



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY V KYSLÍKOVÉ ATMOSFÉŘE

BIOMASS GASIFICATION WITH OXYGEN

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petra Dubinová

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání diplomové práce

Ústav: Energetický ústav
Studentka: **Bc. Petra Dubinová**
Studijní program: Strojní inženýrství
Studijní obor: Energetické inženýrství
Vedoucí práce: **doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.**
Akademický rok: 2018/19

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

Zplyňování biomasy v kyslíkové atmosféře

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování biomasy je alternativním termochemickým procesem využití tuhých paliv, kdy hlavním produktem je energetický plyn. Běžným zplyňovacím médiem je vzduch, který má ale negativní dopad na kvalitu generovaného plynu. Diplomová práce spočívá v popsání procesu zplyňování s přídavkem kyslíku do zplyňovacího vzduchu. Práce bude ověřovat dopad obohacení vzduchu kyslíkem na kvalitu generovaného plynu. Práce v sobě zahrnuje realizaci a vyhodnocení experimentu na reálném zařízení.

Cíle diplomové práce:

- popis zplyňování a zplyňovacích technologií
- rešerši požadavků na kvalitu plynu
- studii vlivu využití kyslíku pro zplyňování
- návrh, provedení a vyhodnocení experimentů pro ověření teorie

Seznam doporučené literatury:

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

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

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

Termín odevzdání diplomové práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2018/19

V Brně, dne

L. S.

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

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

ABSTRAKT

Zplyňování biomasy pomocí vzduchu s přidavkem kyslíku může být vhodným způsobem, jak zvýšit kvalitu produkovaného plynu. Cílem této diplomové práce je popsat proces zplyňování s obohaceným vzduchem a ověřit jeho vliv na výsledný plyn. Teoretická část práce se zabývá popisem této technologie s důrazem na různá zplyňovací média a možnosti zvýšení kvality plynu. Praktická část obsahuje výsledky měření na atmosférickém zplyňovacím generátoru s fluidním ložem a jejich vyhodnocení. Experiment se prováděl s různým kyslíkovým obohacením podle možností použitého zařízení.

Klíčová slova

Biomasa, zplyňování s kyslíkem obohaceným vzduchem, zplyňovací médium, zplyňovací reaktor s fluidním ložem

ABSTRACT

Biomass gasification using air with addition of oxygen can be the right way to increase the quality of the syngas produced. This thesis aims to characterize the gasification process using oxygen-enriched air and verify its effect on the gas. The theoretical part deals with description of the technology with an emphasis on various gasifying agents and different possibilities of increasing gas quality. The practical part contains the results of measurements on the atmospheric fluidized bed reactor and their evaluation. The experiment was performed with various oxygen enrichment taking into account the capabilities of the equipment used.

Key words

Biomass, oxygen-enriched air gasification, gasifying agent, fluidized bed reactor

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

DUBINOVÁ, Petra. *Zplyňování biomasy v kyslíkové atmosféře* [online]. Brno, 2019 [cit. 2019-05-24]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/116730>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Zplyňování biomasy v kyslíkové atmosféře vypracovala samostatně s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu na konci této práce.

Datum

Bc. Petra Dubinová

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto doc. Ing. Marku Balášovi Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce a dále také ostatním pracovníkům Energetického ústavu, kteří se podíleli na experimentálním měření.

OBSAH

ÚVOD	11
1 ZPLYŇOVÁNÍ	12
1.1 Historie	12
1.2 Biomasa	12
1.3 Zplyňování biomasy	13
1.4 Fáze zplyňování	14
1.4.1 Sušení	15
1.4.2 Pyrolýza.....	15
1.4.3 Oxidace.....	15
1.4.4 Zplyňování	16
1.5 Typy zplyňovacích reaktorů	17
1.5.1 Zplyňovací reaktory s pevným ložem	17
1.5.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem	18
1.5.3 Zplyňovací reaktor s unášivým proudem	20
2 VÝSLEDNÝ PLYN A JEHO VYUŽITÍ	23
2.1 Využití vyrobeného plynu	24
2.1.1 Přímé spalování	25
2.1.2 Kombinovaná výroba elektrické energie a tepla	25
2.1.3 IGCC	26
2.1.4 Palivové články	26
2.1.5 Syntézní plyn.....	27
2.2 Vliv vlastností paliva na vyrobený plyn	28
2.2.1 Prchavá hořlavina	28
2.2.2 Popel.....	28
2.2.3 Vlhkost	28
2.2.4 Prvkové složení paliva	28
2.2.5 Velikost částic	28
2.3 Vliv provozních parametrů na zplyňování	29
2.3.1 Teplota.....	29
2.3.2 Tlak.....	30
2.4 Vliv katalyzátorů v loži zplyňovacího reaktoru	31
3 VLIV ZPLYŇOVACÍHO MÉDIA NA VYROBENÝ PLYN	33
3.1 Vzduch.....	33
3.2 Vodní pára	36
3.3 Oxid uhličitý	38

3.4	Kyslík.....	38
3.4.1	Čistý kyslík.....	38
3.4.2	Kyslík se vzduchem	39
3.4.3	Kyslík se vzduchem a párou.....	43
3.4.4	Kyslík s parou.....	43
3.4.5	Kyslík s oxidem uhličitým	45
4	BIOFLUID	47
4.1	Popis zplyňovacího generátoru.....	47
4.2	Produkovaný plyn.....	49
5	METODIKA A PRŮBĚH MĚŘENÍ.....	50
5.1	Průběh měření	50
5.2	Stanovení potřebného množství kyslíku.....	52
5.3	Odběry a analýza složení plynu	54
5.4	Odběry a analýza dehtu	55
5.4.1	Upravená použitá trať.....	56
5.5	Palivo	58
5.5.1	Dávkování paliva.....	59
6	VÝSLEDKY MĚŘENÍ	61
6.1	Složení plynu	61
6.1.1	Měření s teplotou kyslíku 100 °C.....	61
6.1.2	Měření s teplotou kyslíku okolo 400 °C.....	62
6.1.3	Srovnání	62
6.2	Výhřevnost plynu	63
6.3	Obsah dehtu v plynu	65
6.3.1	Dělení dehtů	66
6.4	Výtěžek plynu.....	67
6.5	Účinnost výroby chladného plynu CGE.....	69
6.6	Poměr ER.....	70
6.7	Poměr GR	73
	ZÁVĚR.....	77
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	79
	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ.....	85
	SEZNAM OBRÁZKŮ	87
	SEZNAM TABULEK.....	89

ÚVOD

V současné době je lidstvo stále závislé na fosilních palivech a po jistou řádku let tomu ještě tak bude, nicméně čím dál tím více se projevuje snaha o navýšení podílu obnovitelných zdrojů na celkové výrobě energie. Pravděpodobně i v případě nekonečných zásob ropy, zemního plynu a uhlí by se dříve či později přiklonilo spíše k obnovitelným zdrojům z důvodu jejich menšího vlivu na životní prostředí. Při sledování účinku dosavadních způsobů výroby energie si již vlády jednotlivých států uvědomily možné vážné následky a dávají této tématice větší váhu.

V porovnání se sluneční, vodní, větrnou či geotermální energií má v ČR největší potenciál využití biomasy, a to jak kvůli geografické poloze státu, tak i z důvodu technologických možností. Biomasa má oproti ostatním obnovitelným zdrojům jisté výhody. Její produkce nezávisí tolik na lokaci a počasí jako ostatní, navíc je její doprava a skladování jednoduché. [4]

Pro energetické využití biomasy existuje celá řada možných procesů, nicméně diplomová práce se zabývá konkrétně jejím zplyňováním. Tato technologie má relativně dlouhou historii, nicméně stále ještě není dokonale zvládnutá. Vývoj se zabývá především optimalizací podmínek tak, aby byl proces jednodušší, finančně méně náročný a výsledný plyn byl kvalitnější, než je tomu v současnosti. [2]

Diplomová práce popisuje zplyňování biomasy s přidavkem kyslíku ke zplyňovacím vzduchu a sleduje vliv tohoto média na produkovaný plyn. Rešerše se zabývá teoretickou stránkou této technologie s důrazem na různá zplyňovací média a jejich specifika. Praktická část obsahuje výsledky měření na atmosférickém zplyňovacím generátoru s fluidním ložem a jejich vyhodnocení. Experiment se prováděl s různým kyslíkovým obohacením podle možností použitého zařízení.

1 ZPLYŇOVÁNÍ

1.1 Historie

Proces zplyňování má relativně dlouhou historii. Její prvopočátky se nachází už na začátku 17. století, kdy belgický chemik Jean-Baptiste Van Helmont zjistil, že při zahřívání uhlí a dřeva vzniká plyn. První patent na zplyňovací technologii na sebe nechal čekat do roku 1788, ale již o 4 roky později si skotský inženýr Wiliam Murdoch pomocí plynu vyrobeného zplyňováním osvětlil svůj dům. V roce 1812 firma London Gas, Light and Coke company osvětlila v Londýně Westminsterský most, jednalo se o první komerční využití. Plyn vyrobený zplyňováním se tedy původně využíval hlavně k osvětlení, ovšem postupně vzrůstala poptávka po jeho využití i pro vytápění. [1,2]

Po úspěšném zprovoznění prvního komerčního protiproudého zplyňovacího generátoru v roce 1839 následovalo také sestavení prvního stacionárního plynového motoru. Velký krok vpřed ve vývoji zplyňování udělal německý inženýr Nicolas August Otto, který roku 1876 vynalezl čtyřtaktní motor poháněný plynem generovaným z uhlí. Z tohoto období pochází pojem „plynový pedál“, který se používá dodnes. [1,2]

První automobil poháněný dřevoplynem s vlastní mobilní zplyňovací jednotkou byl zkonstruován na začátku 20. století. Prostor pro využití však příliš nedostal, neboť ho vytlačily zážehové a vznětové motory na spalování benzínu a nafty. [1,2]

V roce 1922 vyvinul Fritz Winkler fluidní zplyňovací generátor na uhelný prach. Mimo Winklera musíme zmínit i dalšího německého vědeckého pracovníka, Douglase Elliotta, který poprvé demonstroval zplyňování uhlí ve fluidním loži a výrazně tak k vynálezu přispěl. [2,3]

Postupně následovaly objevy dalších druhů zplyňovacích reaktorů, jak souproudý, tak tlakový reaktor s pohyblivým ložem a na závěr i reaktor s unášivým proudem v roce 1941 od Kopperse a Totzeka. [2]

Šance pro plyn produkovaný zplyňováním a jeho aplikaci v dopravě přišla během 2. světové války, kdy nastal nedostatek ropy a z ní vyráběných pohonných hmot. Nejvíce tuto technologii využily státy Skandinávie, střední Evropy, ale i další účastníci války. Po uzavření míru se však znovu význam zplyňování snížil, a to nejen díky opět dobře dostupné ropě, ale i kvůli významným nedostatkům používání dřevoplynu. [1,2]

Během ropných krizí v 70. letech 20. století se znovu objevila snaha o energetické využití zplyňování, hlavně o výrobu elektrické energie a tepla, výrazný vývoj ani uplatnění technologie ovšem nenastalo. Výjimkou byly rozvojové země, ve kterých fungovaly jednotky původně vyvinuté ve vyspělých zemích. Nyní se objevuje nový zájem o částečné zplyňování pro pokročilé kombinované cykly výroby energie z uhlí. [1,2,3]

1.2 Biomasa

Biomasa je všechna organická hmota na Zemi, která se účastní koloběhu živin v biosféře. Jedná se o těla organismů, živých i mrtvých, rostlinného nebo živočišného původu. [15, 16]

Teoreticky je možné získávat energii ze všech forem biomasy, protože základem veškeré živé hmoty je uhlík, který spolu s jeho chemickými vazbami obsahuje energii. Za energetickou biomasu se však většinou považují rostliny, ve kterých se akumuluje energie ze slunečního záření. [17]

Biomasa se získává jako odpad ze zemědělské nebo průmyslové činnosti či jako komunální odpad, může být také výsledkem záměrné výrobní činnosti a pěstování v zemědělství nebo lesnictví. [15]

Způsob, jakým se může z biomasy získat energie závisí na jejích chemických a fyzikálních vlastnostech. Jedná se suché procesy (termochemické přeměny), mokré procesy (biochemické přeměny – alkoholové a metanové kvašení), fyzikální a chemické přeměny (štípání, drcení, lisování, esterifikace bioolejů atd.) a získávání odpadního tepla při zpracování biomasy (kompostování, čištění odpadních vod, anaerobní fermentace atd.). [15]

Na zpracování má vliv především množství vody a sušiny. Hranici mezi suchými a mokřými procesy tvoří hodnota 50 % sušiny. [15]

Mezi suché procesy patří [16]:

- spalování – nejrozšířenější způsob využití biomasy, někdy se biomasa spaluje spolu s fosilními palivy, používáme pro výrobu tepla a elektrické energie
- zplyňování – produktem je generátorový plyn, většinou se používá ve spalovacích motorech buď k pohonu vozidel nebo k výrobě elektřiny a tepla
- rychlá pyrolýza – výsledkem je kapalina podobná ropě, která je dále i podobným způsobem zpracovává

1.3 Zplyňování biomasy

Zplyňování je termochemická přeměna uhlíkatého materiálu na výhřevný generátorový plyn za působení zplyňovacích médií a vysoké teploty. [4]

Reagujícím palivem bývá nejčastěji uhlí, biomasa, ropný koks nebo těžký olej. Konkrétně z biomasy se pak pro zplyňování nejvíce hodí [3, 15]:

- odpady dřevařského průmyslu – piliny, pelety, hobliny
- zemědělské odpady – sláma, odpadní zrno
- odpady lesního hospodářství – kůra, probírkové dřevo
- speciálně pěstované energetické dřeviny a rostliny – topol, olše, akát, šťovík

Celý proces se skládá z několika z několika základních pochodů – sušení, pyrolýzy, oxidace a redukce. Výsledný plyn se skládá především z H_2 , CO , CH_4 , N_2 , CO_2 a H_2O . Účinnost zplyňování je 80–85 %. [5, 6, 8]

Oproti častěji využívanému spalování má proces zplyňování několik kladů i záporů.

Výhody oproti spalování [2]:

- výsledné produkty mají daleko větší potenciál využití než teplo vzniklé při spalování
- vyšší energetické konverze paliva
- plyn se může využít v zařízeních s inertním spalováním, které dosahuje vyšší účinnosti
- nižší provozní podmínky oproti spalování – menší riziko struskování popelovin
- při malých výkonech mají aplikace pro výrobu elektrické energie vyšší účinnost
- zplyňovací elektrárny jsou modulární (sestavíme je z typizovaných částí) a jejich výstavba je tedy velmi rychlá
- u zplyňování a následného spalování plynu vzniká méně škodlivých emisí než u přímého spalování – platí především pro energetické využívání odpadů

Nevýhody [2]:

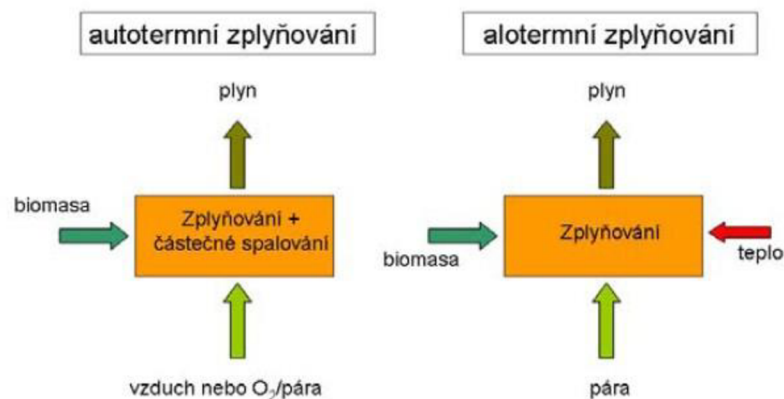
- produkovaný plyn je toxický a může být i výbušný, při manipulaci a skladování je proto nutné dbát zvýšené bezpečnosti

- zplyňovací elektrárny mají složitější systém řízení, je nutné řídit současně dva na sobě závislé procesy
- výsledný plyn je většinou nutné pro další použití zbavit nečistot, čímž vznikají odpady
- celý proces není ještě perfektně zvládnutý
- investice i provoz zplyňovací jednotky je dražší než v případě spalování

Při zplyňování musí být v tepelné rovnováze reakce, které teplo spotřebovávají (endotermické) s reakcemi, které teplo produkují (exotermické). Teplo vyvinuté z exotermické reakce kyslíku s palivem slouží pro zachování provozní teploty ve zplyňovacím reaktoru a řídí probíhající endotermické reakce. [1, 3]

Podle způsobu dodávání tepla do procesu se zplyňování dělí na [1, 4]:

- Autotermní zplyňování – přímé dodávání tepla částečným spalováním biomasy v reaktoru (tento typ dodávky tepla využívá dnes většina zplyňovacích zařízení)
- Alotermní zplyňování – teplo dodáváno nepřímým ohřevem (oddělení zplyňovací a spalovací zóny) nebo z externího zdroje přes výměník tepla



Obr. 1.1: Autotermní a alotermní zplyňování [4]

Aby došlo k potřebným spalovacím reakcím, musí se v případě autotermního zplyňování do reaktoru přivést kyslík. Nejčastěji se používá vzdušný kyslík. Tím se však naředí výsledný plyn dusíkem ze vzduchu, což má za následek snížení výhřevnosti, která se u tohoto typu zplyňování pohybuje okolo 2,5–8,0 MJ/m³. Jako zplyňovací médium se může použít i čistý kyslík, který obsah výhřevných složek nesníží, jedná se však o finančně náročnější variantu. [18]

Alotermní zplyňování produkuje plyn o výhřevnosti až 14 MJ/m³, který má větší možnosti využití. Nevýhodou je však nutnost složitějšího a dražšího zařízení, které zajistí přístup tepla. Požadované teplo do reaktoru vchází v podobě přehřátého zplyňovacího média (většinou vodní pára), paliva a inertního materiálu nebo je možné ohřát přímo stěny reaktoru. [18]

1.4 Fáze zplyňování

V typických zplyňovacích reaktorech se odehrávají následující fyzikálně-chemické procesy [1, 3, 4]:

1. sušení – vypařování vody vázané v palivu
2. pyrolýza – tepelný rozklad paliva bez přístupu oxidačního média
3. oxidace – částečná oxidace hořlavých plynů a pevného uhlíku
4. zplyňování – zplyňování pevného uhlíku plynnými složkami

Jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buďto postupně – v generátorech s pevným ložem, či souběžně – ve fluidních a generátorech s unášivým proudem. První, druhý a čtvrtý proces absorbuje teplo vytvořené exotermickým spalovacím procesem, jedná se o endotermické reakce. [1, 3, 4]

Jednotlivé fáze zplyňování jsou ovlivňovány hlavně teplotou a tlakem v reaktoru, vlhkostí paliva, zplyňovacím médiem, reakčním povrchem a dobou setrvání v reaktoru. [1]

1.4.1 Sušení

Palivo je ohříváno na teplotu varu vody, kdy dochází k odpařování vody vázané v palivu. Poté následuje další ohřev na vyšší teplotu. Teplo nutné pro sušení zajistí exotermní reakce spalovaného paliva. [1, 3]

1.4.2 Pyrolýza

Jako pyrolýzu se označuje tepelný rozklad paliva bez přítomnosti oksyličovadla. Tato fáze je velmi důležitá pro vznik energeticky využitelného plynu. Postup je stejný jako u oxidace. Pyrolýza navazuje na fázi sušení a začíná ohřevem paliva na vyšší teplotu a uvolněním plynných látek z paliva. [1, 3]

Při teplotách 300–500 °C dochází k suché destilaci. Při této reakci se štěpí řetězce vysokomolekulárních organických látek a mění se na plynné i kapalné organické produkty a polokoks. Po ohřevu teploty na 500–700 °C jsou produkty dále štěpeny a přeměňovány z kapalných organických látek a pevného uhlíku na plynné látky – vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý a metan. [1]

Pyrolýza obecně produkuje následující 3 produkty rozdělené dle skupenství [1, 3]:

- Plynné – jedná se především o lehké plyny jako je H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄. Výhřevnost produkovaného plynu je nízká – asi 3,5–9 MJ/m³[1].
- Kapalné – tekutý produkt je černá viskózní a korozní kapalina, která obsahuje dehet a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH). Pokud jsou produkty pyrolýzy tvořeny při vysokých teplotách (1100–1200 °C [3]), pak se velké procento dehtu rozpadne na lehké uhlovodíky.
- Pevné – tuhý zbytek se skládá z polokoksu, který obsahuje hlavně uhlík a dále z menšího procenta prchavých látek a minima popele.

Složení produktů pyrolýzy závisí na více faktorech jako je například chemické složení paliva či teplota a rychlost ohřívání. Obsah dehtu a plynu v produktech uhlíkové pyrolýzy se zvyšuje s teplotou nad 900 až 1000 °C. [3]

1.4.3 Oxidace

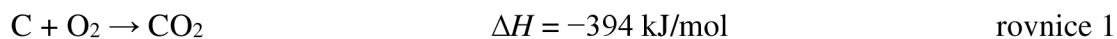
Oxidace a spalování polokoksu je jedna z nejdůležitějších chemických reakcí, které se odehrávají uvnitř zplyňovacího reaktoru. Poskytují prakticky všechnu tepelnou energii potřebnou pro endotermické reakce. Oblast oxidace se nachází při vstupu zplyňovacího média (viz obr.1.2). Při použití kyslíku nebo vzduchu jako zplyňovacího média má oxidační vrstva teplotu v rozmezí 800–1500 °C [1]. [1, 3]

Tato fáze navazuje na fázi sušení a začíná postupným ohříváním paliva na teplotu asi 250 °C, kdy se začínají uvolňovat plynné látky, které reagují s kyslíkem. Jedná se o první exotermní reakci, jejíž teplo prudce zvyšuje teplotu paliva a tím i produkci plynných hořlavých látek. Do hoření se zapojuje také uhlík, který v odplyněném palivu zůstává v pevné podobě. Tento uhlík reaguje s kyslíkem tak dlouho, dokud se nespotřebují hořlavé látky z původního paliva

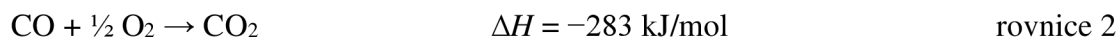
a nezbydou pouze minerální látky tvořící popel. Při této reakci se uvolňuje velké množství tepla. Produktem spalování je oxid uhličitý a vodní pára. [2]

Oxidace uhlíku a plynných produktů pyrolýzy probíhá dle následujících rovnic [1]:

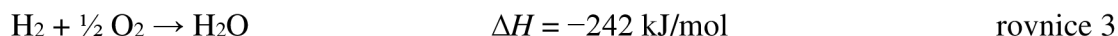
Úplná oxidace pevného uhlíku:



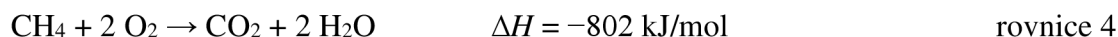
Oxidace oxidu uhelnatého:



Oxidace vodíku:



Oxidace metanu:



1.4.4 Zplyňování

Zplyňování (neboli redukce) zahrnuje sérii endotermických reakcí, které jsou podpořeny produkcí tepla ze spalovací reakce popsané výše. Zplyňovací reakce probíhají bez přítomnosti kyslíku, teplota plynu se díky tomu snižuje a většina uhlíku se spálí nebo zredukuje na oxid uhelnatý, případně odchází z reaktoru v popelu ve formě nedopalu. Tato fáze podléhá hořlavým plynům jako je vodík, oxid uhelnatý a metan skrz sérii reakcí. Čtyři hlavní zplyňovací reakce [1, 3]:

- přeměna uhlíku vodní parou
- boudouardova reakce
- reakce vodního plynu
- metanizační reakce

Přeměna uhlíku vodní parou

Jedná se o částečnou oxidaci uhlíku parou, která může pocházet z různých zdrojů jako například výpar vody spojený s přichozím vzduchem, výpar produkovaný vypařováním vody a pyrolýzou tuhého paliva [3].

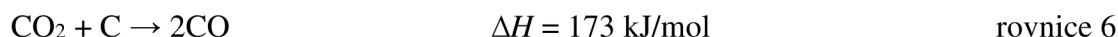
Pára reaguje s horkým uhlíkem podle heterogenní reakce [1]:



V některých typech zplyňovacích reaktorů se pára dodává jako samostatné zplyňovací médium nebo spolu se vzduchem či kyslíkem [3].

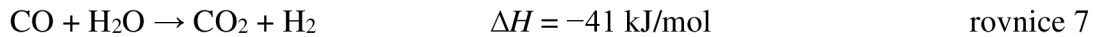
Boudouardova reakce

Oxid uhličitý přítomný ve zplyňovacím reaktoru reaguje s polokoksem, aby se vytvořil oxid uhelnatý podle následující endotermické reakce, která je známá jako Boudouardova reakce [1, 3]:



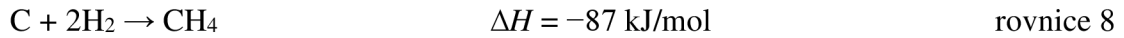
Reakce vodního plynu

Tato exotermická reakce má za následek zvýšení podílu vodíku ku oxidu uhelnatému v plynu, a to z důvodu vyšší výhřevné hodnoty vodíku, proto je redukce páry oxidu uhelnatého vysoce žádoucí reakcí. [1, 3]



Metanizační reakce

Metan může vznikat ve zplyňovacím reaktoru dle následující reakce [1]:



Jelikož je rychlost této reakce výrazně nejnižší ze všech 4 zplyňovacích reakcí, je vhodné ji urychlit katalyzátorem založeným na niklové bázi při teplotě 1100 °C a tlaku od 6 do 8 bar. Tvorba metanu je vhodná především pokud jsou produkty zplyňování určeny jako suroviny pro další chemické procesy nebo také při IGCC¹ aplikacích kvůli vysoké výhřevnosti metanu [3].

Další významné chemické reakce při zplyňování biomasy jsou reakce s cílem eliminovat obsah dehtu ve výsledném plynu. Jedná se hlavně o parní reforming a krakování dehtu, které se dále v textu často objevují.

V případě **parního reformingu** se jedná o endotermickou reakci uhlovodíků s vodní parou. Produktem je směs látek CO, CO₂, CH₄, H₂ a H₂O. [5]

Parní reforming metanu [43]:



Při přebytku vodní páry se místo oxidu uhelnatého tvoří spíše oxid uhličitý [43]:



Pro vyšší uhlovodíky, než metan je reakce nevratná. [5]

Krakování je tepelný rozklad uhlovodíků s dlouhým řetězcem na uhlovodíky s kratším řetězcem. Může být termické, katalytické nebo hydrogenační neboli hydrokrakování. V případě termického krakování se podle typu dehtu volí teploty 950–1200 °C [45]. Katalytický typ umožňuje s využitím katalyzátoru (nejčastěji olivín a dolomit) snížení obsahu i vysoce stabilních PAH. Hydrokrakování spojuje katalytické štěpení za přítomnosti vodíku s hydrogenací. [5, 44, 45]

1.5 Typy zplyňovacích reaktorů

V historii vývoje byly vyvinuty zplyňovací zařízení v různých provedeních. Obecně se zplyňovací reaktory nazývají generátory. [1, 5]

Podle toho, jak spolu plyn a palivo reaguje, se zplyňovací reaktory dělí na základní 3 typy [3]:

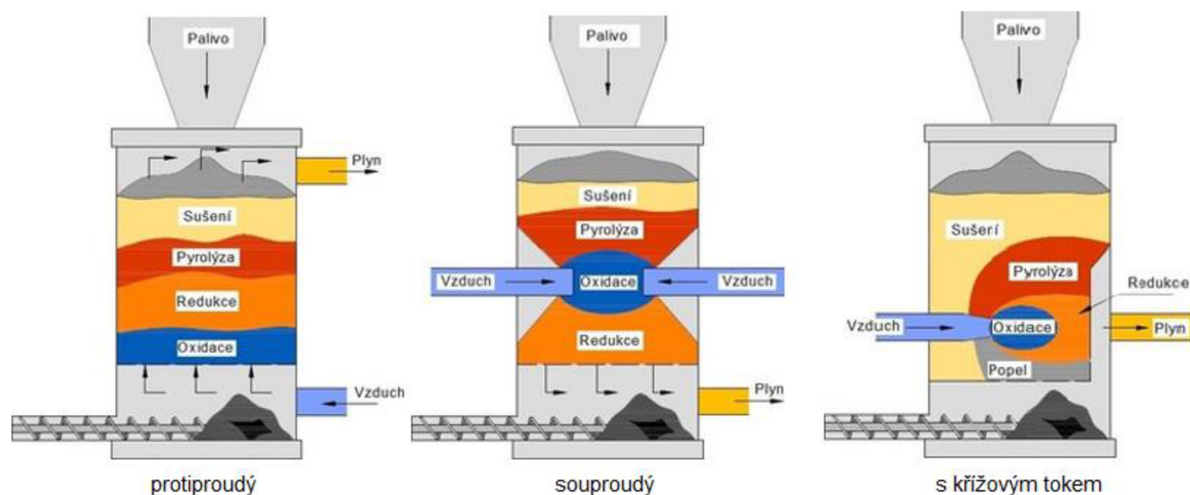
- s pevným ložem
- s fluidním ložem
- s unášivým proudem

1.5.1 Zplyňovací reaktory s pevným ložem

Podle směru toku paliva a zplyňovacího média se dělí tento typ zplyňovacího zařízení na 3 druhy [1]:

- protiproudý
- souproudý
- s křížovým tokem

¹ Integrated Gasification Combined Cycle



Obr. 1.2: Schémata druhů zplyňovacích reaktorů s pevným ložem [1]

Jelikož je palivo většinou přiváděno seshora reaktoru, určující je hlavně směr proudu zplyňovacího média. Pokud proudí reaktorem vzestupně², jde tedy proti palivu a jedná se o protiproudý typ. Pokud médium proudí sestupně³, jde po proudu paliva a tento typ se označuje jako souproudý. V případě křížového toku je médium přiváděno z boku. [1,3]

Na rozdíl od reaktoru s fluidním ložem jsou ve zplyňovacích reaktorech s pevným ložem jednotlivé fáze zplyňování jasně vymezeny a teplota se s výškou reaktoru mění. [4]

Nejvíce známý a nejčastěji používaný zplyňovací reaktor s pevným ložem je zplyňovací reaktor Lurgi. Jedná se o protiproudý generátor, který je určen pro zplyňování uhlí při tlaku okolo 2,7 MPa [4] pomocí paro-kyslíkové směsi. Dobře známý je tento typ však také pro zplyňování biomasy, zde se ale provozuje při tlaku atmosférickém a většinou pro malé výkony ($\leq 1,5$ MW [3]). [3, 4]

Výhodou tohoto typu generátorů je relativně jednoduchá konstrukce a robustnost. Nevýhodou pak omezený výkon a častý problém s klenbováním vrstvy paliva, kvůli čemuž má výsledný plyn proměnlivé složení. Aby se klenbování co nejvíce omezilo, používá se palivo o granulometrii 5–100 mm homogenního tvaru a složení. Jsou provozovány v autotermním režimu a produkují většinou nízkovýhřevný plyn. [4]

Dnešní moderní reaktory jsou vyvíjeny, tak aby byla snížena tvorba dehtů. Pracují ve vícestupňovém a nepřímém zplyňování. Je snaha jednotlivé procesy oddělit, aby byly dehty spáleny v plynném stavu a bez přítomnosti pevných paliv. Tím by se zlepšily podmínky pro smíchání se vzduchem. [1]

1.5.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem

V případě reaktoru s fluidním ložem je jemně mleté palivo zplyňováno pomocí zplyňovacího média ve vznosu. Na začátku leží palivo spolu s inertním materiálem na porézním dně reaktoru. Zplyňovací médium je přiváděno ze spodu reaktoru takovou rychlostí, aby došlo k překonání tíhové síly působící na materiál. Tím začne palivo s inertním materiálem vířit a začne se chovat jako tekutina – hovoříme o fluidaci. Se zvyšující se rychlostí se palivo rozpíná a snižuje svou hustotu. Po dosažení rychlosti úletu začnou jednotlivé částičky ulétávat. [1, 3, 4]

² v cizojazyčné literatuře označováno jako updraft

³ v cizojazyčné literatuře označováno jako downdraft

Mezi používané suroviny patří [1]:

- palivo – piliny, štěpka, pelety
- zplyňovací médium – vzduch, kyslík, pára
- inertní materiál – písek, keramika, popel

Pro ohřev inertního materiálu se používá uhlí a až po jeho nahřátí a spálení se začíná přivádět biomasa. Při zplyňování ve fluidní vrstvě dojde ke spálení cca 25 % biomasy a zbytek se zplyní. [1]

Kvůli intenzivnímu míchání plynu a pevných látek v loži není možné rozlišit jednotlivé zóny – sušení, pyrolýza, oxidace a redukce. Teplota je jednotná napříč celým ložem, složení je rovnoměrné a dochází zde k výbornému vedení tepla. [3, 4]

Fluidní lože mohou být provozována pro různé typy paliv nebo i pro mix paliv, proto jsou speciálně vhodná pro zplyňování biomasy, jako například zemědělské zbytky a dřevo, které mohou být dostupné v různá roční období. V případě zplyňování uhlí má tento reaktor jen omezené využití kvůli nízké účinnosti přeměny uhlíku. Nicméně tento typ je vhodný i pro jiná reaktivní paliva, jako například komunální odpad a lignit, které mohou být dobře zplyňovány při nižších teplotách oproti vysoce kvalitnímu uhlí. [3]

Díky těmto výhodám se velké množství současného vývoje zplyňování biomasy soustředí na technologii zplyňování v reaktoru s fluidním ložem. [3]

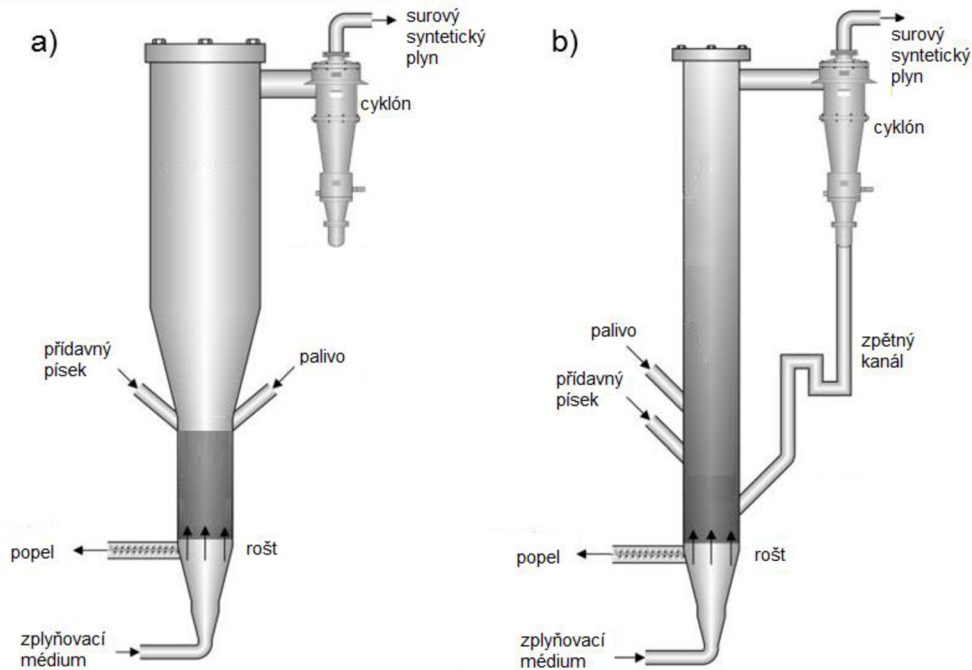
Výhody [1, 3]:

- kompaktní konstrukce z důvodu vysoké výměny tepla a reakčních rychlosti v důsledku intenzivního míchání v loži
- rovnoměrné rozložení teplotního profilu
- není tak náročné na kvalitu paliva – možnost využití více druhů
- relativně nízká provozní teplota 700–1000 °C [3]
- jednoduchá změna poměru vzduchu a paliva, což umožňuje snadné řízení teploty
- netaví popel – odpadá problém se slinováním popele a jeho hromaděním
- vysoká rychlost skluzu plynů a tuhých látek zajišťuje dobré promíchání a výborný přenos tepla a látky
- vyšší propustnost než reaktory s pevným ložem
- lepší přenos tepla a hmoty z paliva

Nevýhody [1, 3]:

- vysoký obsah dehtu a prachu ve vyrobeném plynu
- vysoká teplota vyrobeného plynu s obsahem alkalických kovů ve formě páry
- nevyhořelý uhlík
- složitější provoz v důsledku kontroly přívodu media a paliva
- spotřeba energie pro kompresi plynu

Existují dva typy zplyňovacího reaktoru s fluidním ložem – bublinkové a cirkulační. [1]



Obr. 1.3: Schéma zplyňovacího reaktoru s fluidním ložem: a) bublinkový, b) cirkulační [31]

Zplyňovací reaktory s bublinkovým fluidním ložem jsou někdy také označovány jako reaktory se stacionární fluidní vrstvou. Jejich fluidní vrstva má oproti cirkulačnímu loži viditelnou hladinu. Obsah dehtu ve vyrobeném plynu je pouze kolem 1–2 % [1]. V průmyslu s biomasou nachází využití především pro malé nebo střední kapacity (méně než 25 MW) [3].

Reaktory s fluidním ložem cirkulačním, známé pro výborný přenos tepla a hmoty, nemají zřetelnou hladinu vrstvy. Hustota vrstvy se s výškou reaktoru mění – na dně je nevyšší a u stropu nejnižší. Unášené částice jsou zachycovány v cyklonu a vráceny zpět do spodní části fluidní vrstvy. Jemnějšími částicemi paliva jsou tedy recirkulovány, zatímco větší částice v loži setrvávají déle. Tento princip se projevuje vyšším využitím paliva, nižším nedopalem a vyšším množstvím zreagovaného uhlíku, větší rychlostí proudění a vyšším objemovým výkonu. [1, 3, 4]

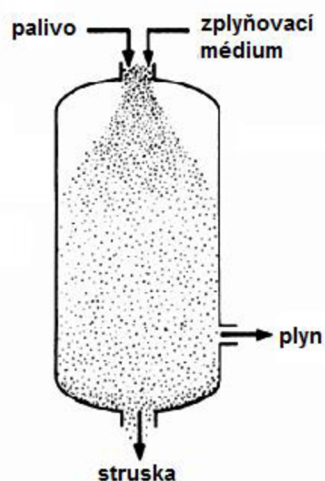
Cirkulační lože jsou méně omezené velikostí a tvarem paliva než bublinkové nebo lože s unášivým proudem. Z tohoto důvodu jsou preferovány u zplyňování biomasy a odpadních produktů. Navíc pracují při velkých rychlostech – 4 až 7 m/s [7], což je mnohonásobně vyšší než u bublinkových loží – 1 až 1,5 m/s [7]. Proto je možné u cirkulačních jednotek očekávat mnohem větší propustnost. [3, 7]

Pro všechny výše zmíněné výhody generátorů s cirkulačním fluidním ložem, se tento druh stává hlavní volbou pro malé až velké projekty se zplyňováním biomasy. [3]

Existuje také hybridní systém, který využívá jak cirkulační, tak bublinkové lože. Tato technologie je schopná produkovat vysoce kvalitní plyn o výhřevnosti 10 až 14 MJ/m³. [3]

1.5.3 Zplyňovací reaktor s unášivým proudem

Systém s unášivým proudem používá jemně nadrcené palivové částice, které jsou do reaktoru foukány vysokou rychlostí zplyňovacím médiem. Zplyňování probíhá při teplotách 1200–2000 °C [1]. Popel se v reaktoru takto vysokou teplotou taví a je odstraněn jako tekutá struska. Palivo je přiváděno v suché (směs s dusíkem) nebo v mokré formě (uhelný kal v kašovitě formě). Velkou výhodou je velmi nízký obsah dehtů ve vyrobeném plynu. [1, 3]



Obr. 1.4: Schéma zplyňovacího reaktoru s unášivým proudem [42]

Mnoho elektráren využívá zplyňovací reaktory s unášivým proudem od známých výrobců jako Texaco, Shell a Koppers-Totzek. Jejich zařízení obvykle pracují při tlaku vyšším než 35 bar a používají jako zplyňovací médium kyslík. [3]

Zplyňovací reaktor s unášivým proudem má větší elektrický výkon ($\geq 100 \text{ MW}_e$) než ostatní druhy, ale většinou se používá pro fosilní paliva jako je uhlí, odpady z ropných rafinerií atd. Jeho využití pro zplyňování biomasy je značně omezené, jelikož je požadována vysoká jemnost palivových částic (80 až $100 \mu\text{m}$). [3]

Tab. 1.1: Porovnání jednotlivých typů zplyňovacích zařízení [3, 4, 5]

	Zplyňovací reaktor s pevným ložem	Zplyňovací reaktor s fluidním ložem	Zplyňovací reaktor s unášivým proudem
Palivo	méně kvalitní uhlí	méně kvalitní uhlí a výborné pro biomasu	jakékoli uhlí, ale nevhodné pro biomasu
Velikost částic	<51 mm	<6 mm	<0,15 mm
Teplota reakční zóny	1090 °C	800-1000 °C	>1990 °C
Teplota výstupního plynu	450-650 °C	800-1000 °C	1000-1600 °C
Obsah dehtu	souproudý $0,1-2 \text{ g.m}^{-3}$ protiproudý $10-100 \text{ g.m}^{-3}$	$1-20 \text{ g.m}^{-3}$	Téměř žádný
Výkon	<20 MW	<100 MW	>100 MW
Řízení	jednoduché	střední	obtížné
Hlavní problém	vysoká produkce dehtu u protiproudého typu	uhlíková přeměna	chlazení produkovaného plynu

❖ Shrnutí

Zplyňování je perspektivní technologie výroby energie z biomasy, která může dosáhnout vyšší účinnosti než v případě jejího přímého spalování. Konkrétně z biomasy je pro tento proces nejvhodnější palivové nebo odpadní dřevo případně sláma či energetické rostliny. Zplyňování zahrnuje 4 fáze – sušení, pyrolýzu, oxidaci a redukci. Nejrozšířenějším zplyňovacím reaktorem na biomasu je reaktor s pevným ložem, který zaujímá více než 75 % [3] na trhu. Druhou příčku s 20% [3] podílem drží zařízení s fluidním ložem, kterým byla v této práci věnována větší pozornost, protože právě tento typ byl použit v následující praktické části. [3, 8, 15, 19]

2 VÝSLEDNÝ PLYN A JEHO VYUŽITÍ

Výsledkem zplyňovacího procesu je bezbarvý, hořlavý, jedovatý, nízkokalorický plyn s hustotou o něco menší než vzduch. Díky obsaženému oxidu uhelnatému je jedovatý a po dehtu zase získal typické aroma. Ve směsi se vzduchem může být dokonce výbušný. [4, 13]

Z hlediska kvality se u produkovaného plynu sleduje především jeho výhřevnost, složení, výtěžek a nečistoty, které obsahuje. Mezi nejdůležitější ukazatele kvality plynu patří:

- **Výhřevnost** Q_{i^f} [J/m³] – neboli teplo uvolněné dokonalým spálením 1 m³ paliva s ochlazením spalin na 20 °C, kdy voda ve spalinách zůstane v plynném stavu. Lze ji spočítat z naměřeného spalného tepla nebo jako součet výhřevností jednotlivých složek plynu. [2]
- **Výtěžek plynu** ⁴ – udává poměr mezi hmotnostním tokem suchého plynu a hmotnostním tokem vstupujícího paliva.

$$Y = \frac{m_{sp}}{m_{pal}} [-] [2] \quad \text{rovnice 11}$$

- **Účinnost výroby chladného plynu CGE** (z angl. cold-gas efficiency) – poměr mezi chemickou energií produkovaného plynu a chemickou energií suchého paliva za referenčních podmínek⁵[2]. Počítá se pomocí hmotnostních toků paliva a plynu vynásobených jejich výhřevnostmi či spalným teplem [4]

$$CGE = \frac{Q_{plyn}^s \times V_{plyn}}{m_{pal} \times Q_{pal}^s} [-] [2] \quad \text{rovnice 12}$$

Obvykle se pohybuje od 65 % do 80 %. [2] Obecně platí, že čím vyšší je teplota reaktoru, tím nižší je účinnost výroby chladného plynu. [4]

Existuje i účinnost výroby horkého plynu HGE (z angl. hot-gas efficiency), která udává poměr celkové generované energie ku energii dodané. [2]

- **Celková účinnost generátoru OE** (z angl. overall efficiency) - definována jako poměr celkové energie výstupních proudů (chemická a tepelná energie suchého plynu a tepelná energie vodní páry) k celkové energii vstupních proudů (tepelná a chemická energie paliva včetně tepelné energie dodávaného vzduchu a vodní páry). Celková účinnost umožňuje posoudit velikost tepelných ztrát zařízení. [2, 4]

Pro výše zmíněné účinnosti platí [2]:

OE > HGE > CGE

- **Účinnost uhlíkové přeměny CCE** (z angl. carbon conversion efficiency) – množství uhlíku v plynu (bez množství pevného uhlíku, který z reaktoru odchází) k množství uhlíku v palivu. Běžně se nachází v rozmezí 70–90 %. [2]

$$CCE = \frac{m_{c,plyn}}{m_{c,palivo}} [-] [2] \quad \text{rovnice 13}$$

Složení a kvalita plynu, který se získá zplyňováním záleží na mnoha parametrech jako [2, 3]:

- vlastnosti paliva
- zplyňovací médium

⁴ některé zdroje tento pojem definují jako objem plynu, který vznikne z 1 kg paliva [m³/kg]

⁵ 0 °C, 101 325 Pa

- provozní teplota a tlak
- přítomnost inertního materiálu a katalyzátoru v loži
- způsob přivedení reaktantů do kontaktu ve zplyňovacím reaktoru atd.

Výsledný plyn se skládá z výhřevných složek – H_2 , CO , CH_4 , doprovodných složek – N_2 , CO_2 a H_2O v podobě vodní páry a ze znečišťujících složek. Pokud se použije jako zplyňovací médium vzduch, musí se k tomuto výčtu přidat ještě uhlovodíky C_2H_2 , C_2H_4 a C_2H_6 . [4, 13]

V případě nečistot se jedná především o [5, 13]:

- pevné částice – popeloviny, nedopal, saze atd.
- vyšší uhlovodíky – dehet, benzen, toluen atd.
- sloučeniny síry – sirovodík, SO_x atd.
- sloučeniny dusíku – kyanovodík, amoniak, NO_x atd.
- sloučeniny chloru a fluoru – chlorovodík, fluorovodík, dioxiny, furany atd.
- alkalické kovy – draslík, sodík, křemík

Předpovědět přesné složení plynu ze zplyňovacího reaktoru je velmi obtížné. Pomoci při tomto problému může zohlednění chemické rovnováhy komponentů plynu. Ovšem v současnosti je již známo, že produkty zplyňování se od jejich rovnovážných hodnot liší. Každopádně chemická rovnováha může dát dobrou prvotní představu o výsledném složení plynu. [2, 3]

2.1 Využití vyrobeného plynu

Produkováný generátorový plyn se uplatní zejména jako energetický nebo syntézní plyn. Energetický plyn se využívá k topným účelům a pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie. Syntézní plyn pak hlavně jako meziprodukt při transformaci pevných paliv a odpadů na chemické komodity – benzin, naftu, metanol, dimethyléter, náhradní zemní plyn apod. [4]

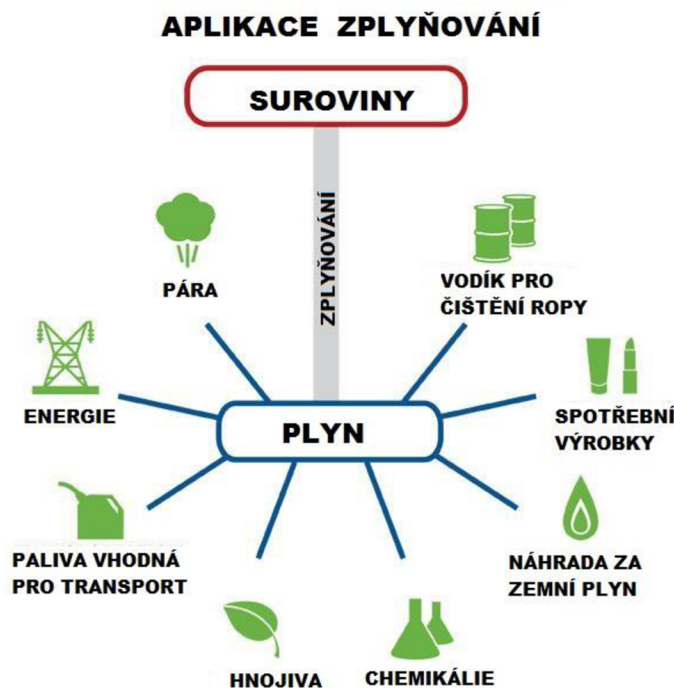
Využitelnost plynu závisí hlavně na jeho kvalitě, která se posuzuje především dle hodnoty výhřevnosti a obsahu využitelných složek a nečistot. Vyrobený plyn se dělí na [4]:

- nízko energetický plyn
- středně energetický plyn

První skupina vzniká autotermním zplyňováním se vzduchem a dosahuje výhřevnosti od 2,5 do 8 MJ/m^3 . Nejčastěji se používá pro průmyslový otop nebo se spaluje při kombinované výrobě tepla a elektrické energie. Pro náročnější technologie je však jeho použití omezené. [4]

Pro výrobu středně energetického plynu se využívá buď autotermní zplyňování s parokyslíkovou směsí nebo alotermní způsob s vodní parou jako médiem. Generovaný plyn má poté výhřevnost větší než 10 MJ/m^3 a dosahuje při výrobě tepla a elektrické energie vyšší účinnosti. Středně energetický plyn lze využít i jako syntézní, který se uplatní při produkci různých druhů chemikálií nebo transportních paliv. [4]

Před samotným použitím plynu je potřeba ho upravit, a to vyčistit od nežádoucích látek nebo i ochladit na požadovanou teplotu. Stupeň čištění určují hlavně technické požadavky následné aplikace a nutnost dodržení emisních limitů. [4]



Obr. 2.1: Možnosti využití plynu vyrobeného zplyňováním [40]

2.1.1 Přímé spalování

V cementárnách, vápenkách či cihelnách a dalších podobných zařízeních se využívá produkovaný plyn pro přímé spalování. Zde postačí vyčištění od prachu (obsah pevných částic 5–30 g/m³) v cyklónech zařazených za zplyňovacím reaktorem a snížení teploty dle požadavků hořáků. Odstraňování dehtu je zbytečné, protože tato často problematická složka v tomto případě shoří v hořácích, a ještě zvýší výhřevnost plynu. [13]

2.1.2 Kombinovaná výroba elektrické energie a tepla

Zatímco u přímého spalování se získává pouze teplo, daleko účinnější variantou je využití plynu ve spalovacím motoru nebo plynové turbíně pohánějící generátor, který vyrábí elektrickou energii. Jako vedlejší produkt se získává navíc také odpadní teplo. Účinnost⁶ této aplikace je pro zařízení s výkonem 20 MWe při využití zplyňování spolu se spalováním plynu v plynové turbíně až přes 35 %. Ovšem oproti přímému spalování mají tyto aplikace daleko větší požadavky na čistotu plynu. [13]

Ani v případě využití plynu jako paliva pro **spalovací turbínu** se nemusí řešit jeho čištění od dehtu, protože plyn se do spalovací komory turbíny přivádí vysoko nad rosným bodem dehtu. Z důvodu možné eroze lopatek turbíny je potřeba se u této aplikace zaměřit hlavně na odstranění prachu. Doporučená hodnota je méně než 10 mg/m³ s maximální velikostí částic 5-10 μm [13]. Takovýchto výsledků se dosáhne pomocí filtrace nebo vypírání vodou. Praktické uplatnění této technologie vázne kvůli velkým požadavkům na kvalitu plynu a vysokým investičním nákladům. [4, 13]

V současné době nejčastěji používané a komerčně jediné zařízení pro výrobu elektrické energie z plynu, který vzniknul jako produkt zplyňování biomasy je **plynový motor**, a to proto, že má oproti spalovací turbíně nižší požadavky na čistotu plynu. U této aplikace třeba snížit obsah dehtu a prachu pod 100 mg/m³ a ochladit plyn na teplotu okolo 40 °C [13], při které kondenzuje voda. Tyto úpravy se provádí buď odděleně nebo se může využít prání plynu vodou, kdy probíhají všechny současně. [4, 13]

⁶ vyrobená elektrická energie k energetickému obsahu v palivu

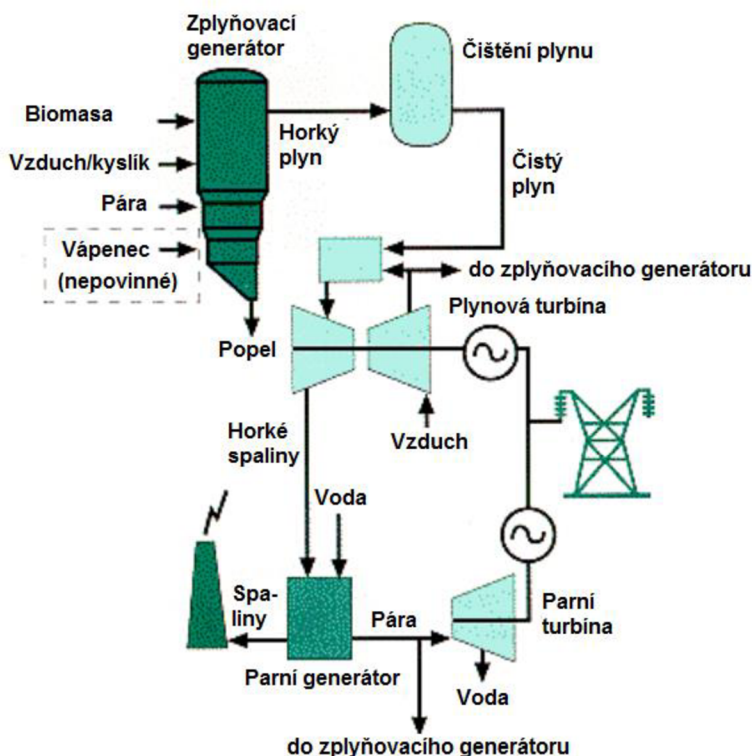
Obecně pro dehet v generovaném plynu platí hodnota 50 mg/m^3 , pod kterou by se měl jeho obsah trvale udržovat. Tato hranice vychází z praktických zkušeností a z potřeby snížit počet odstávek, které vzniknou z důvodu čištění nánosů. [13]

Pokud je požadavek vyhnout se složitému čištění, může se plyn spálit v dobře známém **Stirlingově motoru**. Poslední dobou se prokázalo jeho použití při kogenerační výrobě elektrické energie a tepla. Jeho moderní verze dosahuje solidní účinnosti (25–33 %), spolehlivosti a nižších emisí nežádoucích plynů. Jelikož se v tomto případě spaliny vůbec nedostanou do styku s pohyblivými částmi motoru, nemusí se tak řešit možné nebezpečí zadehtování a může se použít přímo surový plyn ze zplyňování. [13]

2.1.3 IGCC

V případě využití plynu pro pohon velkých kombinovaných cyklů pro výrobu elektrické energie je plyn nejdříve spálen v plynové turbíně a poté je horký výfukový plyn použit pro výrobu páry pro další produkci energie v parní turbíně. Kombinace zplyňovacího a spalovacího cyklu se nazývá integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus (IGCC z angl. integrated gasification combined cycle). Tento systém má menší emise v porovnání se systémem s přímým spalováním uhlí. IGCC má účinnost výroby energie okolo 40 %, což je víc, než jakou má běžná elektrárna pro spalování drceného uhlí (34 %). [3]

Je nutné, aby měl plyn na vstupu stejný tlak jako spalovací turbína (většinou 5–20 bar). To znamená, že se buď musí využít přetlakové zplyňování nebo plyn po atmosférickém zplyňování natlakovat. [14]



Obr. 2.2: Schéma IGCC na biomasu [41]

2.1.4 Palivové články

Další nově vznikající aplikace plynu je vysoko efektivní výroba elektrické energie za použití palivových článků. Ty spalují vodík a produkují přímo elektrickou energii pomocí elektrochemických reakcí. Podle typu článku se může místo vodíku využít i oxid uhelnatý nebo metan. Palivové články s tuhými oxidy mohou pracovat se všemi těmito látkami, a tak

jsou považovány za vhodný druh pro produkty nízkoteplotního zplyňování biomasy. I když je zrovna tento typ palivového článku relativně odolný proti lehkému dehtu, obsah ostatních nečistot musí být minimální, což je pro produkty zplyňování velmi těžce dosažitelné. Spolu s vysokými investičními náklady se jedná o hlavní brzdy v rozvoji této technologie. [4, 14]

2.1.5 Syntézní plyn

Syntézní plyn se využívá pro výrobu plynných a kapalných paliv nebo různých dalších chemikálií. Tekutá paliva mají výhodu ve snadném transportu a mohou být použita i jako hnojivo. Technologie pro produkci alternativních paliv opět vyžadují nízký obsah nečistot jako dehtu a síry, a dokonce i konkrétní poměr jednotlivých složek plynu (především vodíku ku oxidu uhelnatému). Některé nežádoucí složky by mohly způsobit deaktivaci katalyzátorů, které jsou v procesu důležité. Mimo to je u konkrétních aplikací důležitý také správný tlak. [3, 4]

Na konec je nutné zmínit, že výrobci zařízení, které pracují s plynem ze zplyňování biomasy nemají dostatek zkušeností s jeho využíváním, a proto jsou udávané hodnoty často založeny na odhadu. Předpokládá se, že nové účinnější jednotky budou na znečišťující látky v plynu citlivější než starší modely. Další problém představuje definice dehtu, která se v různých pramenech liší a jeho hodnoty se tak jen těžce porovnávají. [13]

Jak moc se podle různých zdrojů liší požadavky na množství nečistot v plynu ukazuje následující tabulka, kde je v jednotlivých buňkách uvedeno více hodnot dle různých pramenů.

Tab. 2.1: Požadavky na maximální hodnoty znečišťujících látek v různých zařízeních [2]

	Přímé spalování	Spalovací motor	Spalovací turbína	Palivové články
Prach	bez limitu	<100 mg/m ³ 50–100 mg/m ³ <30 mg/m ³ <5mg/10kW	<5 mg/m ³ <10 mg/m ³ pouze v plynné formě	<1 mg/m ³
Dehet	bez limitu	<100 mg/ m ³ 30 mg/ m ³ 50 mg/m ³ <6mg/ m ³	všechn jako pára nebo nejlépe téměř žádný [13] <1 mg/m ³	<0,1 mg/m ³
H₂S	dle emisních limitů	<700 mg/ m ³ <250 mg/ m ³	<1 ppmw <20 ppmw	<60 ppmw
HCl	dle emisních limitů	<100 mg/ m ³ <52 mg/ m ³	<0,5 ppmw	<10 ppmw
Alkálie (Na, K, Li)	dle specifikace materiálu	<1 ppmw	<1 ppmw <20 ppmw <0,24 ppmw	
Velikost prachových částic	dáno hořákem	<100 μm <5 μm <3 μm	<5 μm <10 μm	
Teplota plynu	co nejvyšší	40–60 °C		20 °C

2.2 Vliv vlastností paliva na vyrobený plyn

2.2.1 Prchavá hořlavina

Podíl prchavé hořlaviny se u různých druhů paliv významně liší. V případě antracitu se jedná o méně než 5 %, zatímco u dřeva může tento podíl narůst na více než 75 %. Paliva s vyšším obsahem prchavé hořlaviny jsou reaktivnější a jdou tedy snáze přeměnit na plyn. Biomasa také produkuje relativně malé množství (asi 25 % váhy původního suchého paliva) popele, který je vysoce porézní a poměrně rychle reaguje. Z tohoto důvodu je zplyňování paliv s vysokým obsahem prchavé hořlaviny jednodušší. Nicméně výsledný plyn po zplyňování biomasy má vyšší obsah dehtu, což činí čištění plynu složitější. [3]

2.2.2 Popel

Obsah popele paliva nemá přímý vliv na složení produkovaného plynu, ale ovlivňuje praktický provoz zplyňovacího zařízení. Popel je nevyhnutelná obtíž, která musí být oddělena od vytvořeného plynu a odstraněna. Podle konstrukce je popel z reaktoru odstraněn v pevné nebo kapalné formě. V případě pevných a fluidních loží je popel normálně odstraněn v jeho pevné podobě, k čemuž je potřeba, aby nejvyšší teplota byla nižší než teplota tání popele. Jiná zplyňovací zařízení jsou záměrně provozována při teplotách vhodných k odstranění popele jako tekuté strusky. [3]

2.2.3 Vlhkost

Podobně jako tomu je u prchavé hořlaviny, vlhkost se v pevných palivech značně liší podle jejich typu. Antracit dosahuje obsahu okolo 5 %, uhlí nižší kvality a lignity asi 40 % a v případě dřeva z čerstvě pokáceného stromu se jedná většinou o 50 % [3]. Vysoký obsah vlhkosti paliva snižuje teplotu uvnitř zplyňovacího reaktoru a vyžaduje vyšší teplotu při první fázi zplyňování – sušení. Dále s vyšší vlhkostí paliva klesá výhřevnost produkovaného plynu. Při nárůstu vlhkosti z 10 % na 30 %, výhřevnost poklesne o 20 % [9]. Z těchto dvou důvodů vyplývá, že vyšší vlhkost paliva snižuje účinnost zplyňovacího procesu, proto se stanovuje horní limit pro obsah vlhkosti. Pro typické reaktory s pevným ložem je tento limit okolo 35 % pro kvalitní uhlí a okolo 25 % pro dřevo [3]. Fluidní lože a lože s unášivým proudem nejsou vhodná pro vysoký obsah vlhkosti, běžně vyžadují obsah vlhkosti suroviny okolo 5 až 10 % [3]. [2, 3, 9]

2.2.4 Prvkové složení paliva

Prvky, které nejvíce ovlivňují vlastnosti výsledného plynu jsou uhlík, kyslík, jejich vzájemný poměr a poměr uhlíku a vodíku. S vyšším obsahem kyslíku se snižuje výhřevnost vlhkého plynu a dusík zase ovlivňuje množství amoniaku, jehož koncentrace s vyšším obsahem N_2 roste. [2]

Poměr H/C je možné jednoduše měnit pomocí obsahu vlhkosti ve vstupní biomase. Jak již bylo uvedeno v předchozí části, velký obsah vlhkosti snižuje účinnost, ovšem jisté množství má také pozitivní účinky. Bylo zjištěno, že když se zvýší poměr H/C z 1,6 na 2,2, zvýší se obsah vodíku a s ním také výhřevnost (z 4 na 6 MJ/m³) a významně se sníží obsah dehtu (z 18 na 2 g/m³). [9]

2.2.5 Velikost částic

Se zvýšením velikosti částic biomasy se sníží vstupní rychlosti paliva a musí se zvýšit doba setrvání paliva v reaktoru, aby zplyňování proběhlo správně. Dále klesá v plynu obsah vodíku a oxidu uhelnatého, zatímco obsah oxidu uhličitého a metanu roste. Z toho vyplývá, že s menší velikostí palivových částic, jsou reakce ovládané hlavně pyrolýzou a zplyňovacími procesy

a když se velikost palivových částic zvětší, reakce řídí především difúze plynu a velikost částic ovlivní také rychlost difúze plynu. [12]

Výsledky ukazují, že menší částice jsou výhodnější pro výrobu vysoce kvalitního plynu, protože zajistí rychlejší přestup tepla, rychlejší difuzi a vyšší rychlost zplyňovacích reakcí. [2]

2.3 Vliv provozních parametrů na zplyňování

Mezi provozními parametry mají největší vliv na složení produktů teplota a tlak ve zplyňovacím reaktoru.

2.3.1 Teplota

Teplotní rozmezí pro zplyňování biomasy ve fluidních generátorech se pohybuje mezi 650–950 °C. I když by další zvyšování teploty přineslo určité výhody, horní hranici vymezuje teplota tavení popele a vysoké požadavky na materiál. [21]

Chemické reakce se řídí Le Chatelierovým principem. Ten říká, že systém, který je v rovnováze reaguje na jakoukoli změnu tak, aby tuto změnu potlačil. Při zvýšení teploty se rovnovážný stav posouvá u exotermních reakcí na levou stranu rovnice (blíže ke vstupujícím látkám) a u endotermních na pravou stranu (k produktům). Proto s rostoucí teplotou roste i výtěžek z endotermických reakcí. [2, 3]

Pokud tento princip aplikujeme na proces zplyňování, vyjdou nám jednoduché závěry. Jelikož jsou reakce konverze uhlíku vodní parou a Boudouardova reakce endotermické, s vyšší teplotou se zvýší i množství vznikajících produktů, tedy uhlíku a oxidu uhelnatého. Naopak pokud chceme, aby výsledný plyn obsahoval více metanu nebo oxidu uhličitého, které vznikají při exotermických reakcích, musíme provozní teplotu snížit. [2, 3]

V konkrétních studiích například vyšlo, že při zvýšení teploty ze 700 °C na 850 °C se zvýší obsah vodíku z 5 na 10 %, oxidu uhelnatého z 12 na 18 % a naopak se sníží obsah oxidu uhličitého z 16 na 13 % (žádná výrazná změna se neprojevila na obsahu metanu a C₂H_n). [11]

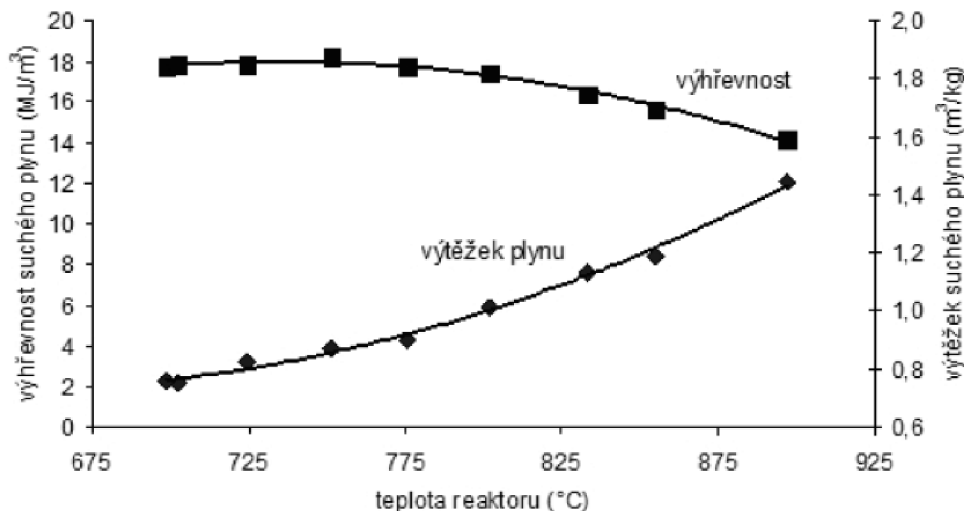
Obsah jedné z hlavních nečistot – dehtu, se se zvyšující teplotou výrazně snižuje, a to z důvodu krakování dehtu a reakcím parního reformingu, které se pro redukci dehtu při zplyňování využívají. Některé experimenty zaznamenaly snížení i o více než polovinu. [11]

Tab. 2.2: Výhřevnost vybraných složek produkovaného plynu [19]

		Q _i (MJ/m ³)
Acetylen	C ₂ H ₂	56,94
Benzen (páry)	C ₆ H ₆	140,34
Ethan	C ₂ H ₆	64,31
Ethylen	C ₂ H ₄	59,96
Methan	CH ₄	35,85
Oxid uhelnatý	CO	12,7
Vodík	H ₂	10,75

Výhřevnost výsledného plynu je v teplotním rozmezí 700–900 °C proměnlivá, a to díky různým poměrům výhřevných složek. V první polovině vymezeného teplotního intervalu je výhřevnost téměř konstantní nebo se mírně zvyšuje. Experiment prováděný ve fluidním reaktoru s cirkulačním ložem zaznamenal nárůst hodnoty o 10 % při zvýšení teploty z 700 na 800 °C [3]. Při dalším zvyšování teploty však ve výsledném plynu převáží obsah složek s nižší výhřevností, celková výhřevnost výsledného plynu tak začne klesat a při konečné teplotě 900 °C je nižší než na počátku. [3, 11, 19]

Trend výtěžnosti plynu je s vyšší teplotou čistě rostoucí, díky vyšší účinnosti přeměny uhlíku, jak je vidět na následujícím obrázku. [19]

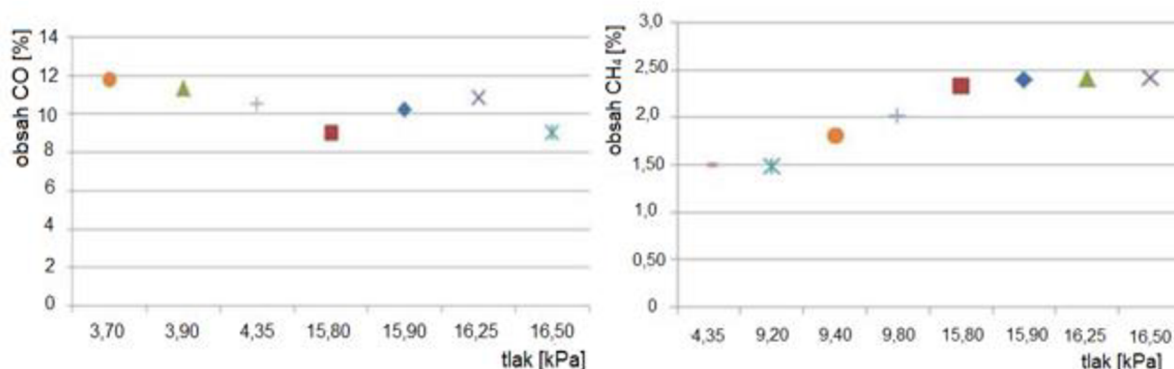


Obr. 2.3: Vliv teploty reaktoru na výhřevnost a výtěžek produkovaného suchého plynu [19]

Kromě teploty fluidní vrstvy je možné ještě měnit teplotu freeboardu, což je část nad fluidní vrstvou. Hlavní složky plynu se chovaly velmi podobně jako v případě změny teploty fluidní vrstvy ovšem změny nebyly tak výrazné. Jediná látka, která se odlišovala byl oxid uhelnatý, jehož obsah s rostoucí teplotou freeboardu mírně poklesl. [19]

2.3.2 Tlak

Změna provozního tlaku má na reakce probíhající ve zplyňovacím reaktoru opačný efekt než změna teploty. V případě endotermických reakcí za dané teploty se tvorba oxidu uhelnatého a vodíku zvyšuje s nižším tlakem, zatímco metanizační reakce je podporována vyšším tlakem, tedy pokud požadujeme výsledný plyn bohatý na metan je vhodné tlak v reaktoru zvýšit. [3]



Obr. 2.4: Vliv tlaku na obsah oxidu uhelnatého a na obsah metanu [20]

Z obrázků je možné vidět, že zvýšení tlaku nemá tak výrazný vliv na složení plynu jako zvýšení teploty. [20]

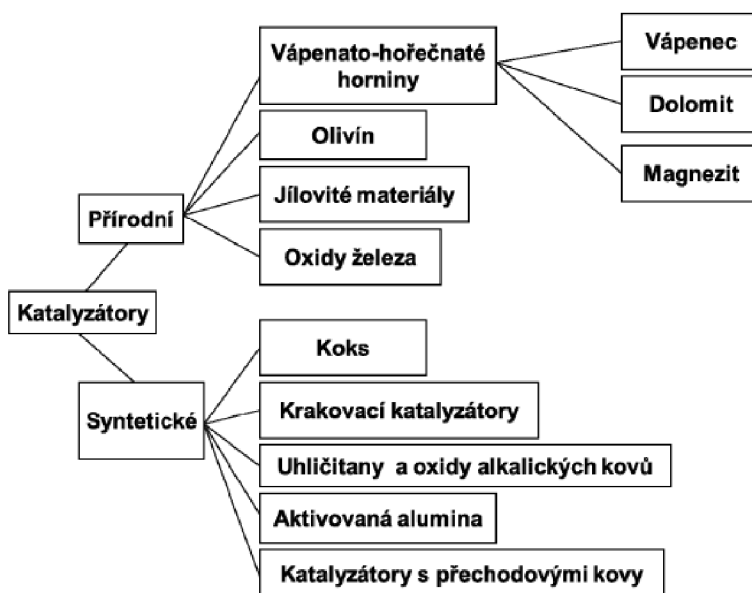
Zplyňovací generátory, které pracují při vyšším tlaku, než atmosférickém dosahují vyšší účinnosti přeměny uhlíku, a tedy i vyšší výtěžnosti plynu a vystačí si s menším a levnějším zařízením pro čištění výsledného plynu. Nicméně pokud chceme dosáhnout výraznější změny,

je třeba tlak zvýšit řádově o jednotky MPa, přičemž od hodnot tlaku přibližně 2,5 MPa [2] je náročnější jak konstrukce, tak i provoz reaktoru a spolu s nimi roste i cena zařízení. [2, 7]

2.4 Vliv katalyzátorů v loži zplyňovacího reaktoru

Materiálem fluidní vrstvy jsou inertní materiály, které mají výborné fluidační vlastnosti. Mohou je doplnit nebo nahradit materiály, které mají dobré fluidační vlastnosti, a navíc jsou i katalyticky aktivní. Fluidní vrstva zajišťuje příznivé podmínky pro rychlý transport tepla a hmoty – teplotní gradienty ve fluidní vrstvě jsou velmi malé, takže může být pokládána za izotermní. Částičky paliva se intenzivně mísí s materiálem fluidní vrstvy, což vede k rychlé pyrolýze a vzniku poměrně velkého množství pyrolýzních plynů. [19]

Katalyzátory pomáhají zvýšit kvalitu generovaného plynu. Jedná se v podstatě o cílené čištění plynu pomocí primárního opatření. To zahrnuje procesy, které se týkají samotného zplyňování a uplatní se přímo v generátoru. Mezi nejčastěji používané katalyzátory patří vápenec, olivín a dolomit (se vzrůstající aktivitou v tomto pořadí). Přehled dalších používaných látek je znázorněn na následujícím obrázku. [4, 9]



Obr. 2.5: Přehled používaných druhů katalyzátorů [4]

Přírodní katalyzátory jsou levnější než syntetické a je možné je použít přímo nebo po jisté fyzikální úpravě. Uměle vyrobené katalyzátory jsou určeny pro konkrétní aplikaci plynu a mají vysokou účinnost. [4, 9]

Tyto pevné látky reagují se znečišťujícími látkami a v jisté míře je eliminují z výsledného plynu navíc také zvyšují celkovou účinnost přeměny uhlíku. [9, 11]

Studie porovnávající různé inertní materiály u zplyňovacího reaktoru s bublinkovým ložem prokázala, že při použití dolomitu nebo olivínu oproti běžnému písku se výtěžek plynu zvýší o více než 50 %, obsah dehtu se zmenší 20násobně a polokoksu o 30 % [9]. To potvrzují i další experimenty, které ukazují, že při použití dolomitického vápence, kdy bude z celkového množství vstupujících surovin tvořit vápenec 3 % a zbytek bude biomasa, se sníží obsah dehtu v produkovaném plynu až o 40 %. [11]

❖ Shrnutí

Výsledný plyn po zplyňování biomasy se skládá především z H_2 , CO , CH_4 , N_2 , CO_2 , H_2O a ze znečišťujících složek. [4, 13] Požadavky na něj jsou stejné jako požadavky na jakékoli jiné palivo, tedy co nejvyšší výhřevnost, a naopak co nejméně balastu, nečistot a emisí. [2] Složení a kvalita plynu, který získáme zplyňováním závisí hlavně na vlastnostech paliva, provozní teplotě a tlaku, inertním materiálu a katalyzátoru v loži a zplyňovacím médiu, kterému je věnována celá následující kapitola. [2, 3, 14]

Plyn je možné využít pro výrobu tepla a elektrické energie nebo kapalných a plynných paliv či jiných chemikálií. Při většině aplikací plynu vyrobeného zplyňováním biomasy je hlavním problémem vysoký obsah nečistot, který obsahuje. Pro energetické účely se používá hlavně spalovací turbína, plynový motor, Stirlingův motor a palivové články. [4]

Pokud má plyn přiváděný do spalovací turbíny dostatečnou teplotu, aby dehet zůstal v plynné stavu, je na jeho vysoký obsah necitlivá. V takovém případě je možné pro výrobu plynu použít i protiproudý reaktor s pevným ložem nebo například paliva s vyšším podílem prchavé hořlaviny. Ovšem požadavky na hodnoty ostatních nečistot jsou u spalovací turbíny velmi vysoké. [4, 13]

Plynový motor má menší nároky na míru znečištění plynu, ovšem vyžaduje ochlazení plynu na teplotu okolo $40\text{ }^\circ\text{C}$. Proto může být vhodnou volbou pro výrobu plynu zplyňovací reaktor s pevným ložem (spíše sou proudý než protiproudý kvůli množství dehtu), ze kterého plyn odchází při nižších teplotách a jeho chlazení tedy nebude tak náročné. [4, 13]

Stirlingův motor nabízí jedinečnou možnost využít přímo surový plyn. Při výrobě plynu je tak možné zaměřit na ostatní parametry kvality plynu. [13]

Palivový článek vyžaduje plyn bohatý na vodík. Jeho obsah se může v plynu zvýšit například menší velikostí částic paliva a vyšší teplotou zplyňování. Kvůli velmi vysokým nárokům na obsah nečistot je však využití plynu ze zplyňování téměř nereálné. [4, 14]

Fisher-Tropschova syntéza na výrobu kapalného paliva vyžaduje plyn s vysokým obsahem vodíku a oxidu uhelnatého. Tvorbu těchto látek podporuje především vyšší teplota zplyňování a menší velikost částic. [39]

3 VLIV ZPLYŇOVACÍHO MÉDIA NA VYROBENÝ PLYN

Jako zplyňovací médium (neboli agent) se používá vzduch, kyslík, pára, či jejich kombinace, ale v současné době se zkoumají i další nová média jako například oxid uhličitý nebo vodík. [2]

Zplyňovací médium se skládá z plynu, který poskytne nezbytný kyslík pro částečnou oxidaci paliva a plynu, který se chová jako moderátor a u fluidních zplyňovacích reaktorů také jako fluidizační médium. V případě alotermního zplyňování se médium skládá pouze z moderátoru (například čistá pára) a teplo nutné pro endotermické procesy musí být dodáno z externího zdroje. Moderátor zmírňuje proces tím, že spotřebovává teplo vznikající exotermickými reakcemi kyslíku. Kromě toho také zavádí další (vázaný) kyslík, který je potřebný pro intenzivnější přeměnu uhlíkového paliva na plyny (CO, CO₂). [21, 27]

Tab. 3.1: Hlavní složky plynu a výhřevnost ze zplyňování dendromasy⁷ vzduchem, vodní parou a paro-kyslíkovou směsí [4]

	Zplyňování vzduchem (autotermní)	Zplyňování parokyslíkovou směsí (autotermní)	Zplyňování párou (alotermní)
Výhřevnost [MJ/m ³]	4–6	12–15	12–14
H ₂ [%]	11–16	25–30	35–40
CO [%]	13–18	30–35	25–30
CO ₂ [%]	12–16	23–28	20–25
CH ₄ [%]	3–6	8–10	9–11
N ₂ [%]	45–60	< 1	< 1

3.1 Vzduch

Vzduch je nejběžnější zplyňovací médium, jelikož je dobře dostupné, levné a nenáročné na provoz. Nevýhodou je však výskyt dusíku ve výsledném plynu, jehož obsah dosahuje až okolo 50 % [3] a nelze jej lehce odstranit. Plyn je nízkoteplotní s výhřevností pouze 3–6 MJ/m³ [3]. Využití nachází především u motorů a kotlů, ale není vhodný pro aplikace, které vyžadují transport skrz potrubí. [3, 21, 22, 25]

Ve zplyňovacích reaktorech s fluidním ložem může být přívod paliva a vzduchu ovládan nezávisle, pokud je potřeba. Zatímco ve spalovací komoře je množství přivedeného vzduchu určeno stechiometrií, která závisí na složení paliva a požadavku na přebytek vzduchu, ve zplyňovacím reaktoru je dodávka vzduchu pouze zlomkem ze stechiometrického množství. Proto se zavedl pojem zplyňovací poměr (v literatuře označován jako ER z angl. equivalent ratio nebo symbolem λ). Ten je definován jako poměr reálně přiváděného okysličovadla ku jeho stechiometrickému množství (teoreticky potřebné množství). [2, 3, 21]

$$ER = \frac{v_{\text{vzd}}^{\text{real}}}{v_{\text{vzd}}^{\text{stechiom}}} \quad [2] \quad \text{rovnice 14}$$

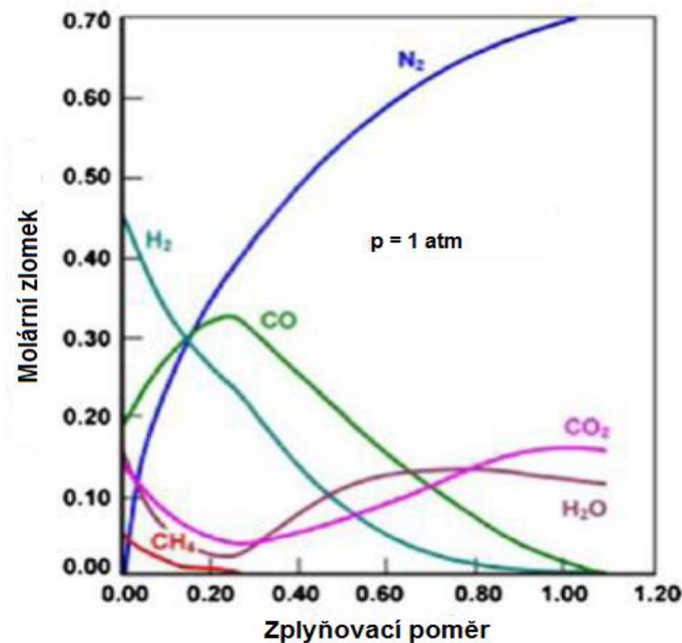
Právě na zplyňovacím poměru silně závisí kvalita generovaného plynu. Podle jeho množství se rozlišují jednotlivé procesy [3, 21]:

- $ER > 0$ – pyrolýza
- $0 < ER < 1$ – zplyňování

⁷ dřevní biomasa

- $ER > 1$ – spalování

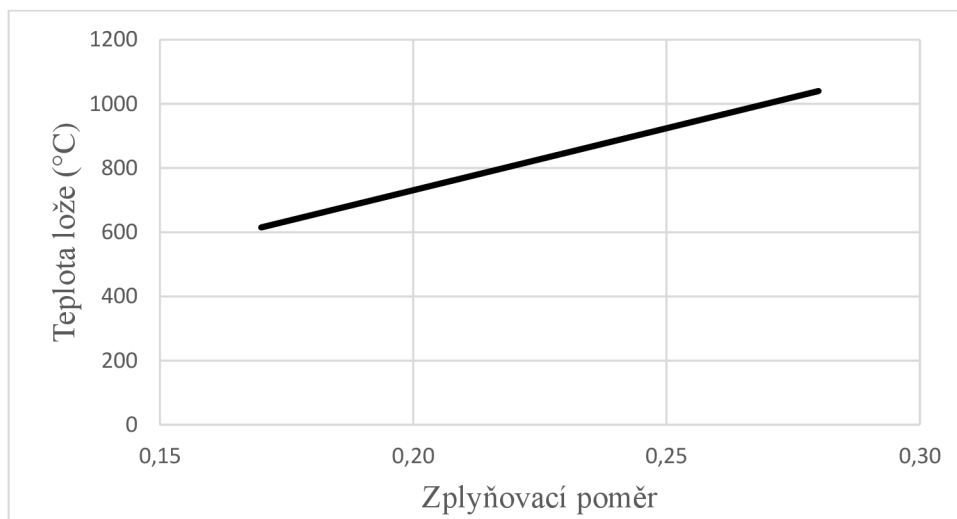
Aby byly zajištěny podmínky dostatečně odlišné oproti spalování, musí být jeho hodnota výrazně nižší než 1,0. [3]



Obr. 3.1: Závislost jednotlivých složek výsledného plynu na zplyňovacím poměru [25]

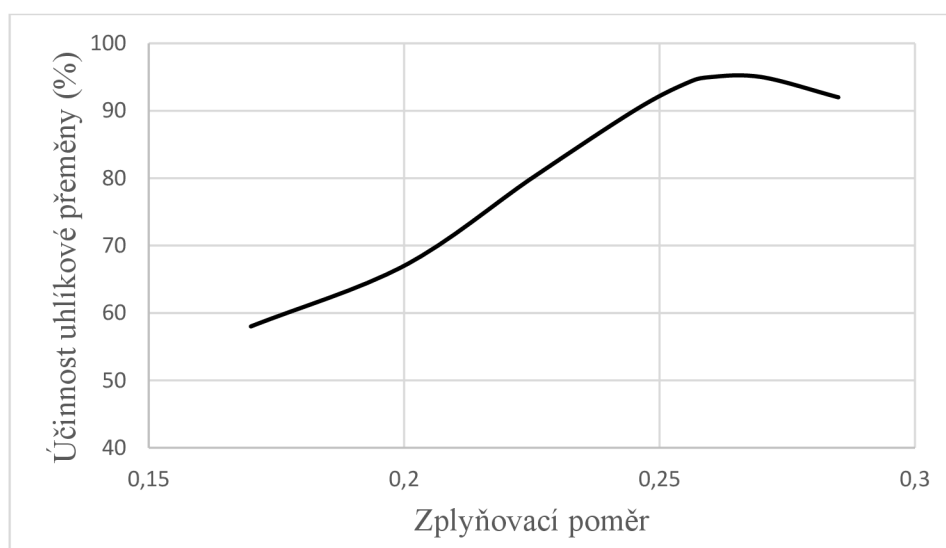
Významně malá hodnota zplyňovacího poměru – méně než 0,2 má za následek několik problémů jako například neúplné zplynění, nadměrné tvoření dehtu a nízkou výhřevnost produkovaného plynu. Produkt zplyňování s takto nízkým zplyňovacím poměrem obsahuje hodně vodíku a oxidu uhličitého a je vhodný pro transport. Na druhé straně je třeba zajistit částečnou oxidaci paliva pro generaci tepla nutného pro endotermické reakce a umožnění autotermního režimu, proto většinou volíme vyšší hodnotu zplyňovacího poměru. [3, 21]

Naopak zase příliš vysoká hodnota – více než 0,4, způsobuje nadměrnou tvorbu produktů úplného spalování jako jsou CO_2 a H_2O místo žádoucích produktů CO a H_2 , což způsobuje snížení výhřevnosti produkovaného plynu. V reálném zplyňovacím systému se tedy udržuje hodnota zplyňovacího poměru v rozmezí 0,2–0,4 (některé zdroje uvádějí užší interval a horní hranici snižují na 0,3). [3, 21]



Obr. 3.2: Závislost teploty lože cirkulujícího fluidního generátoru na zplyňovacím poměru ve zplyňovacím generátoru s cirkulujícím fluidním ložem na dřevěný prach [3]

Teplota lože reaktoru roste se zvyšujícím se zplyňovacím poměrem, protože s větším množstvím vzduchu se uvolňuje větší teplo při spalování. Oproti tomu účinnost uhlíkové přeměny roste pouze do určitého bodu, konkrétně do hodnoty ER = 0,26 a poté začíná klesat. [3, 21]



Obr. 3.3: Závislost účinnosti uhlíkové přeměny na zplyňovacím poměru ve zplyňovacím generátoru s cirkulujícím fluidním ložem na dřevěný prach [3]

Konkrétní experimenty ukázaly, jak velký vliv má hodnota zplyňovacího poměru. Při teplotě zplyňování 800 °C se obsah dehtu sníží z 18 g/m³ při ER = 0,3 na 7 g/m³ při ER = 0,45. Částečně je snížení obsahu dehtu zapříčiněno oxidačními reakcemi a částečně také intenzivnějším krakováním dehtu, což způsobuje zvýšená provozní teplota. Stejný trend platí i pro hodnoty výhřevnosti. Při zplyňovacím poměru 0,25 dosahuje výhřevnost 7 MJ/m³, zatímco při 0,45 se jedná už pouze o 4,5 MJ/m³. Opačný efekt má zplyňovací poměr na výtěžek plynu, který s rostoucím poměrem zplyňování roste. Při ER = 0,28 byl výtěžek 2 m³/kg_{daf} fuel a při zvýšení na 0,44 výtěžek vzrostl na hodnotu 2,75 m³/kg_{daf} fuel. [11]

3.2 Vodní pára

Parní zplyňovací médium neprodukuje plyn naředěný dusíkem, proto je výsledkem vysokoteplotní plyn s výhřevností 10–12 MJ/m³, který však stále dosahuje menších hodnot než zemní plyn, jehož hodnoty výhřevnosti běžně dosahují až 40 MJ/m³. [3]

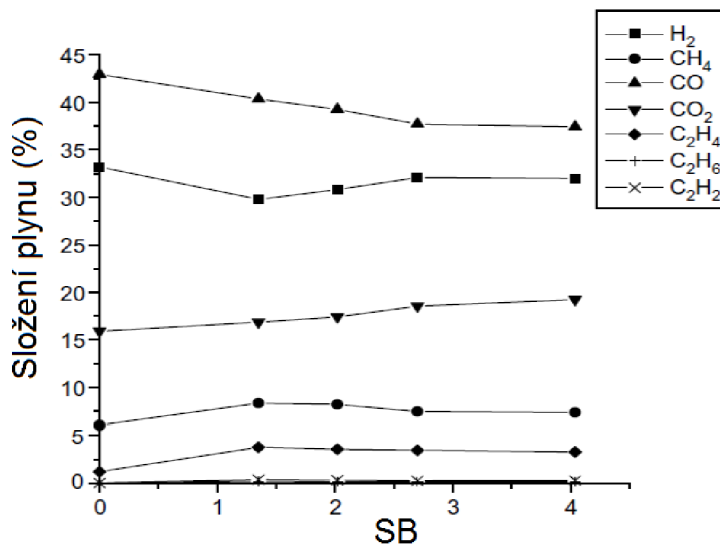
Zplyňování při použití vodní páry jako média je vysoce endotermický proces. Pokud se použije jako médium samotná pára, je nutné energii potřebnou pro termický rozklad paliva dodat z externího zdroje (nejčastěji pomocí přehřátí písku nebo katalytického materiálu na provozní teplotu). V praxi se častěji používá pára v kombinaci s kyslíkem nebo se vzduchem. V takovém případě není externí zdroj tepla zapotřebí, protože díky dodanému kyslíku může proběhnout částečná oxidace paliva. [23, 25]

Oproti použití samotného vzduchu jako zplyňovacího média má směs s vodní párou několik výhod – výsledný plyn neobsahuje prakticky žádný dusík a jeho kvalita nezávisí na vlhkosti paliva, výhřevnost plynu dosahuje hodnot až 13 MJ/m³, obsah dehtu je velmi nízký, zplyňovací zařízení je kompaktní a vhodné pro široké spektrum paliv. [23]

Podobně jako u zplyňování se vzduchem byl zaveden pojem zplyňovací poměr (ER), tak se v případě páry používá poměr páry a biomasy (SB). Ten porovnává množství vodní páry vstupující do zplyňovacího procesu (ve formě vlhkosti paliva, vlhkosti vzduchu a dodávané přehřáté páry) v poměru k hořlavině v palivu. [2]

$$SB = \frac{m_{\text{vzd}} \times W_{\text{vzd}} + m_{\text{pára}} + m_{\text{pal}} \times W^r}{m_{\text{pal}} \times (1 - W^r - A^r)} \quad \frac{\text{kg/h}}{\text{kg/h}} \quad [2] \quad \text{rovnice 15}$$

Použití páry jako zplyňovacího média způsobí zvýšení parciálního tlaku vodní páry uvnitř zplyňovací komory, to podpoří reakce vodního plynu a metanizační reakce a povede ke zvýšení produkce vodíku. [25]



Obr. 3.4: Vliv poměru SB na složení výsledného plynu; množství vstupující biomasy: 0.445 kg/h, teplota: 800 °C, vzduch: 0.5 m³/h [25]

Nejvýraznější změny ve složení výsledného plynu se odehrávají do hodnoty SB = 2,7. V rozmezí 0–1,35 se snižuje obsah CO a H₂, a naopak se zvyšuje výtěžek CH₄, CO₂ a C₂H₄. V následujícím intervalu od 1,35 do 2,7 se obsahy CO a CH₄ snižují a CO₂ a H₂ se zvyšují, což naznačuje vyšší intenzitu reakce parního reformingu. [25]

Další experiment ukázal, že zvýšení SB z 1,1 na 4,7 snižuje obsah CO, CH₄ a C₂H₄ a zvyšuje H₂. Obsah vodíku se zvýšil z 46 na 83 g na kilo suché biomasy bez popele. [26]

Tab. 3.2: Vliv poměru SB na hodnoty spalného tepla, účinnosti uhlíkové přeměny a výtěžku produkovaného plynu [26]

SB	0.4	0.8	1.3	1.7	2.2
HHV (MJ/Nm ³)	1.95	2.29	2.26	2.50	2.11
Carbon conversion efficiency (%)	51.3	63.2	69.7	66.7	54.2
Gas Yield (Nm ³ /kg)	2.45	2.93	3.06	3.19	2.90

Vyšší poměr SB způsobuje vyšší účinnosti přeměny biomasy a snížení obsahu dehtu – což je způsobeno parním reformingem dehtu s vyšším parciálním tlakem páry. Hodnoty SB větší než 1 vedou k většímu množství nezreagované vodní páry ve výsledném plynu, což výrazně snižuje termickou účinnost celého procesu. Přidání kyslíku k páře mírně snižuje výhřevnost výsledného plynu – podle množství přidaného O₂ snížení o asi 1–2 MJ/m_n³ [22]. [9, 22, 24]

Jelikož je teplota páry vstupující do reaktoru nižší než zplyňovací teplota, před zavedením média se doporučuje jej ohřát, aby se udržela požadovaná teplota lože zplyňovacího zařízení. Čím vyšší je tedy poměr SB, tím více energie je potřeba k ohřátí páry na provozní teplotu. Zvýšením teploty zplyňovacího média se zvýší i výhřevnost produkovaného plynu a redukuje se dehty, saze a zbytky polokoksu. [9, 21]

Nastává otázka, jaký je optimální poměr vstupující páry a biomasy. Většina studií se v případě bublinkových fluidních reaktorů shodla na tom, že hodnoty SB mezi 0,3–1,0 mají pozitivní vliv na přeměnu uhlíku, výtěžek vodíku a redukci dehtu. V případě cirkulačních loží bude nejspíš nutné větší množství vstupní páry, abych se dosáhlo stejných výsledků, protože tato zařízení pracují s vyšší rychlostí fluidizace. [21]

Tab. 3.3: Shrnutí výsledků experimentu provedených ve Španělsku porovnávající různá zplyňovací média [22]

	Zplyňovací médium		
	Vzduch (ER = 0,3, H/C = 2,2)	Směs páry a kyslíku (GR = 0,9, H ₂ O/O ₂ = 3)	Pára (SB = 0,9)
H ₂ [%]	8–10	25–30	53–54
CO [%]	16–18	43–47	21–22
Výhřevnost [MJ/m _n ³]	4,5–6,5	12,5–13	12,7–13,3
Výtěžek plynu [m _n ³ /kg _{daf}]	1,7–2,0	1,0–1,1	1,3–1,4
Výtěžek dehtu [m _n ³ /kg _{daf}]	6–30	8–40	70
Obsah dehtu [g/m _n ³]	2–20	4–30	30–80

3.3 Oxid uhličitý

Oxid uhličitý jako zplyňovací médium může být zajímavou volbou především z důvodu jeho opětovného využití z aplikací, kde se zachycuje jako odpadní produkt. [27] Vědci věří, že využívání oxidu uhličitého při přeměně biomasy v globálním měřítku má potenciál zpracovat desítky až stovky megatun oxidu uhličitého ročně. Podle jejich výpočtů, použití CO₂ při zplyňování biomasy sníží emise více než jen samotné využívání biopaliv. Například jeho zapojení do nízkoteplotního zplyňování plážové trávy v globálním měřítku přinese prospěšné využití pro 437 miliónů metrických tun CO₂, což je stejné množství, které vyprodukuje na cestách ročně 308 miliónů aut. [29]

Pokud se přidá do procesu zplyňování oxid uhličitý, klesne v produkovaném plynu obsah dehtu a zvýší se konverze uhlíku. Ovšem zplyňování se směsí oxidu uhličitého a kyslíku produkuje plyn o nižší výhřevnosti než při použití směsi páry a kyslíku jako média, což je způsobeno především ředícím efektem oxidu uhličitého ve výsledném plynu. [27]

Další experiment zjistil, že se zvyšujícím se poměrem CO₂/biomasa se zvyšuje molární podíl CO v produkovaném plynu, zatímco hodnoty H₂ a CO₂ se naopak snižují. V tomto případě vykazoval zplyňovací reaktor s fluidním ložem nejlepší výsledky, když oxid uhličitý tvořil 60 hm.% zplyňovacího média. Ve výsledném plynu bylo při tomto poměru dosaženo nejvyššího obsahu oxidu uhelnatého a metanu i nejvyšších hodnot výhřevnosti a CGE. [28]

3.4 Kyslík

Čistý kyslík nepatří mezi běžně užívaná zplyňovací média především proto, že se jeho použití pojí s vyššími náklady a riziky. Jako samostatné médium se může využít při tlakovém zplyňování, ale častější je jeho použití v kombinaci s jinými médii při atmosférickém zplyňování. Výsledkem procesu, který probíhá za vysokých teplot je plyn vyznačující se střední výhřevností okolo 10 MJ/m³, téměř nulovým obsahem dusíku a velmi malým množstvím dehtu. Je však nutné mít poblíž zdroj kyslíku, což zvýší kapitálové náklady a je jednou z hlavních nevýhod, která brání popularizaci tohoto média. [2, 3, 5]

Jako při zplyňování s jinými médii, i při využití kyslíku se používá jistý pomocný poměr. V tomto případě uvádí literatura dokonce dva. SOR (z angl. steam to oxygen mass ratio) je počítán jako poměr hmotnostního průtoku páry dodávané do hmotnostního toku přiváděného kyslíku. GR (z angl. gasification ratio) často používaný pro zplyňování s párou nebo kyslíkem ve fluidních ložích, vyjadřuje součet fluidního agenta (kyslík + pára) ku hmotnosti pevné vstupní suroviny. [39]

$$GR = \frac{H_2O + O_2}{m_{pal} \cdot (1 - W^r - A^r)} \frac{[kg/h]}{[kg/h]} \quad [2] \quad \text{rovnice 16}$$

Změna poměru kyslík-palivo ovlivňuje složení konečného plynu. Obecně, koncentrace produktů konečné oxidace, CO₂ a H₂O, množství tepla uvolněného a teploty uvnitř zplyňovacího reaktoru se všechny zvýší s větší dodávkou kyslíku. [3]

3.4.1 Čistý kyslík

Na určité parametry výsledného plynu má kyslík, oproti běžně užívanému vzduchu, pozitivní efekt. Jedná se především o výhřevnost, která dosahuje i více než dvojnásobné hodnoty a účinnost uhlíkové přeměny, která se zvýší až na 80 %. Na druhou stranu výtěžnost plynu je v případě použití kyslíku velmi nízká. [34]

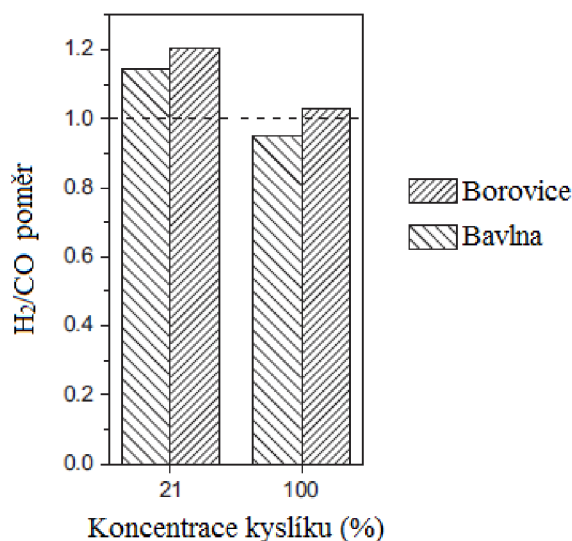
Vliv kyslíku jako jediného zplyňovacího média ukazuje následující tabulka.

Tab. 3.4: Porovnání produktu zplyňování se vzduchem a s čistým kyslíkem [34]

Surovina	Pelety ze stonků bavlny		Borovicové pelety	
	21%	100%	21%	100%
Kyslík				
H ₂ (%)	17	36	16	36
CO (%)	15	38	13	35
CO ₂ (%)	14	21	15	22
CH ₄ (%)	1.3	2.7	1.9	3.3
N ₂ (%)	51	2.3	53	2.4
O ₂ (%)	0.61	0.36	0.64	0.35
výhřevnost (MJ/m ³)	4.22	9.62	4.11	9.60
T _o (°C)	930	1210	920	1180
T _r (°C)	825	920	820	900

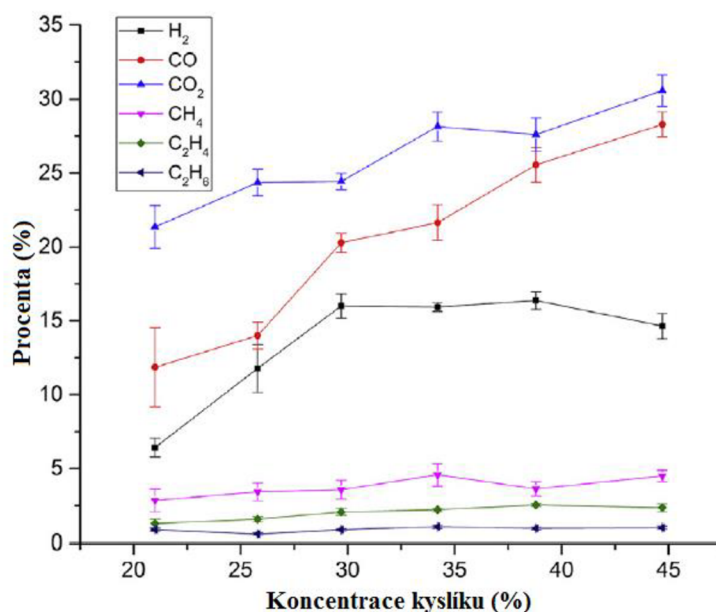
V chemickém složení produkovaného plynu při použití vzduchu nebo kyslíku jsou zásadní rozdíly. Významný nárůst při použití O₂ zaznamenal konkrétně vodík, oxid uhelnatý a metan. Naproti tomu u dusíku proběhla očekávaná minimalizace. Plyn po použití kyslíku obsahuje dohromady více než 70 % vodíku a oxidu uhelnatého. Zajímavé ovšem je, že zatímco vzrůst těchto látek byl velmi výrazný, jejich vzájemný poměr se pouze mírně snížil (viz následující obrázek). [34]

Teplota oxidační (T_o) i redukční (T_r) zóny se zvýšila, jelikož kyslík podporuje exotermické reakce odehrávající se uvnitř reaktoru. [34]

Obr. 3.5: Porovnání vlivu vzduchu a kyslíku na poměr H₂/CO v produkovaném plynu [34]

3.4.2 Kyslík se vzduchem

Jelikož zplyňování se samotným vzduchem i kyslíkem má podstatné nevýhody, často se využívá jejich vzájemné kombinace. Vyšší koncentrace kyslíku ve vzduchu snižuje v produkovaném plynu obsah dusíku a zvyšuje jeho výhřevnost, přitom tato směs není finančně tak náročná, protože se kyslíku nepotřebuje tolik, jako při jeho samostatném použití. Klíčové je tedy určit optimální poměr obohacení vzduchu. [34, 35]



Obr. 3.6: Vliv koncentrace kyslíku na jednotlivé složky výsledného plynu [35]

Obsah vodíku a oxidu uhelnatého s vyšším poměrem kyslíku v médiu roste. Hodnoty oxidu uhličitého se také zvyšují, nicméně od 50 % kyslíku je jejich růst už pouze minimální. Nárůst těchto plynů umožňuje především redukce dusíku. Navíc vyšší obsah kyslíku vede k posílení spalování vstupní suroviny, čímž se uvolní více tepla a naroste tak teplota lože. Vyšší teplota podnítlí reakce reformingu a krakování dehtu a způsobí intenzivnější tvorbu H₂ a CO. [34, 35]

Hodnoty vodíku však můžou v některých případech při vyšší koncentraci kyslíku ve zplyňovacím médiu zůstat konstantní či dokonce začít klesat. Se zvyšujícím se obsahem O₂ ve zplyňovacím médiu se musí zvýšit rychlost dodávky paliva, aby se zachoval konstantní zplyňovací poměr ER. Teplota v loži je vysoká, proto se voda a hořlavé látky rychle uvolní a doba jejich setrvání, než odejdou do oblasti freeboardu je velmi krátká. Objem produkovaného plynu se s vyšší dodávkou vstupní suroviny zvýší, tím se zvýší i rychlost vody a hořlavých látek a doba jejich setrvání v loži se tudíž zmenší. Vodík je produktem především reakcí vody a hořlavých látek, proto se díky tomuto jevu může obsah vodíku ve výsledném plynu snížit. [35]

Oxidy jsou produkty hlavně reakcí pevného polokoku se zplyňovacím médiem. Polokoks má dobu setrvání v loži vyšší než hořlavé látky a voda, tedy může vzniknout více CO a CO₂. [35]

Zastoupení metanu ve výsledném plynu není vysoké, přibližně do 35% obohacení jeho hodnoty rostou, poté opět klesají a kolísají kolem 3,5 %. Proti nárůstu z důvodu redukce dusíku působí reakce páry a metanu, které metan spotřebovávají, proto se zvyšujícím se obsahem kyslíku jsou změny v případě metanu jen malé. Stejně odůvodnění platí i pro hodnoty C₂H₄ a C₂H₆. [34, 35]

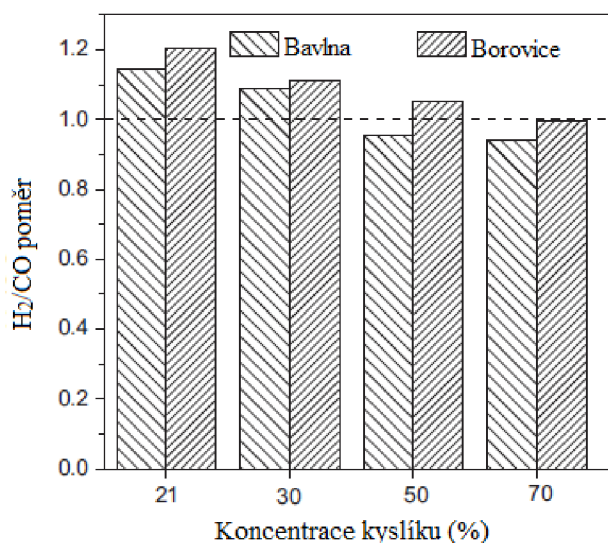
Tab. 3.5: Parametry výsledného plynu při zplyňování s různou koncentrací kyslíku ve zplyňovacím médiu [32]

Surovina	Dřevo javoru a dubu			Semínka kukuřice		
	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂	21% O ₂	30% O ₂	40% O ₂
Obohacení kyslíkem						
H ₂	11.33	15.04	16.65	4.43	5.46	5.86
CO	16.91	18.40	19.93	12.42	13.09	13.49
CO ₂	13.56	17.92	19.68	10.91	12.17	12.74
N ₂	39.02	17.80	5.20	41.60	15.36	5.02
NH ₃	0.06	0.09	0.11	0.53	0.68	0.89
NO _x	X	X	X	0.03	0.05	0.04
H ₂ O	9.97	21.94	27.34	21.65	44.56	55.85
CH ₄	5.27	6.38	6.82	3.59	4.14	4.24
C ₂ H ₂	0.07	0.08	0.10	0.16	0.15	0.14
C ₂ H ₄	1.18	1.48	1.70	1.76	1.88	1.97
C ₂ H ₆	0.26	0.43	0.42	0.27	0.31	0.32
C ₃ H ₈	0.07	0.19	0.17	0.20	0.27	0.24
Dehet (g/m ³)	X	8.18	6.62	13.47	X	11.39
Výhřevnost (MJ/kg)	5.58	7.11	8.09	4.28	5.22	5.49

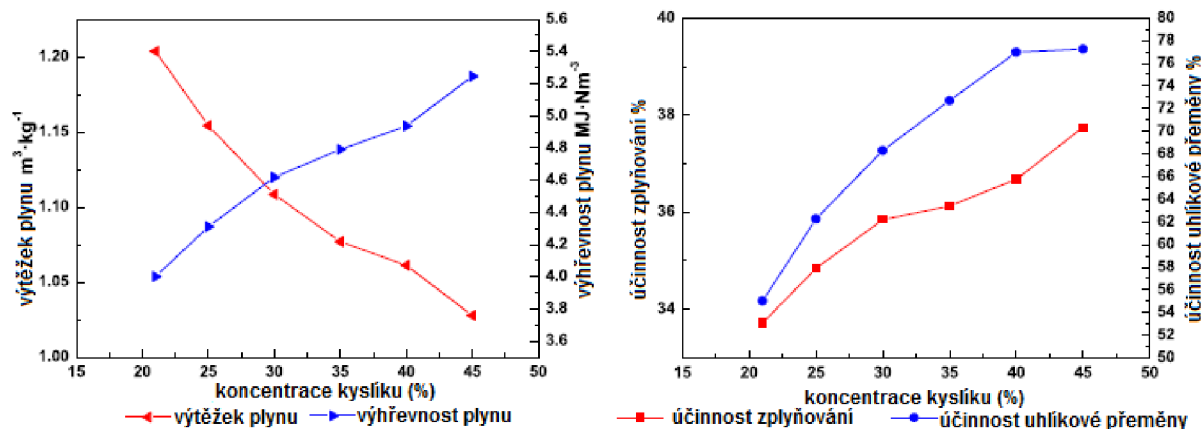
Jak již bylo zmíněno výše, výhřevnost se s rostoucí koncentrací kyslíku v médiu zvyšuje. Děje se tak z důvodu většího podílu hořlavých plynů ve výsledném plynu, hlavně oxidu uhelnatého a vodíku, které se tvoří při pyrolýze a krakování dehtu. [35]

Velké množství kyslíku ve zplyňovacím médiu způsobuje vysokou a rovnoměrnou teplotu v oxidační a redukční zóně reaktoru. Rychlost a intenzita exotermických reakcí se s rostoucím obsahem kyslíku ve zplyňovacím médiu zvyšuje. Více energie se uvolňuje do okolí, protože méně dusíku absorbuje teplo. Navíc povrchová rychlost plynů kvůli nižšímu obsahu dusíku klesá, takže teplo nemůže ihned difundovat, což také vede ke zvýšení teploty. [34] Ve výsledném plynu má nárůst teploty za následek tvorbu menších molekul. [36]

Kyslík výrazně ovlivňuje hodnoty H₂ a CO ve výsledném plynu. Naproti tomu poměr těchto složek se s jeho zvyšující koncentrací pouze mírně snižuje a jeho hodnota zůstává stále okolo 1. [34] Nízká hodnota poměru H₂/CO znemožňuje výsledný plyn využít na syntetické procesy jako Fisher–Tropschova syntéza pro přeměnu na tekuté palivo, kde se vyžaduje poměr H₂/CO většinou okolo hodnoty 2. [39]

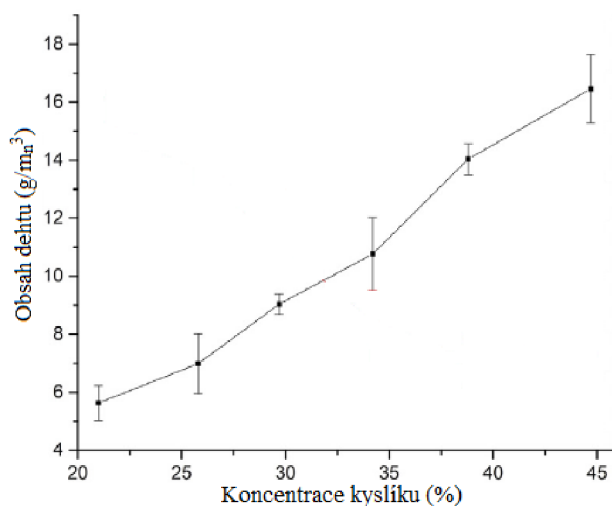
Obr. 3.7: Vliv koncentrace kyslíku ve zplyňovacím médiu na poměr H₂/CO v produkovaném plynu [34]

Z následujícího obrázku jasně vyplývá, že s vyšší koncentrací kyslíku prudce klesá výtěžnost produkovaného plynu, naopak jeho výhřevnost roste, jak již bylo zmíněno výše. Účinnost zplyňování zaznamenává nárůst pouze přibližně o 4 %, zatímco účinnost uhlíkové přeměny se zvyšuje výrazně. Kromě výtěžku plynu obr. 3.8 potvrzuje pozitivní vliv kyslíku na kvalitu plynu a zplyňovacího procesu. [32]



Obr. 3.8: Vliv koncentrace kyslíku na výtěžek plynu a jeho výhřevnost, účinnost zplyňování a účinnost uhlíkové přeměny [32]

Aby se zachoval konstantní poměr ER i přes zvyšující se koncentraci kyslíku, je potřeba zvýšit dodávku vstupní biomasy. To má však za následek menší kontaktní oblast mezi zplyňovacím agentem a biomasou, což vede k omezení reakcí plynných a pevných látek. Navíc plyn setrvá menší dobu v loži, což způsobí rychlý únik organických molekul z reaktoru bez možnosti rozpadnout se na menší plynné organické molekuly. Výtěžek plynu tedy klesá i přesto, že je dodáváno větší množství biomasy. Zvýšení teploty lože vede k intenzivnější pyrolýze biomasy a většímu množství uvolněných hořlavých látek. Vyšší teplota také podporuje krakování dehtu, nicméně primární produkty pyrolýzy při nízkém poměru ER dominují, proto se se zvyšujícím kyslíkem tvoří i více dehtu. [30, 35]



Obr. 3.9: Vliv koncentrace kyslíku ve zplyňovacím médiu na obsah dehtu v produkovaném plynu [35]

3.4.3 Kyslík se vzduchem a párou

Pokud se k obohacenému vzduchu kyslíkem přidá navíc ještě pára, zvýší se výhřevná hodnota plynu, nicméně teploty zplyňování obecně klesnou, z důvodu vyššího měrného tepla páry a endotermických reakcích parního reformingu. Toho se může využít pro udržení teplot lože pod teplotou tání popele. [32, 36]

Pára je zdrojem vodíku a jeho obsah může v plynu spolu s obsahem amoniaku výrazně zvýšit. Kromě toho také podporuje produkci oxidu uhelnatého skrz reakce parního reformingu a reakce vodního plynu. V prostředí s vysokou teplotou se pára může přeměnit na OH a H radikály, které dále mohou zreagovat s dusíkem a vytvořit amoniak. Kyslíkem obohacený vzduch ve směsi s párou je vhodnou volbou jako zplyňovací médium pro vstupní suroviny s nízkým obsahem dusíku a vlhkosti. Tímto zplyňovacím médiem je možné také zvýšit poměr H_2/CO , nicméně jeho hodnota je stále nízká z důvodu velkého množství nezreagované páry, která zůstává v plynu. Proto pokud se produkt bude využívat pro výrobu kapalného paliva, je vhodné zvýšit provozní teplotu reaktoru, aby se podpořila reakce vodního plynu pro účinnější přeměnu páry na vodík. [32]

Výše zmíněný efekt páry potvrzuje následující tabulka, která porovnává výsledky zplyňování se směsí vzduchu, kyslíku a páry v různých poměrech.

Tab. 3.6: Výsledky zplyňování dřeva v bublinkovém fluidním loži [37]

Provozní podmínky															
Průtok biomasy (kg/h)	12.4	10.0	16.2	12.0	14	11.8	16.8	12.6	21.6	16.2	14.8	13.2	12.0	18.8	14.0
Průtok vzduchu (m_e^3/h)	11.9	9.1	10.6	7.7	11.6	8.3	9.5	7	11.5	9.3	8.9	7.3	6.8	8.1	5.6
Průtok kyslíku (m_e^3/h)	1.5	1.2	1.4	1.0	2.3	1.8	2	1.5	3.7	2.9	2.8	2.3	2.1	2.6	1.8
Průtok páry (kg/h)	3.7	5.6	4.7	6.5	4.3	6.2	4.9	7.4	2.1	4.4	4.9	6.6	6.4	5.3	7.3
Střední teplota lože (°C)	808	790	781	765	820	795	800	757	840	829	830	813	806	803	766
Produkovaný plyn															
CO (%)	18.9	15.7	20.8	15.3	20.0	17.5	23.9	19.3	27.4	25.1	23.9	20.2	19.3	28.5	23.5
H ₂ (%)	16.4	18.3	20.0	22.3	17.5	21.8	22.4	25.1	18.3	23.1	22.3	24.5	25.7	25.7	27.5
CO ₂ (%)	17.6	18.8	15.8	20.3	16.8	18.0	12.6	16.2	16.2	13.7	14.6	16.7	17.0	9.2	14.6
CH ₄ (%)	5.5	5.7	6.7	7.1	5.6	6.1	7.3	7.4	7.3	6.5	6.7	6.9	6.7	8.1	7.7
Výtěžek CO (g/kg)	456.1	362.8	405.0	305.6	475.1	366.1	438.1	369.3	520.1	499.4	483.5	386.7	384.7	476.2	391.5
Výtěžek H ₂ (g/kg)	28.3	30.1	27.8	31.9	29.7	32.6	29.4	34.3	24.9	32.9	32.2	33.5	36.6	30.8	32.7
Výtěžek CO ₂ (g/kg)	669.7	681.6	482.0	639.3	626.7	591.5	361.8	487.0	481.9	427.6	464.4	501.5	532.7	242.0	381.3
Výtěžek CH ₄ (g/kg)	76.0	75.1	74.5	81.2	76.1	72.9	76.5	80.7	79.2	73.9	77.5	75.4	76.2	77.5	73.2
Průtok plynu (m_e^3/h)	22.3	17.2	23.5	17.9	24.8	18.4	22.9	17.9	30.5	24.0	22.3	18.8	17.8	23.4	17.3
Výtěžek plynu (m_e^3/kg)	1.13	1.08	0.98	1.04	1.14	1.06	0.97	1.04	1.05	1.09	1.09	1.05	1.10	0.96	0.98
Výhřevnost (MJ/m_e^3)	6.12	6.00	7.19	6.88	6.41	6.75	8.06	7.81	8.06	8.00	7.83	7.67	7.62	9.28	8.70
Účinnost zplyňování	0.64	0.60	0.61	0.60	0.66	0.61	0.64	0.65	0.67	0.69	0.69	0.64	0.66	0.68	0.63
Uhlíková přeměna	0.94	0.95	0.96	0.96	0.95	0.95	0.96	0.96	0.97	0.96	0.96	0.97	0.96	0.97	0.97

Vhodná kombinace teploty a páry vede k vyšším výtěžkům CO a H₂, výhřevnosti, uhlíkové přeměny a účinnosti zplyňování. Optimalizace dodávky páry pomocí obohaceného vzduchu vedla při experimentu v bublinkovém fluidním reaktoru k maximální účinnosti 70 % při poměru SB okolo 0,3 a 40% čistoty kyslíku. [37]

Pro delší životnost plynu a jeho větší atraktivitu jako obnovitelného zdroje energie, je potřeba prozkoumat možnosti přeměny amoniaku v plynu na molekulární dusík, aby se zabránilo vysokým emisím NO_x z následného spalování plynu. [32]

3.4.4 Kyslík s parou

Při zplyňování se směsí kyslíku a páry, kvůli téměř nepřítomnosti dusíku, se doba setrvání plynu v reaktoru prodlouží, což podpoří sekundární reakce zplyňování, díky kterým se vytvoří více vodíku a oxidu uhelnatého a redukční reakce mezi oxidem uhličitým a polokoksem jejichž produktem je také oxid uhelnatý. Tím se snižuje poměr H_2/CO a je tak nižší než při použití vzduchu. [38]

Experiment v souproutém reaktoru ukázal, že pro směs kyslíku a páry je poměr H_2/CO 0,7–0,9 a obsah vodíku a oxidu uhelnatého 63,27–72,56 %, zatímco při použití vzduchu je poměr H_2/CO vyšší, konkrétně v rozmezí 1,06–1,27 a naopak obsah H_2 a CO je nižší – 52,19–63,31 %. [38]

Cílem tohoto experimentu bylo vyrobit plyn vhodný pro produkci čistého vodíku, tedy plyn s jeho vysokým výtěžkem. Výsledky ukázaly, že krom toho se oproti zplyňování se vzduchem téměř dvojnásobně zvýšila výhřevnost plynu – maximálně dosáhla $11,11 \text{ MJ/m}_n^3$. Největší výtěžek vodíku byl 45,16 g vodíku na kilo biomasy oproti 29,70 g vodíku na kilo biomasy v případě použití vzduchu. [38]

Tab. 3.7: Výsledky zplyňování se směsí kyslíku a páry v různém poměru [38]

Měření č.	1	2	3	4	5
Teplota ($^{\circ}C$)	798	886	850	774	934
Kyslík (m_n^3/h)	1.50	1.70	1.80	1.00	2.00
Průtok biomasy (kg/h)	6.68	6.55	7.22	3.80	7.92
Pára (kg/h)	4.14	4.50	4.40	1.20	3.20
ER	0.22	0.25	0.24	0.26	0.25
Pára/biomasa	0.62	0.69	0.61	0.32	0.40
Složení plynu					
H_2	26.42	30.51	28.58	29.91	27.17
O_2	0.97	0.65	1.01	0.94	1.16
CO	36.85	39.21	38.66	42.65	37.65
CH_4	3.52	3.29	6.01	3.58	4.78
CO_2	31.96	25.75	24.45	22.29	28.89
C_2H_4	0.22	0.28	1.01	0.43	0.29
C_2H_6	0.05	0.31	0.28	0.21	0.06
Výtěžek plynu (m_n^3/kg)	1.50	1.62	1.47	1.24	1.32
Výtěžek vodíku (g/kg biomasy)	35.53	44.13	37.51	33.11	32.02
Výtěžek dehtu (g/kg biomasy)	3.06	2.77	7.86	3.14	5.27
Výhřevnost (MJ/m_n^3)	9.04	9.88	11.11	10.37	9.75

Další studie porovnávala použití směsi kyslíku a páry oproti různě obohacenému vzduchu jako zplyňovacího média v bublinkovém fluidním reaktoru. Jako vstupní surovina byly použity skořápky mandlí a jako inertní materiál lože olivín. [33]

Tab. 3.8: Porovnání zplyňování s různě obohaceným vzduchem oproti směsi kyslíku a páry [33]

Test	35 % kyslíku	50 % kyslíku	Pára + kyslík
Průtok biomasy (kg/h)	130	130	125
Průtok páry (kg/h)	–	–	55
Průtok kyslíku (kg/h)	42	44	39
Obohacení kyslíkem (%)	36	48	100
Pára/biomasa	–	–	0.4
ER	0.22	0.23	0.21
Teplota zplyňování (° C)	850–880	850–870	820–830
Tlak (bara)	1.0–1.1	1.0–1.1	1.0–1.1
Výsledky			
Výtěžek plynu (m _n ³ /kg biomasy)	1.46	1.31	1.04
Zbytkový dehet (g/kg biomasy)	n.a.	n.a.	80–100
Doba trvání testu (min)	230	280	310
Složení plynu (%)			
CO	18–23	20–25	28–32
H ₂	7–9	11–13	30–33
CH ₄	6–7	6–9	9–11
CO ₂	17–24	19–25	22–27
Lehké uhlovodíky	<1	<1	1–2
N ₂	41–45	30–37	2–5 ^a
O ₂	<1	<0,5	<1
Pára (%)	na	na	40–50
Výhřevnost (MJ/m _n ³)	5.9–6.7	6.3–8.4	10.9–11.7

Zatímco teplota zplyňování a výtěžek plynu při použití páry klesnul, výhřevnost se díky redukci dusíku výrazně zvýšila. Co se týče látkového složení výsledného plynu, největší nárůst zaznamenal vodík, oxid uhelnatý a oxid uhličitý, a to na úkor dusíku (určité množství dusíku se ke vstupující biomase přivedlo, aby se zabránilo úniku plynu). [33]

Nicméně vzorky, které byly odebrány za účelem stanovení obsahu znečišťujících látek prokázaly, že produkovaný plyn není připraven k okamžitému použití. Nejvyšší hodnoty vykazoval dehet a pevné částice s obsahy v rozmezí 12–18 g/m_n³ a 6–10 g/m_n³, zatímco látky jako H₂S, HCl a NH₃ dosahovaly koncentrací menších než 100 ppm. [33]

3.4.5 Kyslík s oxidem uhličitým

Směsí kyslíku a oxidu uhličitého jako zplyňovacího média se zabývalo jen omezené množství studií. Experiment s málo popelnatou částečně zkompostovanou mléčnou biomasou v adiabatickém zplyňovacím generátoru s pevným ložem ukázal, že oproti směsi kyslíku se vzduchem zajistí přidavek CO₂ snížení teploty zplyňování z důvodu vyššího specifického tepla oxidu uhličitého oproti dusíku. [36]

Spalné teplo výsledného plynu se zvýšilo z 2219 kJ/m³ na 3479 kJ/m³ při použití směsi kyslíku a oxidu uhličitého oproti použití klasického vzduchu s poměrem ER 4,2. Tento nárůst je z důvodu vyššího obsahu oxidu uhelnatého. Intenzivnější tvorba oxidu uhelnatého může být z důvodu vyšší koncentrace oxidu uhličitého, který se účastní Boudouardovy reakce. [36]

Oxid uhličitý produkovaný během zplyňování může být oddělen a recirkulován, čímž se sníží emise oxidu uhličitého. Separace CO₂ může vést k vyšší výhřevnosti výsledného plynu, která může dosahovat hodnot až 40% výhřevnosti metanu. [36]

❖ Shrnutí

Nejčastěji používané médium vzduch má oproti ostatním nesporné výhody, je levné, dobře dostupné a jednoduché na provoz jeho velkou nevýhodou je však nízká výhřevnost produkovaného plynu. Využití nachází především u motorů a kotlů, ale není vhodný pro aplikace, které vyžadují transport skrz potrubí. Při zplyňování se vzduchem je nutné si dát pozor na příliš nízký poměr zplyňování, při kterém se nadměrně tvoří dehet, na který je mnoho zařízení využívající výsledný plyn citlivých. [3, 21, 22, 25]

Použití vodní páry umožňuje získat plyn s větší výhřevností, ovšem pro dodání tepla do procesu je nutné zajistit externí zdroj nebo palivo částečně zoxidovat. Proto se v praxi častěji používá směs páry s kyslíkem nebo vzduchem. Produkovaný plyn je bohatý na vodík, proto je vhodný mimo jiné pro výrobu kapalného paliva případně pro užití v palivových člancích, doporučuje se však ještě zvýšit provozní teplotu reaktoru, aby se podpořila reakce vodního plynu a přeměnu páry na vodík byla účinnější. [23, 25, 32]

Oxid uhličitý není běžně užívaný, ovšem jeho přídavek k jinému médiu může mít na produkovaný plyn pozitivní vliv jako například snížení obsahu dehtu, což je důležité pro jeho další využití. [27]

Kyslíku jako zplyňovacímu médiu byl dán největší prostor, protože následná praktická část se zabývá právě zplyňováním v kyslíkové atmosféře. Produkovaný plyn sice dosahuje vysoké výhřevnosti a velmi malého obsahu dehtu, ovšem jeho použití je velmi nákladné, a proto se využívá spíše v kombinaci s jinými médii. Výsledný plyn může být ekonomicky distribuován potrubním systémem, a proto je vhodné jej využít pro výrobu tepla nebo jako syntézní plyn pro výrobu chemických látek a paliv. Nicméně například pro Fisher–Tropschovu syntézu na tekuté palivo toto médium vhodné není, protože při jeho využití plyn dosahuje příliš nízkého poměru H_2/CO . [2, 25, 39]

4 BIOFLUID

Praktická část této diplomové práce sleduje vliv obohacení zplyňovacího vzduchu kyslíkem na kvalitu generovaného plynu a ověřuje tak teorii uvedenou v přechodících kapitolách. Pro experiment byl využit přístroj Biofluid 2 nacházející se od roku 2000 v laboratořích Energetického ústavu VUT v Brně.

4.1 Popis zplyňovacího generátoru

Jedná se o atmosférické zplyňovací zařízení se stacionární (bublinkovou) fluidní vrstvou, které bylo vyrobeno ve firmě ATEKO Hradec Králové a jehož měřicí systém zkompletovala firma Energovýzkum Brno. Postupně byly ke stendu připojovány další zařízení jako vodní pračka plynu, druhý zásobník paliva, katalytické a otápené filtry, kogenerační jednotka TEDOM a spalovací komora. Následně byla v letech 2013–2014 provedena kompletní rekonstrukce. [2]

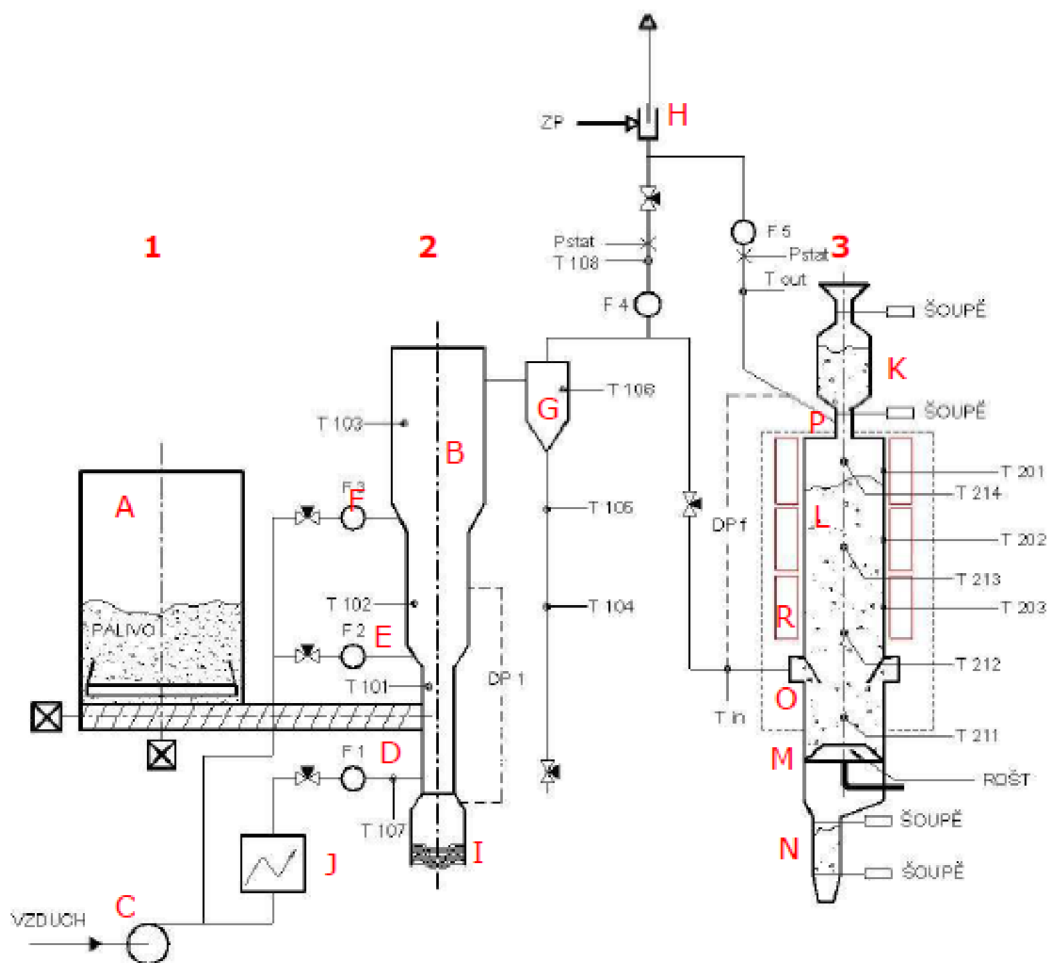
Tab. 4.1: Přibližné parametry Biofluid 2 pro jmenovitý výkon při použití dřevěné štěpky [2]

výkon (v produkovaném plynu)	46 kW _t
příkon (v palivu)	56 kW _t
spotřeba dřeva	20 kg/h
průtok vzduchu	22 m _n ³ /h
množství generovaného plynu	33 m _n ³ /h

Aby mohl být proces sledován i s přidavkem vodní páry, byl k zařízení připojen parní vyvíječ. Ten produkuje sytou páru o tlaku 4,5 bar. Pára se vede do trubkového přehříváku, kde se redukuje na přetlak asi 50 kPa a je možné ji zde ohřát až na 480 °C. Poté se smíchaná se vzduchem zavádí pod rošt reaktoru. Nejvyšší hmotnostní tok páry je 24 kg/h, což přepočteno na poměr SB odpovídá hodnotě SB = 1. [2]



Obr. 4.1: Biofluid 2



Obr. 4.2: Schéma zařízení Biofluid 100 [5]

1 – zásobník paliva, 2 – zplyňovací reaktor, 3 – horký filtr

Palivo se odebírá se zásobníku (A), který je opatřený hrablem pro rozduřování jeho klenby. Pomocí šneku, který pohání motor s frekvenčním měničem je dále palivo dodáváno do reaktoru (B). Dmychadlem (C) je primární vzduch (D) je vháněn pod rošt, zatímco sekundární (E) a terciální (F) vzduch je veden do dvou výškových úrovní. Produkovaný plyn je zbaven úletu v cyklonu (G) a v následně je spalován na hořáku (H), který je vybaven stabilizačním hořákem na zemní plyn s vlastním přívodem vzduchu. Vzniklý popel z reaktoru se vypouští do výsypky (I). Pro zkoumání vlivu předehřevu vzduchu je za dmychadlem zařazený elektrický ohřívač (J). [2]

V roce 2002 byl k zařízení připojen horký filtr, který pracuje kontinuálně a umožňuje čistit plyn pomocí přírodního katalyzátoru – dolomitu. Ten se do filtru přivádí z nádoby (K), která má na vstupu a výstupu šoupátka. Válcová nádoba filtru (L) má na dně umístěný rotační rošt (M), jenž zajišťuje vyhrnování pasivované náplně do odpadní nádoby (N). Tato nádoba má také na vstupu a výstupu šoupátka. Plyn, který se odebírá za cyklonem je přiváděn do spodní části reaktoru (O), poté proudí vzhůru katalytickým ložem a nahoře reaktor opouští (P). Reaktor dále obsahuje také elektrické otáčení (R). [2]

Všechna data z experimentů se automaticky ukládají do počítače pomocí měřicího systému XMEAS od firmy Energovýzkum. Teplota, tlak, tlaková diference, frekvence a další jsou do PC ukládány jako průměrné hodnoty za 1 minutu. [2]

4.2 Produkovaný plyn

Při normálním provozu zařízení Biofluid 100 vygeneruje 33–35 m³/h plynu, jehož spalné teplo se pohybuje v rozmezí 4–7 MJ/m³. Plyn obsahuje oxid uhelnatý a uhličitý, vodík, metan, dusík, argon, kyslík a další uhlovodíky spolu se stopovým množstvím příměsí. Kromě plynných složek obsahuje plyn také tuhý nedopal (asi 0,1–5 g/m³) a dehet (do 10 g/m³). Běžné složení výsledného plynu je uvedeno v následující tabulce. [2]

Tab. 4.2: Složení produkovaného plynu na zařízení Biofluid 100 [2]

	H₂	CO	CO₂	N₂	CH₄	Ar	O₂	C₂H₄	C_xH_y
Objemový podíl [%]	9–14	12–17	15–20	48–60	3–5	0,65	0,1–0,3	0,5–0,7	0,1–0,2

5 METODIKA A PRŮBĚH MĚŘENÍ

Z důvodu minimalizace chyb při posuzování výsledků, byla zvolena jednotná metoda měření, odběru vzorků a jejich zpracování. Pro správné vyhodnocení experimentu bylo nutné zaznamenávat:

- vlastnosti vstupujícího vzduchu – teplota, tlak, průtok
- vlastnosti přiváděného paliva – vlhkost, složení, výhřevnost, objemový tok
- vlastnosti výsledného plynu – teplota, tlak, průtok, složení
- provozní podmínky – teplota, absolutní tlak a tlaková diference

Jelikož hlavním cílem práce je zjistit kvalitu plynu při různém obohacení vzduchu, bylo při měření sledováno především složení plynu, jeho množství a množství vstupujícího paliva a obsah dehtu v plynu.

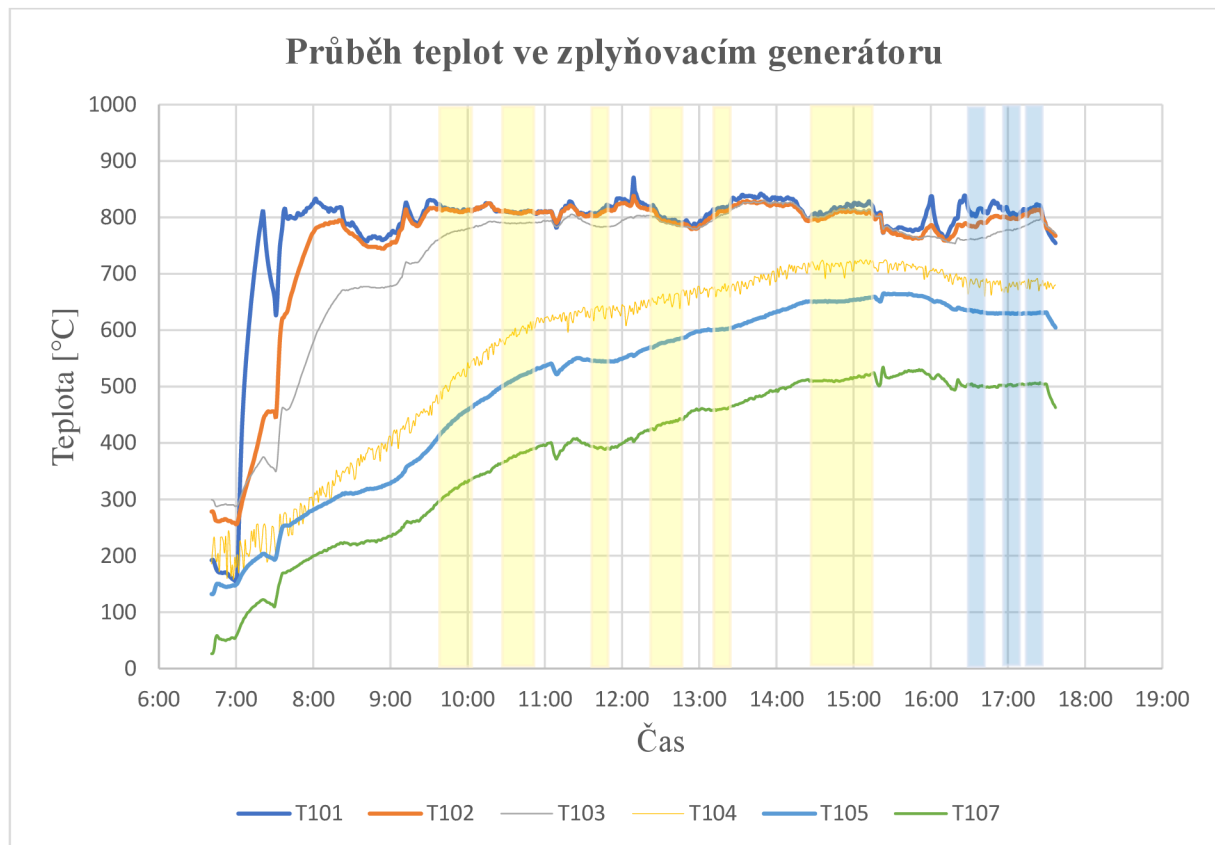
5.1 Průběh měření

Samotný experiment proběhl dne 17.4.2019 v čase přibližně od 6:30 do 17:30. Celkově se na experimentu podílelo přibližně 5 lidí – 3 zkušení pracovníci Energetického ústavu se starali o stabilní chod reaktoru, nastavovali jiné režimy a monitorovali jejich průběh, 2 studenti obstarávali pomocné práce a odebírali vzorky plynu a dehtu.

Zplyňovací generátor byl zapálen v časných ranních hodinách. Z důvodu různých teplotních dilatací muselo být jeho zahřívání na požadovanou teplotu 810 °C pozvolné. Toto zařízení je schopné pracovat ve dvou režimech. Ve spalovacím režimu byl generátor provozován do teploty fluidního lože přibližně 700 °C. V této části byl do procesu přiváděn také terciální vzduch. Ten urychluje nahřívání horní části pomocí částečné oxidace plynu. Poté bylo zvýšeno množství přiváděného paliva, a naopak sníženo množství primárního vzduchu, což umožnilo přechod do zplyňovacího režimu.

Teploty se během měření pohybovaly v rozmezí od 789 °C do 821 °C. Při konstantním množství vzduchu se regulace teploty prováděla změnou frekvence šnekového dopravníku paliva.

Následující obrázek znázorňuje průběh teplot při experimentu. Jsou zde zobrazeny zplyňovací teploty v loži – T101, T102 a T103, teplota v horní části reaktoru – T104, teplota před cyklonem – T105 a výstupní teplota plynu – T107.



Obr. 5.1: Průběh teplot při zplyňování

První část experimentu začala po ustálení teplot v 9:45. Tato měření probíhala s teplotou přidávaného kyslíku 100 °C a s 18 m³/hod zplyňovacího vzduchu, na obrázku 5.1 jsou vyznačena žlutě. Při každém odběru se analyzovaly vždy 3 vzorky, které se odebraly na začátku, uprostřed a na konci časového úseku. Dehet se odebíral pouze při zplyňování bez kyslíku a dále se 4% a 8% obohacím. V takových případech byla snaha nechat protéct okolo 100 l plynu a od toho se odvíjela doba měření. Odběry vzorků samotného plynu trvaly 10 minut. Provozní podmínky, při kterých probíhala první část měření jsou uvedeny v tabulce 5.1.

Kromě odběru 4 při 4% obohacení vzduchu, kdy teplota nejvíce kolísala a rozdíl maxima a minima při měření činil téměř 26 °C, se úspěšně dařilo udržovat teplotu fluidní vrstvy okolo daných 810 °C. Také poslední měření vykazovalo jistou teplotní nestabilitu, hodnoty kolísaly v rozsahu 22,5 °C.

Tab. 5.1: Provozní podmínky s kyslíkem o teplotě 100 °C a průtokem vzduchu 18 m³/hod

	odběr 1	odběr 2	odběr 3	odběr 4	odběr 5	odběr 6
čas	9:45–10:02	10:32–10:52	11:44–11:50	12:25–12:45	13:10–13:20	14:30–15:13
obohacení O ₂ [%]	0	0	2	4	6	8
množství O ₂ [m ³ /hod]	0,00	0,00	0,53	1,11	1,70	2,35
množství paliva [kg/hod]	10,49	12,46	7,73	15,65	16,01	21,13
dehet	ano	ano	ne	ano	ne	ano
množství plynu [l]	120,00	100,00	-	100,00	-	91,00
teplota fluidní vrstvy [°C]	812,19	809,20	814,71	796,59	811,43	811,42
rozdíl teploty [°C]	4,88	4,13	7,13	25,88	9,00	22,50
přetlak v reaktoru [kPa]	0,63	0,82	0,32	0,85	0,89	1,29
rozdíl přetlaku [kPa]	0,38	0,50	0,25	0,63	0,44	1,00

Po ukončení první části se přiváděný kyslík ohřál asi na 400 °C a množství zplyňovacího vzduchu se zvýšilo na 20 m³/hod. Tato měření jsou vyznačena na obr. 5.1 modře. V této části bylo proměřováno už jen 2%, 4% a 6% obohacení vzduchu kyslíkem a již bez odběrů dehtu. Při odběru 7 byla teplota fluidní vrstvy poněkud nižší. Naopak rozdíly teplot při jednotlivých odběrech neukazují tak vysoké hodnoty jako některá měření v první části.

Tab. 5.2: Provozní podmínky při měření s ohřátým kyslíkem na cca 400 °C a průtokem vzduchu 20 m³/hod

	odběr 7	odběr 8	odběr 9
čas	16:30-16:40	16:57-17:07	17:15-17:25
teplota přiváděného O ₂ [°C]	380 °C	402 °C	420 °C
obohacení O ₂ [%]	2 %	4 %	6 %
množství O ₂ [m ³ /hod]	0,54	1,11	1,71
množství paliva [kg/hod]	11,16	15,40	17,48
teplota fluidní vrstvy [°C]	798,10	803,97	814,16
rozdíl teploty [°C]	11,63	9,75	11,63
přetlak v reaktoru [kPa]	0,48	0,64	0,72
rozdíl tlaku [kPa]	0,19	0,31	0,44

5.2 Stanovení potřebného množství kyslíku

Pro experiment bylo důležité určit množství přiváděného kyslíku, kterým se obohacoval zplyňovací vzduch. Již dopředu bylo stanoveno, že se jeho koncentrace bude zvyšovat po 2 %, ovšem pro nastavení průtoku z kyslíkové bomby bylo nutné určit kolik litrů za minutu kyslíku bude potřeba, aby se tohoto obohacení dosáhlo.

Jako první bylo nutné přepočítat reálné množství přiváděného vzduchu, které jsme odečetli z rotometru na množství vzduchu za normálních podmínek. K tomu jsme využili stavovou rovnici v následujícím tvaru:

$$\frac{p \times V}{T} = \text{konst. [52]}$$

rovnice 17

kde:

p je tlak plynu [Pa]

V je objem plynu [m^3], v našem případě dosazujeme objemový průtok [m^3/hod]

T je absolutní teplota plynu [K]

Reálné parametry vzduchu v první části měření:

- objemový průtok: $\dot{V}_{vz1}^r = 18 \text{ m}^3/\text{hod}$
- přetlak plynu: $\Delta p_{vz1}^r = 40 \text{ kPa} \rightarrow p_{vz1}^r = 141\,325 \text{ kPa}$
- teplota plynu: $t_{vz1}^r = 56,1 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{vz1}^r = 329,25 \text{ K}$

Normální parametry vzduchu v první části měření:

- objemový průtok: $\dot{V}_{vz1}^n = ?$
- tlak plynu: $p_{vz1}^n = 101\,325 \text{ kPa}$
- teplota plynu: $t_{vz1}^n = 0 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{vz1}^n = 273,15 \text{ K}$

Z rovnice 7 dále plyne, že:

$$\dot{V}_{vz1}^n = \frac{p_{vz1}^r \times \dot{V}_{vz1}^r}{T_{vz1}^r} \times \frac{T_{vz1}^n}{p_{vz1}^n} = \frac{141325 \times 18}{329,25} \times \frac{273,15}{101325} = 20,828 \text{ m}^3/\text{hod}$$

Množství přiváděného kyslíku, aby obohacení vzduchu činilo 2 % se poté spočítá následovně:

- Množství normálního vzduchu bez kyslíku:
 $\dot{V}_{vz1}^{\text{bezO}_2} = \dot{V}_{nv1} \times 0,79 = 20,828 \times 0,79 = 16,454 \text{ m}^3/\text{hod}$
- Pokud bude 2% obohacení kyslíkem, pak $\dot{V}_{vz1}^{\text{bezO}_2}$ nebude tvořit 79 % z celku, ale pouze 77 %, určí se zbylých 23 % kyslíku pomocí trojčlenky
 $16,454 \text{ m}^3/\text{hod} \dots 77 \%$
 $\dot{V}_{\text{O}_2} \text{ m}^3/\text{hod} \dots 23 \%$
 $\dot{V}_{\text{O}_2} = \frac{16,454}{77} \times 23 = 4,899 \text{ m}^3/\text{hod}$
- Od tohoto množství se odečte množství kyslíku, který je ve vzduchu původně, aby se zjistilo, kolik usí být přidáno
 $\dot{V}_{\Delta\text{O}_2}^{2\%} = 4,899 - 4,374 = 0,525 \text{ m}^3/\text{hod} = 8,75 \text{ l/min}$

Obdobně se vypočítají množství i pro další koncentrace kyslíku.

Stejný výpočet bylo nutné provést i pro druhou část měření s přiváděným ohřátým kyslíkem, nicméně zde se již změnila hodnoty reálného vzduchu.

Reálné parametry vzduchu v druhé části měření:

- Objemový průtok: $\dot{V}_{vz2}^r = 20 \text{ m}^3/\text{hod}$
- Přetlak plynu: $\Delta p_{vz2}^r = 36 \text{ kPa} - \text{přetlak} \rightarrow p_{vz2}^r = 137\,325 \text{ kPa}$
- Teplota plynu: $t_{vz2}^r = 61,7 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{vz2}^r = 334,85 \text{ K}$

Normální parametry vzduchu v druhé části měření:

- Objemový průtok: $\dot{V}_{vz2}^n = ?$
- Tlak plynu: $p_{vz2}^n = 101\,325 \text{ kPa}$
- Teplota plynu: $t_{vz2}^n = 0 \text{ }^\circ\text{C} \rightarrow T_{vz2}^n = 273,15 \text{ K}$

Tab. 5.3: Výsledky výpočtů stanovující množství normálního vzduchu a potřebného kyslíku pro daná obohacení

	1. část měření $t_{O_2} = 100\text{ °C}$, $\dot{V}_{vz1}^r = 18\text{ m}^3/\text{hod}$	2. část měření $t_{O_2} = 400\text{ °C}$, $\dot{V}_{vz2}^r = 20\text{ m}^3/\text{hod}$
\dot{V}_{vz}^n [m ³ /hod]	20,828	22,111
$\dot{V}_{\Delta O_2}^{2\%}$ [l/min]	8,750	9,572
$\dot{V}_{\Delta O_2}^{4\%}$ [l/min]	18,500	19,654
$\dot{V}_{\Delta O_2}^{6\%}$ [l/min]	28,350	30,289
$\dot{V}_{\Delta O_2}^{8\%}$ [l/min]	39,233	-

5.3 Odběry a analýza složení plynu

Z důvodu špatné funkce přístroje pro online měření byl u tohoto experimentu využit jen odběr plynu do vzorkovnic, který se následně analyzoval v laboratoři.

Skleněné vzorkovnice neboli myši se před odběrem naplnily vodou. Na měřicích místech se k hornímu ventilu připojila hadička, kterou již proudil požadovaný plyn, čímž se zamezilo kontaminaci vzorku okolním vzduchem. Teprve po otevření horního ventilu se otevřel i spodní ventil vzorkovnice, ze kterého vytekla voda. Vytvořeným podtlakem, který navíc ještě umocňoval mírný přetlak plynu v potrubí se do vzorkovnice začal nasávat plyn. Po vytečení veškeré vody se nejprve uzavřel dolní ventil a až poté ventil horní. Nakonec byly vzorkovnice jednoznačně označeny štítkem a odneseny do NETME centra, kde proběhla analýza vzorků pomocí plynového chromatografu Arnel analyzer 4016 od firmy Perkin Elmer.



Obr. 5.2: Odběr plynu



Obr. 5.3: Označené vzorkovnice



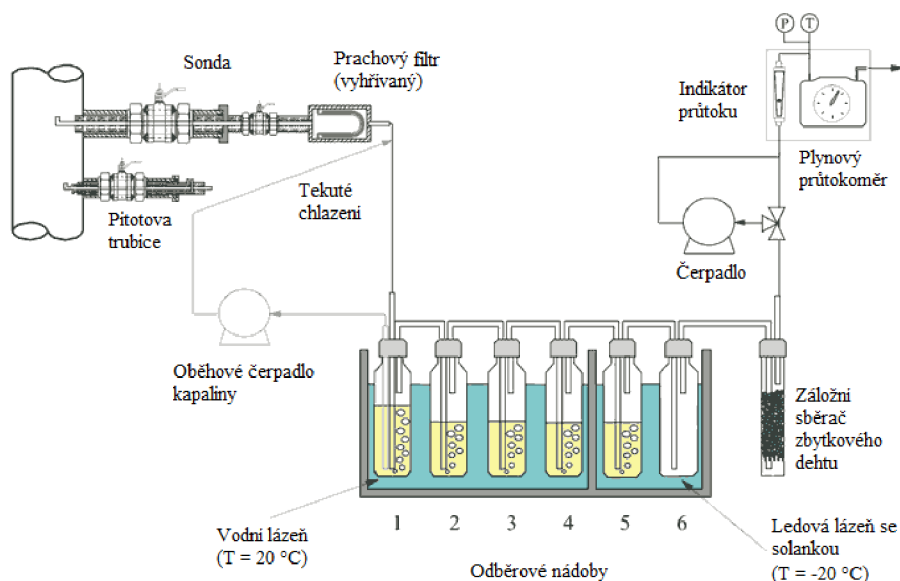
Obr. 5.4: Plynový chromatograf v NETME centru na VUT v Brně

5.4 Odběry a analýza dehtu

Jelikož pro stanovení množství dehtu ve výsledném plynu neexistuje žádná všeobecně platná norma, několik vědeckých pracovišť vytvořilo tzv. Tar protocol, což je dokument, který slouží jako univerzální směrnice pro odběr a analýzu vzorků dehtu a prachu.

Cílem bylo standardizovat metodu odběru a analýzy i samotnou definici dehtu, tak aby bylo možné mezi sebou různé výsledky spolehlivě porovnávat. Navrhnutá odběrová trať je univerzální, může tedy sloužit pro stanovení obsahu dehtu v plynu i pro současně probíhající odběry dehtu a prachu. Trať se skládá z několika základních částí:

- odběrové sondy a prachového filtru
- série promývaček s absorbérem
- záložního sběrače zbytkového dehtu
- zařízení podporující průtok a měření množství protečeného plynu



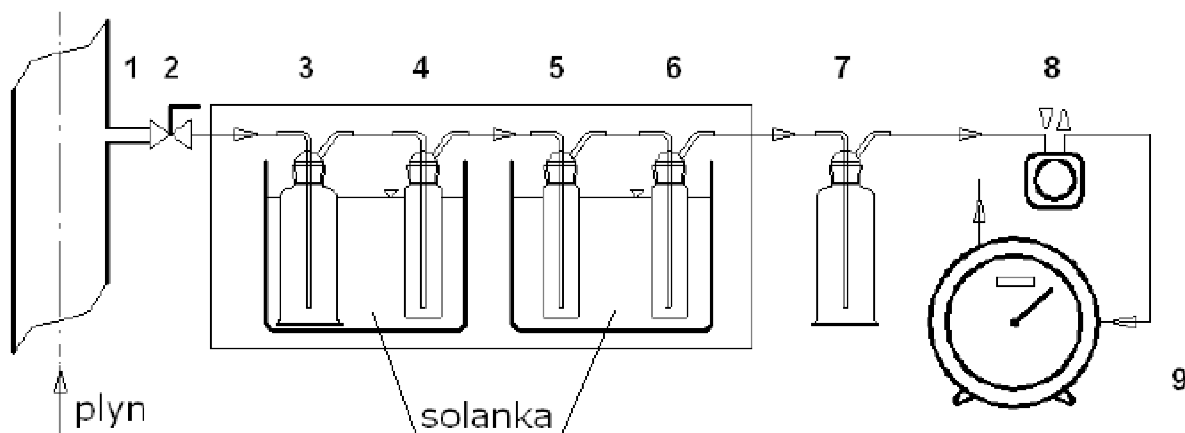
Obr. 5.5: Schéma odběrové trati dle Tar protokolu [46, 47]

Hlavní část tratě, která je určena k zachycování dehtu, tvoří 6 odběrových nádob ponořených do chladicí lázně. První v pořadí je odlučovač vlhkosti, ve kterém kondenzuje vodní pára a dehet. Poté následují tři, nejlépe však pět promývaček naplněné 50 ml rozpouštědla. První tři promývačky jsou společně s odlučovačem vlhkosti ponořeny do teplejší vodní lázně a poslední dvě do ledové lázně. Aby nedocházelo ke znečištění čerpadel a průtokoměrů je za lázni zařazen ještě další odlučovač dehtu. Optimální průtok se uvádí od 0,1 m³/hod do 0,6 m³/hod.

Jako rozpouštědlo se používají středně vroucí polární rozpouštědla, která je možné mísit s vodou, nejčastěji se jedná o isopropanol nebo aceton. [47]

5.4.1 Upravená použitá trať

Z důvodu úspornosti, zabezpečení a rychlosti měření byla trať mírně poupravena. Místo originálu však byla využita osvědčená modifikace, kterou využívají také pracovníci z VŠCHT Praha.



Obr. 5.6: Schéma upravené odběrové trati

Plyn je veden odběrovou trubicí (1), kulovým ventilem (2) a teflonovou spojovací trubičkou do promývaček naplněných isopropanolem (3–6). Skleněné nádoby 3 až 6 se chladí ve studené lázni ze solanky (teplota cca – 10 °C). Poté plyn proudí skrz filtrační promývačku (7) a čerpadlo (8) do bubnového plynoměru (9) a vstupuje do atmosféry. Promývačky jsou navzájem propojeny teflonovou hadicí. Ostatní zařízení jsou spojena hadicemi z PVC. Přes všechny spoje jsou z důvodu maximální těsnosti přetaženy silikonové hadičky. Pro dosažení vyšší intenzity přenosu tepla a látky jsou promývačky 3–5 naplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 mm. Průtok plynu se zvyšuje čerpadlem nebo snižuje pomocí Hormanovy hadicové tlačky případně kulového ventilu.



Obr. 5.7: Odběrové nádoby nachystané k použití



Obr. 5.9: Použití bubnový plynoměr



Obr. 5.8: Odběrové nádoby v chladicí lázni

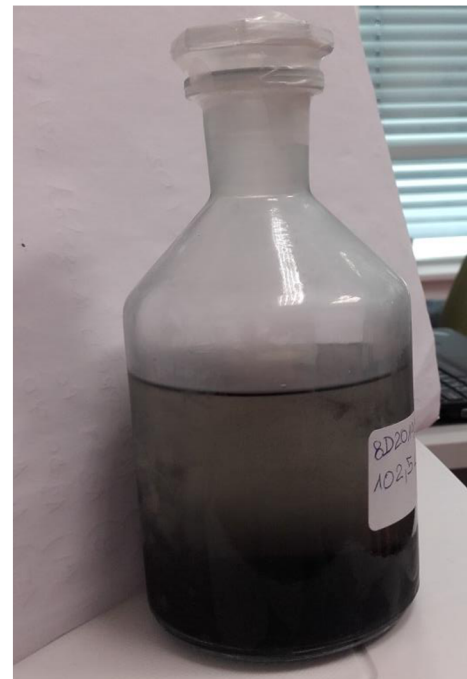
Po dobu každého odběru dehtu bylo zařízení ve stabilním provozu a bez vnějších zásahů do jeho chodu. Celkově byly provedeny 4 odběry, přičemž bylo dvakrát odebráno 100 l plynu a dvakrát muselo být množství upraveno v závislosti na rychlosti průtoku plynu – první odběr probíhal velmi rychle, proto se odebralo 120 l a naopak poslední velmi pomalu, což spolu s neschopností udržet stabilní stav vyústilo pouze v 91 l plynu. Doba trvání odběru byla v rozmezí 17 minut (u odběru se 120 l plynu) a 43 minutami (odběr s 91 l plynu).

Po ukončení odběru se vzorky dehtu a acetonu slily do vzorkovnice, kam se přilil i aceton, kterým se propláchnuly promývačky a skleněné kuličky. Vzorkovnice byly označeny pomocí

štítku s číslem odběru, datem, časem a množstvím protečených litrů plynu. Jejich analýza probíhala na Chemické fakultě VUT v Brně.



Obr. 5.10: Vzorky dehtu odebrané 17.4.



Obr. 5.11: Odstátý vzorek dehtu

Na obrázku 5.11 je den starý vzorek s již viditelným rozdílem mezi usazeným prachem u dna a světlejším dehtem v horní polovině nádoby. Analýza množství dehtu v plynu se provedla pomocí plynové chromatografie s použitím hmotnostního spektrometru.

5.5 Palivo

Při minulých experimentech se jako nejvhodnější palivo prokázala dřevní štěpka. Její výhodou je především schopnost vytvořit stabilní fluidní vrstvu, která zabrání většímu kolísání procesu. Kvůli omezení šnekového dopravníku je však nutné ji před použitím přesít a odstranit částice větší než 30 mm.

V tomto případě byla použita štěpka ze smrkového dřeva. Hrubý rozbor smrkového dřeva spolu s jeho energetickými parametry je uveden v následující tabulce.

Tab. 5.4: Hrubý rozbor smrkového dřeva [48]

Hrubý rozbor [%hm]			
	r	d	daf
Voda			
- Hrubá	2,46		
- Zbytková	8,54		
- celková	11,0		
popel	0,47	0,53	
Hořlavina	88,5	99,5	100
- prchavá	74,1	83,2	83,7
- nepřchavá	14,5	16,3	16,4
Energetický obsah [MJ/kg]			
	r	d	daf
Spalné teplo (HHV)	17,9	20,1	20,2
Výhřevnost (LHV)	16,4	18,8	18,9

Tabulky uvádí obecné hodnoty pro smrk. Z našeho konkrétního paliva byl odebrán vzorek, ze kterého se pro upřesnění určily hodnoty spalného tepla a vlhkosti – 17,8 MJ/kg a 12,73 %.

V tabulkách označuje písmeno r původní neboli surový vzorek, d bezvodý stav a daf hořlavinu. Zkratka ND znamená nebyl detekován.

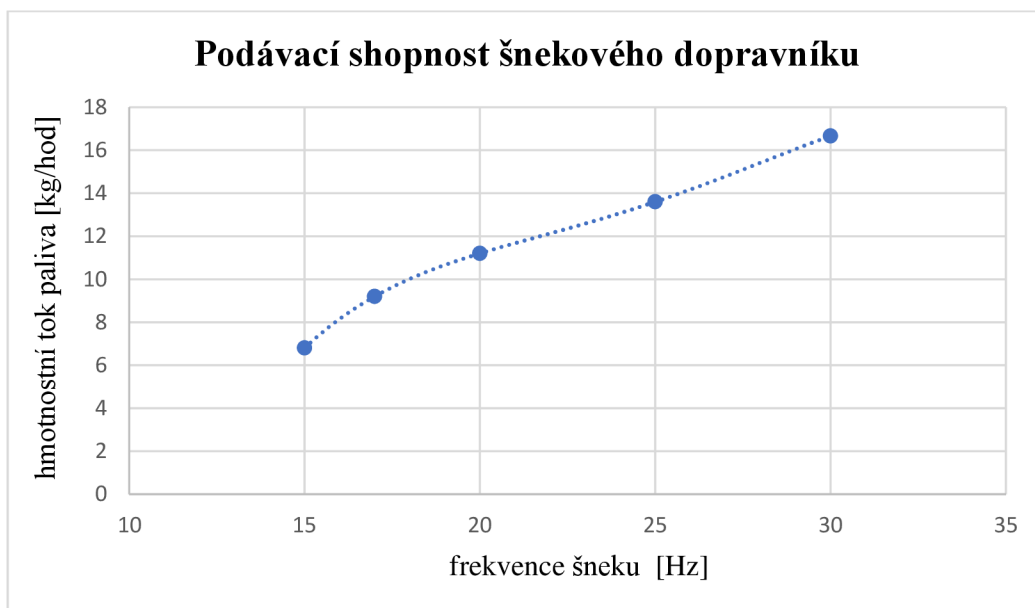
Tab. 5.5: Prvkový rozbor smrkového dřeva [48]

Prvkový rozbor [%hm]			
	r	d	daf
Uhlík	44,6	50,1	50,3
Vodík	5,46	6,13	6,16
Kyslík	38,4	43,1	43,4
Dusík	0,11	0,12	0,12
Chlór	<0,01	<0,01	<0,01
Síra	0,01	0,01	-
Fluór	ND	ND	ND
Brom	ND	ND	ND

5.5.1 Dávkování paliva

Z důvodu ověření správnosti dávkování paliva šnekovým podavačem bylo nutné před samotným experimentem provést podávací zkoušku. U té se měří závislost množství dodávaného paliva do reaktoru na frekvenci otáček šneku, a navíc se také kontroluje sklon paliva ke klenbování v zásobníku a zapěchování ve šnekovém dopravníku. Plynulý přísun paliva do fluidního lože je pro správný průběh experimentu velmi důležité. Hmotnost

přiváděného paliva se při určité frekvenci šneku několikrát zaznamená, přičemž skutečná hodnota hmotnostního toku je pak aritmetický průměr naměřených hodnot. [2, 47]



Obr. 5.12: Závislost množství dodávaného paliva na frekvenci šnekového podavače

6 VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Následující kapitola vyhodnocuje výsledky experimentu a zkoumá vliv přidavku kyslíku ke zplyňovacímu vzduchu na kvalitu generovaného plynu.

6.1 Složení plynu

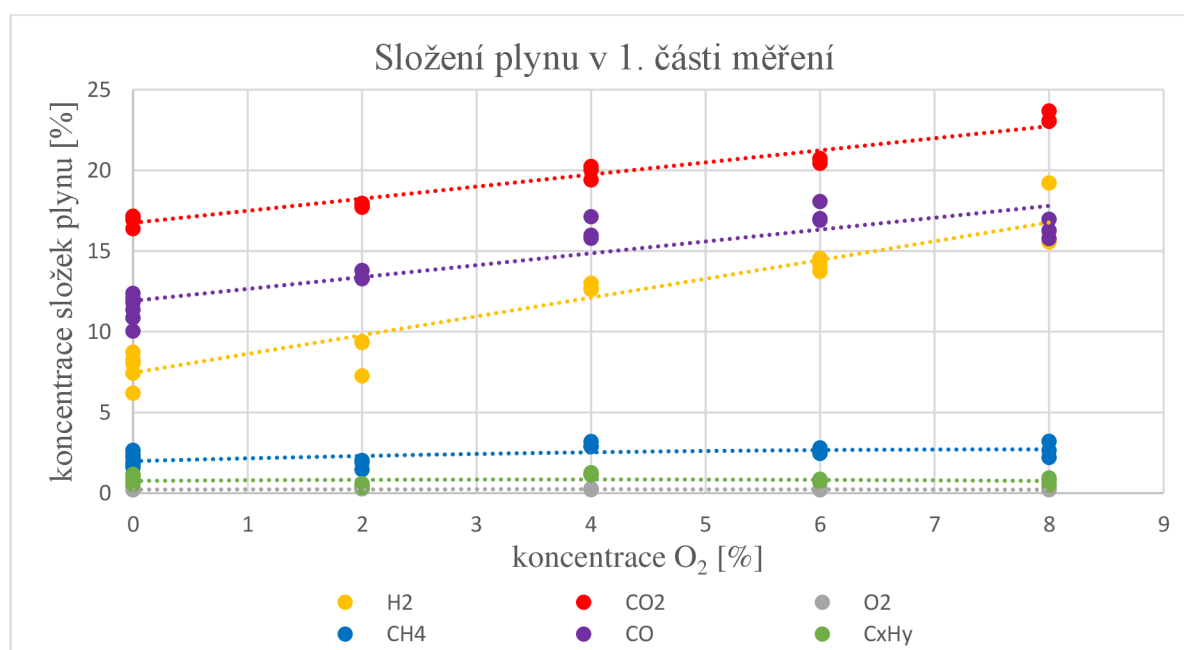
Složení plynu je jednou z jeho nejdůležitějších vlastností. Jak bylo ukázáno v teoretické části, zplyňování s obohaceným vzduchem má na něj významný vliv.

6.1.1 Měření s teplotou kyslíku 100 °C

Tab. 6.1: Složení výsledného plynu

	O ₂ obohacení [%]				
	0	2	4	6	8
H ₂ [obj. %]	7,77	8,65	12,76	14,11	16,98
CO ₂ [obj. %]	16,95	17,83	19,88	20,60	23,25
CO [obj. %]	11,41	13,45	16,29	17,32	16,33
N ₂ [obj. %]	60,76	57,55	46,68	44,43	39,80
O ₂ [obj. %]	0,22	0,26	0,23	0,22	0,22
CH ₄ [obj. %]	2,08	1,79	2,99	2,57	2,68
C _x H _y [obj. %]	0,82	0,48	1,17	0,74	0,74

Tabulka uvádí vždy průměrnou hodnotu ze tří měření pro dané obohacení. Trendy jednotlivých složek se shodují s odbornou literaturou. S rostoucím kyslíkovým obohacením se zvyšuje v plynu koncentrace vodíku, oxidu uhličitého i oxidu uhelnatého, zatímco obsah dusíku se snižuje. Největší nárůst zaznamenal vodík, který při přidavku 8 % kyslíku dosáhl více než dvojnásobné hodnoty. Množství oxidů rostou téměř stejně, což lze ověřit téměř totožným sklonem křivek těchto látek na obrázku 6.1. Složky s menším zastoupením jako kyslík a uhlovodíky spíše kolísají. Rozdíly v naměřených hodnotách O₂ jsou při různém obohacení minimální. Označení C_xH_y zahrnuje další sledované uhlovodíky kromě metanu – acetylen (C₂H₂), etylen (C₂H₄), ethan (C₂H₆).



Obr. 6.1: Vliv obohacení kyslíkem na složení plynu

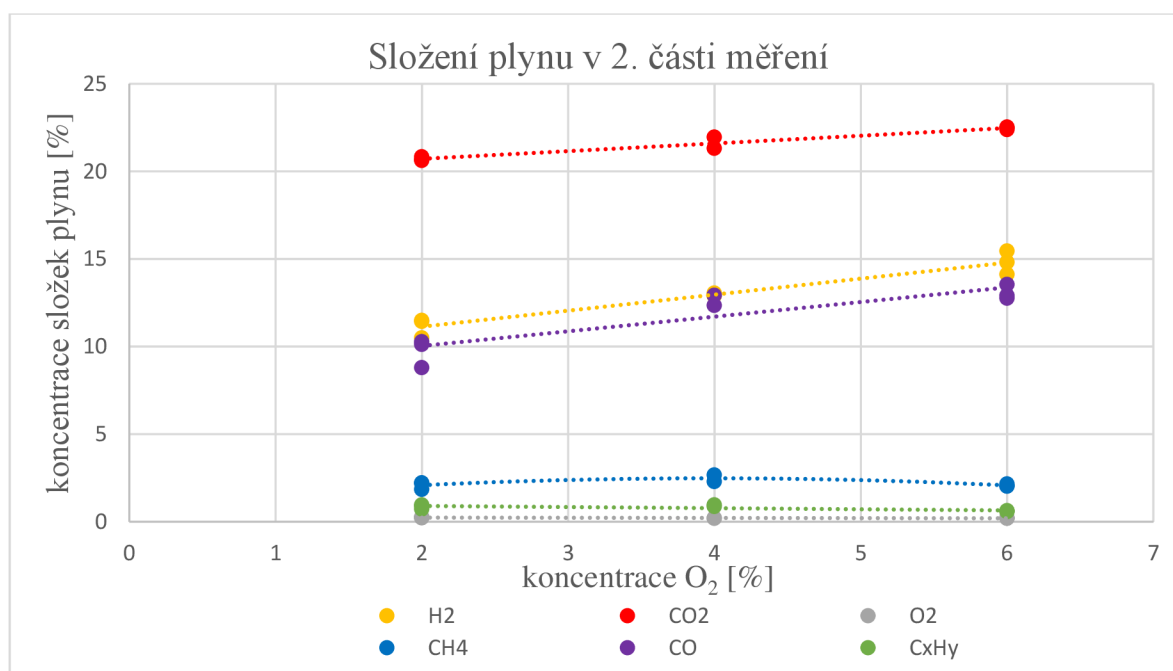
V grafu jsou na rozdíl od uvedené tabulky 6.1 znázorněny všechny 3 vzorky plynu odebrané při dané koncentraci kyslíku.

6.1.2 Měření s teplotou kyslíku okolo 400 °C

Tab. 6.2: Složení výsledného plynu

	O ₂ obohacení [%]		
	2	4	6
H ₂ [obj. %]	11,14	12,96	14,79
CO ₂ [obj. %]	20,70	21,63	22,46
CO [obj. %]	9,73	12,63	13,07
N ₂ [obj. %]	55,25	49,15	46,79
O ₂ [obj. %]	0,24	0,20	0,20
CH ₄ [obj. %]	2,08	2,48	2,07
C _x H _y [obj. %]	0,85	0,91	0,60

Trendy jednotlivých složek zůstávají samozřejmě i při vyšší teplotě kyslíku stejné. Vodík a oxid uhelnatý mají při vyšší koncentraci kyslíku téměř stejný nárůst. Obsah oxidu uhličitého se zvýšil mírněji. I přes jistou nestálost zvýšené teploty (interval 380–420 °C viz tab. 5.2) vykazují výsledky jednotlivých odběrů velmi malé odchylky, jak jde vidět z obrázku 6.2.



Obr. 6.2: Vliv obohacení kyslíkem na složení plynu

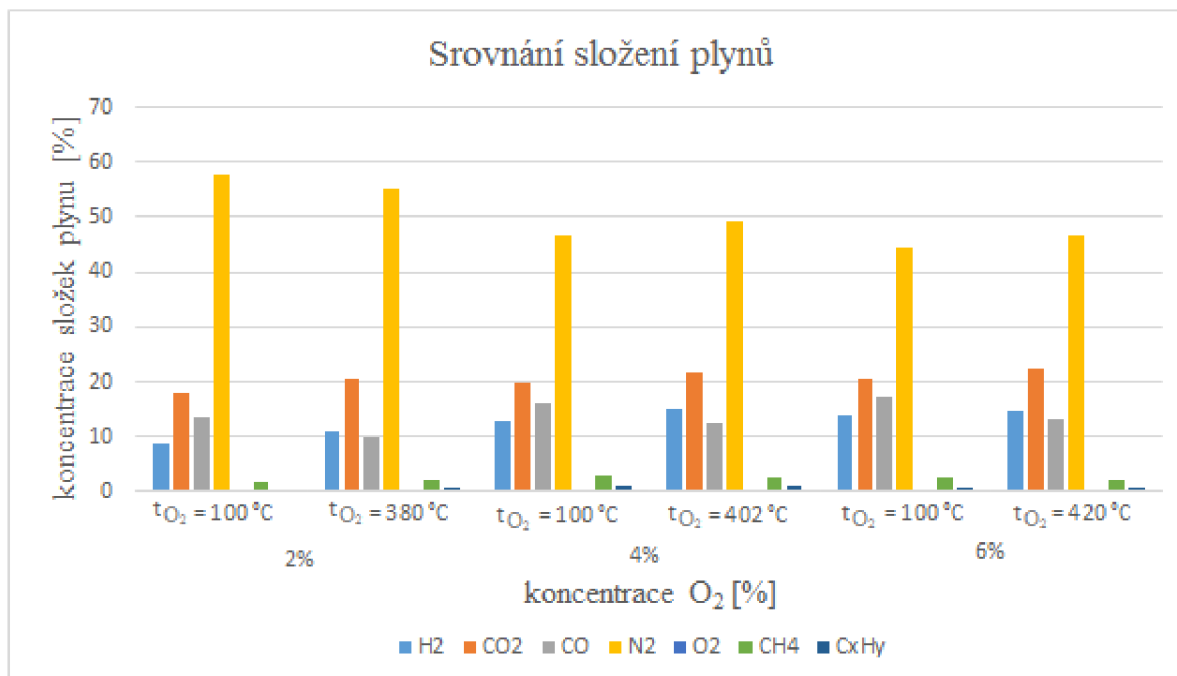
6.1.3 Srovnání

Nejvýraznější rozdíly ve složení plynu při různé teplotě obohacujícího kyslíku jsou v hodnotách oxidu uhličitého a oxidu uhelnatého. Při využití ohřátého O₂ na teplotu okolo 400 °C je ve výsledném plynu vyšší obsah CO₂ a nižší obsah CO. Zatímco rozdíly v množství oxidu uhličitého se s rostoucím obohacením zmenšují, v případě oxidu uhelnatého se ještě prohlubují a při 8 % obohacení činí rozdíl 4,25 %. Hodnoty vodíku se při prvním obohacení sice liší, nicméně poté se srovnají a jejich hodnoty při 6 % i 8 % kyslíku jsou téměř totožné.

Trend jednotlivých složek dle předpokladu zůstává stejný, avšak nárůst H₂, CO₂ a CO je v prvním případě vyšší, což znamená, že i pokles N₂ je výraznější. Hodnoty kyslíku jsou

v obou případech téměř shodné. Kolísání uhlovodíků je výraznější v případě měření s kyslíkem o teplotě 100 °C.

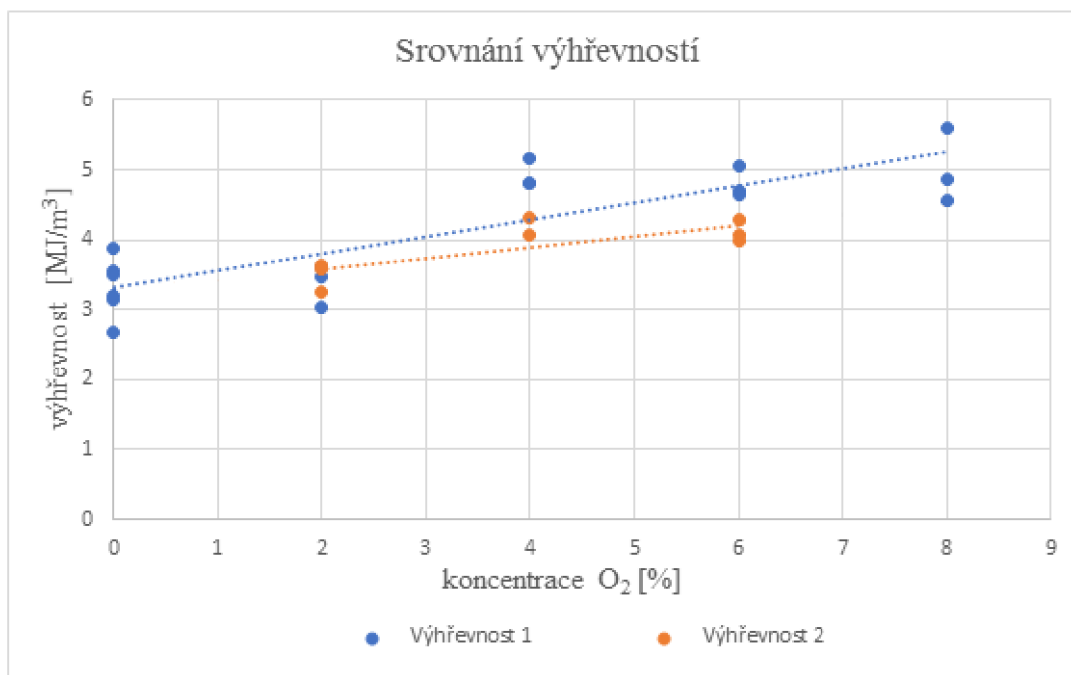
Z grafů 6.1 a 6.2 lze snadno vyvodit, že v první části měření se jednotlivé odběry více lišily než při měření se zvýšenou teplotou kyslíku, a to i přes to, že teplota kyslíku v první části měření byla stabilní, zatímco v druhé části byl její rozdíl při prvním a posledním odběru až 40 °C.



Obr. 6.3: Porovnání složení plynů při různých teplotách

6.2 Výhřevnost plynu

Další z důležitých sledovaných parametrů výsledného plynu je jeho výhřevnost. Ta byla vypočítána ze složení jednotlivých vzorků plynu, tedy obsahů výhřevných složek – H₂, CO, CH₄ a C_xH_y uvedených v minulé podkapitole. V souladu s literaturou i tyto výsledky prokázaly pozitivní vliv přídavku kyslíku na hodnoty výhřevnosti. Následující graf srovnává měření s přiváděným kyslíkem o teplotě 100 °C (výhřevnost 1) a s jeho zvýšenou teplotou na přibližně 400 °C (výhřevnost 2).



Obr. 6.4: Srovnání výhřevností z jednotlivých měření

U obou měření byl největší nárůst výhřevnosti zaznamenán při zvýšení koncentrace obohacujícího kyslíku ze 2 % na 4 %, zatímco při dalším zvýšení na 6 % naopak hodnoty výhřevnosti mírně poklesly.

Podle odborné literatury by se měla výhřevnost s vyšší teplotou vstupujícího média zvýšit, tedy v našem případě by měla být vyšší v druhé část měření, kdy se kyslík ohřál na cca 400 °C. Nicméně to se při experimentu neprokázalo. Je nutné připomenout, že se při experimentu zvýšila teplota pouze přiváděného O₂, který z celkového množství zplyňovacího média (vzduch + kyslík) tvoří pouze malou část, a proto se vliv vyšší teploty nemusel projevit. Naopak hodnoty z první části měření byly, kromě 2% obohacení, jasně vyšší. Důvodem jsou především vyšší obsahy vodíku a oxidu uhelnatého ve výsledném plynu.

Ačkoli produkovaný plyn obsahuje pouze minimální množství uhlovodíků (CH₄ a C_xH_y), jejich vliv na výhřevnost je značný. Například při zplyňování se samotným vzduchem tvoří až 40 % z celkové výhřevnosti. S rostoucím množstvím přidávaného kyslíku se jejich vliv snižuje, protože se v plynu postupně zvyšují obsahy vodíku a oxidu uhelnatého. Při 8% obohacení se uhlovodíky na výhřevnosti podílejí už jen 25 %, stále se však jedná o dost vysoký podíl. Většina odchylek v grafu 6.4 se může odůvodnit právě kolísáním obsahů uhlovodíků, protože koncentrace vodíku a oxidu uhelnatého rostou relativně spolehlivě.

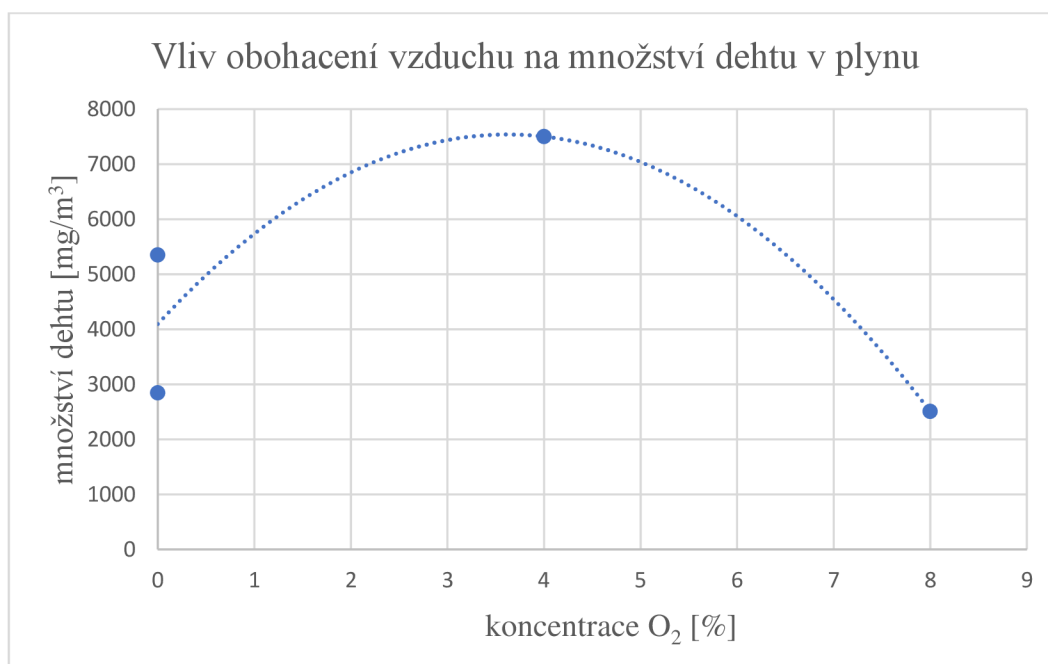
Následující tabulka uvádí hodnoty, které byly použity pro výpočet výhřevnosti.

Tab. 6.3: Hodnoty výhřevnosti látek obsažených ve výsledném plynu

	výhřevnost [MJ/m ³]
vodík H ₂	10,22
oxid uhelnatý CO	11,96
metan CH ₄	33,95
acetylen C ₂ H ₂	53,16
etylen C ₂ H ₄	55,96
ethan C ₂ H ₆	60,43

6.3 Obsah dehtu v plynu

Z důvodu následné aplikace plynu vyrobeného pomocí zplyňování biomasy je důležité sledovat množství dehtu, který obsahuje. Z následujícího grafu lze usoudit, že před možným využitím plynu jej bude nutné podrobit výraznému čištění.



Obr. 6.5: Závislost obsahu dehtu ve výsledném plynu na koncentraci přidávaného kyslíku

Obrázek 6.5 ukazuje, že tento experiment neprokázal jednoznačný vliv zvyšování přídavku kyslíku ke zplyňovacímu vzduchu na obsah dehtu ve výsledném plynu. Nicméně je třeba připomenout, že vzorky dehtu byly odebrány pouze při 3 různých koncentracích O₂, a tak tyto závěry nemusí být zcela správné.

Zajímavý je podstatný rozdíl mezi obsahem dehtu při nulové koncentraci, tedy při zplyňování pouze se vzduchem. Podmínky při odebrání těchto vzorků byly velmi obdobné, a přesto se obsah dehtu liší téměř dvojnásobně.

Z pohledu celkového množství dehtu jednoznačně nejhůře dopadlo měření při 4 % obohacení kyslíkem, tento vzorek obsahoval přibližně 7500 mg/m³ dehtu. Teplota fluidní vrstvy při tomto odběru byla nejnižší ze všech měření (asi 796 °C) a její hodnoty značně kolísaly,

nicméně velké teplotní výkyvy byly zaznamenány i při 8 % obohacení, při kterém však zdaleka dehet nedosahuje tak vysokých hodnot.

6.3.1 Dělení dehtů

Jelikož je dehet směs mnoha chemických látek, existují pro lepší orientaci a charakteristiku různá dělení. ECN⁸ rozdělila dehet do tříd podle nejdůležitějších vlastností (teploty počátku kondenzace a rozpustnosti ve vodě) [5, 49]:

- 1. třída – nejtěžší dehty, které kondenzují při vysokých teplotách ve velmi nízké koncentraci, pomocí plynové chromatografie nejsou zjistitelné
- 2. třída – velice reaktivní heterocyklické sloučeniny, díky své polaritě jsou vysoce rozpustné ve vodě
- 3. třída – aromatické komponenty, lehké uhlovodíky, které nejsou důležité z hlediska kondenzace a rozpustnosti ve vodě, jejich význam tkví v reakčním spojení dehtu (kromě benzenu, který není touto klasifikací považován za dehet)
- 4. třída – lehké polyaromatické uhlovodíky (2–3 benzenová jádra), kondenzují při relativně vysokých koncentracích a středních teplotách
- 5. třída – těžké polyaromatické uhlovodíky (4–5 benzenových jader), kondenzují při relativně vysokých teplotách a nízkých koncentracích

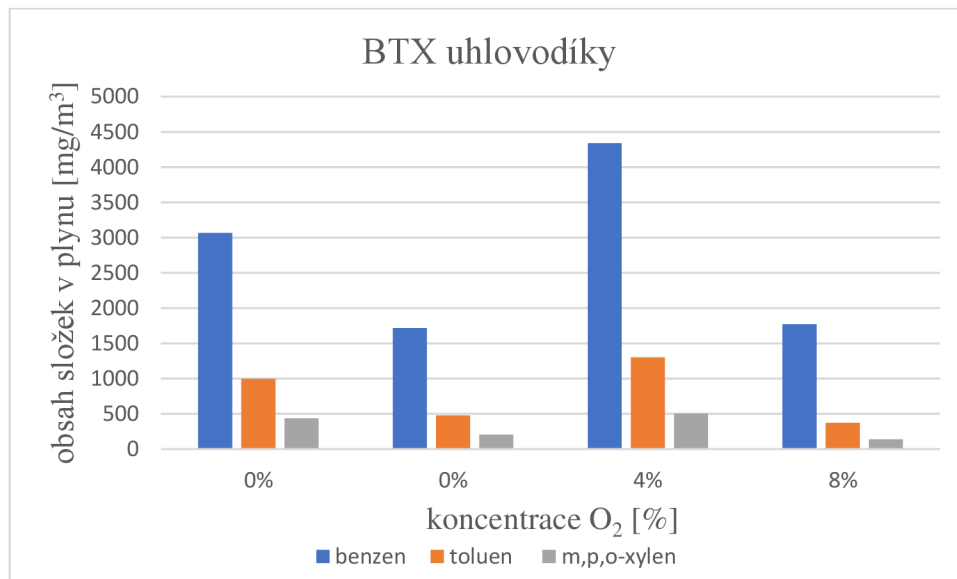
Následující tabulka ukazuje, že největší zastoupení v analyzovaných vzorcích má 3. třída. Do této skupiny patří například toluen, který se na množství dehtu uvedeném v tabulce podílí přibližně 70 %. Nicméně stejně jako u celkového množství dehtu na obrázku 6.5, ani zde není viditelný jasný trend při větším množství přidávaného kyslíku.

Tab. 6.4: Obsah jednotlivých tříd dehtu při různém obohacení

	O ₂ obohacení [%]			
	0	0	4	8
2. třída [mg/m ³]	45,6	12,0	87,2	12,7
3. třída [mg/m ³]	1432,9	683,1	1807,5	511,5
4. třída [mg/m ³]	797,0	426,4	1244,6	210,0
5. třída [mg/m ³]	7,9	4,4	23,6	0,9

Důležitou skupinou jsou tzv. BTX látky, do které patří 5 sloučenin – benzen, toluen a 3 formy xylenu. Jedná se o aromatické uhlovodíky, které jsou velmi důležitými petrochemickými materiály [50]. Benzen, který výše uvedené dělení do tříd nezahrnovalo, je co do obsahu ve sledovaných vzorcích nejvýznamnější látkou. Z pohledu jeho procentuálního zastoupení v celkovém množství BTX látek, je možné sledovat jeho mírný nárůst s rostoucí koncentrací kyslíku.

⁸ Energy Research Centre of the Netherlands [49]



Obr. 6.6: Obsah BTX látek při různém obohacení

6.4 Výtěžek plynu

Jeden z mála parametrů, na který má přidavek kyslíku negativní vliv je výtěžek plynu. K jeho určení se použije rovnice 11:

$$Y = \frac{\dot{m}_{sp}}{\dot{m}_{pal}} [-]$$

kde:

\dot{m}_{sp} je hmotnostní tok suchého plynu [kg/hod]

\dot{m}_{pal} je hmotnostní tok přiváděného paliva [kg/hod]

Hmotnostní průtok paliva je možné určit z obrázku 5.13, tedy z grafu zobrazující podávací schopnost šnekového dopravníku, jelikož jsou známy hodnoty frekvence po celou dobu měření. Pro větší přesnost se křivka závislosti rozdělila na dvě části. První tři body jsou proloženy křivkou kvadratické funkce, na ni navazuje křivka funkce lineární. Pomocí rovnic těchto křivek se z frekvence dopočítaly hodnoty hmotnostních průtoků pro daná obohacení.

Množství plynu se určí z hmotnostní bilance zplyňovacího reaktoru.

$$\dot{m}_{pal} + \dot{m}_{vz} + \dot{m}_{méd} = \dot{m}_{pl} + \dot{m}_{úl} \quad \text{rovnice 18}$$

kde:

\dot{m}_{vz} je hmotnostní tok vstupujícího vzduchu [kg/hod]

$\dot{m}_{méd}$ je hmotnostní tok vstupujícího média [kg/hod]

\dot{m}_{pl} je hmotnostní tok vystupujícího plynu [kg/hod]

$\dot{m}_{úl}$ je hmotnostní tok úletu, které jsme stanovili ze zkušeností na 7 % [kg/hod]

Hmotnostní tok plynu pro 2% obohacení se tedy určí následovně:

$$\begin{aligned} \dot{m}_{sp}^{2\%} &= \dot{m}_{pal}^{2\%} + \dot{m}_{vz1}^{2\%} + \dot{m}_{méd}^{2\%} - \dot{m}_{úl}^{2\%} = 12,795 + 26,868 + 0,761 - 2,475 = \\ &= 37,594 \text{ kg/hod} \end{aligned}$$

Bohužel není známá vlhkost výsledného plynu a plyn se tedy nemůže přepočítat na suchý, proto se dál pracuje s hodnotou, která přímo vyšla z hmotnostní bilance.

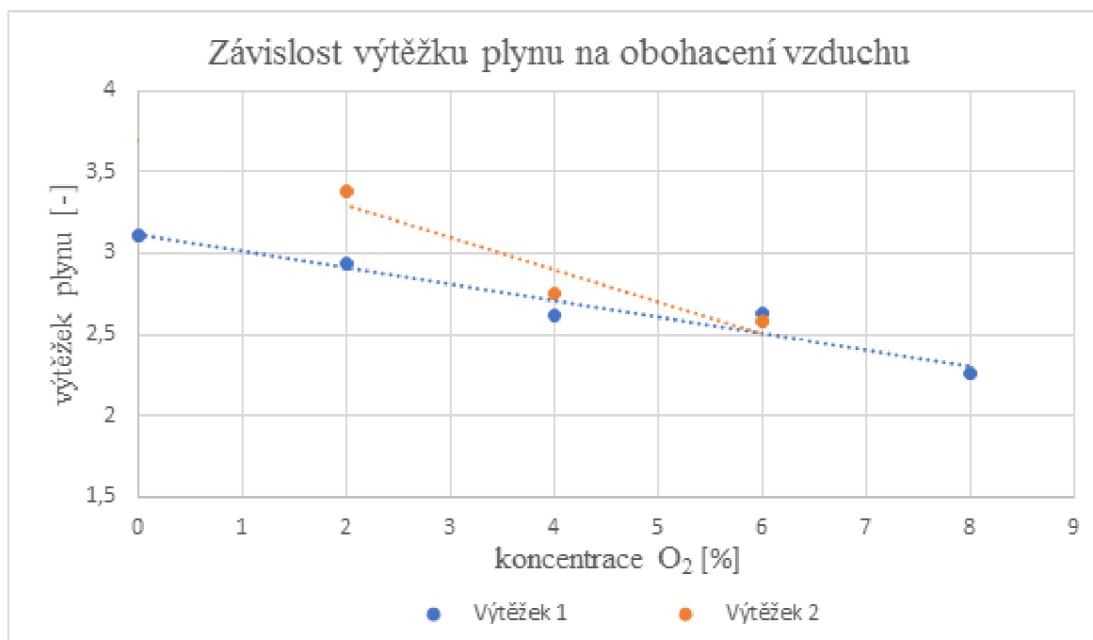
$$Y^{2\%} = \frac{\dot{m}_{pl}^{2\%}}{\dot{m}_{pal}^{2\%}} = \frac{37,594}{12,795} = 2,938$$

Dosazované hodnoty pro jednotlivá obohacení i výsledné množství plynu a hodnotu výtěžku ukazují následující tabulka.

Tab. 6.5: Hodnoty potřebné pro výpočet výtěžku plynu a jeho výsledek

O ₂ obohacení [%]	\dot{m}_{pal} [kg/hod]	$\dot{m}_{méd}$ [kg/hod]	$\dot{m}_{úil}$ [kg/hod]	\dot{m}_{pl} [kg/hod]	Y [-]
1. část měření, $t_{O_2} = 100\text{ °C}$, $\dot{m}_{vz} = 26,868\text{ kg/hod}$					
0	11,475	0	2,684	35,659	3,108
2	12,795	0,761	2,475	37,594	2,938
4	15,652	1,563	3,086	40,996	2,620
6	16,014	2,409	3,170	42,117	2,631
8	21,126	3,311	3,592	47,718	2,258
2. část měření, $t_{O_2} = 400\text{ °C}$, $\dot{m}_{vz} = 28,524\text{ kg/hod}$					
2	11,159	0,809	2,834	37,657	3,375
4	15,403	1,662	3,191	42,397	2,752
6	17,481	2,561	3,400	45,165	2,584

Z tabulky lze vidět, že množství výsledného plynu téměř přesně lineárně roste se zvyšujícím se obohacením. Opačný trend má výtěžek plynu – jeho hodnoty klesají. Výsledky tedy potvrzují poznatky získané v teoretické části. Obrázek 6.7 zobrazuje hodnoty výtěžku a jeho trendy. V případě přiváděného kyslíku s vyšší teplotou okolo 400 °C (na obrázku výtěžek 2), je křivka strmější než u kyslíku s teplotou 100 °C.



Obr. 6.7: Vliv přídavku kyslíku na výtěžek plynu

6.5 Účinnost výroby chladného plynu CGE

Významný ukazatel kvality zplyňovacího procesu se určí z rovnice 12.

$$CGE = \frac{Q_{pl}^s \cdot \dot{V}_{pl}}{\dot{m}_{pal} \cdot Q_{pal}^s} [-]$$

kde:

Q_{pl}^s je spalné teplo produkovaného plynu [MJ/m³]

\dot{V}_{pl} je objemový průtok produkovaného plynu [m³/hod]

Q_{pal}^s je spalné teplo paliva [MJ/kg]

Spalné teplo plynu se vypočítalo obdobně jako výhřevnost pomocí jeho složení. Objemový průtok se získal jako podíl hmotnostního průtoku ku hustotě plynu, která se určila také ze složení plynu. Spalné teplo paliva je 17,8 MJ/kg, jak je uvedeno v podkapitole 5.5.

Dosazení do vzorce pro 2% obohacení vzduchu:

$$CGE^{2\%} = \frac{Q_{plyn}^{s,2\%} \cdot \dot{V}_{pl}^{2\%}}{\dot{m}_{pal}^{2\%} \cdot Q_{pal}^{s,2\%}} = \frac{3,615 \times 26,223}{12,795 \times 17,8} = 0,49705$$

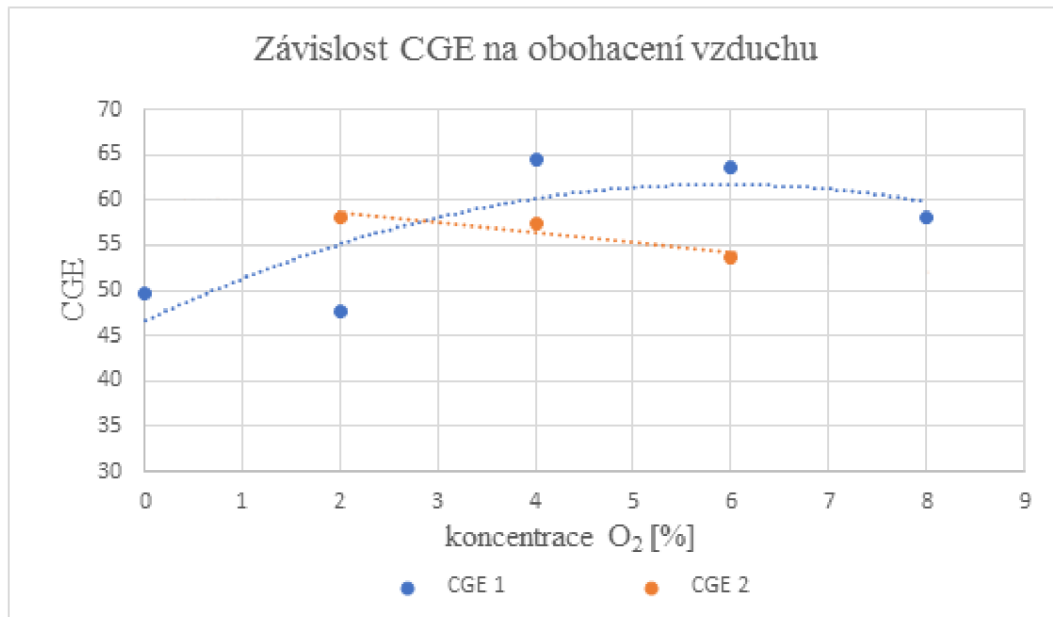
Tabulka 6.6 uvádí hodnoty nutné pro výpočet a výsledky CGE pro jednotlivá obohacení.

Tab. 6.6: Hodnoty potřebné pro výpočet účinnosti výroby chladného plynu a jeho výsledek

O ₂ obohacení [%]	Q _{pl} ^s [MJ/m ³]	Ṽ _{pl} [m ³ /hod]	ṁ _{pal} [kg/hod]	CGE [%]
<i>1. část měření</i>				
0	3,576	28,391	11,475	49,705
2	3,615	26,223	12,795	47,585
4	5,32	33,742	15,652	64,438
6	5,194	34,894	16,014	63,598
8	5,463	40,032	21,126	58,146
<i>2. část měření</i>				
2	3,810	30,271	11,159	58,065
4	4,559	34,553	15,403	57,454
6	4,494	37,173	17,481	53,688

Podle odborných pramenů by se měly hodnoty CGE s rostoucím množstvím přidávaného kyslíku jasně zvyšovat. Nicméně při tomto měření se závislost neprokázala. V první části měření, tedy při teplotě přiváděného kyslíku 100 °C (na obrázku 6.8 označeno jako CGE 1) je sice trend na následujícím grafu po většinou rostoucí a až na konci mírně klesne, nicméně jednotlivé body se od křivky relativně dost odchyľují. U 2% obohacení je účinnost výroby chladného plynu nízká z důvodu velmi malého nárůstu spalného tepla plynu. Poslední bod závislosti je také nízké hodnoty, zde může být příčinou větší množství přiváděného paliva.

Ve druhé části měření (na obrázku 6.8 označeno jako CGE 2) účinnost docela jasně klesá.



Obr. 6.8: Vliv přidavku kyslíku na účinnost výroby chladného plynu

6.6 Poměr ER

Charakteristickým poměrem v případě zplyňování se vzduchem je tzv. zplyňovací poměr ER. Jelikož toto měření probíhalo s přidavkem kyslíku je možné rovnici 14 upravit do tohoto tvaru:

$$ER = \frac{\dot{V}_{O_2}^{\text{real}}}{\dot{V}_{O_2}^{\text{stech}}} [-]$$

kde:

$\dot{V}_{O_2}^{\text{real}}$ je součet reálného množství kyslíku ve vzduchu a množství obohacujícího kyslíku [m³/hod]

$\dot{V}_{O_2}^{\text{stech}}$ je stechiometrické množství přiváděného kyslíku [m³/hod]

Stechiometrické množství kyslíku se vypočte pomocí rovnice pro určení minimálního množství kyslíku, které je potřebné pro spálení 1 kg paliva:

$$\dot{V}_{O_2\text{min}} = \frac{22,39}{100} \times \left(\frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S^r}{32,06} - \frac{O^r}{32} \right) [\text{m}^3/\text{kg}_{\text{pal}}] \quad [51] \quad \text{rovnice 19}$$

kde:

C^r je množství uhlíku v surovém palivu [-]

H^r je množství vodíku v surovém palivu [-]

S^r je množství síry v surovém palivu [-]

O^r je množství kyslíku v surovém palivu [-]

Všechna množství daných látek v původním palivu jsou uvedena v tabulce 5.5.

$$\dot{V}_{O_2\text{min}} = 22,39 \times \left(\frac{0,446}{12,01} + \frac{0,0546}{4,032} + \frac{0,0001}{32,06} - \frac{0,384}{32} \right) = 0,866 \text{ m}^3/\text{kg}_{\text{pal}}$$

Pomocí součinu minimálního množství kyslíku s daným množstvím přiváděného paliva se získá stechiometrické množství.

$$\dot{V}_{O_2}^{\text{stech},2\%} = \dot{m}_{\text{pal}}^{2\%} \times \dot{V}_{O_2\text{min}} = 12,795 \times 0,866 = 11,080 \text{ m}^3/\text{hod} \quad \text{rovnice 20}$$

A finálně se může dosadit do vzorce pro ER:

$$ER^{2\%} = \frac{\dot{V}_{O_2}^{real}}{\dot{V}_{O_2}^{stech,2\%}} = \frac{(\dot{V}_{vz}^{2\%} \times 0,21) + \dot{V}_{\Delta O_2}^{2\%}}{\dot{V}_{O_2}^{stech,2\%}} = \frac{(20,828 \times 0,21) + 0,525}{11,080} = 0,442$$

Hodnoty potřebné k dosazení a výsledky pro všechna měření uvádí následující tabulka.

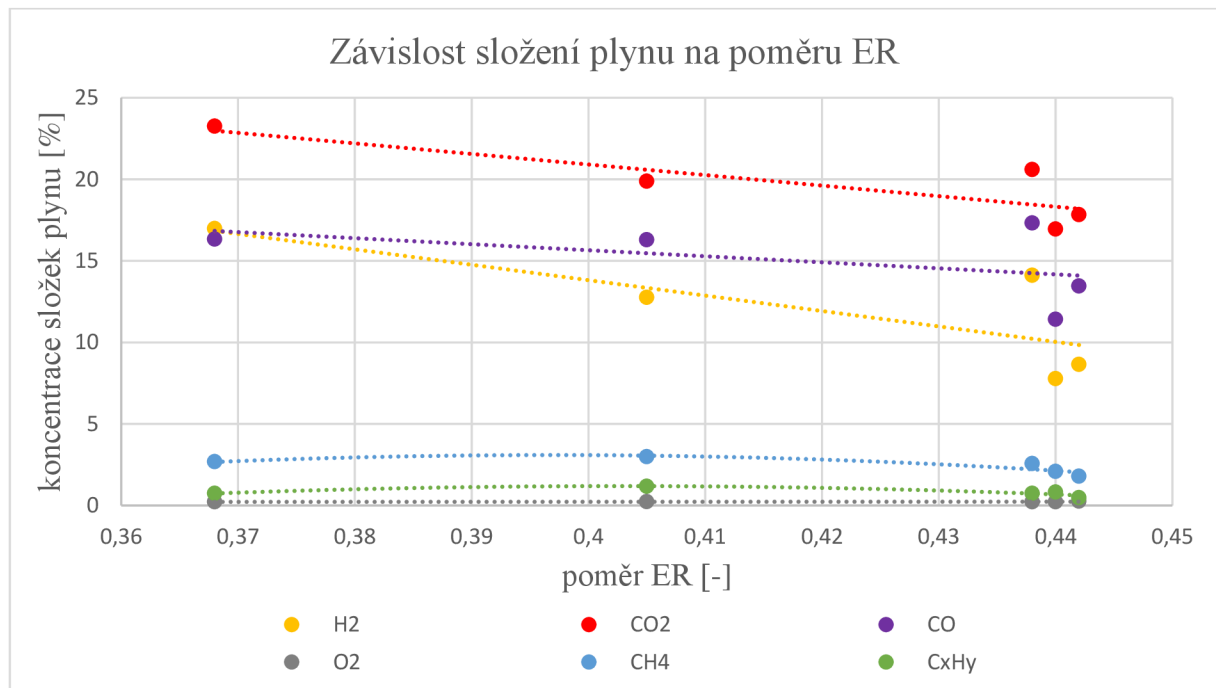
Tab. 6.7 Hodnoty poměru ER pro jednotlivá kyslíková obohacení

O ₂ obohacení [%]	\dot{m}_{pal} [kg/hod]	$\dot{V}_{O_2}^{stech}$ [m ³ /hod]	$\dot{V}_{\Delta O_2}$ [m ³ /hod]	ER [-]
<i>1. část měření, $\dot{V}_{vz} = 20,828 \text{ m}^3/\text{hod}$</i>				
0	11,475	9,937	0	0,440
2	12,795	11,080	0,525	0,442
4	15,652	13,553	1,110	0,404
6	16,014	13,865	1,701	0,438
8	21,126	18,299	2,354	0,368
<i>2. část měření, $\dot{V}_{vz} = 22,111 \text{ m}^3/\text{hod}$</i>				
2	11,159	9,663	0,574	0,540
4	15,403	13,339	1,179	0,436
6	17,481	15,138	1,817	0,427

Většina hodnot ER kolísala okolo 0,42. V porovnání s optimálním intervalem zplyňovacího poměru (0,2 – 0,4), se jedná o mírně vyšší hodnotu. V obou částech měření se však vždy jedna hodnota výrazněji odchylovala. V první části s teplotou přiváděného kyslíku 100 °C se jedná o zplyňovací poměr při 8% obohacení. Jelikož množství přiváděného kyslíku roste rovnoměrně, je třeba hledat příčinu v množství přiváděného paliva, které v tomto případě výrazněji narostlo.

V druhé části měření byl největší výkyv zplyňovacího poměru zaznamenán naopak při nejnižším obohacení, důvod však bude nejspíš opět na straně paliva.

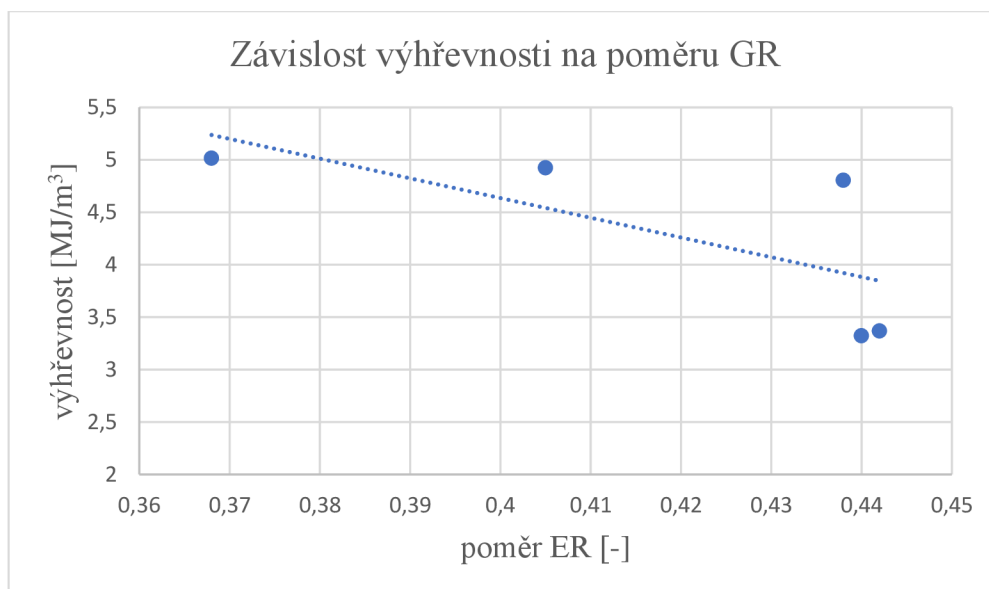
Pro vyhodnocení vlivu ER na různé parametry výsledného plynu byla použita pouze první část měření, jelikož obsahuje více naměřených hodnot a výsledky budou tedy prokazatelnější.



Obr. 6.9: Vliv poměru ER na složení plynu

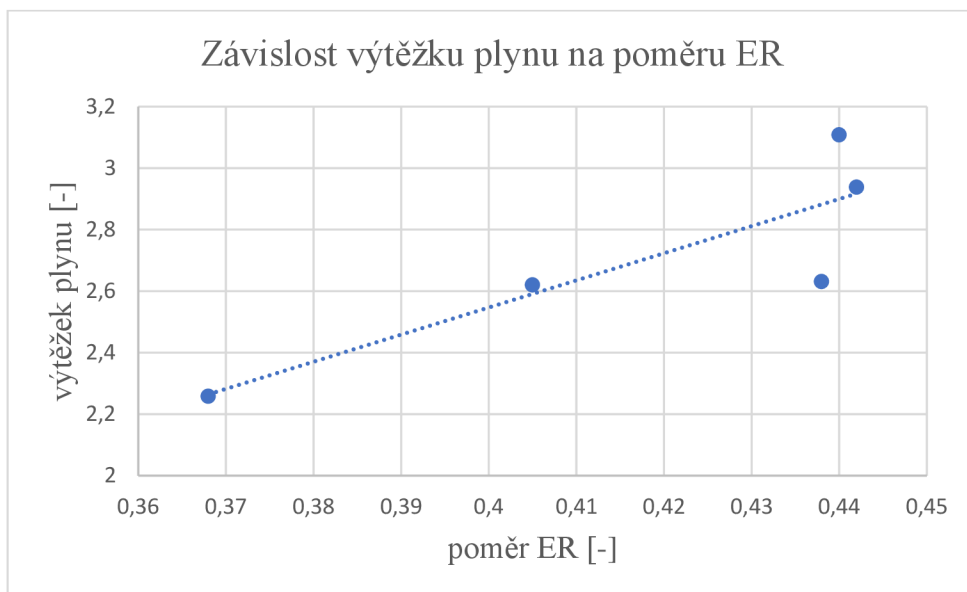
Při zvyšování zplyňovacího poměru se prokázalo snížení množství látek, které jsou v plynu zastoupené nejvíce tedy oxid uhličitý, oxid uhelnatý a vodík, jehož pokles byl největší. Obsahy ostatních látek kolísají bez znatelného trendu.

Jedinou hodnotou, která se odchylovala nastala při ER = 0,438, což odpovídá 6% obohacení vzduchu. Příčina tohoto jevu však není zcela jasná, jelikož podmínky při tomto odběru byly oproti jiným odběrům ustálené.

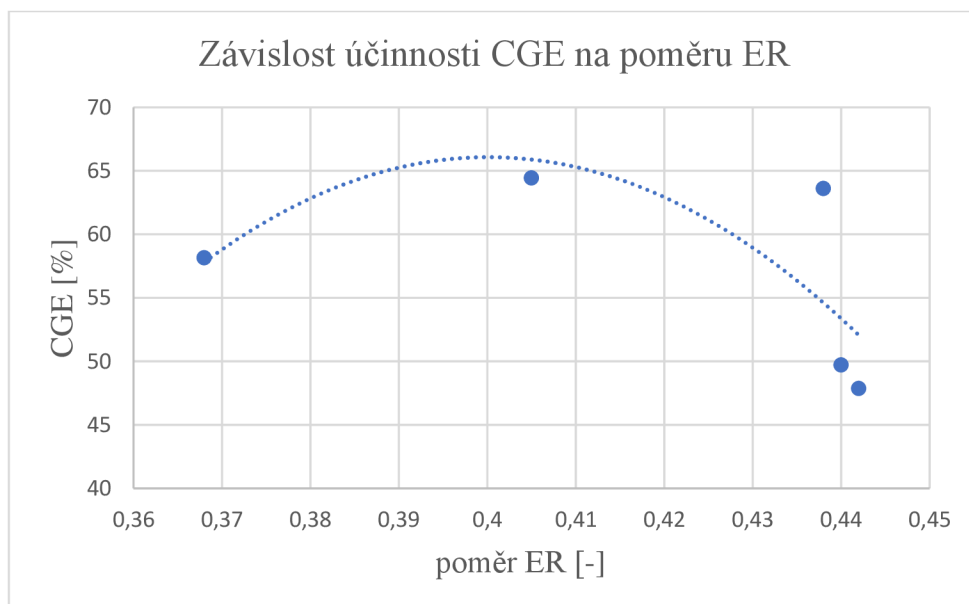


Obr. 6.10: Vliv poměru ER na výhřevnost plynu

Výhřevnost se zvyšujícím se zplyňovacím poměrem klesá, zatímco hodnoty výtěžku rostou. Obě tyto závislosti jsou v souladu s poznatky v teoretické části práce. Také na obrázcích 6.10 a 6.11 je možné pozorovat výrazný výkyv při ER = 0,438, nicméně i přesto se hodnota drží nastaveného trendu.



Obr. 6.11: Vliv poměru ER na výtěžek plynu



Obr. 6.12: Vliv poměru ER na účinnost výroby chladného plynu CGE

Účinnost výroby chladného plynu nemá na poměru ER jednoznačnou závislost. Pokud se její hodnoty proloží polynomickeou křivkou 2. stupně bude maximum účinnosti přibližně při ER 0,4 a poté již bude klesat. Nicméně jedná se o pouhý odhad, jelikož na takové tvrzení nebylo proměřeno dostatečné množství bodů.

Vliv zplyňovacího poměru na obsah dehtu v plynu se při tomto měření neprokázal.

6.7 Poměr GR

Pro zplyňování se vzduchem s přidavkem kyslíku byl stanoven poměr GR. Pro jeho výpočet použijeme rovnici 16. Při experimentu nebyla ke zplyňovacímu vzduchu přidávána žádná pára, proto se může tato rovnice upravit do následujícího tvaru:

$$GR = \frac{\dot{m}_{O_2}}{\dot{m}_{pal} \times (1 - W^r - A^r)} \quad [-]$$

kde:

\dot{m}_{O_2} je součet množství kyslíku ve vzduchu a množství obohacujícího kyslíku [kg/hod]

W^r je obsah vody v palivu [-]

A^r je obsah popeloviny v palivu [-]

Množství kyslíku bylo vypočítáno v podkapitole 5.2, pouze je nutné pomocí hustoty převést objemový průtok na hmotnostní. Vlhkost paliva byla změřena přesně na 12,73 % a obsah popeloviny je uveden v tabulce 5.4.

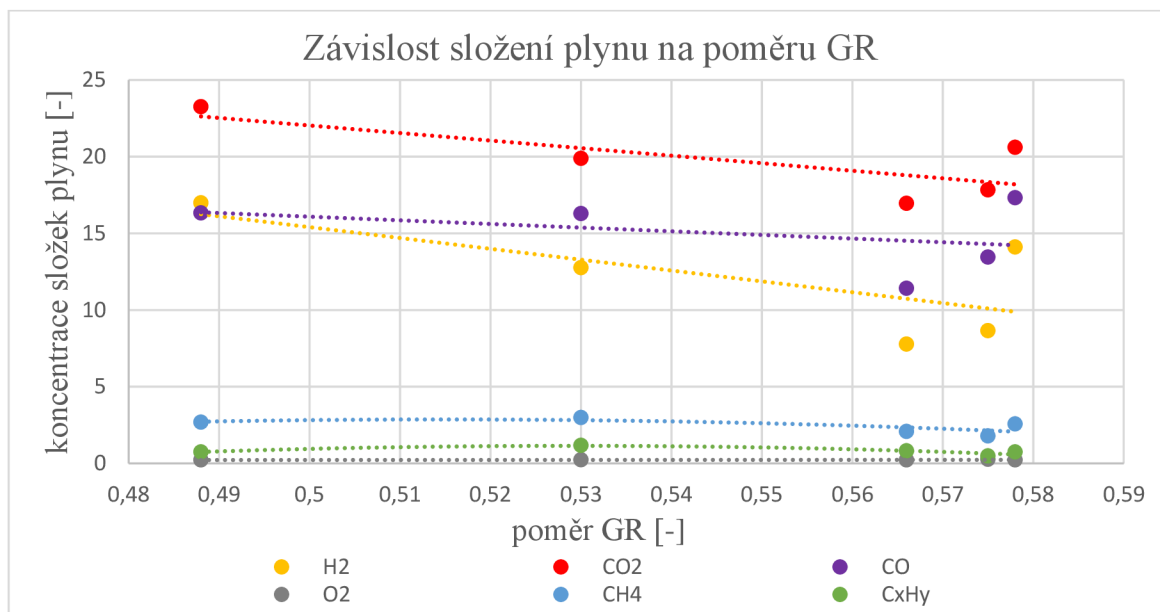
$$GR^{2\%} = \frac{\dot{m}_{O_2}^{2\%}}{\dot{m}_{pal}^{2\%} \times (1 - W^r - A^r)} = \frac{0,740}{12,795 \times (1 - 0,1273 - 0,0047)} = 0,575$$

Hodnoty potřebné k dosažení a výsledky pro všechna měření uvádí následující tabulka.

Tab. 6.8: Hodnoty poměru GR pro jednotlivá kyslíková obohacení

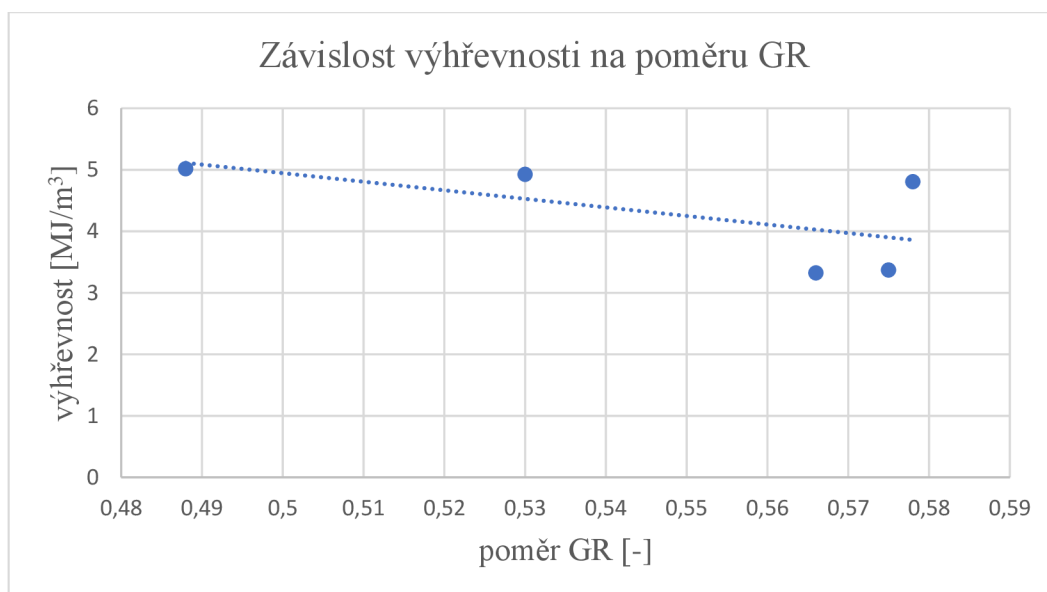
O ₂ obohacení [%]	\dot{m}_{O_2} [kg/hod]	\dot{m}_{pal} [kg/hod]	GR [-]
1. část měření, O ₂ ve vzduchu = 5,642 kg/hod			
0	0	11,475	0,566
2	0,740	12,795	0,575
4	1,564	15,65	0,530
6	2,397	16,01	0,578
8	3,317	21,13	0,488
2. část měření, O ₂ ve vzduchu = 5,990 kg/hod			
2	0,809	11,159	0,702
4	1,662	15,403	0,572
6	2,561	17,481	0,564

Hodnoty poměru GR při různém kyslíkovém obohacení kolísají přibližně okolo hodnoty 0,56. Stejně jako u zplyňovacího poměru ER se větší odchylky vyskytly pro 8% obohacení v první části a 2% obohacení v části druhé, proto i příčiny těchto výkyvů budou obdobné.



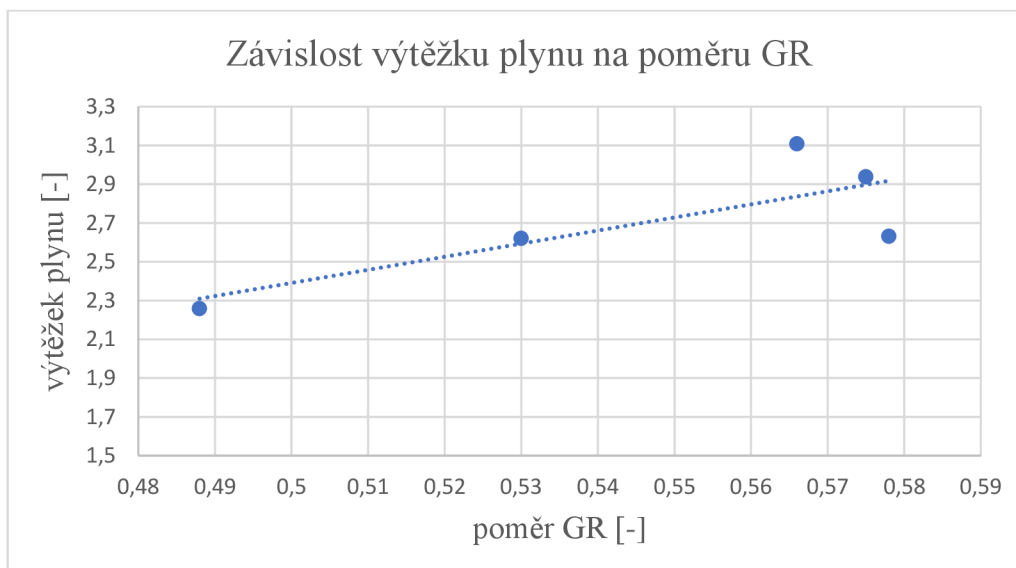
Obr. 6.13: Vliv poměru GR na složení plynu

Stejně jako v případě vlivu zplyňovacího poměru ER na složení plynu, i u GR platí pro látkové složení plynu stejná závislost. Vodík a oxid uhličitý i uhelnatý s rostoucím poměrem klesají, zatímco hodnoty ostatních látek na obrázku 6.13 kolísají. Odchyly hodnot okolo poměru GR = 0,57 představují pro tyto závěry určitou nejistotu, protože jeden z bodů vykazuje jasný nárůst oproti předchozí hodnotě.

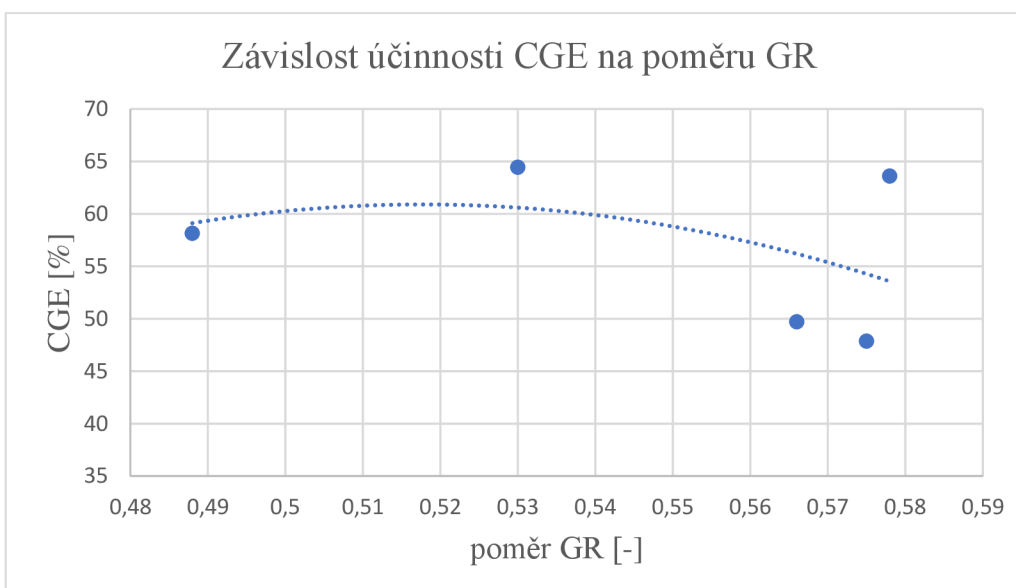


Obr. 6.14: Vliv poměru GR na výhřevnost plynu

I při pohledu na další výsledky vlivu GR je možné pozorovat v pravé části grafů 6.14 a 6.15 jistý rozptyl, nicméně všechny body se drží nastaveného trendu a potvrzují tak negativní vliv rostoucího poměru GR na výhřevnost a pozitivní vliv na výtěžek.



Obr. 6.15: Vliv poměru GR na výtěžek plynu



Obr. 6.16: Vliv poměru GR na účinnost výroby chladného plynu CGE

V případě účinnosti CGE toto měření neprokázalo jasnou závislost. Body na obrázku 6.16 byly proloženy polynomickou křivkou 2. stupně, nicméně jednotlivé hodnoty se od ní dost odchyľují. Body s $GR = 0,575$ a $GR = 0,578$ vykazují rozdíl v CGE přes 15 %, což vyhodnocení této závislosti příliš neulehčuje.

Vliv poměru GR na množství dehtu se stejně jako u ER neprokázal.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo charakterizovat proces zplyňování s přidavkem kyslíku ke zplyňovacímu vzduchu a ověřit dopad takového média na kvalitu výsledného plynu. Dílčími úkoly byla rešerše požadavků na kvalitu plynu a studie využití kyslíku pro zplyňování. Ověřit tyto poznatky měl experiment s různým obohacením vzduchu, jehož výsledky byly vyhodnoceny v poslední části práce.

Úvodní tři kapitoly se věnují teoretické rešerši. Na konci každé kapitoly jsou pro přehlednost a ujasnění nabytých poznatků uvedena shrnutí. Po stručné historii na začátku následuje charakteristika a vymezení pojmu biomasy a popis zplyňovacího procesu. Dále jsou rozebrány jednotlivé fáze zplyňování – sušení, pyrolýza, oxidace a redukce. První kapitolu uzavírá představení nejčastěji používaných zplyňovacích zařízení, přičemž největší prostor byl dán generátoru s fluidním ložem z důvodu jeho použití při experimentu.

Druhá kapitola se soustředí na plyn, který je výsledkem zplyňování biomasy. V úvodu jsou definovány ukazatele kvality plynu jako výhřevnost a výtěžek plynu či různé účinnosti procesu, které jsou konkrétně vypočítány v praktické části práce. Plyn nachází využití ve výrobě tepla a elektrické energie, případně kapalných a plynných paliv a dalších chemikálií. Hlavním problémem při jeho aplikaci je vysoký obsah nečistot, především prachu a dehtu. Proto se plyn musí od těchto látek očistit, což je náročné jak technologicky, tak i finančně, nicméně touto problematikou se práce více nezabývá. Složení a jakost plynu nejvíce ovlivňují vlastnosti paliva, použité zplyňovací médium, z provozních podmínek především teplota a dále také přítomnost inertního materiálu a katalyzátoru v loži reaktoru.

Poslední kapitola teoretické části se věnuje konkrétním zplyňovacím médiím a jejich vlivu na produkovaný plyn. Nejčastěji používaný vzduch je sice levný a dobře dostupný, nicméně produkovaný plyn není příliš kvalitní. Proto se častěji používá v kombinaci s jinými médii jako s vodní párou, oxidem uhličitým nebo právě kyslíkem. Obohacení vzduchu kyslíkem má pozitivní vliv na výhřevnost plynu i účinnost zplyňování a účinnost uhlíkové přeměny. Při hledání optimálního množství přidávaného kyslíku je třeba si dát pozor na pokles výtěžku plynu.

Druhá polovina práce se týká provedeného experimentu. V úvodu je popsán použitý atmosférický zplyňovací generátor s fluidním ložem – BIOFLUID. První část další kapitoly popisuje průběh měření, je zde uveden graf průběhu teplot v reaktoru spolu s tabulkami uvádějícími provozní podmínky. Následuje popis způsobu odběru a analýzy plynu a dehtu a charakteristika smrkové štěpky, která byla použita jako palivo.

Závěr práce je věnován výsledkům a jejich vyhodnocení. Experiment byl rozdělen na dvě části – v první byl zplyňovací vzduch obohacován kyslíkem o teplotě 100 °C, bylo provedeno 6 odběrů plynu a 4 dehtu, v druhé části byla jeho teplota zvýšena na přibližně 400 °C a zde proběhly pouze 3 odběry plynu. Na výsledném plynu se sledovalo jeho složení, výhřevnost a výtěžek, obsah dehtu, účinnost výroby chladného plynu a také poměry ER a GR a jejich vlivy.

Zvyšování množství přiváděného kyslíku v plynu očekávaně navýšilo koncentrace vodíku, oxidu uhličitého a oxidu uhličitého, zatímco dusík klesal. Nárůst H₂ a CO přímo souvisí s výhřevností, jelikož se jedná o hořlavé složky. Prokázalo se tedy, že s rostoucím obohacením vzduchu se výhřevnost zvyšuje, ovšem vyšších hodnot dosáhla první část měření s nižší teplotou přiváděného kyslíku.

V případě množství dehtu v plynu se ve výsledcích jen těžko hledala nějaká závislost. Zajímavé bylo srovnání dvou odběrů při zplyňování pouze se vzduchem a velmi obdobnými

provozními podmínkami, přesto však byl rozdíl obsahů dehtu téměř dvojnásobný. Pro lepší vyhodnocení by bylo nutné provést více odběrů.

Parametr plynu, jehož výsledky odpovídaly teoretické rešerši byl výtěžek. Jeho hodnoty v obou částech měření klesly s rostoucím obohacením přibližně o hodnotu 0,8. Naopak účinnost výroby chladného plynu vykazovala různé trendy. Při teplotě přiváděného kyslíku 100 °C hodnoty účinnosti rostly do 4% obohacení a poté začaly klesat, při teplotě přiváděného kyslíku cca 400 °C hodnoty téměř lineárně klesaly.

Z charakteristických poměrů pro zplyňování byly vyhodnoceny ER a GR. Hodnoty zplyňovacího poměru ER kolísaly okolo 0,42, respektive 0,56 u GR. Oba poměry mají na sledované parametry plynu velmi podobný vliv, s jejich rostoucími hodnotami výhřevnost klesá, zatímco výtěžek roste. v případě CGE spočítané hodnoty nevykazovaly jednoznačný trend, ovšem pro oba poměry bylo dosaženo nejvyšší účinnosti při 4% obohacení.

Shrnutí nabytých poznatků:

- s rostoucím přídavkem kyslíku se v souladu s rešerší potvrdil pozitivní vliv na hodnoty výhřevnosti, a naopak negativní vliv na výtěžek plynu
- další zvýšení kvality plynu ohřevem přiváděného kyslíku se neprokázalo, příznivý účinek by se projevil spíše při ohřevu veškerého zplyňovacího média, tedy i vzduchu
- zvýšení množství obohacujícího kyslíku, zvýšení poměru ER nebo GR neovlivňuje obsah dehtu v plynu
- v případě CGE se neprokázalo jeho zvýšení při rostoucím obohacení, jak uváděla teorie
- vyšší poměr ER a GR má na parametry plynu opačný vliv než zvýšení množství přiváděného kyslíku

Z měření nevyplývá optimální hodnota kyslíkového obohacení, při níž by plyn dosahoval nejvyšší kvality. Množství přidávaného kyslíku je vhodné volit dle následné aplikace plynu. Závěrem je nutné připomenout, že výsledky platí pro tento experiment, při použití konkrétního paliva s jeho vlastnostmi a při daných provozních podmínkách. Za obecně platné závislosti lze považovat pouze ty, které potvrdila také teoretická rešerše v první části práce.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PEER, Václav a Pavel FRIEDEL. Zplyňování – principy a reaktory. TZBinfo [online]. VŠB – TU Ostrava, Výzkumné energetické centrum, 25.1.2016 [cit. 2019-02-15].
Dostupné z:
<https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
- [2] BALÁŠ, Marek. Fluidní zplyňování biomasy, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2016, 148 stran: barevné ilustrace.
- [3] BASU, Prabir. *Combustion and gasification in fluidized beds*. CRC press, 2006, 1. vyd, 470 s, ISBN 0-8493-3396-2
- [4] POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOLIBA, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Zplyňování biomasy. In: Chemické listy[online]. Záměstný, 2012, s. 267-274 [cit. 2017-11-23]. ISSN 123-7103
- [5] BALÁŠ M., Čištění energoplynu kovovými katalyzátory, Brno: Vysoké učení technické, Fakulta strojního inženýrství, 2010, 157 stran. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, Csc.
- [6] NOSKIEVIČ, Pavel, Dagmar JUCHELKOVÁ a Bohumír ČECH. *Biomasa a její energetické využití*. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava,; Ministerstvo životního prostředí České republiky : Centrum pro otázky životního prostředí Univerzity Karlovy, 1996, 68 s. : il. ; 30 cm. ISBN 80-7078-367-2.
- [7] E4TECH. *Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes: Final report* [online]. 2009 [cit. 2019-02-04]. Dostupné z:
<http://www.e4tech.com/wp-content/uploads/2016/01/gasification2009.pdf>
- [8] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav KÁRA a Petr JEVIČ. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-86534-06-5.
- [9] KUMAR, Ajay, David D. JONES a Milford A. HANNA. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. *Energies*, 2, 556-581 [online]. 21.7.2009, 2009 [cit. 2019-02-08]. DOI: 10.3390/en20300556. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/26638081_Thermochemical_Biomass_Gasification_A_Review_of_the_Current_Status_of_the_Technology
- [10] GIL, Javier, José CORELLA, María P. AZNAR a Miguel A. CABALLERO. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 17 [online]. 1999, 389-403 [cit. 2019-02-08]. Dostupné z:
https://www.academia.edu/6180519/Biomass_gasification_in_atmospheric_and_bubbling_fluidized_bed_Effect_of_the_type_of_gasifying_agent_on_the_product_distribution
- [11] NARVÁEZ, Ian, Alberto ORÍO, María P. AZNAR a José CORELLA. *Biomass Gasification with Air in an Atmospheric Bubbling Fluidized Bed. Effect of Six Operational Variables on the Quality of the Produced Raw Gas* [online]. 1996 [cit.

- 2019-02-08]. Dostupné z:
<https://pubs-acsc-org.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/pdf/10.1021/ie9507540>
- [12] FENG, Yu, Bo XIAO, Klaus GOERNER, Gong CHENG a Jingbo WANG. Influence of Particle Size and Temperature on Gasification Performance in Externally Heated Gasifier. *Smart Grid and Renewable Energy*, 2, 158-164 [online]. 2011 [cit. 2019-02-08]. DOI: 10.4236/sgre.2011.22018. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/publication/267547204_Influence_of_Particle_Size_and_Temperature_on_Gasification_Performance_in_Externally_Heated_Gasifier
- [13] PRAVDA, Lukáš. Energoplyn – produkt zplyňování. *Energie z biomasy III – seminář*. Brno, 2004, 133-137.
- [14] BOERRIGTER, H. a R. RAUCH. Review of applications of gases from biomass gasification. KNOEF, H.A.M. Handbook Biomass Gasification. The Netherlands: Biomass Technology Group, 2005, Chapter 10: 211-230. Dostupné z:
<https://www.ecn.nl/docs/library/report/2006/rx06066.pdf>
- [15] PRAVDA, Lukáš. Biomasa jako obnovitelný zdroj energie. *Energie z biomasy III – seminář*. Brno, 2004, 127-132.
- [16] BECHNÍ, Bronislav. Biomasa – definice a členění. TZBinfo [online]. 15.5.2009 [cit. 2019-02-15]. Dostupné z:
<https://oze.tzb-info.cz/biomasa/5641-biomasa-definice-a-cleneni>
- [17] VOBOŘIL, David. Biomasa – využití, zpracování, výhody a nevýhody, energetické využití v ČR. *OENERGETICE.cz* [online]. 6.2.2017 [cit. 2019-02-15]. Dostupné z:
<https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/biomasa-vyuziti-zpracovani-vyhody-a-nevyhody/>
- [18] POHOŘELÝ, Michael a Michael JEREMIÁŠ. Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění. (kolektiv autorů), Výsledky výzkumu, vývoje a inovací pro obnovitelné zdroje energie (OZE 2010) *BIOM.cz* [online]. 24.11.2010 [cit. 2019-02-15]. Dostupné z:
<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
- [19] JEREMIÁŠ, M., M. POHOŘELÝ, M. VOSECKÝ, S. SKOBLJA, P. KAMENÍKOVÁ, K. SVOBODA a M. PUNČOCHÁŘ. Vliv reakční teploty na složení plynu z fluidního zplyňování biomasy vodní parou. *Energie z biomasy VII. - odborný seminář* [online]. Brno, 2007, 65-70 [cit. 2019-02-21].
- [20] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Ota ŠTECL. The Effect of Temperature on the Gasification Process. *Acta Polytechnica Vol. 52 No. 4* [online]. 2012, 7-11 [cit. 2019-02-22]. Dostupné z:
<https://core.ac.uk/download/pdf/81646757.pdf>
- [21] SIEDLECKI, Marcin. On the gasification of biomass in a steam-oxygenblown CFB gasifier with the focus on gas quality upgrading: technology background, experiments and mathematical modeling [online]. 2011 [cit. 2019-02-22]. ISBN 978-90-8570-790-5. Dostupné z:
<https://repository.tudelft.nl/islandora/object/uuid:e2da93b8-d504-438c-be29-a5b4c7c91160/datastream/OBJ>

- [22] GIL, Javier, José CORELLA, María P. AZNAR a Miguel A. CABALLERO. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass and Bioenergy* 17 [online]. 1999, 389-403 [cit. 2019-02-23]. Dostupné z: <https://www.journals.elsevier.com/biomass-and-bioenergy>
- [23] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ, Jiří MOSKALÍK a Zdeněk SKÁLA. STEAM INFLUENCE ON BIOMASS GASIFICATION PROCESS. *The Holistic Approach to Environment* 6(2016)3, [online]. 2015, 127-132 [cit. 2019-02-26]. ISSN 1848-0071. Dostupné z: <https://hrcak.srce.hr/file/236398>
- [24] BALÁŠ, Marek, Martin LISÝ a Jiří POSPÍŠIL. Steam Biomass Gasification – Effect of Temperature. *Applied Mechanics and Materials* [online]. Switzerland: Trans Tech Publications, 2016, 23.6.2016, 49-54 [cit. 2019-02-26]. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.832.49. ISSN 1662-7482. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/299577692_Steam_Biomass_Gasification_-_Effect_of_Temperature
- [25] SALAMI, Najdat. Gasification in fluidized bed: Effect of using of the air/steam as gasifying agent on the syngas composition. *Energie z biomasy XIII – odborný seminář* [online]. Brno, 2012, 95-101 [cit. 2019-02-26]. Dostupné z: http://www.eu.fme.vutbr.cz/file/103_1_1/
- [26] JAMES, Adrian K., Steve S. HELLE, Ronald W. THRING, P. Michael RUTHERFORD a Mohammad S. MASNADI. Investigation of air and air-steam gasification of high carbon wood ash in a fluidized bed reactor. *Energy and Environment Research*; Vol. 4, No. 1; [online]. 2014, 6.1.2014, 15-24 [cit. 2019-02-26]. DOI: 10.5539/eer.v4n1p15. ISSN 1927-0569. Dostupné z: <http://dx.doi.org/10.5539/eer.v4n1p15>
- [27] POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIAŠ, Karel SVOBODA, Petra KAMENÍKOVÁ, Siarhei SKOBLIA a Zdeněk BEŇO. CO₂ as moderator for biomass gasification. *Fuel*, vol. 117, part A [online]. Elsevier, 2014, 198-205 [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/258217048_CO2_as_moderator_for_biomass_gasification
- [28] CHENG, Yongpan, Zhihao THOW a Chi-hwa WANG. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Power Technology*, vol. 296 [online]. Elsevier, 2016, 87-101 [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591014010237>
- [29] GIBSON, Lisa. Study: Carbon dioxide in biomass gasification increases efficiency. *Biomass magazine* [online]. 18.11.2009 [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: <http://biomassmagazine.com/articles/3248/study-carbon-dioxide-in-biomass-gasification-increases-efficiency>
- [30] LIU, Lingqin, Jianhua CAO, Yaji HUANG, Chanqi LIU, Lu DONG, Ligang XU a Jianrui ZHA. Experimental study of biomass gasification with oxygen-enriched air in fluidized bed gasifier. *Science of the Total Environment* 626 [online]. Elsevier, 2018,

- 423-433 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969718300160>
- [31] HEYNE, Stefan, Truls LILIEDAHL a Magnus MARKLUNG. Biomass Gasification - A synthesis of technical barriers and current research issues for deployment at large scale [online]. 2013 [cit. 2019-02-28]. DOI: 10.13140/RG.2.1.2593.8406. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/281969143_Biomass_Gasification_-_A_synt_hesis_of_technical_barriers_and_current_research_issues_for_deployment_at_large_s_cale
- [32] HUYNH, Cuong Van a Song-Charnng KONG. Performance characteristics of a pilot-scale biomass gasifier using oxygen-enriched air and steam. *Fuel 103* [online]. Elsevier, 2013, 987-996 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112007466>
- [33] BARISANO, D., G. CANNETO, F. NANNA, et al. Steam/oxygen biomass gasification at pilot scale in an internally circulating bubbling fluidized bed reactor. *Fuel Processing Technology 141* [online]. Elsevier, 2016, 74-81 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838201530028X>
- [34] WANG, Zhiqi, Tao HE, Jianguang QIN, et al. Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier. *Fuel 150* [online]. Elsevier, 2015, 386-393 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236115002045>
- [35] LIU, Changqi, Yaji HUANG, Miaomiao NIU, Haipeng PEI, Lingqin LIU, Yongxing WANG, Lu DONG a Ligang XU. Influences of equivalence ration, oxygen concentration and fluidization velocity on the characteristics of oxygen-enriched gasification products from biomass in a pilot-scale fluidized bed. *International journal of hydrogen energy 43* [online]. Elsevier, 2018, 14214-14225 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036031991831735X>
- [36] THANAPAL, Siva Sankar, Kalyan ANNAMALAI, John M. SWEETEN a Gerardo GORDILLO. Fixed bed gasification of dairy biomass with enriched air mixture. *Applied Energy 97* [online]. Elsevier, 2012, 525-531 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306261911007781>
- [37] COMPOY, Manuel, Alberto GOMÉZ-BAREA, Fernando B. VIDAL a Pedro OLLERO. Air-steam gasification of biomass in a fluidised bed: Process optimisation by enriched air. *Fuel Processing Technology 90* [online]. Elsevier, 2009, 677-685 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382008003305>
- [38] LV, Pengmei, Zhenhong YUAN, Longlong MA, Chuangzhi WU, Yong CHEN a Jingxu ZHU. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. *Renewable Energy 32* [online]. Elsevier, 2007, 2173-2185 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096014810600334X>
- [39] RUOPPOLO, Giovanna, Francesco MICCIO, Paola BRACHI, Antonio PICARELLI a Riccardo CHIRONE. Fluidized Bed Gasification of Biomass and Biomass/Coal Pellets

- in Oxygen and Steam Atmosphere. *Chemical Engineering Transactions vol. 32* [online]. AIDIC, 2013, 595-600 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.3303/CET1332100. ISSN 1974-9791. Dostupné z: <https://pdfs.semanticscholar.org/6792/a903ef0a59e196b1bee3bc64def004001545.pdf>
- [40] Graphic courtesy of the Gasification & Syngas Technology Council. In: *Aries Clean Energy* [online]. 26.9.2017 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: <https://ariescleanenergy.com/mythbusters-debunking-8-misconceptions-gasification/>
- [41] HENRY V., Krigmont. Integrated Biomass Gasification Combined Cycle Power Generation Concept. In: *Semantic Scholar* [online]. 2001 [cit. 2019-04-02]. Dostupné z: [https://www.semanticscholar.org/paper/INTEGRATED-BIOMASS-GASIFICATION-COMBINED-CYCLE-\(-\)-Krigmont/6c43b7dbbfc0b861b939f58f2d17adb1bddad4b1/figure/0](https://www.semanticscholar.org/paper/INTEGRATED-BIOMASS-GASIFICATION-COMBINED-CYCLE-(-)-Krigmont/6c43b7dbbfc0b861b939f58f2d17adb1bddad4b1/figure/0)
- [42] JEFFREY, Phillips. Different types of gasifiers and their integration with gas turbines: Diagram of a generic entrained flow gasifier. In: *Research Gate* [online]. 2006 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/300432219_Different_types_of_gasifiers_and_their_integration_with_gas_turbines/figures?lo=1
- [43] HLINČÍK, Tomáš. Zemní plyn jako energetická a chemická surovina. *Vysoká škola chemicko-technická v Praze* [online]. 2015, 46 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <https://web.vscht.cz/~hlincikt/Z%C3%A1klady%20zpracov%C3%A1n%C3%AD%20a%20vyu%C5%BEit%C3%AD%20uhl%C3%AD%20a%20plynu/11.pdf>
- [44] Blažek, J., Rábl, V.: *Základy zpracování a využití ropy*. Druhé vydání. Vysoká škola chemicko – technologická v Praze. Praha 2006. ISBN 80-7080-619-2. Dostupné z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-619-2/pages-img/001.html
- [45] LISÝ, Martin. Zplyňování. *Mendelova univerzita v Brně* [online]. 2015, 42 [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: https://web2.mendelu.cz/af_291_projekty/files/23/23-prezentace_lisy_20-4-2015.pdf
- [46] HORVAT, Alen. *Roposed tar protocol impinger train for tar and particle samplin* [online]. In: . 2016 [cit. 2019-04-26]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/321075806_A_study_of_the_uncertainty_as_sociated_with_tar_measurement_and_an_investigation_of_tar_evolution_and_composition_during_the_air-blown_fluidised_bed_gasification_of_torrefied_and_non-torrefied_grassy_b/figures
- [47] LISÝ, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 148 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
- [48] SKÁLA, Zdeněk a Tadeáš OCHODEK. *ENERGETICKÉ PARAMETRY BIOMASY*. Brno: Vysoké učení technické v Brně Fakulta strojního inženýrství, 2007. ISBN 978-80-214-3493-6. <http://www.eu.fme.vutbr.cz/uploads/OEI/enparbio.pdf>
- [49] Classification system. *Thersites* [online]. Copyright © ECN [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>

- [50] BTX (chemistry). *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. [cit. 2019-05-09]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry))
- [51] BALÁŠ, Marek. Statika spalování. *Spalovací zařízení a výměníky tepla* [online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://moodle.vutbr.cz/pluginfile.php/262393/mod_resource/content/0/2016_05_Statika%20spalov%C3%A1n%C3%AD.pdf
- [52] Stavová rovnice. *Wikipedia: The Free Encyclopedia* [online]. [cit. 2019-05-21]. Dostupné z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Stavov%C3%A1_rovnice

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ• **seznam zkratek**

BTX	benzen, toluen a 3 formy xylenu
CCE	účinnost uhlíkové přeměny
CGE	účinnost výroby chladného plynu
ECN	Energy Research Centre of the Netherlands
ER	zplyňovací poměr
GR	zplyňovací poměr
HGE	účinnost výroby horkého plynu
HHV	spalné teplo
IGCC	integrovaný zplyňovací kombinovaný cyklus
LHV	výhřevnost
ND	nebyl detekován
OE	celková účinnost generátoru
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
PVC	polyvinylchlorid
SB	poměr páry a biomasy
SOR	steam to oxygen mass ratio,
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická
VUT	Vysoké učení technické

• **seznam symbolů**

A^r	-	obsah popeloviny v palivu
d	-	bezvodý stav
d_{af}	kg/kg	hořlavina
ΔH	kJ/mol	reakční entalpie
m	kg	hmotnost
\dot{m}	kg/hod	hmotnostní průtok
p	Pa	tlak plynu
Δp	Pa	přetlak plynu
p''	Pa	absolutní tlak vodní páry na mezi sytosti
p_c	Pa	celkový absolutní tlak vlhkého vzduchu
Q^s	MJ/kg, MJ/m ³	spalné teplo
r	-	původní neboli surový vzorek
T	K	absolutní teplota plynu
T_o	K	teplota oxidační zóny

T_r	K	teplota redukční zóny
t	$^{\circ}\text{C}$	teplota plynu
V	m^3	objem plynu
\dot{V}	m^3/hod	objemový průtok
W^r	-	obsah vody v palivu
Y	-	výtěžek plynu

- **používané indexy**

r	reálné parametry
n	normální parametry
o_2	tykající se kyslíku
vz	tykající se vzduchu
pal	tykající se paliva
sp	tykající se suchého plynu
pl	tykající se plynu
$ú$	tykající se úletu

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1.1: Autotermní a alotermní zplyňování [4].....	14
Obr. 1.2: Schémata druhů zplyňovacích reaktorů s pevným ložem [1]	18
Obr. 1.3: Schéma zplyňovacího reaktoru s fluidním ložem: a) bublinkový, b) cirkulační [31]	20
Obr. 1.4: Schéma zplyňovacího reaktoru s unášivým proudem [42]	21
Obr. 2.1: Možnosti využití plynu vyrobeného zplyňováním [40].....	25
Obr. 2.2: Schéma IGCC na biomasu [41]	26
Obr. 2.3: Vliv teploty reaktoru na výhřevnost a výtěžek produkovaného suchého plynu [19]	30
Obr. 2.4: Vliv tlaku na obsah oxidu uhelnatého a na obsah metanu [20]	30
Obr. 2.5: Přehled používaných druhů katalyzátorů [4]	31
Obr. 3.1: Závislost jednotlivých složek výsledného plynu na zplyňovacím poměru [25]	34
Obr. 3.2: Závislost teploty lože cirkulujícího fluidního generátoru na zplyňovacím poměru ve zplyňovacím generátoru s cirkulujícím fluidním ložem na dřevěný prach [3]	35
Obr. 3.3: Závislost účinnosti uhlíkové přeměny na zplyňovacím poměru ve zplyňovacím generátoru s cirkulujícím fluidním ložem na dřevěný prach [3].....	35
Obr. 3.4: Vliv poměru SB na složení výsledného plynu; množství vstupující biomasy: 0.445 kg/h, teplota: 800 °C, vzduch: 0.5 m ³ /h [25]	36
Obr. 3.5: Porovnání vlivu vzduchu a kyslíku na poměr H ₂ /CO v produkovaném plynu [34] .	39
Obr. 3.6: Vliv koncentrace kyslíku na jednotlivé složky výsledného plynu [35]	40
Obr. 3.7: Vliv koncentrace kyslíku ve zplyňovacím médiu na poměr H ₂ /CO v produkovaném plynu [34]	41
Obr. 3.8: Vliv koncentrace kyslíku na výtěžek plynu a jeho výhřevnost, účinnost zplyňování a účinnost uhlíkové přeměny [32]	42
Obr. 3.9: Vliv koncentrace kyslíku ve zplyňovacím médiu na obsah dehtu v produkovaném plynu [35]	42
Obr. 4.1: Biofluid 2	47
Obr. 4.2: Schéma zařízení Biofluid 100 [5]	48
Obr. 5.1: Průběh teplot při zplyňování	51
Obr. 5.2: Odběr plynu	54
Obr. 5.3: Označené vzorkovnice	54
Obr. 5.4: Plynový chromatograf v NETME centru na VUT v Brně	55
Obr. 5.5: Schéma odběrové trati dle Tar protocolu [46, 47]	55
Obr. 5.6: Schéma upravené odběrové trati	56
Obr. 5.7: Odběrové nádoby nachystané k použití	57
Obr. 5.8: Odběrové nádoby v chladicí lázni	57
Obr. 5.9: Použití bubnový plynoměr	57
Obr. 5.10: Vzorky dehtu odebrané 17.4.	58
Obr. 5.11: Odstátý vzorek dehtu	58
Obr. 5.12: Závislost množství dodávaného paliva na frekvenci šnekového podavače	60
Obr. 6.1: Vliv obohacení kyslíkem na složení plynu	61
Obr. 6.2: Vliv obohacení kyslíkem na složení plynu	62
Obr. 6.3: Porovnání složení plynů při různých teplotách.....	63
Obr. 6.4: Srovnání výhřevností z jednotlivých měření	64
Obr. 6.5: Závislost obsahu dehtu ve výsledném plynu na koncentraci přidávaného kyslíku ..	65
Obr. 6.6: Obsah BTX látek při různém obohacení	67
Obr. 6.7: Vliv přídatku kyslíku na výtěžek plynu	68
Obr. 6.8: Vliv přídatku kyslíku na účinnost výroby chladného plynu	70
Obr. 6.9: Vliv poměru ER na složení plynu	72

Obr. 6.10: Vliv poměru ER na výhřevnost plynu	72
Obr. 6.11: Vliv poměru ER na výtěžek plynu	73
Obr. 6.12: Vliv poměru ER na účinnost výroby chladného plynu CGE	73
Obr. 6.13: Vliv poměru GR na složení plynu	75
Obr. 6.14: Vliv poměru GR na výhřevnost plynu	75
Obr. 6.15: Vliv poměru GR na výtěžek plynu	76
Obr. 6.16: Vliv poměru GR na účinnost výroby chladného plynu CGE	76

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1: Porovnání jednotlivých typů zplyňovacích zařízení [3, 4, 5]	21
Tab. 2.1: Požadavky na maximální hodnoty znečišťujících látek v různých zařízeních [2]....	27
Tab. 2.2: Výhřevnost vybraných složek produkovaného plynu [19]	29
Tab. 3.1: Hlavní složky plynu a výhřevnost ze zplyňování dendromasy vzduchem, vodní parou a paro-kyslíkovou směsí [4]	33
Tab. 3.2: Vliv poměru SB na hodnoty spalného tepla, účinnosti uhlíkové přeměny a výtěžku produkovaného plynu [26]	37
Tab. 3.3: Shrnutí výsledků experimentu provedených ve Španělsku porovnávající různá zplyňovací média [22].....	37
Tab. 3.4: Porovnání produktu zplyňování se vzduchem a s čistým kyslíkem [34].....	39
Tab. 3.5: Parametry výsledného plynu při zplyňování s různou koncentrací kyslíku ve zplyňovacím médiu [32].....	41
Tab. 3.6: Výsledky zplyňování dřeva v bublinkovém fluidním loži [37].....	43
Tab. 3.7: Výsledky zplyňování se směsí kyslíku a páry v různém poměru [38]	44
Tab. 3.8: Porovnání zplyňování s různě obohacným vzduchem oproti směsi kyslíku a páry [33]	45
Tab. 4.1: Přibližné parametry Biofluid 2 pro jmenovitý výkon při použití dřevěné štěpky [2]47	
Tab. 4.2: Složení produkovaného plynu na zařízení Biofluid 100 [2]	49
Tab. 5.1: Provozní podmínky s kyslíkem o teplotě 100 °C a průtokem vzduchu 18 m ³ /hod ..	52
Tab. 5.2: Provozní podmínky při měření s ohřátým kyslíkem na cca 400 °C a průtokem vzduchu 20 m ³ /hod.....	52
Tab. 5.3: Výsledky výpočtů stanovující množství normálního vzduchu a potřebného kyslíku pro daná obohacení.....	54
Tab. 5.4: Hrubý rozbor smrkového dřeva [48].....	59
Tab. 5.5: Prvkový rozbor smrkového dřeva [48]	59
Tab. 6.1: Složení výsledného plynu	61
Tab. 6.2: Složení výsledného plynu	62
Tab. 6.3: Hodnoty výhřevností látek obsažených ve výsledném plynu	65
Tab. 6.4: Obsah jednotlivých tříd dehtu při různém obohacení	66
Tab. 6.5: Hodnoty potřebné pro výpočet výtěžku plynu a jeho výsledek	68
Tab. 6.6: Hodnoty potřebné pro výpočet účinnosti výroby chladného plynu a jeho výsledek	69
Tab. 6.7 Hodnoty poměru ER pro jednotlivá kyslíková obohacení	71
Tab. 6.8: Hodnoty poměru GR pro jednotlivá kyslíková obohacení	74