prostor pro přidání korekčních mechanismů.
- Spárování modelu Bio-CPD s transportními modely látek (metoda konečných objemů, metoda konečných prvků): Při modelování větších úloh a porovnáním s kinetickými modely bylo demonstrováno, že model Bio-CPD je nutné pro simulace větších těles propojit s dalšími modely, které budou zahrnovat transportní rovnice energie a látky. Již při uvažování menších vzorků biomasy se lze setkat s nehomogenním teplotním polem, z čehož by následně pramenily nepřesnosti modelu Bio-CPD. Pro větší vzorky ve formě palivových navážek pak budou pravděpodobně odchylky ještě větší. Kromě transportních modelů budou důležitá rovněž rozšíření o velikostní a tvarové změny paliva, např. jeho vysoušení, praskání a spékání.
- Detailnější popis vzniku částic: U modelu Bio-CPD jsme se zastavili v oblasti tvorby dehtů, jakožto prekurzorů částic. K vytvoření jemných částic ovšem vede ještě složitá cesta. Bylo by vhodné dále prozkoumávat detaily těchto mechanismů. Při validacích nebylo ve větší míře využito výsledků z přístroje QMS, který by mohl přinést další indikace o tvorbě částic, případně by mohl být dalším prostředkem k validaci modelu po stránce emisí plynných i aerosolových.
- Další možnosti validace: Při validacích pomocí reálného bukového dřeva se objevovaly větší odchylky obsahu pevného zbytku při reálném experimentu ve srovnání se simulacemi. Proto je zde prostor pro vylepšení těchto predikcí, a ten spočívá v dalších úpravách kinetiky modelu. Pro další validace by bylo vhodné použít odlišné druhy biomasy, než bylo zkoumané bukové dřevo. Validace by mohla být provedena i pro zástupce měkkých dřevin. Dále by bylo možné model zdokonalit validací na rychlejších pyrolýzách, než jsme byli schopni provést za pomoci TGA, tedy pro teplotní náhřevy převyšující 50 K/min. V této souvislosti by bylo vhodné model doplnit o mechanismy sekundární pyrolýzy, tedy o rovnice popisující rozklady dehtů při vyšších teplotách. Touto cestou by bylo možné se dostat od pyrolýzy biomasy až k jejímu finálnímu spalování.

# Seznam zkratek

Zkratka	Význam
Bi	Biotovo číslo
CFD	Computational Fluid Dynamics
CPC	kondenzační čítač částic
CPD	Chemical Percolation Devolatilization model
CPMD	Car-Parrinello Molecular Dynamic
Cl	chlór
CO	oxid uhelnatý
CO <sub>2</sub>	oxid uhličitý
DFT	Density Functional Theory
DMA	diferenciální mobilní analyzátor
DTG	derivační termogravimetrie
DSC	diferenční skenovací kalorimetrie
FDM	Fused Deposition Modelling
FDS	Fire Dynamics Simulator
FG-DVC	Functional Group-Depolymerization, Volatilization, Cross-linking model
H <sub>2</sub>	molekulární vodík
JIT	Just In Time kompilace
LES	Large-Eddy Simulation
NMR	nukleární magnetická rezonanční spektroskopie
Na	sodík
NO <sub>x</sub>	oxidy dusíku
ODR	obyčejná diferenciální rovnice
PAH	polycyklický aromatický uhlovodík
PM1	jemné částice s aerodynamickým průměrem do 1 μm
QC	Quantum Chemistry
QMS	kvadrupólový hmotnostní spektrometr
RANS	Reynolds-Averaged Navier Stokes
SMPS	skenovací třídič pohyblivosti částic
STA	simultánní termální analýza
SO <sub>2</sub>	oxid siřičitý
TGA	termogravimetrická analýza
VOCs	Volatile Organic Compounds (těkavé organické látky)

# Seznam symbolů

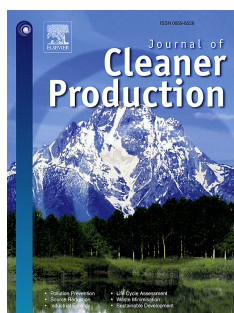
Symbol	Význam	Jednotka
$A_i$	pre-exponenciální frekvenční faktor	$s^{-1}$
$b_n$	počet konfigurací fragmentu o velikosti $n$	-
$c$	pevný zbytek (char)	-
$c_0$	inicializační frakce pevného zbytku (charu)	-
cross	cross-linking	-
$d_i$	distribuovaná proměnná	-
$E_i$	aktivační energie	kJ/mol
$F(p)$	poměr fragmentů, které jsou uvolněny ze struktury	-
$F$	suma $f_i$	mol
$f$	poměr porušených vazeb	-
$f_i$	počet molů látky před rovn. stavem kapalina-pára	mol
$g$	lehké plyny	-
$K_i$	konstanta fázové rovnováhy kapalina-pára	-
$K(p)$	suma početních hustot fragmentů	-
$k_b$	Arrheniova rychlostní konstanta pro labilní vazby	kJ/mol
$k_i$	Arrheniova rychlostní konstanta pro produkt $i$	kJ/mol
$l_i$	počet molů látky ve formě metaplastu po rovn. stavu	mol
$L$	suma $l_i$	mol
$M_{cl}$	molekulární hmotnost fragmentu	amu
$M_\delta$	molekulární hmotnost vedlejšího řetězce	amu
$m_a$	průměrná hmotnost aromatického fragmentu	-
$m_b$	hmotnost vazeb	-
$m_{cross}$	množství metaplastu, který se znovu navazuje	-
$m_{fin,n}$	výsledná hmotnost konečných fragmentů o velikosti $n$	-
$m_{frag,n}$	hmotnost konečných fragmentů o velikosti $n$	-
$m_{meta}$	množství metaplastu	-
$p$	poměr neporušených vazeb	-
$p_0$	iniciační poměr neporušených vazeb	-
$p^*$	kořen rovnice Bethe-lattice	-
$P$	celkový tlak	Pa
$P_i$	parciální tlak látky	Pa
$P_i^v$	tlak nasycených par čisté látky	Pa
$Q_n(p)$	početní hustota fragmentů o velikosti $n$	-
$r$	poměr hmoty vazeb a fragmentů	-
$T$	termodynamická teplota	K
$t$	čas	s

$V$	suma $v_i$	mol
$V_i$	distribuční faktor aktivační energie	kJ/mol
$v_i$	počet molů látky ve formě plynu po rovn. stavu	mol
$x_i$	molární zlomek kapalné fáze	-
$y_i$	molární zlomek plynné fáze	-
$z_i$	molární zlomek stupující látky	-
$\delta$	vedlejší řetězec	-
$\tau$	počet rozpadlých vazeb	-
$\sigma + 1$	koordináční číslo	-
$\rho$	poměr rychl. konstant pro vedl. řetězce a pevný zbytek	-
$\Phi$	člen pro výpočet hmotnostní frakce fragmentů	-
$\Omega$	člen pro výpočet hmotnostní frakce fragmentů	-
$\mathcal{L}$	poměr labilních vazeb	-
$\mathcal{L}^*$	nestabilní meziprodukt	-

# Seznam impaktovaných publikací autora

## Publikace vztahující se k tématu práce

Publikace, které se vztahují k tématu práce, a ve kterých je autor disertační práce jako hlavní autor:



**Fine particle emission during fused deposition modelling and thermogravimetric analysis for various filaments** (Chýlek et al. 2019)

Journal of Cleaner Production

Autorův příspěvek: 50 % (První autor)

Počet citací tohoto článku: 19 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: 11,072 (2021) CiteScore: 18,5 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q1



**Parameters Influencing the Emission of Ultrafine Particles during 3D Printing** (Chýlek et al. 2021)

International Journal of Environmental Research and Public Health

Autorův příspěvek: 66 % (První autor)

Počet citací tohoto článku: 7 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: 4,614 (2021); CiteScore: 5,4 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q1

## Publikace vztahující se k tématu práce (vedlejší autor)

Publikace, které se vztahují k tématu práce, a ve kterých je autor disertační práce jako vedlejší autor:



### **Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles** (Sitek et al. 2021)

Energy

Autorův příspěvek: 15 % (Čtvrtý autor)

Počet citací tohoto článku: 7 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: 8,857 (2021); CiteScore: 14,9 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q1

Indexed/Abstracted in  
ScopusDirect



### **Slow thermal decomposition of lignocelluloses compared to numerical model: Fine particle emission, gaseous products analysis** (Šnajdárek et al. 2022)

Energy

Autorův příspěvek: 20 % (Druhý autor)

Počet citací tohoto článku: 1 (2023 - Google Scholar)

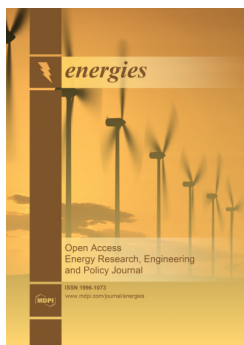
Impact Factor: 8,857 (2021); CiteScore: 14,9 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q1

Indexed/Abstracted in  
ScopusDirect

## Ostatní publikace autora

Další publikace autora, které se přímo nevztahují k tématu práce.



### **Performant and simple numerical modeling of district heating pipes with heat accumulation** (Kudela et al. 2019)

Energies

Autorův příspěvek: 20 % (Druhý autor)

Počet citací tohoto článku: 8 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: 3,252 (2021); CiteScore: 5,5 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q3



### **Efficient Integration of Machine Learning into District Heating Predictive Models (Kudela et al. 2020)**

Energies

Autorův příspěvek: 20 % (Druhý autor)

Počet citací tohoto článku: 3 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: 3,252 (2021); CiteScore: 5,5 (2022)

Hodnocení žurnálu: Q3



### **Vortex Tube: A Comparison of Experimental and CFD Analysis Featuring Different RANS Models (Chýlek et al. 2018)**

MATEC Web of Conferences

Sborník konference - Scopus, První autor

Počet citací tohoto článku: 6 (2023 - Google Scholar)

Impact Factor: - (2021); CiteScore: 0,8 (2022)

SBORNÍK XX. VÝROČNÍ KONFERENCE  
ČESKÉ AEROSOLOVÉ SPOLEČNOSTI

30. 10. – 1. 11. 2019, Velké Blatce

PROCEEDINGS OF 20<sup>th</sup> ANNUAL CONFERENCE  
OF THE CZECH AEROSOL SOCIETY

30. 10. – 1. 11. 2019, Velké Blatce



### **Emise aerosolů při tepelném ovlivnění plastů během 3D tisku a termogravimetrické analýze (Chýlek et al. 2019)**

Sborník XX. výroční konference České aerosolové společnosti

Sborník konference mimo Scopus, První autor

Počet citací tohoto článku: 0 (2023 - Google Scholar)

# Literatura

- [1] ALÉN, R., RYTKÖNEN, S. a MCKEOUGH, P. Thermogravimetric behavior of black liquors and their organic constituents. *Journal of analytical and applied pyrolysis*. Elsevier. 1995, sv. 31, s. 1–13.
- [2] BERZINS, M. Status of release of the Uintah computational framework. *Scientific Computing and Imaging Institute, Tech. Rep. UUSCI-2012-001*. 2012.
- [3] BRADBURY, A. G., SAKAI, Y. a SHAFIZADEH, F. A kinetic model for pyrolysis of cellulose. *Journal of applied polymer science*. Wiley Online Library. 1979, sv. 23, č. 11, s. 3271–3280.
- [4] BRIDGWATER, A. V., MEIER, D. a RADLEIN, D. An overview of fast pyrolysis of biomass. *Organic geochemistry*. Elsevier. 1999, sv. 30, č. 12, s. 1479–1493.
- [5] BROWN, A. L., DAYTON, D. C. a DAILY, J. W. A study of cellulose pyrolysis chemistry and global kinetics at high heating rates. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2001, sv. 15, č. 5, s. 1286–1294.
- [6] CABALLERO, J., CONESA, J., FONT, R. a MARCILLA, A. Pyrolysis kinetics of almond shells and olive stones considering their organic fractions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier. 1997, sv. 42, č. 2, s. 159–175.
- [7] ČABALOVÁ, I., BÉLIK, M., KUČEROVÁ, V. a JURCZYKOVÁ, T. Chemical and morphological composition of Norway Spruce Wood (*Picea abies*, L.) in the dependence of its storage. *Polymers*. MDPI. 2021, sv. 13, č. 10, s. 1619.
- [8] ČABALOVÁ, I., KAČÍK, F., LAGAÑA, R., VÝBOHOVÁ, E., BUBENÍKOVÁ, T. et al. Effect of thermal treatment on the chemical, physical, and mechanical properties of pedunculate oak (*Quercus robur* L.) wood. *BioResources*. 2018, sv. 13, č. 1, s. 157–170.
- [9] CHEN, X., ZHANG, K., XIAO, L.-P., SUN, R.-C. a SONG, G. Total utilization of lignin and carbohydrates in *Eucalyptus grandis*: an integrated biorefinery strategy towards phenolics, levulinic acid, and furfural. *Biotechnology for biofuels*. Springer. 2020, sv. 13, s. 1–10.
- [10] CHENG, Y., LI, T., AN, H., LI, Y. a CHENG, Y. Modeling pyrolysis of asphalt using chemical percolation devolatilization theory. *Fuel*. Elsevier. 2017, sv. 206, s. 364–370.
- [11] CHIO, C., SAIN, M. a QIN, W. Lignin utilization: A review of lignin depolymerization from various aspects. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. 2019, sv. 107, s. 232–249.



- [12] CHÝLEK, R., KUDELA, L., POSPÍŠIL, J. a ŠNAJDÁREK, L. Fine particle emission during fused deposition modelling and thermogravimetric analysis for various filaments. *Journal of Cleaner Production*. Elsevier. 2019, sv. 237, s. 117790.
- [13] CHÝLEK, R., KUDELA, L., POSPÍŠIL, J. a ŠNAJDÁREK, L. Parameters Influencing the Emission of Ultrafine Particles during 3D Printing. *International Journal of Environmental Research and Public Health*. 2021, sv. 18, č. 21. DOI: 10.3390/ijerph182111670. ISSN 1660-4601. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1660-4601/18/21/11670>.
- [14] DIEZ MAROTO, M. Filtration Efficiency of Intermediate Ventilation Air filters on Ultrafine and Submicron Particles. 2011.
- [15] DU TOIT, P. C. *An artificial intelligence approach for biomass devolatilisation in an industrial CFD model with advanced turbulence-chemistry interaction*. 2018. Disertační práce. Stellenbosch: Stellenbosch University.
- [16] FANG, Z., LI, B., LIU, Y., ZHU, J., LI, G. et al. Critical Role of Degree of Polymerization of Cellulose in Super-Strong Nanocellulose Films. *Matter*. 2020, sv. 2, č. 4, s. 1000–1014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.01.016>. ISSN 2590-2385. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2590238520300163>.
- [17] FISHER, M. E. a ESSAM, J. W. Some cluster size and percolation problems. *Journal of Mathematical Physics*. American Institute of Physics. 1961, sv. 2, č. 4, s. 609–619.
- [18] FITZPATRICK, E., BARTLE, K., KUBACKI, M. L., JONES, J., POURKASHANIAN, M. et al. The mechanism of the formation of soot and other pollutants during the co-firing of coal and pine wood in a fixed bed combustor. *Fuel*. Elsevier. 2009, sv. 88, č. 12, s. 2409–2417.
- [19] FLETCHER, T. Soot in coal combustion systems. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2002, sv. 23, č. 3, s. 283–301. DOI: 10.1016/s0360-1285(97)00009-9. ISSN 03601285.
- [20] FLETCHER, T. H. Review of 30 Years of Research Using the Chemical Percolation Devolatilization Model. *Energy and Fuels*. 2019, sv. 33, č. 12, s. 12123–12153. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.9b02826. ISSN 15205029.
- [21] FLETCHER, T. H., BARFUSS, D. a PUGMIRE, R. J. Modeling light gas and tar yields from pyrolysis of Green River oil shale demineralized kerogen using the chemical percolation devolatilization model. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2015, sv. 29, č. 8, s. 4921–4926.
- [22] FLETCHER, T. H., KERSTEIN, A. R., PUGMIRE, R. J., SOLUM, M. S. a GRANT, D. M. Chemical percolation model for devolatilization. 3. Direct use of carbon-13 NMR data to predict effects of coal type. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 1992, sv. 6, č. 4, s. 414–431.
- [23] FLETCHER, T. H., POND, H. R., WEBSTER, J., WOOTERS, J. a BAXTER, L. L. Prediction of tar and light gas during pyrolysis of black liquor and biomass. *Energy and Fuels*. 2012, sv. 26, č. 6, s. 3381–3387. DOI: 10.1021/ef300574n. ISSN 08870624.

- [24] FUCHS, N. a SUTUGIN, A. Generation and use of monodisperse aerosols. *Aerosol science*. Academic Press London. 1966, s. 1–30.
- [25] GARCIA MARAVER, A., SALVACHÚA, D., MARTÍNEZ, M., DIAZ, L. a ZAMORANO, M. Analysis of the relation between the cellulose, hemicellulose and lignin content and the thermal behavior of residual biomass from olive trees. *Waste Management*. Elsevier. 2013, sv. 33, č. 11, s. 2245–2249.
- [26] GERALD, C. a WHEATLEY, P. *Curtis F. Gerald, Patrick O. Wheatley - Applied Numerical Analysis (1989, ) - libgen.lc.pdf*. 1989.
- [27] GHODKE, P. a MANDAPATI, R. N. Investigation of particle level kinetic modeling for babul wood pyrolysis. *Fuel*. Elsevier. 2019, sv. 236, s. 1008–1017.
- [28] GRAY, J. A., HOLDER, G. D., BRADY, C. J., CUNNINGHAM, J. R., FREEMAN, J. R. et al. Thermophysical properties of coal liquids. 3. Vapor pressure and heat of vaporization of narrow boiling coal liquid fractions. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*. ACS Publications. 1985, sv. 24, č. 1, s. 97–107.
- [29] HAMEED, S., WAGH, A. S., SHARMA, A., PAREEK, V., YU, Y. et al. Kinetic modelling of pyrolysis of cellulose using CPD model: effect of salt. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Springer. 2022, sv. 147, č. 17, s. 9763–9777.
- [30] HEINTZENBERG, J., WEHNER, B. a BIRMILI, W. ‘How to find bananas in the atmospheric aerosol’: new approach for analyzing atmospheric nucleation and growth events. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*. Taylor & Francis. 2007, sv. 59, č. 2, s. 273–282.
- [31] HERNÁNDEZ BELTRÁN, J. U., HERNÁNDEZ DE LIRA, I. O., CRUZ SANTOS, M. M., SAUCEDO LUEVANOS, A., HERNÁNDEZ TERÁN, F. et al. Insight into pretreatment methods of lignocellulosic biomass to increase biogas yield: current state, challenges, and opportunities. *Applied sciences*. MDPI. 2019, sv. 9, č. 18, s. 3721.
- [32] HIDENO, A., KAWASHIMA, A., ENDO, T., HONDA, K. a MORITA, M. Ethanol-based organosolv treatment with trace hydrochloric acid improves the enzymatic digestibility of Japanese cypress (*Chamaecyparis obtusa*) by exposing nanofibers on the surface. *Bioresource technology*. Elsevier. 2013, sv. 132, s. 64–70.
- [33] HOBBS, M. L., ERICKSON, K. L. a CHU, T. Y. Modeling decomposition of unconfined rigid polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*. Elsevier. 2000, sv. 69, č. 1, s. 47–66.
- [34] HOSSAIN, M. J., GHOSH, R. K., DAS, A. K., NATH, S. C., ISLAM, M. R. et al. Investigation of the chemical profiles of seven wood species for their potential applications. *Wood Material Science & Engineering*. Taylor & Francis. 2022, s. 1–6.
- [35] HU, M., CHEN, Z., WANG, S., GUO, D., MA, C. et al. Thermogravimetric kinetics of lignocellulosic biomass slow pyrolysis using distributed activation energy model, Fraser-Suzuki deconvolution, and iso-conversional method. *Energy Conversion and Management*. Elsevier Ltd. 2016, sv. 118, s. 1–11. DOI: 10.1016/j.enconman.2016.03.058. ISSN 01968904.

- [36] IGHALO, J. O., IWUCHUKWU, F. U., EYANKWARE, O. E., IWUOZOR, K. O., OLOTU, K. et al. Flash pyrolysis of biomass: a review of recent advances. *Clean Technologies and Environmental Policy*. Springer. 2022, sv. 24, č. 8, s. 2349–2363.
- [37] IHNÁT, V., FIŠEROVÁ, M., OPÁLENÁ, E., RUSS, A. a BOHÁČEK, Š. Chemical composition and fibre characteristics of branch wood of selected hardwood species. *Acta Facultatis Xylologiae Zvolen res Publica Slovaca*. Technical University in Zvolen. 2021, sv. 63, č. 2, s. 17–30.
- [38] JAVIER ASTETE, R., JIMENEZ DAVALOS, J. a ZOLLA, G. Determination of hemicellulose, cellulose, holocellulose and lignin content using FTIR in *Calycophyllum spruceanum* (Benth.) K. Schum. and *Guazuma crinita* Lam. *PloS one*. Public Library of Science San Francisco, CA USA. 2021, sv. 16, č. 10, s. e0256559.
- [39] JEGUIRIM, M., DORGE, S. a TROUVÉ, G. Thermogravimetric analysis and emission characteristics of two energy crops in air atmosphere: *Arundo donax* and *Miscanthus giganteus*. *Bioresource technology*. Elsevier. 2010, sv. 101, č. 2, s. 788–793.
- [40] JOSEPHSON, A. J., LINN, R. R. a LIGNELL, D. O. Modeling soot formation from solid complex fuels. *Combustion and Flame*. oct 2018, sv. 196, s. 265–283. DOI: 10.1016/j.combustflame.2018.06.020. ISSN 00102180.
- [41] KAČÍK, F., ŠMÍRA, P., KAČÍKOVÁ, D., REINPRECHT, L. a NASSWETTROVA, A. Chemical changes in fir wood from old buildings due to ageing. *Cell Chem Technol*. 2014, sv. 48, 1-2, s. 79–88.
- [42] KAWAMOTO, H., MURAYAMA, M. a SAKA, S. Pyrolysis behavior of levoglucosan as an intermediate in cellulose pyrolysis: polymerization into polysaccharide as a key reaction to carbonized product formation. *Journal of Wood Science*. Springer. 2003, sv. 49, s. 469–473.
- [43] KING, C. J. *Separation Processes*. Second edi. New York: [b.n.], 1980. ISBN 0-07-034612-7.
- [44] KOŠÍKOVÁ, B., HRICOVINI, M. a COSENTINO, C. Interaction of lignin and polysaccharides in beech wood (*Fagus sylvatica*) during drying processes. *Wood Science and Technology*. Springer. 1999, sv. 33, s. 373–380.
- [45] LACHOWICZ, H., WRÓBLEWSKA, H., SAJDAK, M., KOMOROWICZ, M. a WOJTAN, R. The chemical composition of silver birch (*Betula pendula* Roth.) wood in Poland depending on forest stand location and forest habitat type. *Cellulose*. Springer. 2019, sv. 26, s. 3047–3067.
- [46] LEWIS, A. D. a FLETCHER, T. H. Prediction of sawdust pyrolysis yields from a flat-flame burner using the CPD model. *Energy and Fuels*. 2013, sv. 27, č. 2, s. 942–953. DOI: 10.1021/ef3018783. ISSN 08870624.
- [47] LI, J. a SINGER, S. L. An efficient coal pyrolysis model for detailed tar species vaporization. *Fuel Processing Technology*. Elsevier. 2018, sv. 171, s. 248–257.
- [48] LIGHTY, J. A. S., VERANTH, J. M. a SAROFIM, A. F. Combustion aerosols: Factors governing their size and composition and implications to human health. *Journal of*

*the Air and Waste Management Association*. 2000, sv. 50, č. 9, s. 1565–1618. DOI: 10.1080/10473289.2000.10464197. ISSN 10473289.

- [49] LONDO, M., STRALEN, J. van, USLU, A., MOZAFFARIAN, H. a KRAAN, C. Lignocellulosic biomass for chemicals and energy: an integrated assessment of future EU market sizes, feedstock availability impacts, synergy and competition effects, and path dependencies. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*. 2018, sv. 12, č. 6, s. 1065–1081. DOI: <https://doi.org/10.1002/bbb.1926>. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/bbb.1926>.
- [50] MA, S., HE, F., TIAN, D., ZOU, D., YAN, Z. et al. Variations and determinants of carbon content in plants: A global synthesis. *Biogeosciences*. Copernicus Publications Göttingen, Germany. 2018, sv. 15, č. 3, s. 693–702.
- [51] MAKSIMUK, Y., ANTONAVA, Z., KROUK, V., KORSAKOVA, A. a KURSEVICH, V. Prediction of higher heating value based on elemental composition for lignin and other fuels. *Fuel*. Elsevier. 2020, sv. 263, s. 116727.
- [52] MCGRATTAN, K. B., BAUM, H. R., REHM, R. G., HAMINS, A., FORNEY, G. P. et al. *Fire dynamics simulator—Technical reference guide*. National Institute of Standards and Technology, Building and Fire Research . . . , 2000.
- [53] NICHITA, D. V. a LEIBOVICI, C. F. A rapid and robust method for solving the Rachford-Rice equation using convex transformations. *Fluid Phase Equilibria*. Elsevier B.V. 2013, sv. 353, s. 38–49. DOI: 10.1016/j.fluid.2013.05.030. ISSN 03783812. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.1016/j.fluid.2013.05.030>.
- [54] NIKSA, S. Predicting the rapid devolatilization of diverse forms of biomass with bio-FLASHCHAIN. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2000, sv. 28, č. 2, s. 2727–2733. DOI: 10.1016/S0082-0784(00)80693-1. ISSN 15407489.
- [55] NIKSA, S. Bio-FLASHCHAIN® theory for rapid devolatilization of biomass 2. Predicting total yields for torrefied woods. *Fuel*. Elsevier. 2020, sv. 263, s. 116645.
- [56] NUNN, T. R. TR; Howard, JB; Longwell, JP; Peters, W A. *Product compositions and kinetics in the rapid pyrolysis of milled wood lignin Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1985, sv. 24, s. 844.
- [57] OKOROIGWE, E. C., LI, Z., KELKAR, S., SAFFRON, C. a ONYEGEGBU, S. Bio-oil yield potential of some tropical woody biomass. *Journal of Energy in Southern Africa*. University of Cape Town. 2015, sv. 26, č. 2, s. 33–41.
- [58] OLIVEIRA LOPES, J. de, CÁCERES, C. B., HERNÁNDEZ, R. E. a GARCIA, R. A. Effect of the thermal treatment on the chemical components, sorption, and shrinkage properties of *Tectona grandis* juvenile wood. *Maderas. Ciencia y tecnología*. SciELO Chile. 2022, sv. 24.
- [59] PAPARI, S. a HAWBOLDT, K. A review on the pyrolysis of woody biomass to bio-oil: Focus on kinetic models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. Elsevier. 2015, sv. 52, s. 1580–1595.

- [60] PETRIDIS, L. a SMITH, J. C. Molecular-level driving forces in lignocellulosic biomass deconstruction for bioenergy. *Nature Reviews Chemistry*. Nature Publishing Group UK London. 2018, sv. 2, č. 11, s. 382–389.
- [61] PTÁČEK, P. *Teplotní pole v tuhém palivu*. 2020. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [62] RABEMANOLONTSOA, H. a SAKA, S. Comparative study on chemical composition of various biomass species. *RSC advances*. Royal Society of Chemistry. 2013, sv. 3, č. 12, s. 3946–3956.
- [63] RANZI, E., CUOCI, A., FARAVELLI, T., FRASSOLDATI, A., MIGLIAVACCA, G. et al. Chemical kinetics of biomass pyrolysis. *Energy and Fuels*. 2008, sv. 22, č. 6, s. 4292–4300. DOI: 10.1021/ef800551t. ISSN 08870624.
- [64] ROWELL, R. M. *Handbook of wood chemistry and wood composites*. CRC press, 2005.
- [65] SABLE, I., GRINFELDS, U., VIKLE, L., ROZENBERGA, L., LAZDINA, D. et al. Chemical composition and fiber properties of fast-growing species in Latvia and its potential for forest bioindustry. *Forestry Studies*. 2017, sv. 66, č. 1, s. 27–32.
- [66] SCHAUB, G., PETERS, W. A. a HOWARD, J. B. Rapid hydrolysis of softening coal particles—A modeling study. Part I: Model formulation and parameter values. *AIChE Journal*. 1985, sv. 31, č. 6, s. 903–911. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690310605>. Dostupné z: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.690310605>.
- [67] SHENG, C. a AZEVEDO, J. L. Modeling biomass devolatilization using the chemical percolation devolatilization model for the main components. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2002. DOI: 10.1016/s1540-7489(02)80054-2. ISSN 15407489.
- [68] SHI, X., RONSSE, F. a PIETERS, J. G. Finite element modeling of intraparticle heterogeneous tar conversion during pyrolysis of woody biomass particles. *Fuel Processing Technology*. Elsevier. 2016, sv. 148, s. 302–316.
- [69] SIERANT, D. a ANTCZAK, A. Comparison of the chemical composition of domestic common hornbeam (*Carpinus betulus* L.) wood and exotic yakal (*Shorea astylosa* Foxw.) wood. *Annals of Warsaw University of Life Sciences SGGW (Forestry and Wood Technology)*. 2020, sv. 212, s. 5–10.
- [70] SITEK, T., POSPÍŠIL, J., POLÁČIK, J. a CHÝLEK, R. Thermogravimetric analysis of solid biomass fuels and corresponding emission of fine particles. *Energy*. Elsevier. 2021, sv. 237, s. 121609.
- [71] SJOSTROM, E. *Wood chemistry: fundamentals and applications*. Elsevier, 2013.
- [72] SMOOT, L. D. a SMITH, P. J. *Coal combustion and gasification*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [73] ŠNAJDÁREK, L., CHÝLEK, R. a POSPÍŠIL, J. Slow thermal decomposition of lignocelluloses compared to numerical model: Fine particle emission, gaseous products analysis. *Energy*. Elsevier. 2022, sv. 261, s. 125268.

- [74] SOLOMON, P. R., HAMBLÉN, D. G., CARANGELO, R. M., SERIO, M. A. a DESHPANDE, G. V. General Model of Coal Devolatilization. *ACS Division of Fuel Chemistry, Preprints*. 1987, sv. 32, č. 3, s. 83–98. ISSN 05693772.
- [75] STAGNO, V., RICCI, S., LONGO, S., VERTICCHIO, E., FRASCA, F. et al. Discrimination between softwood and hardwood based on hemicellulose content obtained with portable nuclear magnetic resonance. *Cellulose*. Springer. 2022, sv. 29, č. 14, s. 7917–7934.
- [76] STAUFFER, D. *Introduction to Percolation Theory, Francis & Taylor*. London, 1985.
- [77] TAN, V., DE GIROLAMO, A., HOSSEINI, T., ALHESAN, J. A. a ZHANG, L. Scrap tyre pyrolysis: Modified chemical percolation devolatilization (M-CPD) to describe the influence of pyrolysis conditions on product yields. *Waste management*. Elsevier. 2018, sv. 76, s. 516–527.
- [78] TRUBETSKAYA, A. Reactivity Effects of Inorganic Content in Biomass Gasification: A Review. *Energies*. 2022, sv. 15, č. 9. DOI: 10.3390/en15093137. ISSN 1996-1073. Dostupné z: <https://www.mdpi.com/1996-1073/15/9/3137>.
- [79] UNGER, P. E. a SUUBERG, E. M. Internal and external mass transfer limitations in coal pyrolysis. *Chem. Sot. Div. Fuel Chem. Prepr.* 1983, sv. 28, s. 278.
- [80] VASSILEV, S. V., BAXTER, D., ANDERSEN, L. K. a VASSILEVA, C. G. An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*. Elsevier. 2010, sv. 89, č. 5, s. 913–933.
- [81] WANG, S., DAI, G., YANG, H. a LUO, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2017, sv. 62, s. 33–86. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.05.004>. ISSN 0360-1285. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360128517300266>.
- [82] WANG, S., LIN, H., ZHANG, L., DAI, G., ZHAO, Y. et al. Structural characterization and pyrolysis behavior of cellulose and hemicellulose isolated from softwood *Pinus armandii* Franch. *Energy & Fuels*. ACS Publications. 2016, sv. 30, č. 7, s. 5721–5728.
- [83] WANG, W., LEMAIRE, R., BENSACKHRIA, A. a LUART, D. Review on the catalytic effects of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) including sodium, potassium, calcium and magnesium on the pyrolysis of lignocellulosic biomass and on the co-pyrolysis of coal with biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. Elsevier. 2022, s. 105479.
- [84] WEI, H., PENG, Y., HUANG, H., FAN, J., XING, J. et al. Toba-CPD: An Extended Chemical Percolation Devolatilization Model for Tobacco Pyrolysis. *ACS omega*. ACS Publications. 2022, sv. 7, č. 41, s. 36776–36785.
- [85] WIEDENSOHLER, A. An approximation of the bipolar charge distribution for particles in the submicron size range. *Journal of Aerosol Science*. 1988, sv. 19, č. 3, s. 387–389. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-8502\(88\)90278-9](https://doi.org/10.1016/0021-8502(88)90278-9). ISSN 0021-8502. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0021850288902789>.

- [86] WILLIAMS, C. L., WESTOVER, T. L., EMERSON, R. M., TUMULURU, J. S. a LI, C. Sources of biomass feedstock variability and the potential impact on biofuels production. *BioEnergy Research*. Springer. 2016, sv. 9, s. 1–14.
- [87] YANG, H., LI, S., FLETCHER, T. H. a DONG, M. Simulation of the swelling of high-volatile bituminous coal during pyrolysis. *Energy & fuels*. ACS Publications. 2014, sv. 28, č. 11, s. 7216–7226.
- [88] ZHANG, J., ZHENG, S., CHEN, C., WANG, X., RAHMAN, Z. ur et al. Kinetic model study on biomass pyrolysis and CFD application by using pseudo-Bio-CPD model. *Fuel*. Elsevier. 2021, sv. 293, s. 120266.
- [89] ZHANG, Y., CUI, Y., CHEN, P., LIU, S., ZHOU, N. et al. Gasification technologies and their energy potentials. In: *Sustainable resource recovery and zero waste approaches*. Elsevier, 2019, s. 193–206.

# Seznam příloh

- Bio-CPD - Program v jazyce python obsahující vlastní kód modelu Bio-CPD.
- SMPS-parser - Program pro zpracování a analýzu dat z měření pomocí SMPS.