



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY V ATMOSFÉŘE SE ZVÝŠENÝM OBSAHEM OXIDU UHLIČITÉHO

BIOMASS GASIFICATION WITH CARBON DIOXIDE

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Karel Budai

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Ústav:	Energetický ústav
Student:	Bc. Karel Budai
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 atmosféře se zvýšeným obsahem oxidu uhličitého

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Zplyňování biomasy je alternativním termochemickým procesem využití tuhých paliv, kdy hlavním produktem je energetický plyn. Náplň diplomové práce spočívá v popsání procesu zplyňování se směsí kyslíku a oxidu uhličitého. Práce se bude věnovat dopadu zvyšování koncentrace oxidu uhličitého na zplyňovací reakce, zplyňovací proces a na kvalitu generovaného plynu. Práce v sobě zahrnuje realizaci a vyhodnocení experimentu na reálném zařízení.

Cíle diplomové práce:

- popis zplyňování a přehled typů používaných zplyňovacích zařízení
- rešerše využití oxidu uhličitého pro zplyňování a vliv na suchý reforming
- návrhu experimentů pro ověření teorie
- provedení základních experimentů a jejich vyhodnocení

Seznam doporučené literatury:

BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidised Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3398-2

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

Tato diplomová práce se zabývá použitím CO₂ při zplyňování biomasy. Teoretická část je zaměřena na popis zplyňovacího procesu a zplyňovacích zařízení. V další části je popsán vliv složení zplyňovacího media na vlastnosti generovaného plynu. Experimentální část je věnovaná zplyňování biomasy na generátoru s fluidním ložem, kdy je zkoumán vliv koncentrace CO₂ ve zplyňovacím mediu na vlastnosti generovaného plynu. V závěrečné části je zhodnocení výsledků.

Klíčová slova

Zplyňování, biomasa, oxid uhličitý, dehet

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the use of CO₂ in gasification of biomass. The theoretical part is focus on description of gasification process and gasification reactors. The next part describes the influence of the gasification medium composition on the properties of the generated gas. The experimental part is devoted to gasification of biomass on a fluidized bed generator, where the effect of CO₂ concentration in the gasification medium on the properties of the generated gas is investigated. In the final part is the evaluation of the results.

Key words

Gasification, biomass, carbon dioxide, tar

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

BUDAI, K. *Zplyňování biomasy v atmosféře se zvýšeným obsahem oxidu uhličitého*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2019. 68 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Marek Baláš, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma Zplyňování biomasy v atmosféře se zvýšeným obsahem oxidu uhličitého vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval svému vedoucímu práce panu doc. Ing. Marku Balášovi Ph.D. za cenné připomínky a rady, které mi poskytl při vypracování závěrečné práce. Poděkování dále patří paní Ing. Haně Lisé Ph.D., panu Ing. Pavlu Milčákovi a panu Ing. Patriku Elblovi za pomoc při experimentálním měření.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Zplyňování.....	12
1.1 Procesy probíhající při zplyňování	13
1.1.1 Sušení	13
1.1.2 Pyrolýza.....	13
1.1.3 Oxidace.....	13
1.1.4 Redukce.....	14
1.2 Účinnost procesu zplyňování	15
2 Zplyňovací zařízení	16
2.1 Zplyňovací reaktor s pevným ložem.....	16
2.1.1 Protiproudý reaktor UPDRAFT	16
2.1.2 Souproudý reaktor DOWNDRAFT	17
2.1.3 Reaktor s křížovým tokem CROSS-DRAFT	18
2.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem.....	18
2.2.1 Reaktor se stacionární fluidní vrstvou (BFB)	19
2.2.2 Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou (CFB)	20
2.2.3 Reaktor s duální fluidní vrstvou	20
2.3 Zplyňovací reaktor s unášivým proudem (práškový)	21
3 Zplyňovací medium.....	24
3.1 Použití oxidu uhličitého jako zplyňovací medium	25
4 Návrh experimentu	33
4.1 Popis zplyňovacího zařízení	33
4.2 Palivo	35
4.3 Metodika měření	35
4.3.1 Odběr a analýza plynu.....	36
4.3.1.1 On-line metoda	36
4.3.1.2 Off-line metoda	37
4.3.2 Odběr dehtu	38
4.3.3 Složení zplyňovacího media.....	40
5 Průběh měření.....	41
5.1 Podávací zkouška.....	41
5.2 Zplyňování za použití media CO ₂ + vzduch + O ₂	41
5.3 Zplyňování za použití media CO ₂ + vzduch.....	43
6 Výsledky měření	45
6.1 Složení a zhodnocení vyrobeného plynu	45
6.1.1 Složení plynu při použití media CO ₂ + vzduch + O ₂	45

6.1.2	Složení plynu při použití media za použití media CO ₂ + vzduch.....	48
6.1.3	Zhodnocení složení a výhřevnosti plynu	50
6.2	Složení a zhodnocení dehtu.....	55
	ZÁVĚR	59
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	61
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	64
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	66
	SEZNAM TABULEK.....	68

ÚVOD

V současné době je největší podíl vyrobené energie ze zdrojů využívající fosilní paliva. Emise produkované při spalování fosilních paliv mají negativní dopad na životní prostředí, především se jedná o emise CO₂, který se podílí na globálním oteplování. Vzhledem k mezinárodním závazkům a snižování zásob fosilních paliv je podíl jejich využití každoročně snižován a nahrazován obnovitelnými zdroji. Kromě solární, vodní, větrné a geotermální energie se v posledních letech stále více používá energie z biomasy. Na rozdíl od solární, větrné a vodní energie má energie z biomasy největší potenciál pro výrobu tepla, elektrické energie nebo pohonných hmot. Biomasa lze využít pro výrobu energie buď přímo jejím spálením nebo ji pomocí zplyňování přeměnit na plyn, který lze následně využít pro výrobu elektrické nebo tepelné energie ve spalovacích motorech, v plynových turbínách nebo v palivových článcích.

Tato práce se zabývá zplyňováním biomasy v atmosféře se zvýšením obsahem oxidu uhličitého. První část je zaměřena na rešeršní studii zplyňování, kde je popsán proces zplyňování. Následuje popis zplyňovacích reaktorů a studie vlivu zplyňovacího media na generovaný plyn.

V závěrečné části je zkoumán vliv koncentrace CO₂ ve zplyňovacím mediu na vlastnosti generovaného plynu. Experiment probíhal na zplyňovacím zařízení Biofluid 2, ve kterém byla zplyňována dřevní štěpka za přísunu různých koncentrací CO₂ ve zplyňovacím mediu. Pro každou zkoumanou koncentraci zplyňovacího media bylo odebráno několik vzorků plynu a pro tři koncentrace i vzorek dehtu. U odebraných vzorků plynu poté bylo zkoumáno složení a výhřevnost. Dále se zkoumalo množství a složení dehtu. Z těchto poznatků následně bylo vybráno nejvhodnější složení zplyňovacího media.

1 Zplyňování

Zplyňování je poměrně stará technologie, která se začala používat v 19. století na výrobu plynu pro osvětlení měst. K velkému rozšíření zplyňovacích jednotek poté došlo během 2. světové války, kdy bylo Německo z důvodu nedostatku pohonných hmot nuceno používat zplyňování uhlí a biomasy pro jejich výrobu. [1, 3]

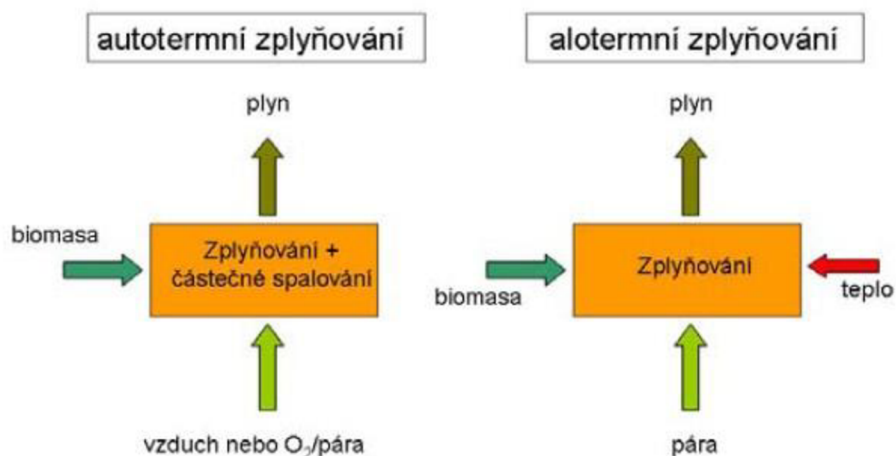
Zplyňování je termochemická přeměna pevného nebo kapalného paliva na hořlavý plyn. Tento proces probíhá díky působení vysokých teplot a zplyňovacího media, kterým bývá nejčastěji vzduch, ale používá se i čistý kyslík, pára, oxid uhličitý nebo jejich kombinace. Produktem je plyn, který obsahuje výhřevné složky (H_2 , CH_4 , CO), doprovodné složky (N_2 , CO_2 , H_2O) a znečišťující složky, jako je dehet, prach atd. Vyrobený plyn má rozdílné složení v závislosti na druhu paliva, zplyňovacího media a zplyňovacího zařízení. Výsledný plyn poté nachází uplatnění jako syntézní a energetický plyn. Zatímco syntézní plyn se využívá při transformaci pevných paliv a odpadů na benzin, naftu atd., tak energetický plyn se používá k topným účelům a kombinované výrobě tepla a elektrické energie. [3]

Zplyňování můžeme rozdělit na dva typy v závislosti na přísunu tepla potřebného pro celý proces.

Pokud je teplo získáno oxidací (hořením) části paliva (20-25 %_{hm}) přímo v reaktoru, mluvíme o tzv. autotermním (přímém) zplyňování. Při tomto zplyňování musí být do reaktoru přiveden kyslík, aby docházelo k potřebným reakcím. Vzhledem k tomu, že se nejčastěji používá vzdušný kyslík, s kterým je přivedeno i velké množství dusíku, tak se výhřevnost plynu pohybuje od 2,5 do 8 $MJ \cdot m^{-3}$. Zvýšení výhřevnosti výsledného plynu můžeme dosáhnout použitím čistého kyslíku, to má však za následek výrazné zvýšení nákladů.

Druhou variantou je alotermní (nepřímé) zplyňování, kde je zajištěn přísun tepla z cizího zdroje. Nejčastěji se pro přívod tepla používá přehřev paliva a zplyňovacího media, přenos tepla inertním materiálem (písek) do reaktoru nebo ohřevem stěn reaktoru. Z toho důvodu je konstrukce takového zařízení značně složitější, proto je potřeba počítat s vyššími investičními náklady. Vyrobený plyn však dosahuje vyšší výhřevnosti a to až 14 $MJ \cdot m^{-3}$. Při tomto typu zplyňování se jako medium nejčastěji používá vodní pára. [1,4,19]

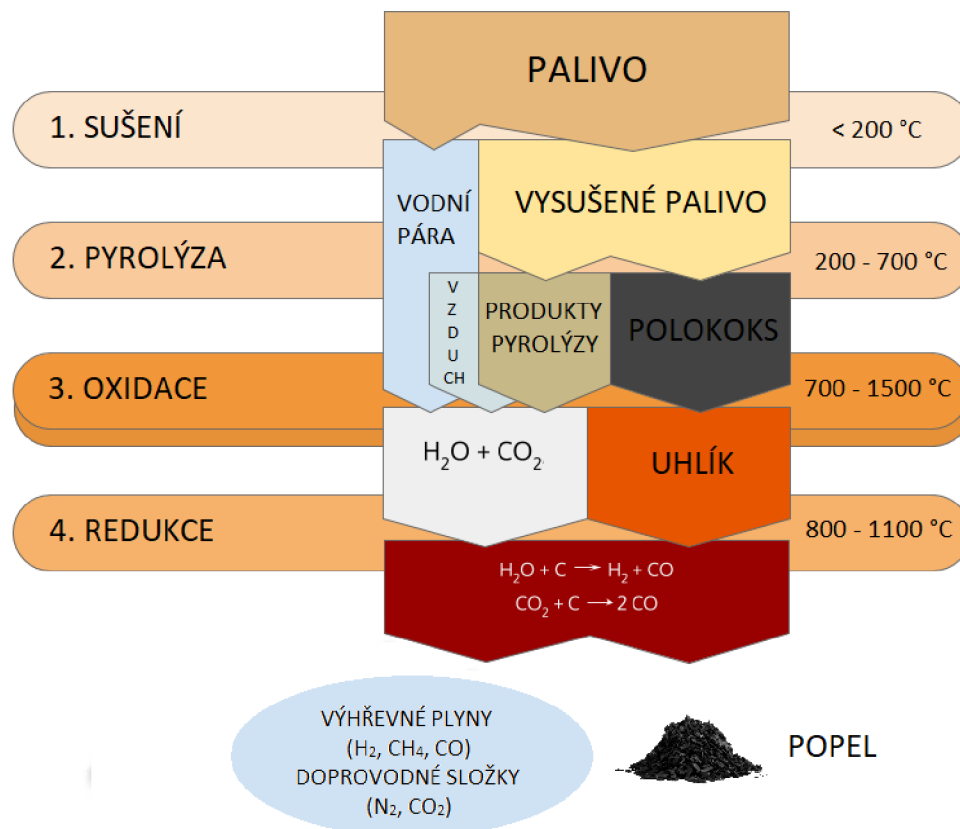
Schéma obou typů zplyňování je zobrazeno na obrázku 1.1.



Obrázek 1.1 Schéma autotermního a alotermního zplyňování [4]

1.1 Procesy probíhající při zplyňování

Termochemické reakce, díky kterým probíhá zplyňování, se skládají z několika na sebe navazujících procesů. Tyto reakce jsou znázorněny na obr. 1.2.



Obrázek 1.2 Schéma procesu zplyňování [6]

1.1.1 Sušení

Pro zajištění optimální vlhkosti paliva (cca 15 %) je potřeba velké množství tepla. Během sušení dochází k odpaření vody vázané v palivu při teplotě do 200 °C. [3,6]

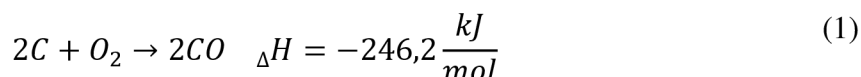
1.1.2 Pyrolýza

Pyrolýza je tepelný rozklad paliva bez přístupu vzduchu, při které dochází ke vzniku plynných, kapalných a pevných produktů. Při teplotě od 200 do 500 °C probíhá suchá destilace, kdy dochází ke štěpení vysokomolekulárních organických látek a následně přeměně na plynné a kapalně organické látky (primární produkty pyrolýzy) a polokoks. Při zvýšení teploty na 500-700 °C dochází ke štěpení a přeměně produktů suché destilace (primárních produktů pyrolýzy) na plynné látky jako je vodík, oxid uhelnatý, metan a oxid uhličitý. Z toho důvodu klesá poměr kapalných produktů, a naopak roste podíl plynných produktů. [3,6]

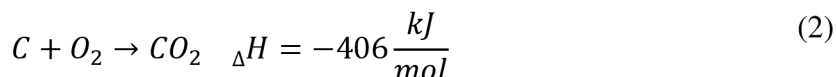
1.1.3 Oxidace

Spalování produktů pyrolýzy při teplotách 700-1500 °C v pásmu, kam je přivedené zplyňovací medium. Je to jediná čistě exotermická reakce v celém procesu zplyňování, která dodává potřebné teplo pro všechny endotermické reakce zplyňování. Kyslík přiváděný do reaktoru reaguje s přítomnými látkami, které vznikají při spalování, což vede ke vzniku CO₂ a H₂O. [3,6,23] Oxidace produktů pyrolýzy probíhá podle následujících rovnic:

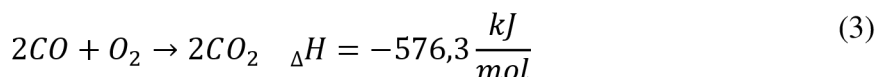
- Částečná oxidace pevného uhlíku:



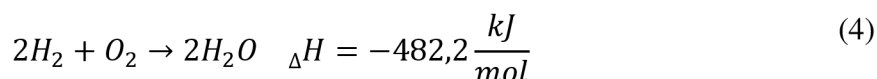
- Úplná oxidace pevného uhlíku:



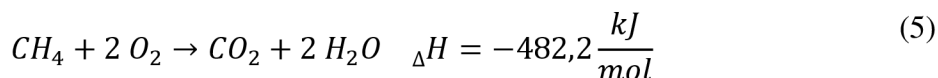
- Oxidace oxidu uhelnatého:



- Oxidace vodíku:



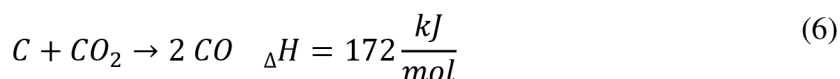
- Oxidace metanu:



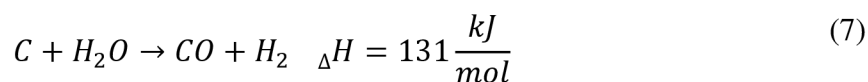
1.1.4 Redukce

Reakce probíhá bez přítomnosti kyslíku při teplotě 800-1100 °C. Hořlavé plyny vznikají redukcí oxidu uhličitého CO₂ na oxid uhelnatý CO a vodní páry H₂O na vodík H₂. Zároveň může reagovat uhlík s vodíkem za vzniku metanu CH₄. Následný plyn se skládá z hořlavých plynů jako je vodík, oxid uhelnatý a metan, dále plyn obsahuje oxid uhličitý, dusík a vodní páru. [3,7,23] Reakce probíhající při redukcí:

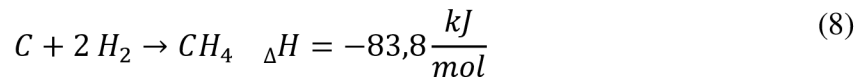
- Boudouardova reakce: endotermická reakce oxidu uhličitého s pevným uhlíkem, při které vzniká oxid uhelnatý



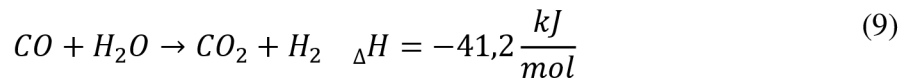
- Heterogenní reakce vzniku vodního plynu (WGS): endotermická reakce, kdy dochází k částečné oxidaci tuhého uhlíku vodní parou, která se získala odpařením vody z paliva nebo byla do procesu záměrně přidána



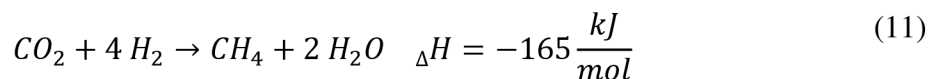
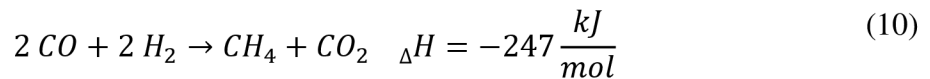
- Heterogenní vznik metanu:



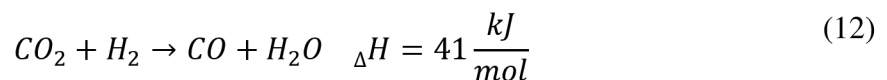
- Homogenní reakce vodního plynu: redukce oxidu uhelnatého vodní parou za účelem vzniku H_2 , který dosahuje větší výhřevnosti



- Homogenní vznik metanu (obě reakce jsou exotermické): u druhé reakce dochází při teplotě blízké 200 °C k reakci oxidu uhličitého s vodíkem při vzniku metanu a vody [11]



- Homogenní redukce oxidu uhličitého: endotermní reakce



1.2 Účinnost procesu zplyňování

Jsou různé možnosti, jak definovat účinnost přeměny energie z pevného paliva na plynné.

- Účinnost výroby studeného plynu (cold gas efficiency, η_{CE}) je poměr chemické energie plynu (CHV_{gas}) na výstupu z reaktoru k energii paliva (CHV_{fuel}) na vstupu do reaktoru (při 0 °C a 101,326 kPa). Ukazuje nám množství chemické energie ve vyrobeném plynu a je dobrým ukazatelem účinnosti reaktoru.

$$\eta_{CE} = \frac{CHV_{gas}}{CHV_{fuel}} \cdot 100 \% = \frac{m_{pl} \cdot Q_{pl}^r}{m_{pal} \cdot Q_{pal}^r} \cdot 100 \%$$

- Účinnost výroby horkého plynu (hot gas efficiency, η_{HE}) je definovaná poměrem celkové energie plynu (chemická + tepelná) na výstupu (HV_{gas}) a celková energie paliva na vstupu do reaktoru (HV_{fuel}) a ukazuje celkové množství energie ve vyrobeném plynu za reaktorem. [5,12]

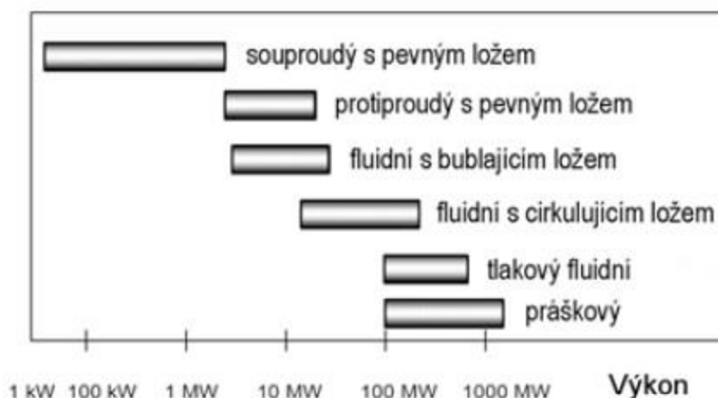
$$\eta_{HE} = \frac{HV_{gas}}{HV_{fuel}} \cdot 100 \% = \frac{m_{pl} \cdot Q_{pl}^r + t \cdot c_p}{m_{pal} \cdot Q_{pal}^r + t_{CO_2} \cdot c_p} \cdot 100 \%$$

2 Zplyňovací zařízení

Během vývoje zplyňovacích technologií bylo navrženo několik druhů zplyňovacích zařízení různých konstrukcí a výkonů. Tato zařízení nazýváme reaktory nebo generátory, ve kterých probíhají procesy zplyňování (sušení, pyrolýza, oxidace a redukce). Zplyňovací zařízení dělíme podle konstrukce na:

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

V současné době jsou nejpoužívanější reaktory s pevným a fluidním ložem. Zatímco reaktory s pevným ložem se používají pro malé až střední výkony, tak reaktory s fluidním ložem se používají pro střední až velké výkony. Orientační výkony různých zplyňovacích reaktorů jsou zobrazeny na obrázku 2.1. [1,3]



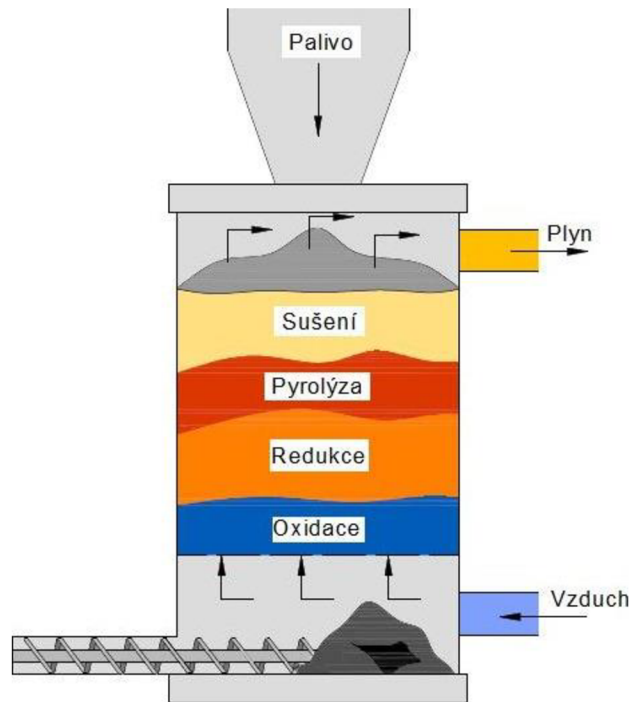
Obrázek 2.1 Orientační výkon zplyňovacích generátorů [24]

2.1 Zplyňovací reaktor s pevným ložem

Reaktory s pevným ložem jsou nejčastěji používaným typem reaktoru na zplyňování biomasy. To je dáno především nenáročnou obsluhou, jednoduchou konstrukcí zařízení a s tím spojené nižší investiční náklady. Podle vzájemného proudění zplyňovacího média a paliva se rozdělují na protiproudé (updraft), souproudé (downdraft) a s křížovým tokem (cross-draft). Vzájemný směr proudění má zásadní vliv na termickou účinnost reaktoru a složení vyrobeného plynu. [1,3]

2.1.1 Protiproudý reaktor UPDRAFT

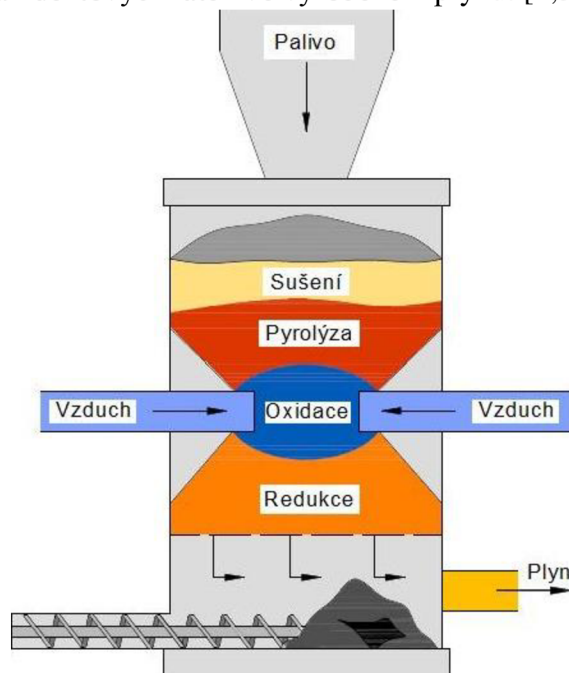
Díky jednoduchosti konstrukce patří protiproudý reaktor k nejpoužívanějším. Palivo se dodává se shora a díky postupnému zplyňování a odvodu popela se palivo pohybuje směrem dolů. Naopak zplyňovací médium je přivedeno ve spodní části a následně postupně vznikající plyn proudí v protě směru posunu paliva, viz obr. 2.2. Výhodou této konstrukce je, že plyn prochází všemi zplyňovacími pásmy (redukce, pyrolýza, sušení), kde postupně předává své teplo. Díky tomu zařízení dosahuje vysoké termální účinnosti a výsledný plyn je na výstupu ochlazen až na 250 °C. Další výhodou protiproudého reaktoru je možnost použití různých druhů paliv, a to i paliv o vyšší vlhkosti. Naopak nevýhodou je vysoký obsah dehtujících látek ve výsledném plynu. [1,3]



Obrázek 2.2 Protiproudý reaktor UPDRAFT [3]

2.1.2 Souproudý reaktor DOWNDRAFT

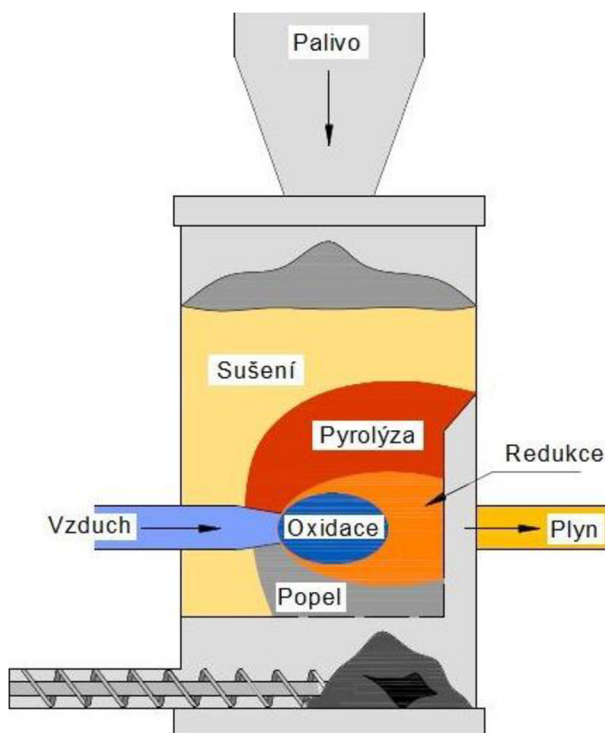
U souproudého reaktoru, který můžeme vidět na obrázku 2.3, je přísun paliva nejčastěji v horní části zařízení a zplyňovací médium se přivádí buď se shora nebo z boku. Vyrobený plyn proudí stejným směrem jako palivo a je odváděn ve spodní části reaktoru. Vzhledem k tomu, že vyrobený plyn naposledy prochází redukčním pásmem, tak výsledný plyn má vyšší obsah prachu a jeho teplota se pohybuje okolo 800 °C. Tato konstrukce je citlivá na vlastnosti použitého paliva z pohledu zrnitosti a maximální vlhkosti. Výhodou souproudého reaktoru je především velmi nízký obsah dehtových látek ve vyrobeném plynu. [1,3]



Obrázek 2.3 Souproudý reaktor DOWNDRAFT [3]

2.1.3 Reaktor s křížovým tokem CROSS-DRAFT

Reaktor s křížovým tokem, zobrazený na obrázku 2.4, byl navržen pro zplyňování dřevěného uhlí. Doprava paliva do reaktoru je umístěna v horní části a palivo se díky postupnému zplyňování a odvodu popelu posouvá směrem dolů. Zplyňovací médium je přivedené z boku a vyrobený plyn je odebírán z boku na druhé straně. Tento reaktor pracuje s vysokými teplotami (1500 °C i více), které vedou k problému s odolností materiálů. Výsledný plyn je snadno čistitelný pomocí cyklonu a filtru. Nevýhodou je špatný rozklad dehtu a z toho plynoucí vysoké nároky na kvalitu dřevěného uhlí. [1,3]



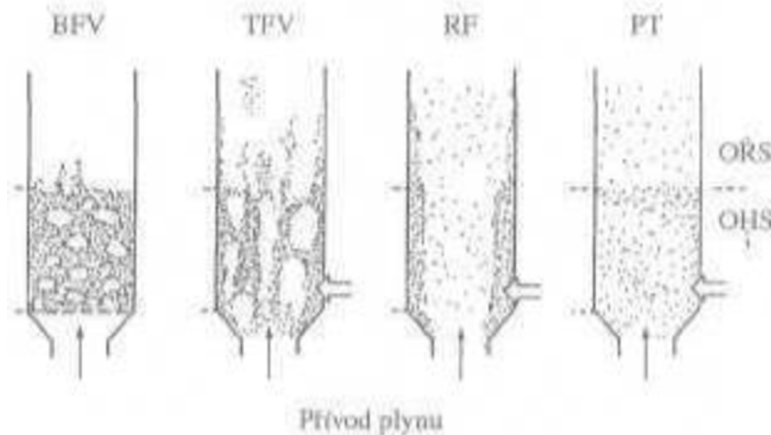
Obrázek 2.4 Reaktor s křížovým tokem CROSS-DRAFT [3]

2.2 Zplyňovací reaktor s fluidním ložem

V roce 1921 vyvinul Fritz Winkler fluidní lože a v roce 1926 sestavil první zplyňovací reaktor s fluidním ložem. Ze začátku se tyto reaktory používaly pro zplyňování uhlí, v pozdějších letech se však začaly používat pro zplyňování biomasy.

U reaktorů s fluidním ložem probíhají stejné procesy (sušení, pyrolýza, redukce, oxidace) jako u reaktorů s pevným ložem. Na rozdíl od nich však u reaktorů s fluidním ložem tyto procesy nemohou být odděleny a probíhají najednou v celém reaktoru, tudíž je teplota v celém loži téměř stejná (700-900 °C). Při zplyňování dojde ke spálení asi 25 % paliva a zbytek se zplyní. Před začátkem zplyňování leží palivo spolu s inertním materiálem na dně lože, do kterého je zespuďu přiváděno zplyňovací médium až dojde k překonání tíhové síly a palivo s inertním materiálem se začnou chovat jako tekutina (práh fluidizace). S rostoucí rychlostí plynné fáze fluidní vrstva řídne a prochází několika režimy viz obr.2.5. Jako materiál fluidní vrstvy se používá křemenný písek, který má velmi dobré fluidační vlastnosti nebo materiály s dobrými fluidačními vlastnostmi, které navíc jsou katalyticky aktivní (vápenec, olivín, dolomit). Použití těchto materiálů má za následek snížení dehtu a dalších nežádoucích látek ve výsledném plynu.

Na rozdíl od reaktorů s pevným ložem lze měnit přísun zplyňovacího média do paliva, a díky tomu můžeme snadno regulovat teplotu. Výhodou reaktorů s fluidním ložem je rychlé promíchání paliva se zplyňovacím médiem a rovnoměrná distribuce tepla. Velkou výhodou je, že tyto reaktory dokáží zpracovat různé druhy paliva, protože u biomasy je dosažení konstantních vlastností paliva prakticky nemožné. [1,3,7]



Obrázek 2.5 Režimy fluidní vrstvy: BFV – bublinková fluidní vrstva, TFV – turbulentní fluidní vrstva, RF – rychlá fluidizace, PT – pneumatický transport, OŘS – oblast řídké suspenze, OHS – oblast husté suspenze [7]

Zplyňovací reaktory s fluidním ložem můžeme rozdělit buď podle rychlosti média na dva základní typy:

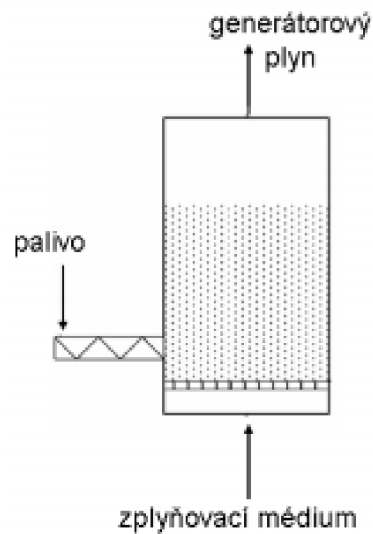
- reaktory se stacionární fluidní vrstvou (BFB)
- reaktory s cirkulující fluidní vrstvou (CFB)

Nebo je můžeme rozdělit podle tlaku v reaktorové nádobě [2]:

- atmosférické (pracovní tlak se pohybuje okolo 0,1 MPa)
- tlakové (pracovní tlak se pohybuje v mezích 1,5 – 2,5 MPa)

2.2.1 Reaktor se stacionární fluidní vrstvou (BFB)

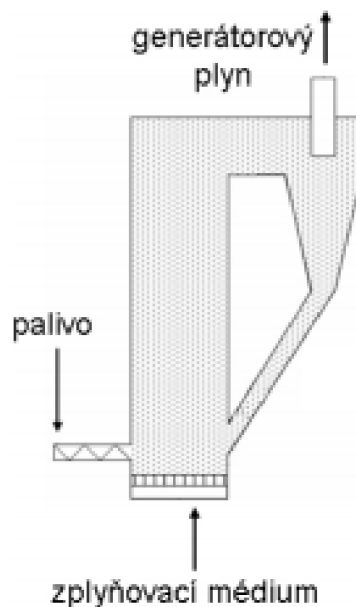
Díky jednoduchosti své konstrukce je oproti reaktorům s cirkulující vrstvou a reaktorů s unášivým proudem výhodnější pro zplyňování uhlí. Pro zplyňování biomasy se využívá reaktorů s malým až středním výkonem. U reaktoru se stacionární fluidní vrstvou má fluidní vrstva viditelnou hladinu. Používají se jak tlakové, tak atmosférické reaktory. Běžně se využívá palivo rozemleté na velikost do 10 mm, které je přivedeno do lože s horkým inertním materiálem. Tento materiál je fluidizován zplyňovacím médiem (pára, kyslík, vzduch). Vzniklý popel je odváděn ve spodní části lože. Teplota lože se pohybuje pod teplotou 980 °C pro uhlí a 900 °C pro biomasu, aby nedocházelo k tavení popela. [1,3,17]



Obrázek 2.6 Reaktor se stacionární fluidní vrstvou (BFB) [17]

2.2.2 Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou (CFB)

Při vysokých rychlostech plynu dochází k velkému úletu částic, abychom v zařízení udrželi potřebné množství tuhé fáze, tak oddělujeme z plynu unesený materiál v cyklonu a znovu ho zavedeme do spodku reakční nádoby. Díky tomu dochází k většímu využití paliva a většímu množství zreagovaného uhlíku než u reaktorů se stacionární fluidní vrstvou. Rychlost fluidizace je mnohem větší ($3,5 - 5,5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) oproti reaktorům se stacionární fluidní vrstvou ($0,5 - 1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). Také pracuje s větší teplotou od $800 \text{ }^\circ\text{C}$ až $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento typ reaktoru se používá pro zplyňování biomasy od malých až po velké výkony. [17]

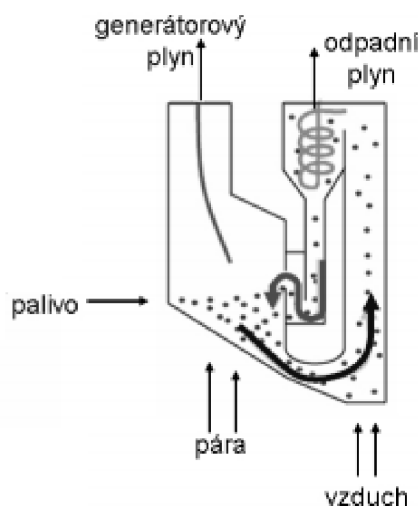


Obrázek 2.7 Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou [17]

2.2.3 Reaktor s duální fluidní vrstvou

U reaktoru s duální fluidní vrstvou jsou spalovací a zplyňovací reakce od sebe odděleny, aby výsledný plyn obsahoval co nejmenší množství dusíku. Palivo vstupuje do zplyňovací části reaktoru, kde dochází k jejímu vysušení, odplynění a je přeměněna na CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , vodní

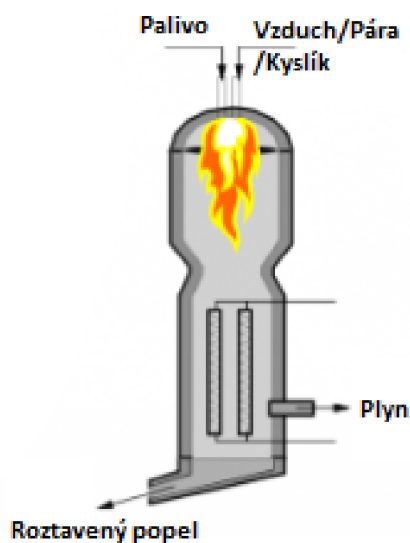
páru a dehty. Zbýlý uhlík je spolu s materiálem fluidní vrstvy přiveden svodkou do spalovacího prostoru. Zde dochází ke spálení zbývajících uhlíku, což zajišťuje ohřátí materiálu fluidní vrstvy. Ten je oddělen od spalin za pomoci cyklónu a přiváděn zpět do zplyňovací části. U spalovací části se jako medium používá vzduch a u zplyňovací části je mediem vodní pára. [1,3,17]



Obrázek 2.8 Reaktor s duální fluidní vrstvou [17]

2.3 Zplyňovací reaktor s unášivým proudem (práškový)

Tento typ reaktoru se používá především pro zplyňování fosilních paliv a velké výkony (větší než 100 MW). Kvůli krátkému času setrvání paliva v reaktoru se používá jemně rozemleté palivo, které je foukáno zplyňovacím médiem vysokou rychlostí do reaktoru. Zplyňování probíhá pod tlakem (až 3,5 MPa) a při vysokých teplotách 1200-2000 °C, při kterých se popel taví a odtéká z reaktoru ve formě strusky. Výhodou této konstrukce je nízký obsah dehtu ve vyrobeném plynu. Schéma reaktoru je znázorněno na obrázku 2.9. [1,3]



Obrázek 2.9 Reaktor s unášivým proudem [18]

Porovnání základních vlastností různých druhů zplyňovacích zařízení je zobrazeno v tabulce 2.1.

Tabulka 2.1 Porovnání základních vlastností vybraných reaktorů [1]

	S pevným ložem			S fluidním ložem	
	Updraft	Downdraft	Cross-Draft	BFB	CFB
Citlivost na parametry paliva	Střední	Specifické	Střední	Flexibilní	Flexibilní
Citlivost na velikost paliva	Velmi dobrá	Dobrá	Dobrá	Přiměřená	Přiměřená
Citlivost na vlhkost paliva	Velmi dobrá	Přiměřená	Dobrá	Dobrá	Dobrá
Obsah popela	Špatný	Špatný	Špatný	Velmi dobrý	Velmi dobrý
Teplota reakce	1000 °C	1000 °C	900 °C	850 °C	850 °C
Promíchání paliva	Špatné	Špatné	Špatné	Velmi dobré	Velmi dobré
Teplota vyrobeného plynu	250 °C	800 °C	900 °C	800 °C	850 °C
Obsah dehtu v plynu	Velmi vysoký	Velmi nízký	Velmi vysoký	Střední	Nízký
Obsah prachu v plynu	Nízký	Střední	Vysoký	Velmi vysoký	Velmi vysoký
Potenciál	Dobry	Špatný	Špatný	Dobry	Velmi dobrý
Start zařízení	Špatný	Špatný	Špatný	Dobry	Dobry
Řízení zařízení	Ucházející	Ucházející	Ucházející	Velmi dobré	Velmi dobré
Konverze uhlíku	Velmi dobrá	Velmi dobrá	Špatná	Ucházející	Velmi dobrá
Tepelná účinnost	Výborná	Velmi dobrá	Dobrá	Dobrá	Velmi dobrá
LHV plynu	Špatná	Špatná	Špatná	Špatná	Ucházející

Tabulka 2.2 ukazuje vlastnosti produkovaného plynu pro reaktory, které se nejčastěji používají pro zplyňování biomasy.

Tabulka 2.2 Vlastnosti vyrobeného plynu pro nejpoužívanější typy reaktorů pro zplyňování biomasy [20]

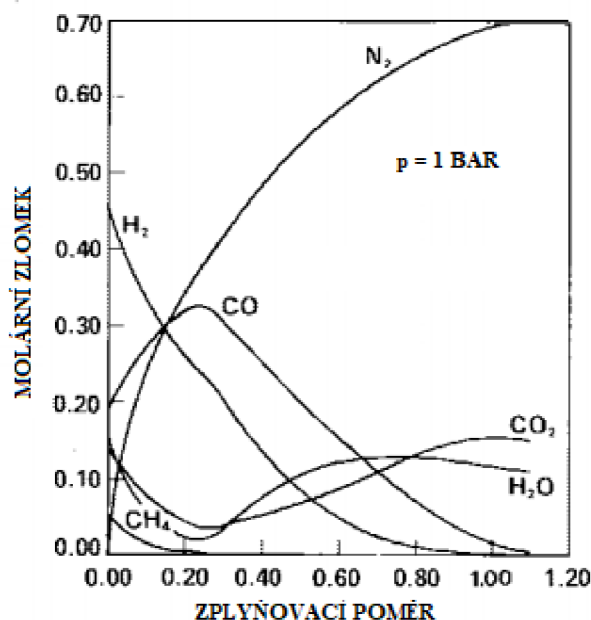
		Typ reaktoru		
		Protiproudý	Souproudý	Fluidní
Složení plynu	H ₂ [%]	10-15	15-20	10-15
	CO ₂ [%]	15-20	8-15	15-20
	CO [%]	15-20	25-30	15-20
	CH ₄ [%]	2-5	1-1,5	1-3
	C ₂₊ [%]	5	<1	2-3
	N ₂ [%]	43-47	45-50	45-55
Výstupní teplota [°C]		150-300	750-850	600-750
Prach [g·m ⁻³]		1-20	1-20	5-50
Dehet [g·m ⁻³]		>100	0,1-1	1-20
Výhřevnost Q [MJ·m ⁻³]		5,5-7	5-5,5	4,5-5

Z tabulek 2.1 a 2.2 je patrné, že největší výhřevnosti dosahuje plyn vyrobený při použití protiproudého reaktoru. Nicméně plyn obsahuje velmi velké množství dehtu. Z toho důvodu se jako vhodná alternativa ukazuje použití fluidních reaktorů, které mají díky neomezené konstrukční velikosti a flexibilitě velký potenciál při průmyslovém využití. Množství dehtu lze navíc ještě snížit při použití vhodného materiálu fluidního lože. Výhodou fluidních reaktorů je velmi dobré promíchání paliva se zplyňovacím médiem a jejich schopnost zpracovat různé druhy paliva. Fluidní reaktor s cirkulující fluidní vrstvou dosahuje lepších parametrů (obsah dehtu, konverze uhlíku, výhřevnost plynu) než reaktor se stacionární fluidní vrstvou. Oproti BFB reaktoru je však jeho konstrukce podstatně složitější, s tím jsou spojené vyšší pořizovací náklady.

3 Zplyňovací medium

Zplyňovací medium (moderátor) slouží k moderování procesu zplyňování a oksylení paliva. U reaktorů s fluidním ložem navíc slouží jako fluidizační medium. Použité medium a zplyňovací poměr má významný vliv na složení a kvalitu vyrobeného plynu (výhřevnost a množství). Snahou použití různých moderátorů je dosažení co nejlepších vlastností vyrobeného plynu, a to jak jeho vysokého množství a výhřevnosti, tak i co nejnižšího obsahu znečišťujících látek v něm obsažených (dehet, prach). Nejčastěji se jako zplyňovací medium používá vzduch, kyslík, pára nebo jejich kombinace. V posledních letech se začíná experimentovat s oxidem uhličitým, jehož použití se týká i tato diplomová práce.

Kvalita výsledného plynu je závislá i na zplyňovacím poměru $\lambda = \frac{m_{pal}}{m_{medium}}$. Na obrázku 3.1 je znázorněná teoretická závislost složení plynu na zplyňovacím poměru při zplyňování vzduchem a je zřejmé, že největšího podílu spalitelných látek je dosaženo při zplyňovacím poměru $\lambda = 0,2$ až $0,4$. [1,24]



Obrázek 3.1 Teoretická závislost složení vyrobeného plynu na zplyňovacím poměru při zplyňování vzduchem [22]

Z výše uvedených medií je zplyňování pomocí vzduchu nejpoužívanější, a to především díky nejjednodušší technologii zplyňování a dostupnosti media. Nevýhodou této technologie je vysoký obsah N_2 ve vzduchu (78 %), který snižuje výhřevnost výsledného plynu. Výhřevnost vyrobeného plynu při použití vzduchu je $4\text{--}7 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Z toho důvodu se používá kyslík, a to buď na obohacení vzduchu nebo samostatně. Nejčastěji se využívá tlakového zplyňování a proces probíhá při vysoké teplotě. Výsledný plyn potom obsahuje malé množství dehtu a dusíku a díky tomu dosahuje vyšší výhřevnosti okolo $10 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$. Nicméně použití kyslíku je spojeno s vysokými náklady na jeho separaci.

Pára je v dnešní době velmi používaným moderátorem, ta se ovšem používá pouze při aloterním zplyňování. Významně zvyšuje výhřevnost výsledného plynu, který dosahuje výhřevnosti až $14 \text{ MJ}/\text{m}^3$. Výroba přehřáté páry je však velmi nákladná, navíc je zde nemalý problém s korozi zplyňovacího zařízení. [1,4]

Porovnání vyrobených plynů (výhřevnost a složení) při použití různých medií a technologií zplyňování je uvedeno v tab. 3.1.

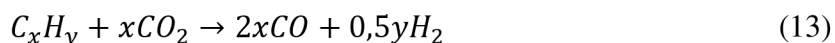
Tabulka 3.1 Složení a výhřevnost plynu při autotermním/alotermním zplyňování dřeva pomocí různých medií [4]

	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

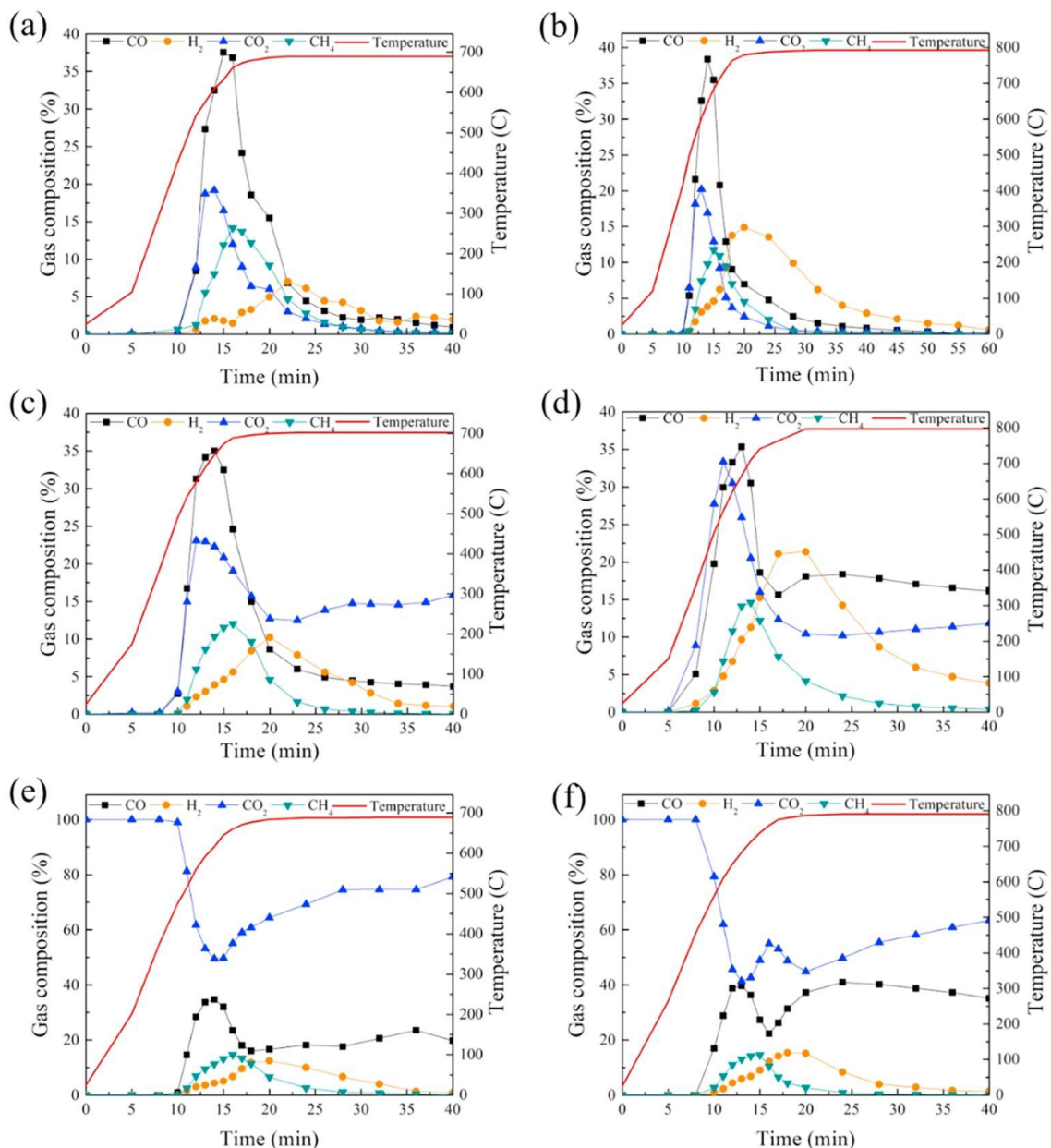
3.1 Použití oxidu uhličitého jako zplyňovací medium

Oxid uhličitý se jeví jako vhodná alternativa k předešlým mediím, a to především k páře, jelikož může hrát podobnou úlohu. Potenciál tohoto media tkví především v nahrazení inertního N₂, tím snížit koncentraci dusíku ve vyrobeném plynu a díky tomu dosáhnout vyšší výhřevnosti plynu. Další výhodou může být znovuvyužití odpadního CO₂, které je zachycované v technologiích pro zachycování uhlíku než jeho likvidace. CO₂ má vyšší objemovou tepelnou kapacitu a rozdílné radiační vlastnosti než pára. Chemický proces zplyňování se potom liší zejména kvůli vyššímu parciálnímu tlaku oxidu uhličitého. Při pyrolýze CO₂ reaguje s pevným uhlíkem (Boudouardova reakce) a suchým reformingem (13) rozkládá dehty. Vysoký parciální tlak zapříčiňuje vyšší koncentraci CO namísto H₂ ve vyrobeném plynu (WGS reakce 7). [33, 34]

- Suchý reforming

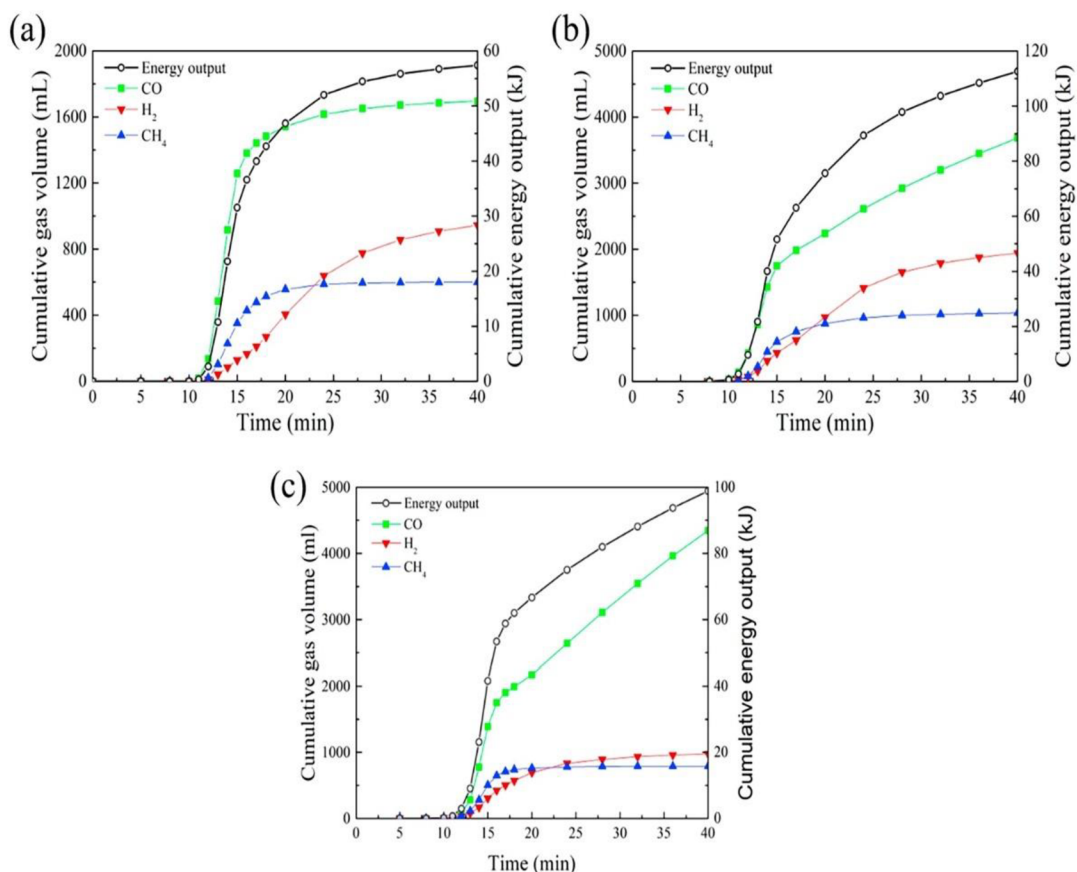


Při experimentu Ye Shen a kol. [16] byla zkoumána možnost použití oxidu uhličitého při zplyňování dřevní biomasy v souproudeém reaktoru (downdraft). Na stejném zařízení a se stejným palivem byly změřeny hodnoty jak pro čistý oxid uhličitý, tak i pro vzduch a čistý dusík N₂. Měření proběhlo pro dvě teploty 700 °C a 800 °C. Na obrázku 3.2 je znázorněné přechodné složení plynu při použití různých medií a teplot. Z grafů je patrné, že se u vzduchu a dusíku oproti teplotě 700 °C při 800 °C zvýší koncentrace H₂ až na dvojnásobek na rozdíl od oxidu uhličitého, kde k výraznému vzrůstu H₂ nedošlo. Je to dáno homogenní redukcí oxidu uhličitého, kdy reaguje oxid uhličitý s vodíkem při vzniku oxidu uhelnatého a vody. Dalším rozdílem při zvýšení teploty je vzrůst poměru CO/CO₂, kdy při teplotě 800 °C u vzduchu a oxidu uhličitého dochází ke zvýšení koncentrace oxidu uhelnatého na úkor oxidu uhličitého. To můžeme připisat výskytu Boudouardovi reakce (6), která je endotermická a vyžaduje vysokou teplotu (>700 °C). U vzduchu koncentrace CO vzrostla z 5 % na 17 % a u oxidu uhličitého z 20 % na 40 %. Podle tohoto měření je zřejmé, že je výhodnější použít pro zplyňování vyšší teplotu, tedy 800 °C. [16]



Obrázek 3.2 Složení vyrobeného plynu v závislosti na použitém mediu a teplotě: a – N₂, 700 °C, b – N₂, 800 °C, c – vzduch, 700 °C, d – vzduch, 800 °C, e – CO₂, 700 °C, f – CO₂, 800 °C [16]

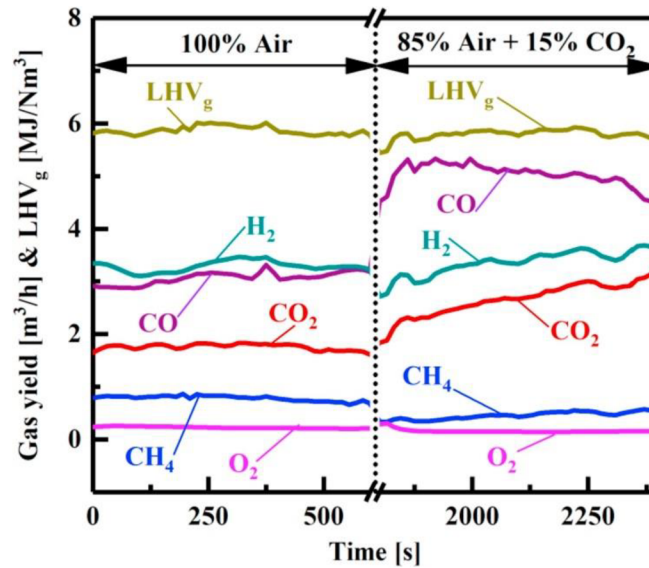
Další měření již proběhlo pouze při teplotě 800 °C, která se podle předchozího experimentu jeví jako vhodnější. Na obrázku 3.3 je znázorněno množství vyrobeného plynu a energetický výkon za 40 minut pro všechny výše zmíněná zplyňovací media. Nejnižší výtěžnost plynu je při zplyňování s N₂ a to 3200 ml složeného ze 1700 ml CO, 900 ml H₂ a 600 ml CH₄. Největší výtěžnost je u vzduchu, kde se výsledný plyn skládá z 3700 ml CO, 2000 ml H₂ a 1000 ml CH₄. Plyn navíc dosahuje nejvyššího energetického výkonu 112,5 kJ. Pokud jde o zplyňování s oxidem uhličitým, tak kvůli velmi dominantní Boudouardově reakci (6) je výtěžek CO velmi vysoký 4400 ml. To je na úkor H₂, jehož produkce klesla na 1000 ml. Lehce klesla i produkce CH₄ na 800 ml. Celková výtěžnost u oxidu uhličitého je 6200 ml a energetický výkon 98,7 kJ, tedy nižší než u vzduchu. [16]



Obrázek 3.3 Množství vyrobeného plynu a jeho energetický výkon pro různá media při 800 °C
a – N₂, b – vzduch, c – CO₂ [16]

Při tomto experimentu se ovšem používal čistý oxid uhličitý, je tedy zřejmé, že má význam použít CO₂ pro nahrazení inertního N₂ ve vzduchu.

Následně tedy bylo provedeno měření se směsí vzduchu s CO₂ v poměru 85 % vzduchu a 15 % CO₂. Složení vyrobeného plynu je ukázáno na obrázku 3.4 a je z něj patrné, že oproti čistému vzduchu výrazně vzrostla koncentrace CO a CO₂, naopak kleslo množství CH₄. To lze přičítat suchému reformingu (13) a reformingu metanu. Výhřevnost (lower heating value) plynu v případě vzduchu a vzduchu s CO₂ byla téměř shodná 6 MJ · m_n⁻³. [16]



Obrázek 3.4 Porovnání množství složek v plynu a jeho výhřevnost (LHV) při zplyňování pomocí vzduchu a směsi vzduchu s CO₂ při teplotě 800 °C [16]

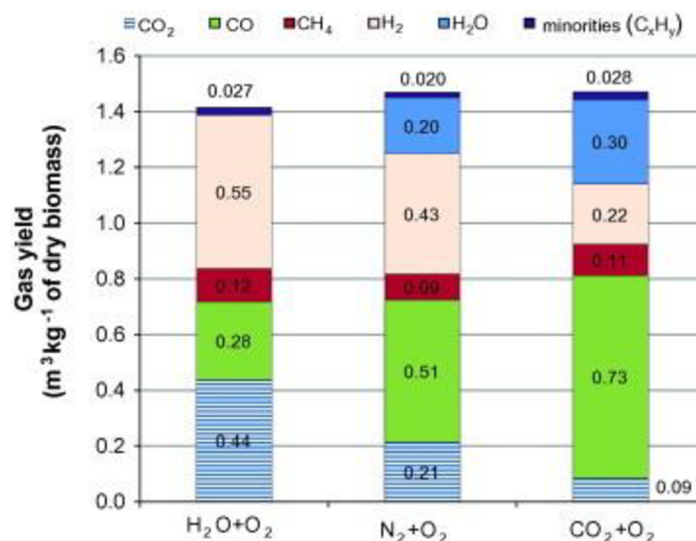
Katalytické zplyňování biomasy ve fluidním reaktoru pomocí směsi oxidu uhličitého s kyslíkem se zabýval experiment M. Pohořelého a kol. [15], při kterém zkoumali složení vyrobeného plynu, konverzi uhlíku, účinnost výroby studeného plynu (cold gas efficiency) a množství dehtových látek při teplotě 850 °C a použití směsi kyslíku s H₂O, N₂ nebo CO₂ jako moderátor.

Složení jednotlivých medií bylo [15]:

- H₂O + O₂ – 0,23 m_n³ · h⁻¹ O₂, 1,36 m_n³ · h⁻¹ pára, 0,41 m_n³ · h⁻¹ N₂
- N₂ + O₂ – 0,23 m_n³ · h⁻¹ O₂, 1,77 m_n³ · h⁻¹ N₂
- CO₂ + O₂ – 0,23 m_n³ · h⁻¹ O₂, 1,44 m_n³ · h⁻¹ CO₂, 0,41 m_n³ · h⁻¹ N₂

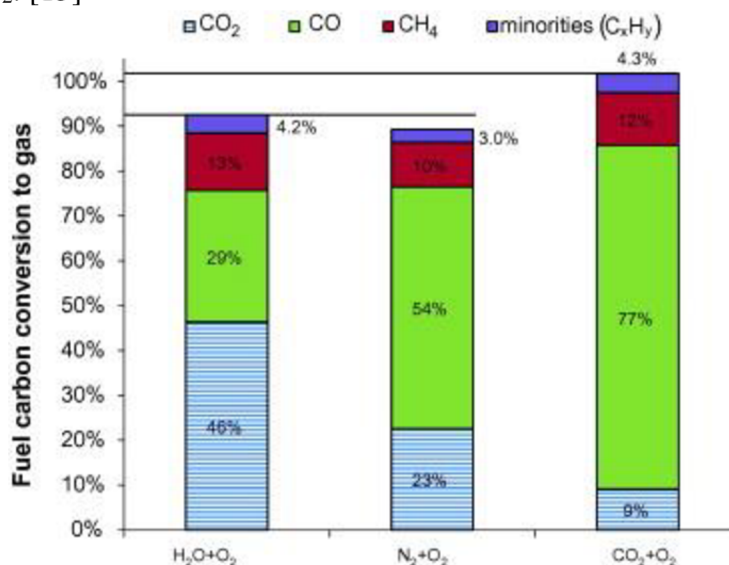
Materiálem fluidní vrstvy byl použit dolomitický vápenec.

Na obrázku 3.5 je znázorněno složení výsledného plynu pro konkrétní medium.



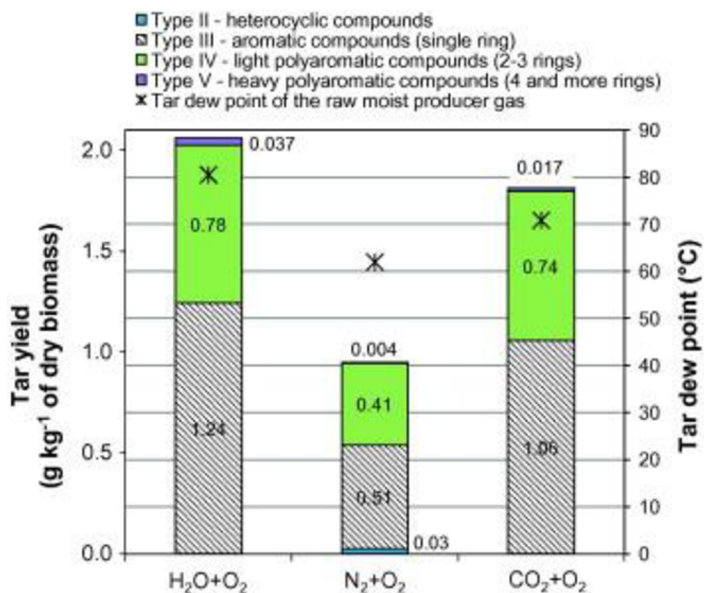
Obrázek 3.5 Množství jednotlivých složek výsledného plynu v závislosti na použitém mediu [15]

Z obrázku 3.5 je patrné, že největší výtěžnost je při použití směsi oxidu uhličitého s kyslíkem. To je dáno především vysokou konverzí uhlíku (obr. 3.6) při působení vysokého parciálního tlaku CO_2 . [15]



Obrázek 3.6 Konverze uhlíku pro jednotlivá media [15]

Graf na obrázku 3.7 znázorňuje výtěžek dehtu z vyrobeného plynu. Je vidět, že nejnižší množství dehtu je v případě, kdy nebyl použitý žádný moderátor ($\text{N}_2 + \text{O}_2$). Dále je zřejmé, že při použití CO_2 je výtěžek dehtu nižší než při použití páry.



Obrázek 3.7 Množství dehtu (rozdělené do tříd popsaných níže) při použití jednotlivých medií [15]

Třída V jsou nejnebezpečnější pro plynulý provoz navazujících technologií, ty však oproti ostatním typům měly velmi nízkou koncentraci. Dehty třídy IV jsou již obsaženy ve značném množství při použití všech medií, tyto dehty mohou kondenzovat na chladnějších částech technologie. Dehty třídy III přispívají větší výhřevnosti plynu, ale mohou být škodlivé vzhledem k jejich tendenci vytvářet uhlíkaté struktury, které deaktivují katalyzátor. Dehty třídy

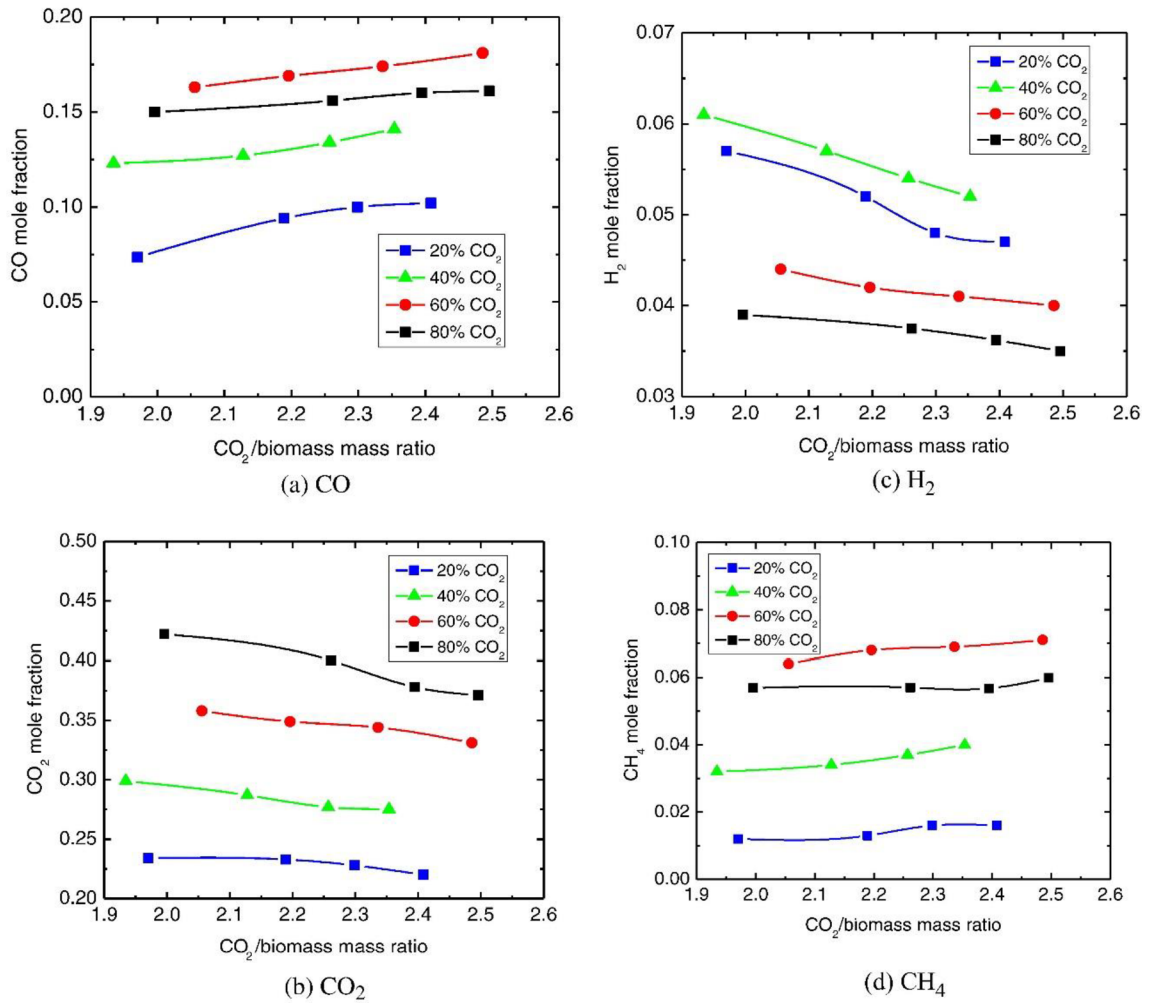
II mohou být rozpustné ve vodě a tím pádem mohou způsobovat problémy s čištěním odpadních vod. [15]

Výzkum Toshiaki Hanaoka a kol. [14] se zabývá výrobou tekutých paliv pomocí zplyňování dřevní biomasy v souproudečném reaktoru (downdraft) při teplotě 900 °C. Jako zplyňovací médium byla použita směs kyslíkem obohaceného vzduchu s oxidem uhličitým. V tabulce 3.2 je uvedeno složení vyrobeného plynu pro konkrétní složení zplyňovacího média. Měření 1 ukazuje, že s rostoucí koncentrací CO₂ a O₂ také roste koncentrace hořlavých plynů a CO₂, ale naopak klesá podíl N₂ ve výsledném plynu. Při měření 2 byla koncentrace stejná jako v posledním případě v měření 1, ale byl zvýšen podíl CO₂ ze 13,9 % na 17,5 %. To mělo za následek lehké snížení produkce H₂ a CO, dále však klesla i koncentrace N₂. Měření 3 bylo zcela bez přísunu CO₂. Z důvodu většího obsahu N₂ ve zplyňovacím médiu dochází ke zvýšení množství N₂ ve výsledném plynu. [14]

Tabulka 3.2 Složení výsledného plynu v závislosti na složení média [14]

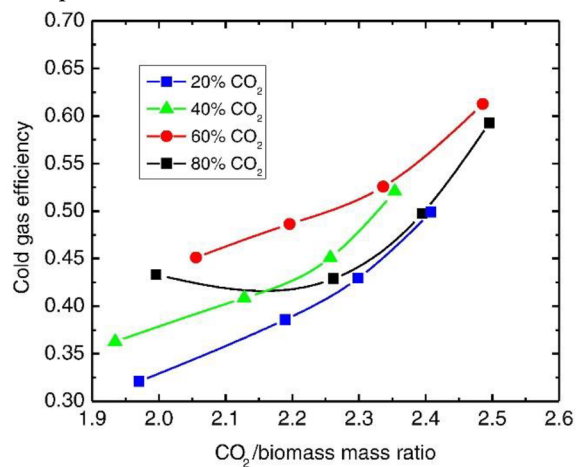
	Přísun média [N·m ³ ·h ⁻¹]			Zplyňovací médium [%]			Složení vyrobeného plynu [%]					
	Vzduch	O ₂	CO ₂	N ₂	O ₂	CO ₂	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ +H.C	N ₂
Měření 1	22	0	1,7	73,3	19,5	7,2	15,7	22,7	15	2,1	0,5	44
	14	3	1,7	59,1	31,8	9,1	21,2	29,3	17,9	2,9	0,7	28
	5	5	1,7	33,8	51,7	14,5	24,7	37,6	16,9	2,8	0,6	17,2
	3,5	7	1,7	22,7	63,4	13,9	28,7	40,8	19,1	3,6	0,8	6,9
Měření 2	2,9	7	2,1	19,1	63,4	17,5	27,9	40,4	21,2	4	1	5,5
Měření 3	3,7	3	0	43,3	56,7	0	28,1	36,5	14,8	3,4	0,7	16

Zplyňování biomasy pomocí oxidu uhličitého ve fluidním reaktoru zkoumal Yongpan Cheng a kolektiv. [13] Tenhle výzkum se zabýval vhodným poměrem zplyňovacího média (CO₂/vzduch) a jeho přísunem do reaktoru (medium/palivo). Teplota fluidního lože byla 700 °C. Výsledné složení plynu pro konkrétní složení média a poměru medium/palivo je zobrazeno na obrázku 3.8, na kterém je vidět vzrůst CO a CH₄ s rostoucím poměrem přiváděného média vůči biomase. To je dáno větším množstvím přiváděného kyslíku do procesu. Naopak se snižuje produkce H₂ a CO₂. [13]

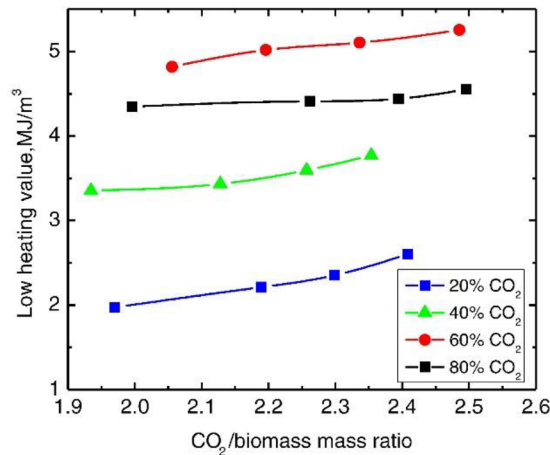


Obrázek 3.8 Závislost množství jednotlivých složek plynu na poměru zplyňovacího média s palivem a na obsahu CO_2 ve zplyňovacím médiu [13]

Z obrázků 3.9 a 3.10 je patrné, že z hlediska účinnosti studeného plynu a výhřevnosti vyrobeného plynu se jeví jako optimální složení média 60 % CO_2 se 40 % vzduchu.



Obrázek 3.9 Závislost účinnosti studeného plynu na poměru medium/palivo a na obsahu CO_2 v médiu [13]



Obrázek 3.10 Závislost výhřevnosti (LHV) na poměru medium/palivo a na obsahu CO₂ v mediu [13]

Z výzkumů, jejichž výsledky byly popsány výše je patrné, že použití oxidu uhličitého jako zplyňovacího media má význam, a to především jako nahrazení inertního N₂ ve vzduchu. Dále je patrné, že při použití zplyňovacího reaktoru s pevným ložem (v obou případech byl použit downdraft) byly použity nižší koncentrace oxidu uhličitého v mediu (do 18 % CO₂), přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo při směsi 15 % CO₂ s 85 % vzduchu nebo směsi 24,2 % vzduchu, 58,3 % kyslíku a 17,5 % CO₂. Naopak u fluidních reaktorů byly použity směsi s velmi vysokou koncentrací CO₂ (20 až 80 %). V prvním případě se jednalo o použití směsi CO₂ se vzduchem obohaceným o kyslík (70 % CO₂, 26 % vzduch a 4 % O₂). Ve druhém výzkumu s použitím fluidního reaktoru bylo zjištěno, že nejlepší koncentrace zplyňovacího media je 60 % CO₂ a 40 % vzduchu.

4 Návrh experimentu

Experimentální část diplomové práce byla zaměřena na zplyňování biomasy v atmosférickém zplyňovacím generátoru se stacionární fluidní vrstvou při použití směsi oxidu uhličitého, kyslíku a vzduchu jako zplyňovací medium. Hlavními sledovanými parametry byly vlastnosti vyrobeného plynu a změny v jeho složení při různých koncentracích oxidu uhličitého. Sledovalo se množství dehtu v plynu a koncentrace základních složek CO, CO₂, H₂, CH₄ a O₂, z kterých se následně určila výhřevnost.

4.1 Popis zplyňovacího zařízení

Experimentální část této diplomové práce byla prováděna na atmosférickém zplyňovacím generátoru BIOFLUID 2 vyrobeným firmou ATEKO Hradec Králové zobrazeném na obrázku 4.1. Měřicí a řídicí zařízení byly instalovány firmou Energovýzkum Brno. Generátor, který byl uveden do provozu v roce 2000 je instalovaný v laboratořích Energetického ústavu VUT a je využíván pro experimentální účely.



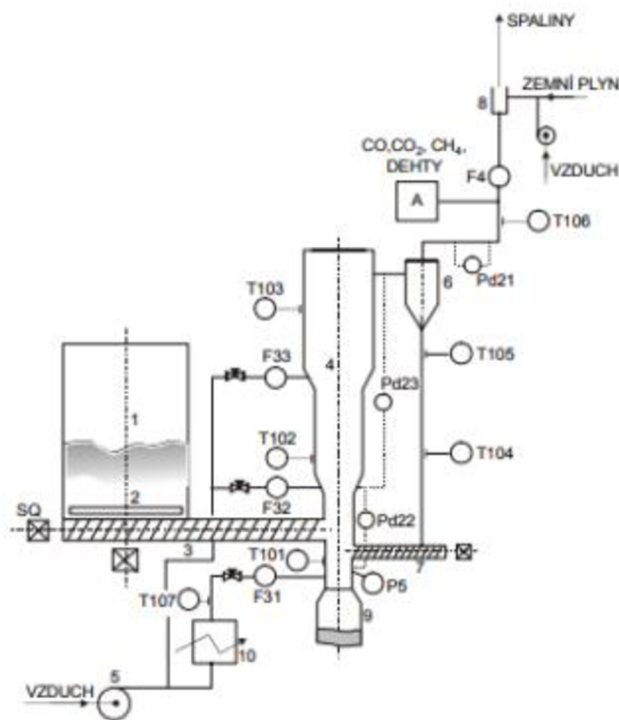
Obrázek 4.1 Biofluid 2

Generátor Biofluid 2 byl původně navržen jako atmosférický zplyňovací generátor s cirkulující fluidní vrstvou, aby se minimalizovaly ztráty nedopalem. Ztráta nedopalem u reaktorů s fluidní vrstvou, na rozdíl od reaktorů s pevným ložem, není zanedbatelná. U velkých fluidních generátorů se pro návrat polokoksu používají tzv. fluidní uzávěry, jejich použití je však podmíněno dmýcháním plynu do svodové trubky. To však konstrukce Biofluidu 2 neumožňuje, jelikož by při dmýchání vzduchu do horkého polokoksu došlo k jeho zahoření. Proto byl pro návrat polokoksu do reaktoru použit šnekový dopravník. Ten byl však

z důvodu několika poruch v roce 2004 odstraněn a nyní již není polokoks vrácen zpět do reaktoru. Zařízení může pracovat jak ve spalovacím, tak ve zplyňovacím režimu. Nyní je zde nainstalován mezizásobník paliva, aby bylo možné dávkování paliva za provozu.

Tabulka 4.1 Parametry generátoru

Výkon (v produkovaném plynu)	100 kW _t
Příkon (v palivu)	150 kW _t
Spotřeba paliva	30 kg · h ⁻¹
Průtok vzduchu	40 m _n ³ · h ⁻¹



Obrázek 4.2 Schéma zařízení Biofluid 2

1-zásobník paliva, 2-hrablo, 3-šnekový dopravník, 4-reaktor, 5-dmychadlo, 6-cyklon, 8-hořák, 9-zásobník popela, 10-elektroohřívák vzduchu, F31-vstup primárního vzduchu, F32-vstup sekundárního vzduchu, F33-vstup terciálního vzduchu

Na obrázku 4.2 vidíme zjednodušené schéma použitého experimentálního zařízení Biofluid 2, kde je ze zásobníku paliva (1) s hrablem (2) dopravováno palivo pomocí šnekového dopravníku (3) do reaktoru (4). Šnekový dopravník je opatřený elektromotorem s frekvenčním měničem. Spalovací vzduch, jehož přívod zajišťuje dmychadlo (5), je rozdělen na primární (F31), sekundární (F32) a terciální (F33) spalovací vzduch. Primární spalovací vzduch je do reaktoru zaveden pod rošt. Za dmychadlem se nachází elektroohřívák vzduchu (10). Vyrobený plyn proudí přes cyklon (6), kde je zbaven úletu. Nakonec je plyn spálen v hořáku (8), který má zajištěný vlastní přívod spalovacího vzduchu a je vybaven stabilizačním hořákem na zemní plyn.

Při běžném provozu je na zařízení Biofluid 2 vygenerováno 33-35 m_n³·h⁻¹ surového plynu o výhřevnosti 4-7 MJ·m_n⁻³. Obvyklý obsah plynných látek ve vyrobeném plynu je zobrazen

v tabulce 4.2. Kromě plynných složek plyn obsahuje i tuhý nedopal ($0,1-5 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$) a dehet (do $10 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$).

Tabulka 4.2 Složení plynu při běžném provozu [23]

	H ₂	CO ₂	CO	O ₂	N ₂	CH ₄	Ar	C ₂ H ₄	C _x H _y
Objemový podíl [%]	9-14	15-20	12-17	0,1-0,3	48-60	3-5	0,65	0,-0,7	0,1-0,2

Veškeré informace o zplyňovacím zařízení Biofluid 2 byly dodány vedoucím diplomové práce.

4.2 Palivo

Jako palivo byla použita smrková dřevní štěpka zobrazená na obrázku 4.3, jejíž hrubý a prvkový rozbor je uveden v tabulce 4.3.

Tabulka 4.3 Hrubý a prvkový rozbor smrkové štěpky [35]

Hrubý rozbor	Voda	Popelovina	Hořlavina	Spalné teplo [MJ·kg ⁻¹]	Výhřevnost [MJ·kg ⁻¹]
Obsah [% _{hm}]	11	0,47	88,5	17,9	16,4
Prvkový rozbor	Uhlík	Vodík	Kyslík	Dusík	Chlór
Obsah [% _{hm}]	44,6	5,46	38,4	0,11	<0,01



Obrázek 4.3 Použité palivo

4.3 Metodika měření

Experimentální část této diplomové práce se zabývá zplyňováním biomasy při použití směsi oxidu uhličitého, kyslíku a vzduchu. Cílem experimentu bylo zhodnotit vliv množství CO₂ ve zplyňovacím mediu na vlastnosti výsledného plynu. Pro vyhodnocení a porovnání výsledků bylo nutné zaznamenávat tyto parametry:

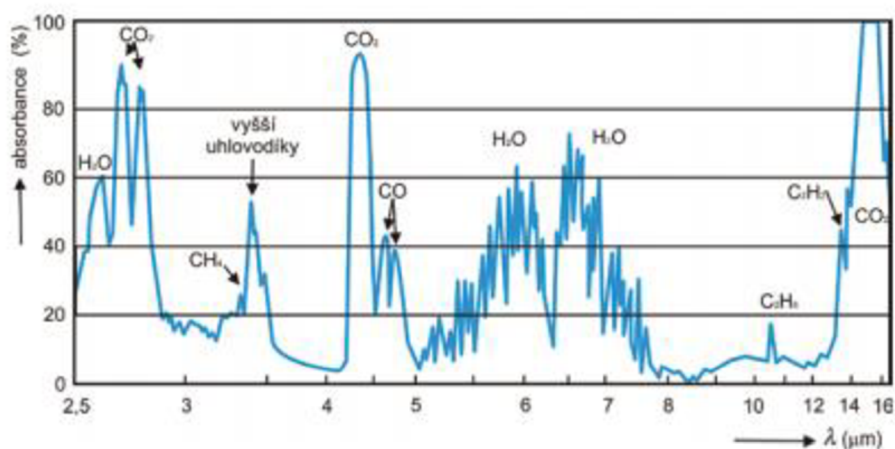
- vlastnosti paliva – výhřevnost, vlhkost
- vlastnosti přiváděného media – teplota, tlak, průtok, složení
- vlastnosti vyrobeného plynu – teplota, tlak, průtok složení
- provozní podmínky zplyňování – teplota, množství dodávaného paliva, tlaková diference

4.3.1 Odběr a analýza plynu

Pro stanovení složení vyrobeného plynu byla použita jak on-line metoda, tak především off-line metoda, při které se produkovaný plyn odebírá do vzorkovnic a následně se pomocí plynové chromatografie zjistí složení plynu.

4.3.1.1 On-line metoda

Pro online měření bylo použito zařízení ANKERSMID Online Infrared Analyzer ASG 700 (obrázek 4.5), které je díky kombinaci infračerveného senzoru (NDIR), tepelně vodivostního senzoru (TCD) a detektoru elektronového záchytu (ECD) schopno v plynu měřit koncentraci CO, CO₂, O₂, CH₄ a H₂. Infračervený detektor využívá schopnosti víceatomových plynů absorbovat infračervené světlo na určité vlnové délce, která odpovídá rotaci nebo vibraci molekulární vazby mezi odlišnými atomy. [28, 29]



Obrázek 4.4 Absorpční spektra různých plynů v blízké infračervené oblasti [27]

Na obrázku 4.4 je ovšem vidět, že se v infračervené oblasti neabsorbují žádné plyny s jednoatomovou molekulou. Proto je zařízení vybaveno tepelně vodivostním senzorem, který v plynu detekuje O₂ a H₂. [29]



Obrázek 4.5 Online analyzátor plynu Ankersmid ASG 700

Vzorek měřeného plynu byl odebírán na výstupu z reaktoru. Před analyzátozem byly nainstalovány dvě probublávačky naplněné vodou a toluenem, aby zde došlo k vyprání dehtu a prachu z plynu. Za nimi následovaly filtry, kde byl odloučen zbylý prach a dehet. Přetlak

vytvářela vývěva, z které byl plyn zaveden do analyzátoru plynu. Cesta čištění plynu je zobrazena na obrázku 4.6.



Obrázek 4.6 Čištění plynu před analyzátozem

4.3.1.2 Off-line metoda

Z důvodu podrobnější analýzy plynu se během jednotlivých stavů odebíraly vzorky plynů do skleněných vzorkovnic tzv. myš, která je zobrazena na obrázku 4.7. Odebírání plynu probíhalo na výstupu plynu z reaktoru.



Obrázek 4.7 Vzorkovnice na plyn (myš) [26]

Vzorkovnice se nejdříve naplnily vodou, aby při odebrání bylo zamezeno kontaminaci vyrobeného plynu vzduchem. Vzorkovnice musí být umístěna do svislé polohy a na horní ventil se připojí teflonová hadička s již proudícím plynem, což zabrání přísátí vzduchu. Po připojení hadičky se otevře horní ventil a následně spodní ventil. Ze vzorkovnice začne vytékat voda a začne se vytvářet podtlak, díky kterému přes horní ventil dochází k nasátí plynu. Sací účinek je také dán mírným přetlakem plynu v potrubí. Až se ze vzorkovnice vypustí všechna voda, tak se nejdříve uzavře dolní ventil, čímž se ve vzorkovnici vytvoří mírný přetlak zamezující vniknutí vzduchu z okolí. Následně se zavře i horní ventil a odpojí se od hadičky s proudícím plynem.

Takto odebrané vzorky byly popsány (datum, čas a číslo odběru) a následně analyzovány na plynovém chromatografu Arnel analyzer 4016 (obrázek 4.8) od firmy Perkin Elmer. Tento chromatograf vybavený TCD detektorem a dvěma kolonami je schopný v plynu detekovat složky CO, CO₂, O₂, CH₄, H₂, etylen, etan, acetylen a O₂. [32]

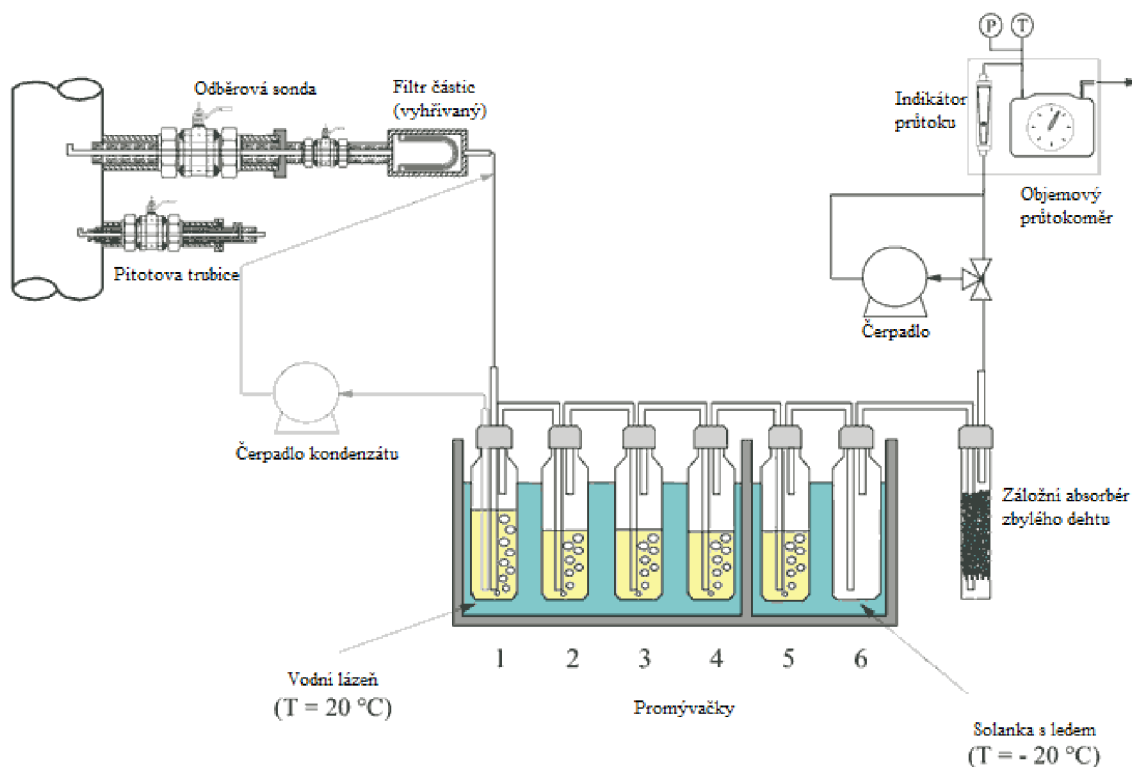


Obrázek 4.8 Plynový chromatograf

4.3.2 Odběr dehtu

Pravidla pro odběr a analýzu dehtu stanovuje Tar protocol, aby se jednotlivé výsledky daly porovnat po celém světě. Tar protocol stanovuje měření organických kontaminantů a částic v generovaném plynu. Proces je navržený tak, aby bylo možné jeho použití pro všechny zplyňovací reaktory, všechny relevantní podmínky (0-900 °C a 0,6-60 bar) a koncentrační rozmezí $1 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ až $300 \text{ g} \cdot \text{m}_n^{-3}$. Odběrová trať slouží jak k odběru dehtu a prachových částic, tak zároveň k stanovení obsahu dehtu ve vyrobeném plynu.

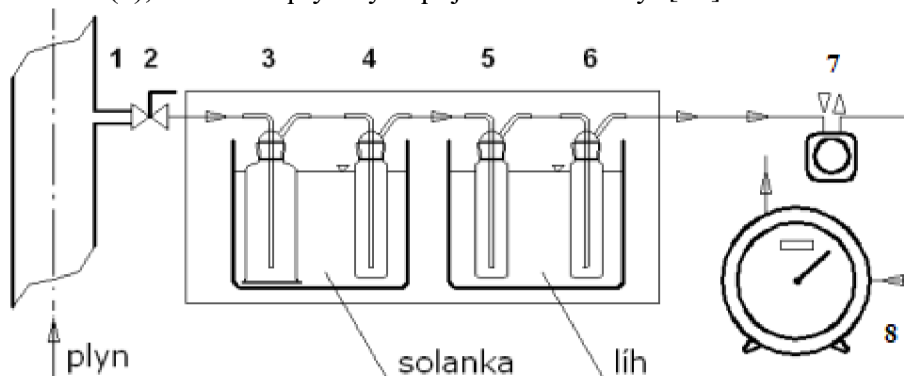
Odběrová trať podle Tar protocolu (obrázek 4.9) se skládá z vyhřívané odběrové sondy a vyhřívaného filtru částic, kondenzátoru, série 6 promývaček obsahujících isopropanol, který rozpouští dehty a zařízení pro měření a podporu průtoku plynu. Promývačky 1-4 jsou ponořeny do lázně o teplotě 20 °C a promývačky 5 a 6 jsou ponořeny do solanky o teplotě -20 °C. [25]



Obrázek 4.9 Odběrová trať podle Tar protocolu [25]

Vzhledem k náročnosti, rychlosti měření a úspornosti byla odběrová trať modifikována. Takto upravenou trať již několik let používají pracovníci VŠCHT Praha, z jejichž měření jsou výsledky srovnatelné s trať podle Tar protocolu.

Použitá trať je zobrazena na obrázku 4.10. Plyn je veden odběrovou trubicí (1) přes kulový ventil (2) a pomocí teflonové hadičky do sady promývaček 3-6. Promývačky 3 a 4 jsou uloženy ve studené lázni ze solanky s teplotou okolo $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$. Promývačky 5 a 6 jsou vloženy do lihové lázně o teplotě $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pro zvýšení intenzity přenosu tepla a hmoty obsahují promývačky 4, 5 a 6 skleněné kuličky o průměru 4 mm. Následně je plyn vedený přes vývěvu (7) do bubnového plynoměru (8), z kterého plyn vystupuje do atmosféry. [23]



Obrázek 4.10 Upravená trať pro odběr dehtu [23]

Při odběru dehtu nebylo zasahováno do provozu zařízení. Vždy se odebíral dehet při průtoku 100 l plynu, průchod tohoto množství plynu odběrovou trať trvalo přibližně 30 minut.

Promývačky se zachyceným dehtem jsou na obrázku 4.11. Takto zachycený dehet byl slit do vzorkovnic a poslán na rozbor na Chemickou fakultu VUT v Brně.



Obrázek 4.11 Promývačky se zachyceným dehtem

4.3.3 Složení zplyňovacího media

I přes to, že z výzkumů uvedenými v rešeršní části této práce vyplývá, že nejlepší složení vyrobeného plynu je při obsahu CO₂ ve zplyňovacím mediu mezi 60 až 70 %, tak s ohledem na konstrukci a možnosti zplyňovacího reaktoru byl pro experiment určen nižší obsah CO₂. Složení použitých medií je zobrazeno v tabulce 4.3.

Tabulka 4.4 Složení zplyňovacího media

Zplyňování s obohacením kyslíkem	Množství vzduchu obohaceným 4 % kyslíku		Množství CO ₂	
	[m _n ³ ·h ⁻¹]	[%]	[m _n ³ ·h ⁻¹]	[%]
	23,7	95,9	1,025	4,1
	23,7	92	2,05	8
	23,7	88,5	3,075	11,5
	23,7	85	4,1	15
Zplyňování bez obohacení kyslíkem	Množství vzduchu		Množství CO ₂	
	[m _n ³ ·h ⁻¹]	[%]	[m _n ³ ·h ⁻¹]	[%]
	23,7	100	0	0
	23,7	92	2,05	8
	23,7	85	4,1	15

Vzhledem k nastavování průtoku CO₂ na zařízení, který ukazoval průtok v jednotce l/min a byl kalibrován na vzduch, tak bylo potřeba přepočítat průtok CO₂ na průtok vzduchu pomocí vzorce:

$$V_{CO_2 \rightarrow VZ} = \frac{V_{CO_2} \cdot M_{m,vz}}{M_{m,CO_2}} \left[\frac{l}{min} \right]$$

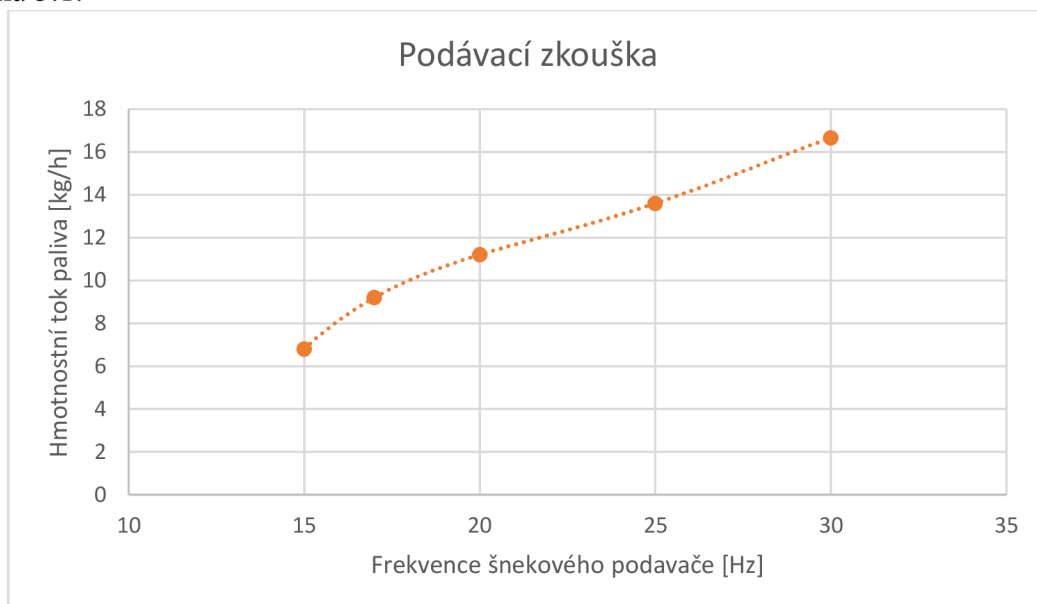
5 Průběh měření

Cílem měření bylo zjištění vlivu koncentrace CO_2 ve zplyňovacím mediu na vlastnosti vyrobeného plynu. Při experimentu se za různého složení media odebíraly vzorky plynu a dehtu, z kterých se následně zjistilo složení plynu. Hlavními sledovanými veličinami u odebraných vzorků plynu bylo prvkové složení a výhřevnost. U dehtů se sledovalo jednotlivé zastoupení dehtových sloučenin a obsah prachových částic.

Samotný experiment probíhal v laboratořích Energetického ústavu 29.3.2019.

5.1 Podávací zkouška

Vzhledem k tomu, že se množství paliva přiváděného do reaktoru regulovalo frekvencí otáček šnekového podavače, tak bylo nutné provést tzv. podávací zkoušku. Při této zkoušce se měří závislost množství dodávaného paliva na frekvenci otáček šnekového podavače. Hmotnost paliva dodávaná šnekovým podavačem byla několikrát změřena při konkrétní frekvenci. Výsledná hodnota hmotnostního toku paliva při dané frekvenci je dána aritmetickým průměrem naměřených hodnot. Výsledek podávací zkoušky pro použitou dřevní štěpku je znázorněna na obrázku 5.1.



Obrázek 5.1 Podávací zkouška šnekového podavače

5.2 Zplyňování za použití media CO_2 + vzduch + O_2

Před zahájením samotného zplyňování bylo potřeba z důvodu předchozích měření vyčistit generátor a rošt od napečených zbytků fluidní vrstvy, vyčistit výstupní potrubí a popelník od prachu a odstranit polokoks ze svodové trubky. Dále došlo k naplnění zásobníku paliva dřevní štěpkou.

Z důvodu dlouhého najíždění na požadovanou teplotu byl generátor zapálen v ranních hodinách. Generátor byl nejdříve provozován ve spalovacím režimu, aby se vyhřál na požadovanou teplotu. Asi po hodině a půl, kdy došlo k nahřátí reaktoru na $760\text{ }^\circ\text{C}$, byl zvýšen přísun paliva do reaktoru, aby došlo k přechodu na zplyňovací režim.

Poté již byl do reaktoru zaveden přísun směsi zplyňovacího media, a to ve složení 4,1 % CO_2 , 4 % O_2 a 92 % vzduchu. Až došlo k ustálení teplot fluidní vrstvy (T101 a T102) na asi $805\text{ }^\circ\text{C}$ a minimalizovala se změna množství paliva přiváděného do reaktoru, tak v 9:50 mohlo

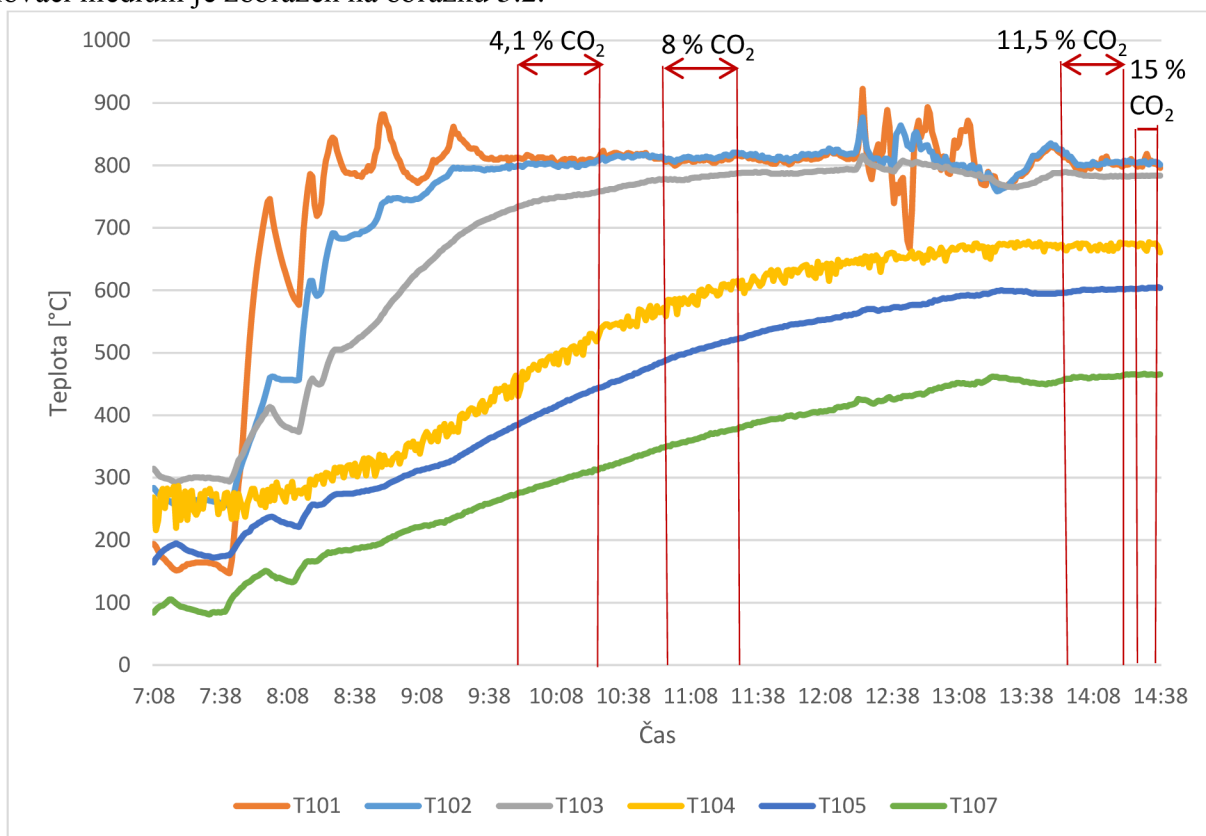
dojít k odběru prvního vzorku plynu a v 10:10 byla napojena odběrová trať pro odběr dehtu. V 10:40, po dosažení průtoku 100 l spalín od odebrání prvního vzorku, byl spolu s posledním vzorkem plynu odebrán i vzorek dehtu. Při této koncentraci zplyňovacího media byly z důvodu brzkého odebrání druhého vzorku odebrány celkem čtyři vzorky plynu.

Následovala změna složení zplyňovacího media, kdy došlo k zvýšení podílu CO_2 na 8 %. Po ustálení procesu v 11:05 opět došlo k napojení odběrové trati pro odběr dehtu a odběru prvního vzorku plynu. Po průtoku 50 l spalín byl odebrán druhý vzorek plynu. V 11:35 došlo k průtoku 100 l spalín a opět byl odebrán plyn a dehet.

Znovu došlo k zvýšení koncentrace CO_2 , a to na 11,5 %. Došlo k ustálení podmínek a v 12:20 byl odebrán první vzorek plynu a napojení odběrové trati. Po několika minutách však došlo k velkému zvýšení teploty reaktoru a proces musel být pomocí zvýšení přísunu paliva do reaktoru regulován. Z toho důvodu byla odpojována odběrová trať pro odběr dehtu. V 13:55 se proces podařilo znovu ustálit, odběrová trať byla opět napojena a byl odebrán vzorek plynu. Následný průběh experimentu probíhal stejně jako v předchozím případě s tím, že k odběru posledního plynu a dehtu došlo v 14:21.

Poslední měřená koncentrace zplyňovacího media byla 15 % CO_2 a 85 % vzduchu obohaceným o 4 % kyslíku. Při tomto měření došlo k odběru pouze dvou vzorků plynu v rozmezí 5 minut. Dehet odebíráan nebyl.

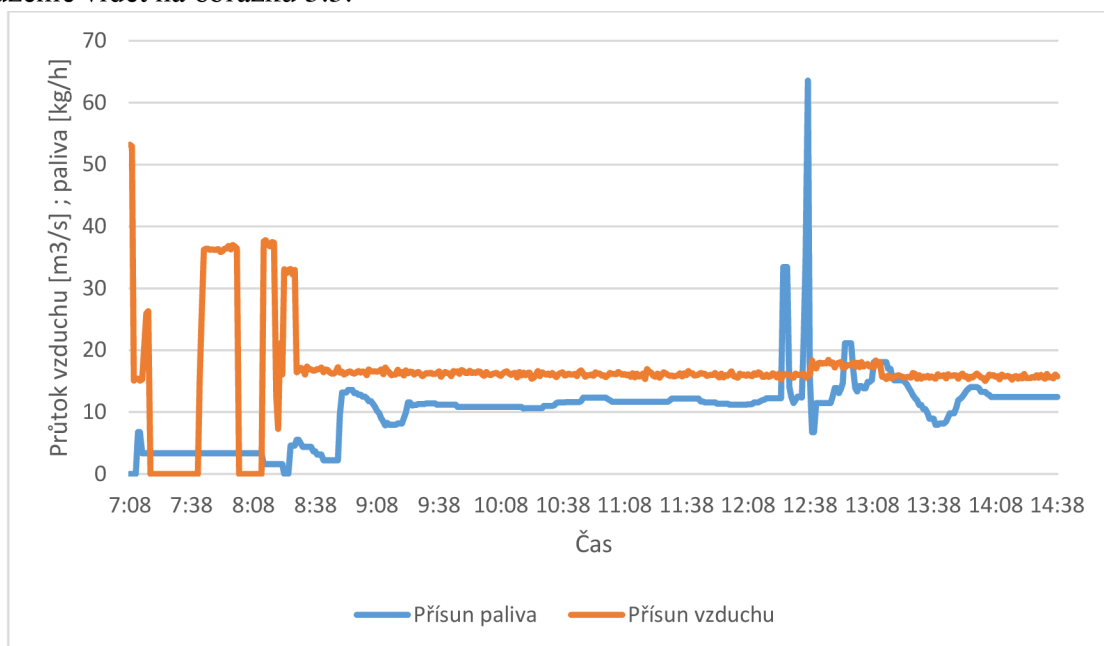
Průběh teplot ve zplyňovacím zařízení spolu s rozmezím odběrů vzorků pro konkrétní zplyňovací medium je zobrazen na obrázku 5.2.



Obrázek 5.2 Průběh teplot při použití media $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{vzduch}$

Nejdůležitějším ukazatelem pro řízení procesu zplyňování byly teploty fluidní vrstvy T101 a T102. Jak je vidět na obrázku 5.2, tak tyto teploty výrazně vzrostly okolo 12:25. Aby

byla teplota snížena a došlo k opětovnému ustálení procesu, tak bylo nutné zvýšit přísun paliva, jak můžeme vidět na obrázku 5.3.



Obrázek 5.3 Přísun paliva a vzduchu do reaktoru při mediu $\text{CO}_2 + \text{O}_2 + \text{vzduch}$

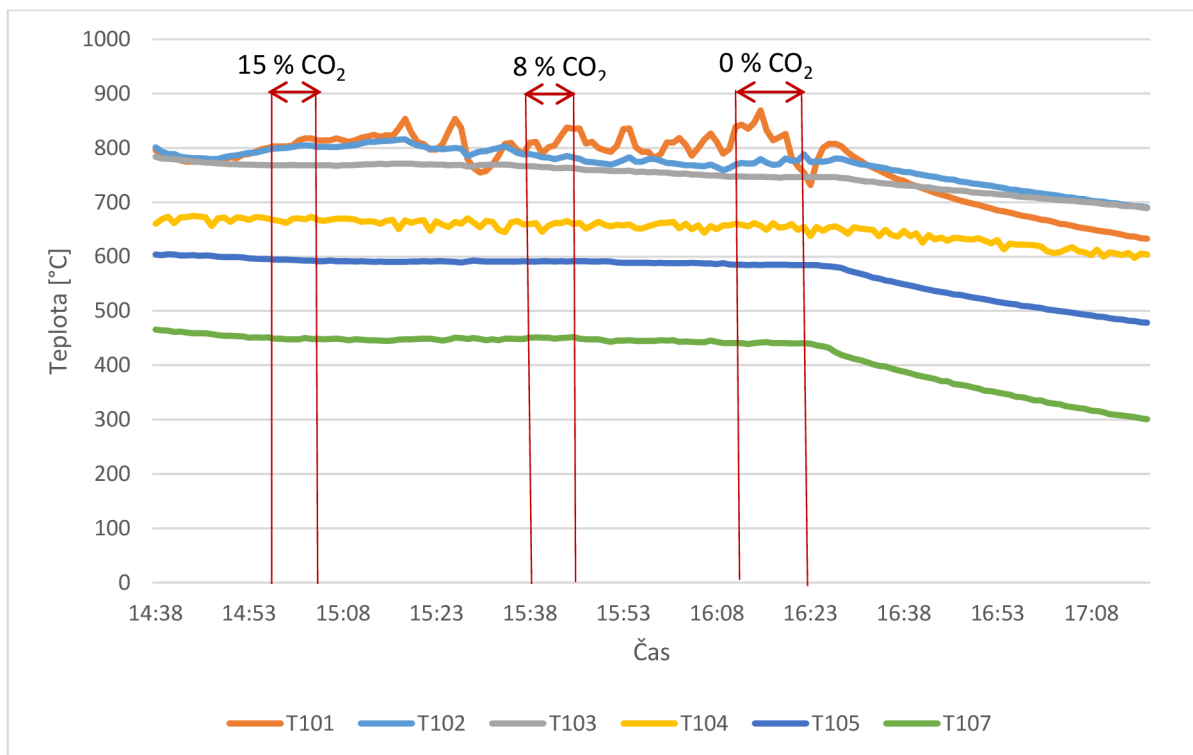
Během odběrů plynu a dehtu při tomto experimentu bylo množství paliva dodávaného do reaktoru poměrně stabilní a pohybovalo se v rozmezí 10 až 14 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$. Výjimku tvoří část, kdy došlo ke zvýšení teploty fluidní vrstvy, v tuto dobu ovšem nedošlo k žádnému odběru.

5.3 Zplyňování za použití media $\text{CO}_2 + \text{vzduch}$

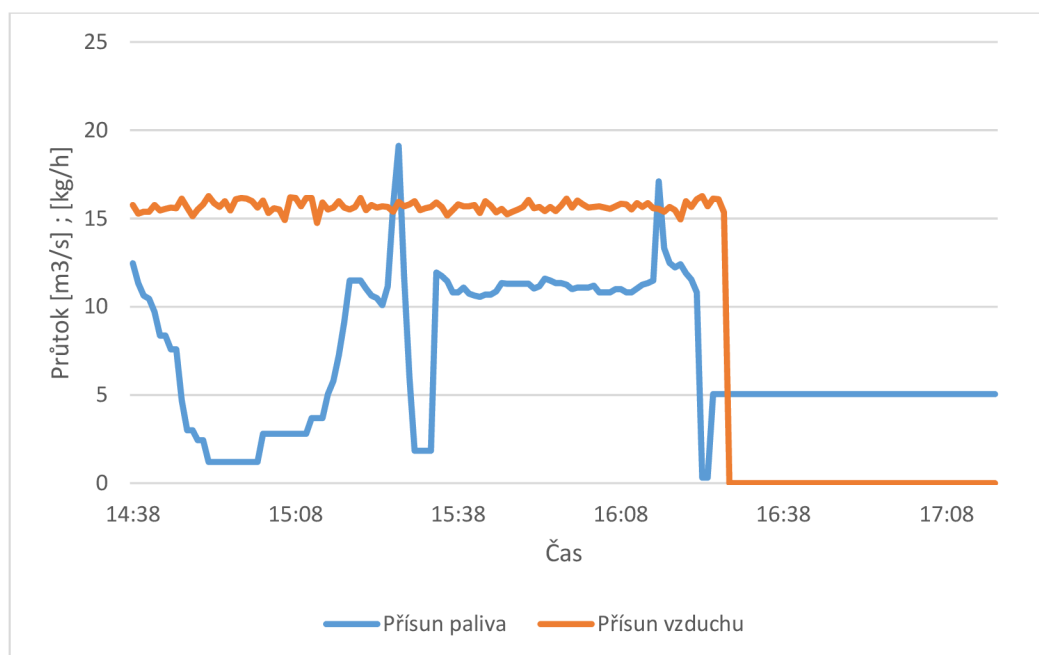
Další měření již probíhalo bez obohacování vzduchu kyslíkem, z toho důvodu byla tlaková nádoba s kyslíkem odpojována od zplyňovacího zařízení. Vzhledem k tomu, že obsah kyslíku v mediu by neměl mít zásadní vliv na množství a složení dehtu, tak již neprobíhal odběr dehtu. Kvůli předpokladu horších výsledků plynu (výhřevnost), byly měřeny pouze koncentrace CO_2 0, 8 a 15 %. Při každé koncentraci byly navíc odebrány pouze dva vzorky v odstupech 5 minut.

Vzhledem k tomu, že při předchozím měření byla ve zplyňovacím mediu použita koncentrace CO_2 15 %, tak probíhalo první měření bez obohacení kyslíkem také při této koncentraci CO_2 .

Z obrázku 5.4 je patrné, že teplota fluidní vrstvy T101 nebyla příliš stabilní, z toho důvodu docházelo i k regulaci přísunu paliva, jak je vidět na obrázku 5.5. Během odběrů plynu docházelo k velkým změnám přísunu paliva, kdy při odběru vzorků P14 a P15 byl přísun paliva mezi 2 až 3 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ a u vzorků P17, P18 a P19 se pohyboval okolo 10 až 13 $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$.



Obrázek 5.4 Průběh teplot při použití media CO₂ + vzduch



Obrázek 5.5 Přísun paliva a vzduchu do reaktoru při mediu CO₂ + vzduch

6 Výsledky měření

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, tak analýza plynu probíhala jak online, tak offline metodou. Vzorky odebraného plynu (offline metoda) byly analyzovány v laboratořích Energetického ústavu VUT pomocí plynové chromatografie. Odebraný dehet byl poslán na rozbor na Chemickou fakultu VUT.

6.1 Složení a zhodnocení vyrobeného plynu

Výsledky byly rozděleny podle složení použitého zplyňovacího media.

6.1.1 Složení plynu při použití media CO₂ + vzduch + O₂

Vzhledem k různému množství CO₂ ve zplyňovacím mediu jsou tabulky dále rozděleny právě podle množství CO₂ v mediu.

Tabulka 6.1 ukazuje složení a výhřevnost čtyř vzorků plynu odebraného při použití zplyňovacího media obsahující 4,1 % CO₂ a 95,9 % vzduchu obohaceným o 4 % kyslíku.

Tabulka 6.1 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 4,1 % CO₂ a 95,9 % vzduchu obohaceným kyslíkem

Číslo odebraného plynu	P1	P2	P3	P4	
Čas odběru	9:50	10:10	10:25	10:40	
Složení plynu [%obj]	H ₂	8,26	8,229	9,194	9,429
	CO ₂	26,328	26,403	26,427	28,014
	CO	11,098	10,697	11,632	11,627
	CH ₄	1,28	1,228	1,366	1,451
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	0,448	0,401	0,445	0,477
	N ₂	52,336	52,837	50,721	48,805
O ₂	0,249	0,206	0,214	0,198	
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]	2,84	2,75	3,03	3,1	
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]	3,06	2,97	3,27	3,35	

Tabulka 6.2 zobrazuje složení a výhřevnost tří vzorků odebraného plynu při použití zplyňovacího media s obsahem 8 % CO₂ a 92 % vzduchu obohaceného o 4 % kyslíku.

Tabulka 6.2 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 8 % CO₂ a 92 % vzduchu obohaceným kyslíkem

Číslo odebraného plynu	P5	P6	P7	
Čas odběru	11:05	11:20	11:35	
Složení plynu [%obj]	H ₂	9,185	9,185	9,622
	CO ₂	27,818	27,818	28,41
	CO	11,627	11,972	11,766
	CH ₄	1,451	1,408	1,637
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	0,443	0,443	0,566
	N ₂	48,805	48,99	47,784
O ₂	0,185	0,185	0,215	
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]	3,06	3,09	3,25	
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]	3,31	3,33	3,52	

Další měření probíhalo při použití zplyňovacího media s obsahem 11,5 % CO₂ a 88,5 % vzduchu obohaceným o 4 % kyslíku. Toto měření bylo po odběru prvního vzorku plynu přerušeno z důvodu zvýšení teploty fluidní vrstvy a znovu se pokračovalo až po ustálení podmínek. Složení a výhřevnost vzorků plynu je uvedeno v tabulce 6.3.

Tabulka 6.3 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 11,5 % CO₂ a 88,5 % vzduchu obohaceným kyslíkem

Číslo odebraného plynu		P8	P9	P11
Čas odběru		12:20	13:55	14:21
Složení plynu [%obj]	H ₂	10,309	10,482	9,28
	CO ₂	28,2	28,82	28,707
	CO	12,16	11,701	11,439
	CH ₄	1,720	1,972	1,641
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	0,612	0,732	0,518
	N ₂	46,772	46,105	48,233
	O ₂	0,224	0,19	0,093
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		3,42	3,54	3,15
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		3,7	3,84	3,41

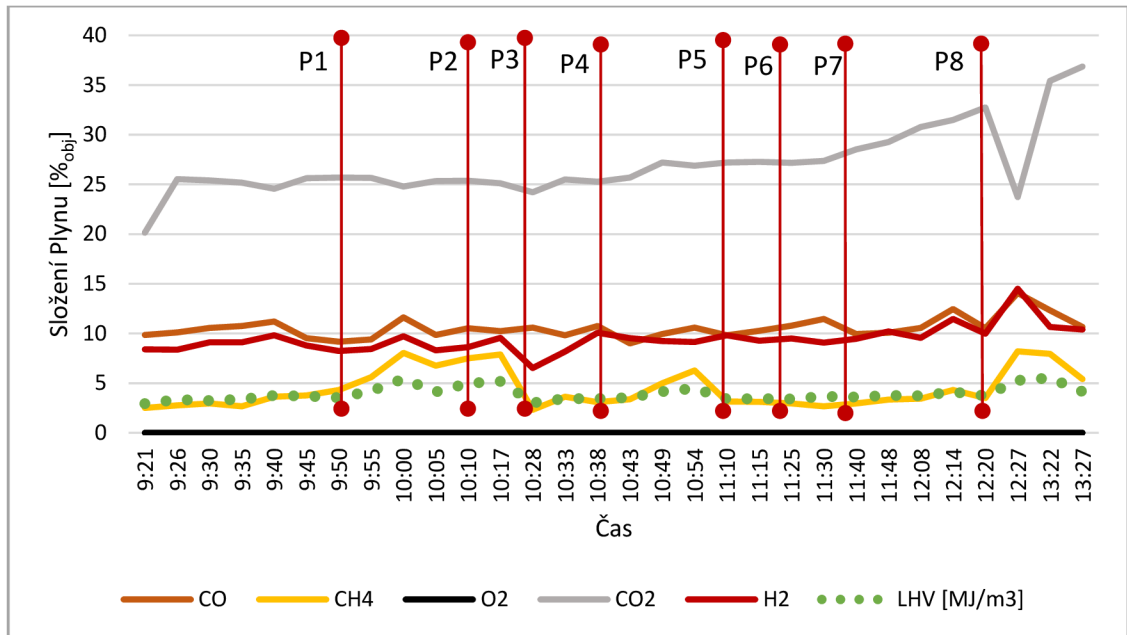
V tabulce 6.4 je uvedeno složení plynů, které byly odebrány při zplyňování pomocí 15 % CO₂ a 85 % vzduchu obohaceným kyslíkem.

Tabulka 6.4 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 15 % CO₂ a 85 % vzduchu obohaceným kyslíkem

Číslo odebraného plynu		P12	P13
Čas odběru		14:30	14:35
Složení plynu [%obj]	H ₂	8,176	9,406
	CO ₂	28,933	29,766
	CO	11,398	11,607
	CH ₄	1,834	1,568
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	0,627	0,513
	N ₂	48,88	46,943
	O ₂	0,095	0,161
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]		3,16	3,16
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]		3,41	3,41

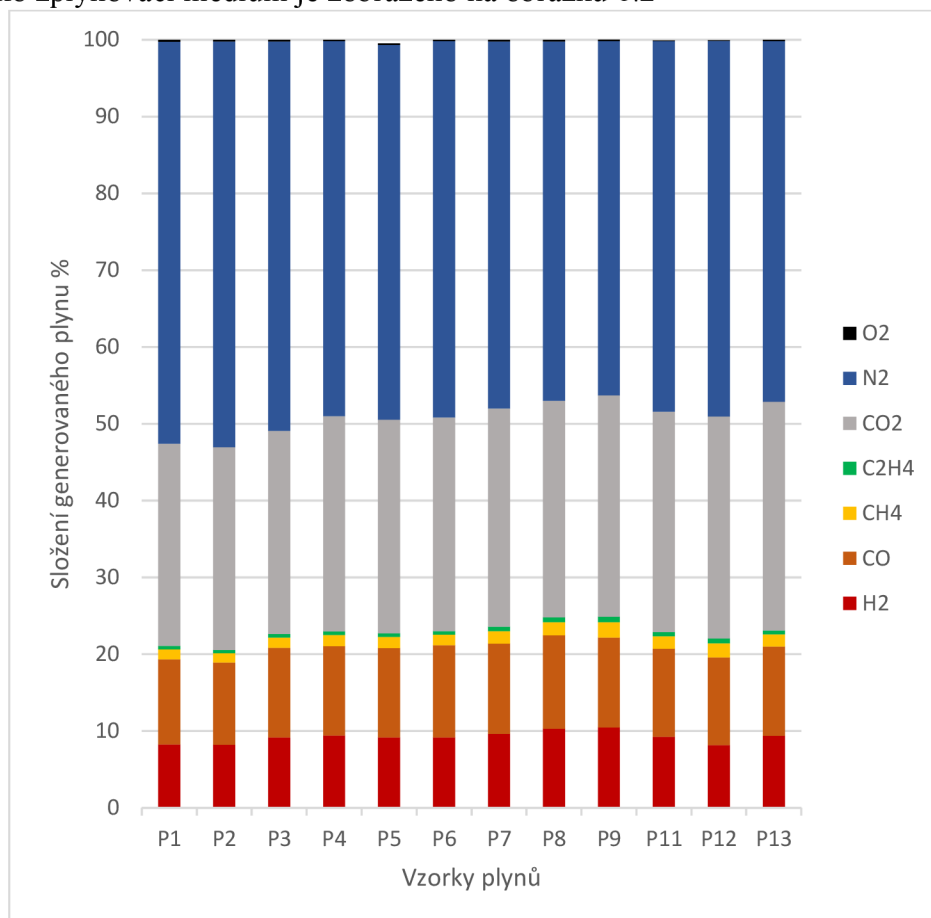
V průběhu měření byly zaznamenávány složení a LHV i online. Tyto hodnoty byly zaneseny do grafu, který je zobrazený na obrázku 6.1. Při srovnání složení uvedených v tabulkách a grafu je vidět, že koncentrace CH₄ jsou rozdílné, ale u ostatních složek se koncentrace příliš neliší. Z důvodu vyšší koncentrace CH₄ u online odběrů je vyšší i výhřevnost.

Jak bylo uvedeno výše, tak při třetím měření došlo k výraznému zvýšení fluidní vrstvy a tím pádem k regulaci paliva. Jak je vidět na obrázku 6.1, tak po obnovení podmínek již online analyzátor ukazoval výrazně odlišné hodnoty. Proto dále nebyly hodnoty zapisovány.



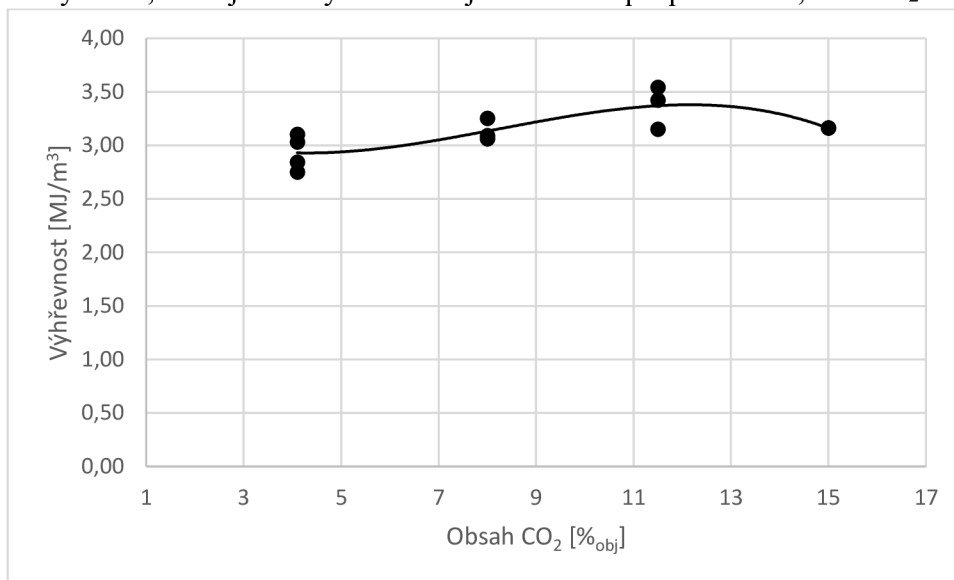
Obrázek 6.1 Online zaznamenané složení a LHV během měření

Porovnání všech odebraných vzorků plynu při použití směsi CO₂ s kyslíkem obohaceným vzduchem jako zplyňovací medium je zobrazeno na obrázku 6.2



Obrázek 6.2 Porovnání složení generovaného plynu (se 4 % O₂), kde obsah CO₂ ve zplyňovacím mediu byl u vzorků P1-P4 4,1 %, P5-P7 8 %, P8-P11 11,5 % a P12-P13 15 %

Jak je vidět na obrázku 6.2, tak největší množství všech výhřevných složek (H_2 , CO , CH_4 a C_2H_2) obsahují vzorky P8 a P9. Tyto vzorky byly odebrány, když bylo do reaktoru zavedeno zplyňovací médium o složení 11,5 % CO_2 a 88,5 % vzduchu obohaceného kyslíkem. Stejně složení média bylo použito i při odběru plynu P11, ale vyrobený plyn, z důvodu nižší teploty fluidní vrstvy při odběru, nedosahuje takové kvality. S množstvím výhřevných složek souvisí i výhřevnost plynu, jejíž závislost na obsahu CO_2 ve zplyňovacím médiu je zobrazena na obrázku 6.3. Můžeme tedy vidět, že největší výhřevnosti je dosaženo při použití 11,5 % CO_2 .



Obrázek 6.3 Závislost výhřevnosti na koncentraci CO_2 (se 4 % O_2)

6.1.2 Složení plynu při použití média za použití média CO_2 + vzduch

Při dalším měření bylo do reaktoru přiváděno zplyňovací médium složené pouze z CO_2 a vzduchu. Vzhledem k poznatkům z různých experimentů, které jsou uvedeny v rešerši části této práce, se oproti předešlému médiu předpokládaly horší vlastnosti vyrobeného plynu. Z toho důvodu bylo měřeno méně koncentrací CO_2 a pro každou koncentraci CO_2 byly odbírány pouze dva vzorky plynu.

V tabulce 6.5 je uvedeno složení a výhřevnost plynu při použití 15 % CO_2 a 85 % vzduchu.

Tabulka 6.5 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího média obsahující 15 % CO_2 a 85 % vzduchu

Číslo odebraného plynu	P14	P15	
Čas odběru	14:59	15:04	
Složení plynu [%obj]	H_2	5,979	6,565
	CO_2	26,455	26,082
	CO	10,714	11,749
	CH_4	0,81	0,83
	$C_2H_4 + C_2H_6$ + C_2H_2	0,322	0,311
	N_2	55,599	54,313
	O_2	0,144	0,137
Výhřevnost [$MJ \cdot m^{-3}$]	2,32	2,53	
Spalné teplo [$MJ \cdot m^{-3}$]	2,47	2,7	

Tabulka 6.6 ukazuje složení a výhřevnost plynu, když bylo do rektoru přidáváno zplyňovací medium ve složení 8 % CO₂ a 92 % vzduchu. Při této koncentraci byly, stejně jako v ostatních případech, odebrány dva vzorky, ale složení plynu P16 vůbec neodpovídalo předpokládanému složení. Proto nebyly výsledky vzorku P16 do práce zahrnuty.

Tabulka 6.6 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 8 % CO₂ a 92 % vzduchu

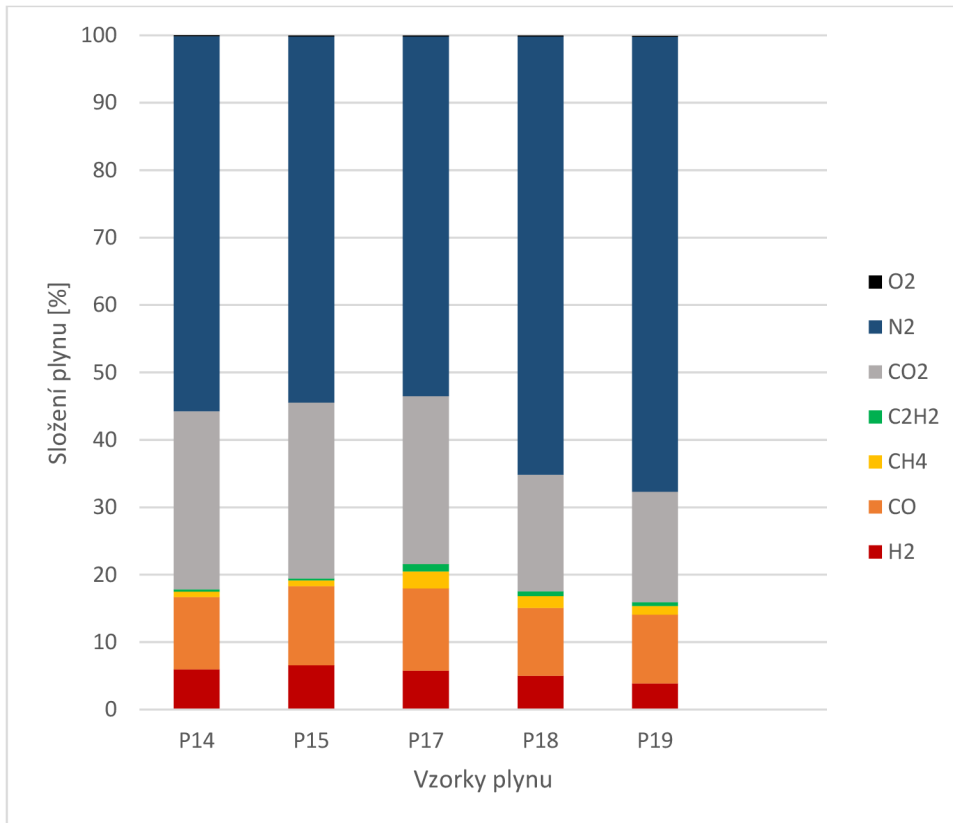
Číslo odebraného plynu	P17	
Čas odběru	15:45	
Složení plynu [%obj]	H ₂	5,763
	CO ₂	24,908
	CO	12,231
	CH ₄	2,481
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	1,099
	N ₂	53,356
	O ₂	0,159
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]	3,47	
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]	3,71	

Poslední měření probíhalo pouze za přísunu vzduchu do rektoru, tedy bez přidávání CO₂ do zplyňovacího media. Složení odebraných vzorků plynu je uvedeno v tabulce 6.7.

Tabulka 6.7 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití vzduchu jako zplyňovacího medium

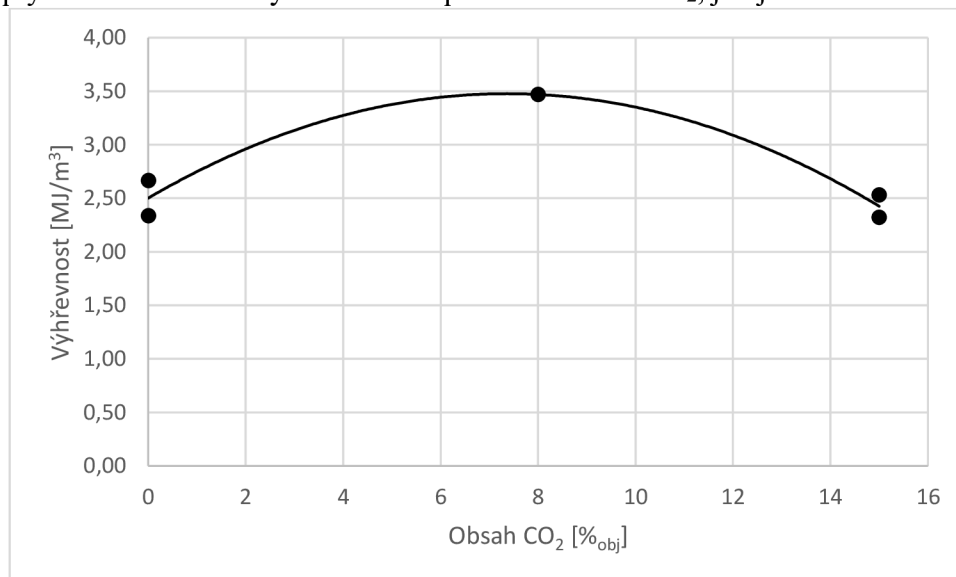
Číslo odebraného plynu	P18	P19
Čas odběru	16:13	16:25
Složení plynu [%obj]	H ₂	5,006 3,88
	CO ₂	17,281 16,372
	CO	10,059 10,206
	CH ₄	1,753 1,298
	C ₂ H ₄ + C ₂ H ₆ + C ₂ H ₂	0,717 0,544
	N ₂	65,022 67,479
	O ₂	0,161 0,151
Výhřevnost [MJ·m ⁻³]	2,67	2,34
Spalné teplo [MJ·m ⁻³]	2,85	2,48

Na obrázku 6.4 můžeme vidět porovnání složení odebraných vzorků plynu bez přidávaného kyslíku do zplyňovacího media. Z tohoto grafu vyplývá, že největší podíl hořlavých složek plynu je u vzorku P17. Tento vzorek byl odebrán při použití media obsahující 8 % CO₂ a 92 % vzduchu. Vzorky P18 a P19 byly odebírány při zplyňování pouze vzduchem a je zde patrný úbytek CO a CO₂ a také zvýšení množství N₂, což byly očekávané změny. Naopak je zde vidět úbytek H₂, který by podle odborné literatury měl být vyšší než u zplyňování s CO₂.



Obrázek 6.4 Porovnání složení generovaného plynu (bez O₂)

Složení plynu poté odpovídá jeho výhřevnosti, kdy nejvyšší výhřevnosti bez přidávání kyslíku do zplyňovacího media bylo dosaženo při obsahu 8 % CO₂, jak je vidět na obrázku 6.5.

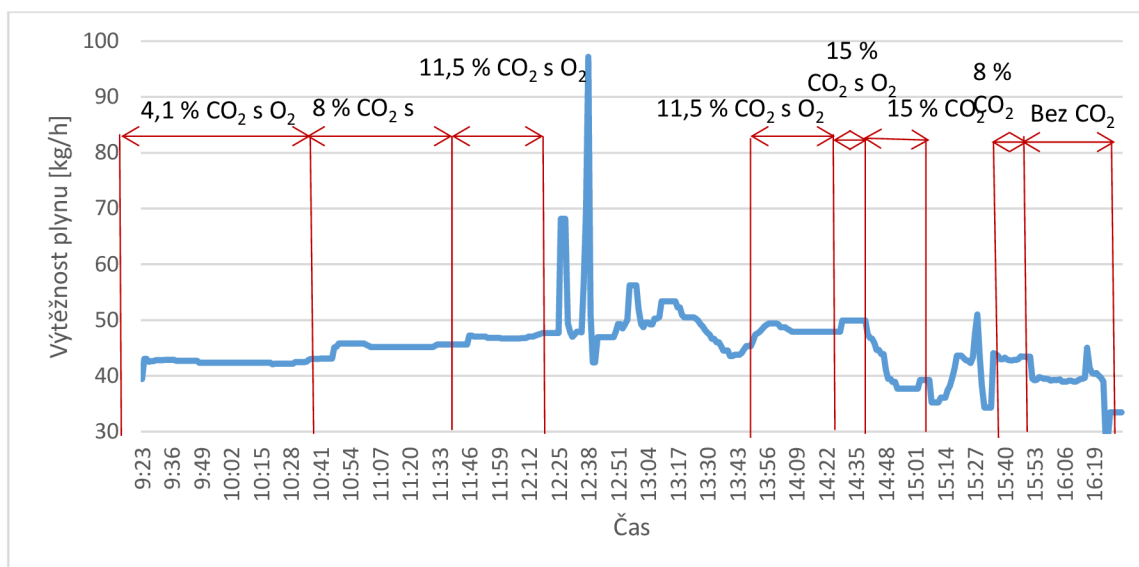


Obrázek 6.5 Porovnání výhřevnosti generovaného plynu (bez O₂)

6.1.3 Zhodnocení složení a výhřevnosti plynu

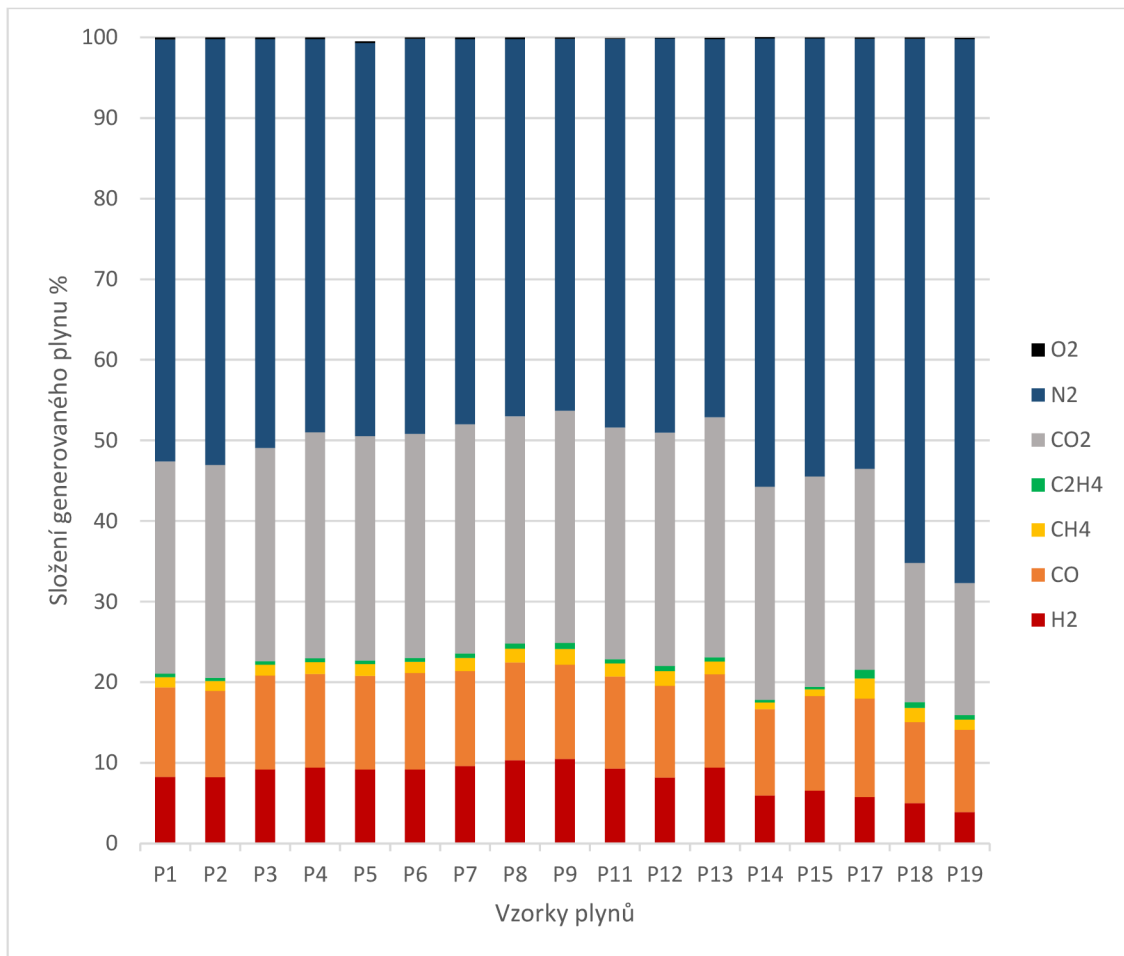
Výtěžnost plynu v průběhu měření je zobrazena v grafu na obrázku 6.6. Dále je v grafu naznačeno rozmezí přidávání jednotlivých koncentrací zplyňovacího media do reaktoru. Když docházelo ke zplyňování pomocí směsi CO₂ se vzduchem obohaceným kyslíkem, tak můžeme vidět, jak s nárůstem koncentrace CO₂ vzroste výtěžnost plynu. To je dáno přísunem většího

množství media do reaktoru. Jakmile došlo ke zplyňování bez obohacování kyslíkem, tak začalo docházet k velkým výkyvům teploty fluidní vrstvy a z toho důvodu i k velkým zásahům do přísunu paliva, což se projevilo na výtěžnosti plynu.



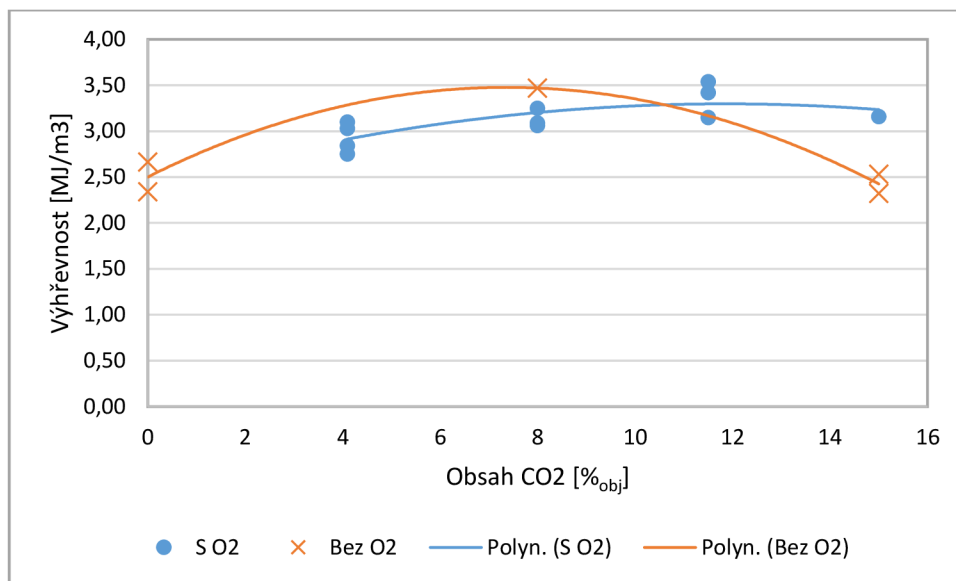
Obrázek 6.6 Výtěžnost plynu v průběhu měření

Porovnání všech vzorků odebraného plynu je ukázáno na obrázku 6.7. U vzorků, kdy bylo zplyňovací medium obohacováno kyslíkem, vidíme větší obsah H₂ oproti vzorkům, které byly odebrány při zplyňování bez obohacování kyslíkem. Množství CO ve vyrobeném plynu při zplyňování pomocí CO₂ zůstává téměř stejné při všech koncentracích CO₂, ale když byl do reaktoru zavedený pouze vzduch, tak množství CO v generovaném plynu (vzorky P18 a P19) kleslo.



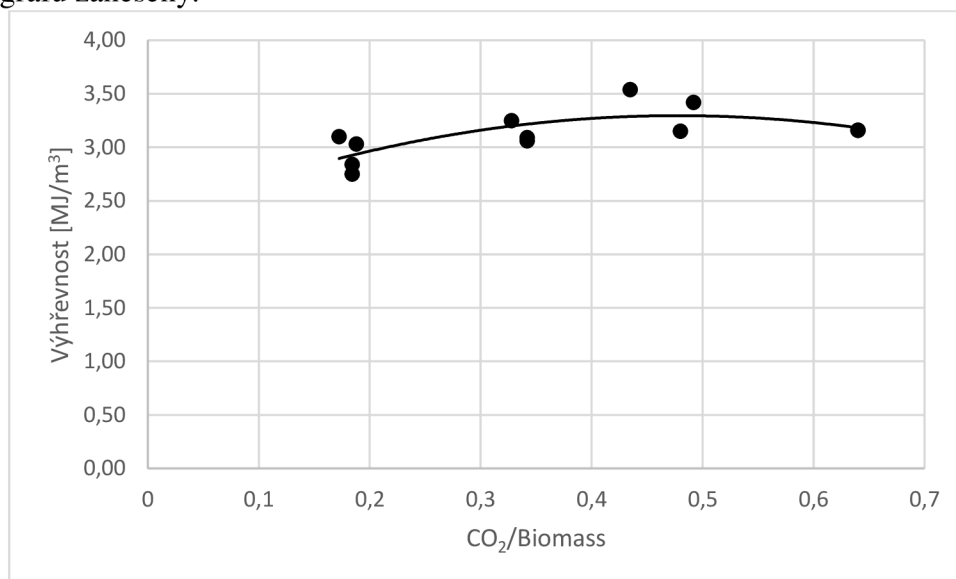
Obrázek 6.7 Porovnání všech odebraných vzorků plynu (P1 až P13 použito medium s přidaným O₂; P14 až P19 medium bez O₂)

Z obrázku 6.7 je také zřejmé, že největší množství výhřevných složek obsahují vzorky P8 a P9. Díky tomu dosahují i nejvyšší výhřevnosti, jak je vidět na obrázku 6.8. Tyto vzorky byly spolu se vzorkem P11 odebrány při zplyňování pomocí 11,5 % CO₂ a 88,5 % vzduchu obohaceným o 4 % O₂. Pokud se podíváme na obrázek 6.8, tak je zde vidět, že podobně vysoké výhřevnosti bylo dosaženo i při zplyňování bez obohacení kyslíkem. Tento vzorek byl odebrán, když bylo do reaktoru přiváděno medium o složení 8 % CO₂ a 92 % vzduchu. Z obrázku 6.7 je patrné, že neobsahuje tak velké množství hořlavých složek jako vzorky P8 a P9, ale vyšší výhřevnost je daná především vyšším obsahem CH₄. Nízká výhřevnost u všech vzorků může být dána teplotou media vstupujícího do reaktoru, která se z důvodu nefunkčního ohříváku pohybovalo okolo 40 °C místo obvyklých 150 °C.



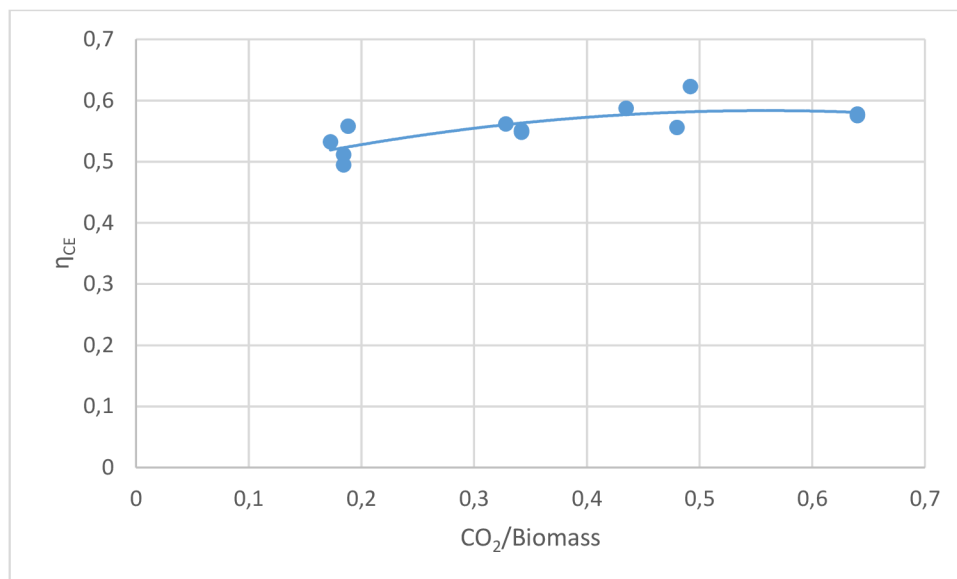
Obrázek 6.8 Porovnání výhřevnosti generovaného plynu při použití media s obohacením o kyslík a bez obohacení

Graf na obrázku 6.9 zobrazuje závislost výhřevnosti na poměru CO₂/Biomass. Vzhledem k velkým změnám přísunu paliva při zplyňování bez obohacení media kyslíkem nebyly tyto hodnoty do grafu zaneseny.



Obrázek 6.9 Vliv poměru CO₂/Biomass na výhřevnost generovaného plynu

Vliv poměru CO₂/Biomass na cold gas efficiency zobrazený na obrázku 6.10 ukazuje, že se vzrůstajícím poměrem CO₂/Biomass roste i CGE. Z grafu je ovšem patrné, že s dalším růstem tohoto poměru by již CGE začalo klesat.



Obrázek 6.10 Závislost CGE na poměru CO₂/Biomass

6.2 Složení a zhodnocení dehtu

Jak již bylo uvedeno v předchozí kapitole, tak rozbor dehtu probíhal na Chemické fakultě VUT v Brně. Během měření byly odebrány tři vzorky dehtu, a to při zplyňování pomocí media složeného z CO₂ o koncentracích 4,1 %, 8 % a 11,5 % a vzduchu obohaceným o kyslík. V této kapitole jsou uvedeny výsledky rozboru odebraných vzorků dehtu a jejich srovnání. Dehty byly pro přehlednost rozděleny do tabulek podle BTEX a ECN. Systém klasifikace složek dehtu dle ECN je zobrazen v tabulce 6.8

Tabulka 6.8 Systém klasifikace složek dehtu dle ECN [23]

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

Výsledky jednotlivých vzorků odebraného dehtu a jejich rozdělení do tříd dle klasifikace ECN jsou u vedeny v tabulce 6.9.

Tabulka 6.9 Množství a rozdělení jednotlivých dehtů dle klasifikace ECN v mg·m⁻³

Třída	Označení	Vzorek dehtu		
		D1	D2	D3
3.	Benzen	1105,3	1837,3	1177,5
	Toluen	256	415,7	372,5
	m, p-xylen	16,8	25,4	20
	o-xylen	101,1	148,9	142,1
	SUMA 3. třídy	1479,2	2427,3	1712,1
2.	Kyslíkaté suma	11,4	3	18,5
	Fenoly	0	0	0
	Metylfenoly	0	0	0
	Dibenzofurany*	11,4	3	18,5
	Dusíkaté	0,6	0,7	0,8
	SUMA 2. třídy	12	3,7	19,3
4.	Inden+indan	43,8	68,4	76,7
	Naftalen	135,3	201,2	188,9
	Methylnaftaleny	19,8	23,5	30,9
	Bifenyl	4,3	4,9	6,7
	Acenaftylen	18,3	21	27,6
	Acenaften	1,7	2,2	2,7
	Fluoren	2,7	3,4	3,9
	Fenantren	2,7	4,1	2,4
	Antracen	0,8	1,2	0,8
	Methylfenatreny+4H-Cyclopenta[def]fenantren	0,1	0,2	0,1
	Fluoranthen ¹	0,5	0,8	0,4
	SUMA 4. třídy	230,2	330,9	341,3
	5.	Pyren ²	0,55	0,8
PAH o 4 kruzích** (m/z=226,228)		0,034	0,036	0,098
PAH o 5 kruzích*** (m/z=252)		0	0,063	0,14
PAH o 6 kruzích**** (m/z=276)		0	0	0
SUMA 5. třídy		0,6	0,9	0,7
SUMA bez BTEX		242,7	335,4	361,2
SUMA celkem		1722	2763	2073

¹ fluoranthen + fenathrylen² pyren + aceantrylen

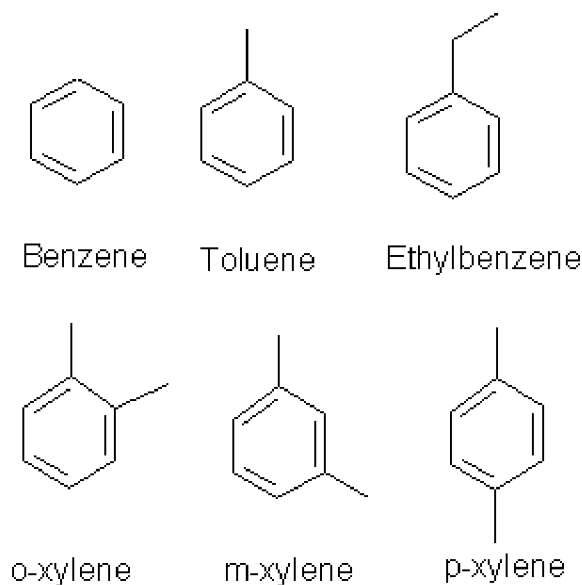
* benzofuran, dibenzofurany, methylbenzofurany, naftobenzofurany

** benz[c] fenantren, benzo[ghi]fluoranten, 3,4-Dihydrocyclopenta(cd)pyren (acepyren), cyclopenta[cd]pyren, benz[a]antracen, chrysen, naftacen

***benzo[j]fluoranthen, benzo[k]fluoranthen, benzo[e]pyren, benzo[a]pyren, perylen

**** indeno[1,2,3-cd]pyren, dibenzo[a,h]antracen, benzo[ghi]perylene, Dibenzo[def,mno]chrysen a jiné PAH O m/r=278,302

BTEX je zkratka zastupující benzen, toluen, ethylbenzen, ortho-xylen, para-xylen a meta-xylen. Jedná se o aromatické sloučeniny, které se vyskytují v ropných produktech. Jsou to bezbarvé kapaliny nemísitelné s vodou, ale mísitelné s organickými rozpouštědly. Charakteristický je pro ně silný zápach a vysoká hořlavost. Používají se při chemické analýze vzduchu a vody pro stanovení jejich čistoty a kvality. Strukturální vzorce těchto sloučenin jsou zobrazeny na obrázku 6.11. [30]



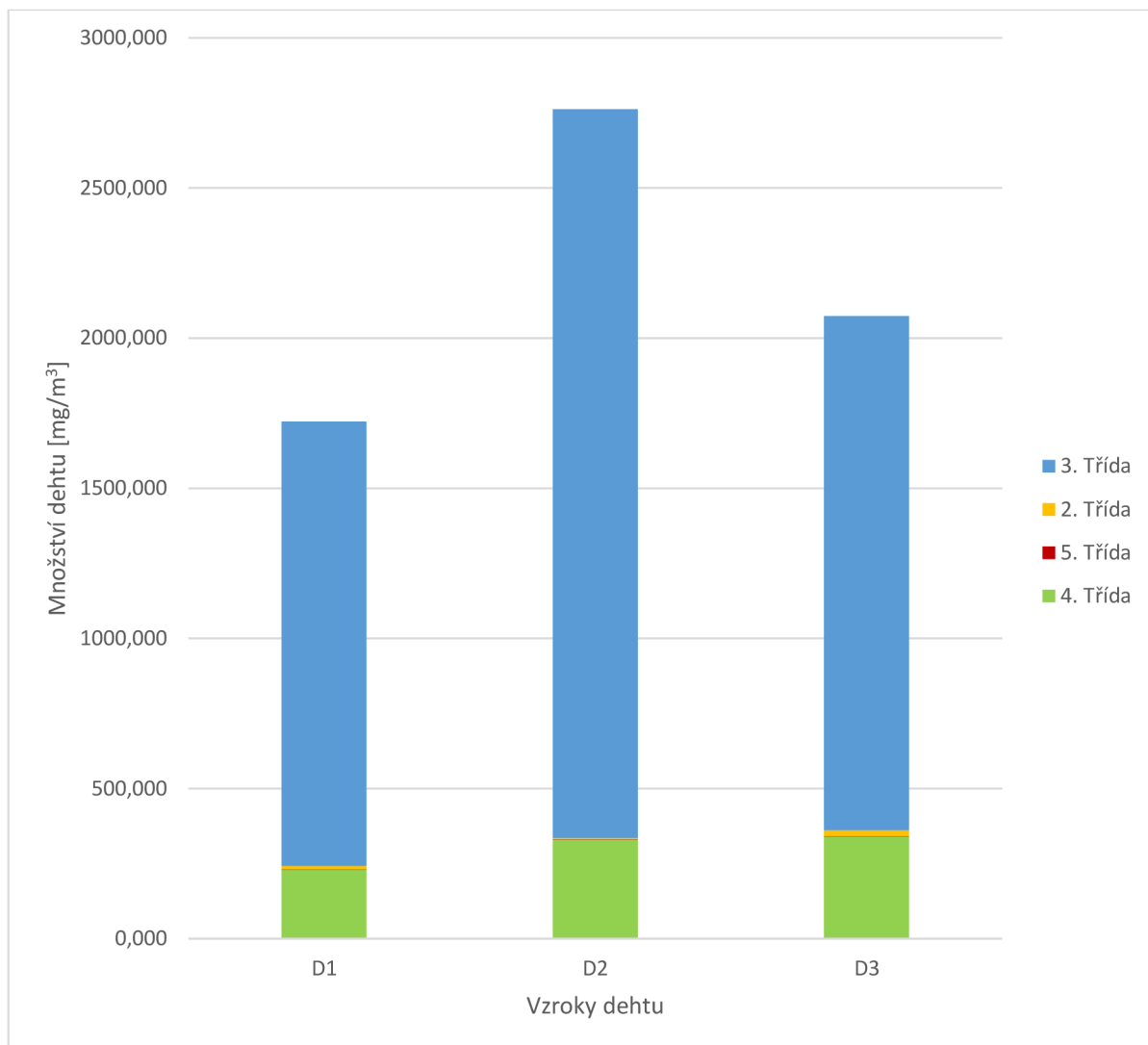
Obrázek 6.11 Strukturální vzorce BTEX sloučenin [31]

Množství BTEX sloučenin ve vzorcích je uvedeno v tabulce 6.10.

Tabulka 6.10 Hmotnostní koncentrace BTEX ve vzorcích dehtu v $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

Vzorek	D1	D2	D3
Čas odběru	10:05 – 10:38	11:05 – 11:35	13:55 – 14:21
Koncentrace CO_2 v mediu	4,1 %	8 %	11,5 %
Objem acetonu [ml]	99,2	151,5	117,7
Průtok plynu [l]	100	100	100
benzen	1105,3	1837,3	1177,5
toluen	256	415,7	372,5
m, p-xylen	16,8	25,4	20
o-xylen	101,1	148,9	142,1
SUMA BTEX	1479,2	2427,3	1712,1

Z tabulek 6.9 a 6.10 vyplývá, že nejnižšího obsahu dehtu bylo dosaženo u vzorku D1, kde bylo celkové množství dehtu $1722 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Naopak nejvíce dehtu obsahoval vzorek D2, kde množství dehtu dosahovalo $2763 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$. Pokud se podíváme na součet dehtů bez BTEX, který je uvedený v tabulce 6.9, tak vidíme, že s rostoucí koncentrací CO_2 roste i množství těchto dehtů. Vzhledem k tomu, že všechny vzorky byly odebírány za stálých a podobných podmínek, tak změna množství dehtu může být připisována právě koncentraci CO_2 ve zplyňovacím mediu. Množství dehtu rozdělených do tříd dle ECN v jednotlivých vzorcích je zobrazeno na obrázku 6.9.



Obrázek 6.12 Množství dehtu podle tříd v jednotlivých vzorcích

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo posouzení vlivu množství oxidu uhličitého na vlastnosti generovaného plynu při zplyňování biomasy v generátoru s fluidním ložem.

První část se zabývá rešeršní studií zplyňování. V první kapitole je popsána teorie zplyňování. Proces zplyňování se skládá ze čtyř základních fází: sušení, pyrolýza, oxidace a redukce. Další kapitola je zaměřena na popis zplyňovacích reaktorů, které rozdělujeme do tří základních skupin na reaktory s pevným ložem, s fluidním ložem a s unášivým proudem.

Další část je zaměřena na vliv zplyňovacího media na složení generovaného plynu. Jsou zde uvedeny používaná zplyňovací media a jejich vliv na vlastnosti plynu. Dále je tato část zaměřena na zplyňování pomocí oxidu uhličitého. Jsou zde popsány výsledky experimentů, při kterých byl použit oxid uhličitý jako zplyňovací medium. Z výsledků těchto experimentů vyplynulo, že u reaktorů s pevným ložem bylo nejlepších výsledků dosaženo při přidávání 15-18 % CO₂. U reaktorů s fluidním ložem bylo dosaženo nejlepších vlastností generovaného plynu při koncentraci CO₂ mezi 60 až 70 %.

Závěrečná část se zabývá samotným experimentem, kde je v úvodu popsáno použité zplyňovací zařízení Biofluid 2, metodika odběru a analýzy plynu a dehtu. Dále je zde uvedeno složení použitého paliva a zplyňovacího media. Jako zplyňovací medium byla v prvním případě použita směs CO₂ se vzduchem obohaceným o 4 % kyslíku. Ve druhém případě byla použita směs CO₂ se vzduchem. Vzhledem k rešeršní studii a možnostem zařízení byly stanoveny koncentrace CO₂ na 4,1 %, 8 %, 11,5 % a 15 %. Následuje popis průběhu experimentu, při kterém bylo odebráno celkem 19 vzorků plynu a 3 vzorky dehtu. Z 19 vzorků plynu nebyly dva vzorky zaneseny do výsledků z důvodu kontaminace vzorků vzduchem. Hlavním kritériem pro hodnocení kvality generovaného plynu byla koncentrace výhřevných složek a jeho celková výhřevnost. Dalším důležitým ukazatelem bylo množství a složení dehtu obsaženým v plynu. Složky dehtu byly rozděleny do tříd dle klasifikace ECN.

Při zplyňování pomocí směsi CO₂ s kyslíkem obohaceným vzduchem bylo dosaženo nejlepších vlastností plynu při obsahu 11,5 % CO₂, kdy plyn dosahoval největší koncentrace výhřevných složek a nejvyšší výhřevnosti pohybující se okolo 3,5 MJ·m⁻³. Při této koncentraci zplyňovacího media bylo odebráno množství dehtu 2073 mg·m⁻³. Nejmenší výtěžnosti dehtu (1722 mg·m⁻³) bylo dosaženo při zplyňování pomocí směsi 4,1 % CO₂ s kyslíkem obohaceným vzduchem. Při vyšším obsahu CO₂ již došlo ke zhoršení vlastností plynu, což není v souladu se studií experimentů v rešeršní části. Poté došlo k odpojení přívodu kyslíku a zplyňování pokračovalo bez obohacování vzduchu kyslíkem. Zde bylo překvapivě dosaženo podobně vysoké výhřevnosti jako v předchozím případě, a to za přísunu zplyňovacího media o koncentraci 8 % CO₂ a 92 % vzduchu. Generovaný plyn neobsahuje tak velké množství výhřevných složek, ale je zde vyšší množství metanu, který stojí za zvýšením výhřevnosti. Na konec měření byl odpojen i přísun CO₂ a došlo ke zplyňování pouze pomocí vzduchu. Vzhledem k nestabilitě teplot fluidní vrstvy bylo do procesu zasahováno změny přísunu paliva, a proto plyn nedosahoval takové kvality, jak tomu bylo v předchozích případech.

Pokud srovnáme výhřevnost plynu generovanou při běžném provozu zařízení Biofluid 2 uvedenou v kapitole 4.1, tak vidíme, že žádný námi odebraný plyn nedosahuje takových výsledků. To je dáno obsahem CO₂ ve zplyňovacím mediu, ale i podmínkami zplyňování, především teplota vstupujícího media do reaktoru. Na druhou stranu je v plynu obsaženo poměrně malé množství dehtu, což je dáno suchým reformingem. Takto vyrobený plyn, ale stále nedosahuje takové čistoty, aby jej bylo možné dále použít bez dalšího čištění.

Závěrem můžeme říct, že zplyňování v atmosféře se zvýšeným obsahem CO₂ má význam pouze při konkrétních koncentracích a pokud dochází k odběru CO₂ ze spalin a jeho znovuzavedení do zplyňovacího procesu.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

1. BASU, Pabir. Combustion and Gasification in Fluidized Beds. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2
2. MOTLÍK, Jan a Jaroslav VÁŇA. *Biomasa pro energii (2) Technologie* [online]. 6.2.2002 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-2-technologie>
3. PEER, Václav a Pavel FRIEDEL. *Zplyňování – principy a reaktory* [online]. 25.1.2016 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://vytapani.tzb-info.cz/vytapime-tuhymi-palivy/13729-zplynovani-principy-a-reaktory>
4. POHOŘELÝ, Michael a Michal JEREMIÁŠ. *Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění* [online]. 24.11.2010 [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/zplynovani-biomasy-moznosti-uplatneni>
5. HUISMAN. *Acceptance Test for Large Biomass Gasifiers* [online]. Vlissingen: Huisman Thermal Engineer & Consultant [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <http://gasifiers.bioenergylists.org/performance>
6. How Gasification Works. *All power labs* [online]. [cit. 2019-03-04]. Dostupné z: <http://www.allpowerlabs.com/gasification-explained>
7. POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ, Petra KAMENÍKOVÁ, Siarhei SKOBLIA, Karel SVOBODA a Miroslav PUNČOCHÁŘ. ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY. *Chemické listy* [online]. 2012, 2012, , 11 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_04_264-274.pdf
8. QUAACK P.: Energy from biomass: A review of combustion and gasification technologies, World Bank Publications 1998 [online]. [cit. 2019-01-16]. URL < <http://books.google.cz/books?id=M2WMrePIIxkC> >
9. Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes [online]. In: [cit. 2019-03-26].
10. KUNII, D. LEVENSPIEL, O. Fluidization Engineering. 2. vydání. Howard Brenner Massachusetts institute of Technology: Butterworth-Heinemann, 1991. 522 s. ISBN 0-409-90233-0
11. Carbon dioxide react with hydrogen. In: *Chemiday* [online]. ©2019 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <https://chemiday.com/en/reaction/3-1-0-3705>
12. ADHIKARI, Sushil. Biomass Characterization and Gasification. In: *Auburn univerzity* [online]. 2013, 23.1.2013 [cit. 2019-03-19]. Dostupné z: <http://wp.auburn.edu/eden/wp-content/uploads/2012/03/4470-Lecture-5-2013.pdf>
13. CHENG, Yongpan, Zhihao THOW a Chi-Hwa WANG. Biomass gasification with CO₂ in a fluidized bed. *Powder Technology* [online]. 2014, **2016**(296), 15 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0032591014010237>
14. HANAOKA, Toshiaki, Tomohisa MIYAZAWA, Mohammad NURUNNABI, Satoshi HIRATA a Kinya SAKANISHI. Liquid Fuel Production from Woody Biomass via Oxygen-enriched Air/CO₂ Gasification on a Bench Scale. *Journal of the Japan Institute of Energy* [online]. 2011, **2011**(90), 9 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z:

- https://www.researchgate.net/publication/277486951_Liquid_Fuel_Production_from_Woody_Biomass_via_Oxygen-enriched_AirCO2_Gasification_on_a_Bench_Scale
15. POHOŘELÝ, M., M. JEREMIÁŠ, K. SVOBODA, P. KAMENÍKOVÁ, S. SKOBLIA a Z. BEŇO. CO₂ as moderator for biomass gasification. *Fuel*[online]. 2014, 30.1.2014, (117), 8 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0016236113009113>
 16. SHEN, Ye, Xian LI, Zhiyi YAO, Xiaoqiang CUI a Chi-Hwa WANG. CO₂ gasification of woody biomass: Experimental study from a lab-scale reactor to a small-scale autothermal gasifier. *Energy* [online]. 2018, 31.1.2018, (170), 10 [cit. 2019-03-20]. Dostupné z: <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/science/article/pii/S0360544218325507>
 17. 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. In: *Energie z biomasy VII.* [online]. Brno, 2007, s. 6 [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: www.eu.fme.vutbr.cz/file/175_1_1/
 18. Gasification. In: *Fledged* [online]. ©2019 [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: <http://www.fledged.eu/biomass-to-dme-process/gasification-2/>
 19. POHOŘELÝ, Michael, Michal JEREMIÁŠ, Sergej SKOBLIA, et al. Alotermní fluidní zplyňování biomasy. *Paliva I.* 2009, **2009**, 8.
 20. NAJSER, Jan a Miroslav KYJOVSKÝ. Zplyňování v experimentálním reaktoru s pevným ložem. *Energie z biomasy VII.* [online]. Brno, 2007, s. 8 [cit. 2019-03-21]. Dostupné z: www.eu.fme.vutbr.cz/file/189_1_1/
 21. REED, T.B. a A. DAS. *Handbook of biomass downdraft gasifier engine system* [online]. Washington: Solar Technical Information Program, 1988 [cit. 2019-03-26]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3022.pdf>
 22. Reed T.B. Biomass gasification - Principles and technology. New Jersey, USA: Noyes Data Corp., 1981, 401 p.
 23. BALÁŠ, M. Čištění energoplynu kovovými katalyzátory. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 133 s. Vedoucí dizertační práce doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.
 24. Skoblja S: Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy. Doktorská disertační práce. VŠCHT, 2004.
 25. Project information. Welcome on our Tar measurement protocol site. [online]. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.eeci.net/project-info/tar-measurementmethod.html>.
 26. Vzorkovnice na plyn. In: *Kavalier* [online]. Praha, ©2019 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: <https://www.kavalier.cz/vzorkovnice-na-plyny-sp92.html>
 27. BARTOVSKÝ, Tomáš. Infračervené analyzátory plynů. In: *Automa* [online]. Praha, 2013 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: http://www.automa.cz/Aton/FileRepository/pdf_articles/10739.pdf
 28. Detekce a analýza plynů / Měřicí principy. In: *Chromservis* [online]. Praha [cit. 2019-04-15]. Dostupné z: <https://www.chromservis.eu/g/gas-principles>

29. Ankersmid Online Infrared Analyzer. In: *Ankersmid* [online]. Wilrijk, 2014 [cit. 2019-04-15]. Dostupné z:
http://www.ankersmid.com/AutoFiles/doc/5924_10.2%20ABY%20SynGas%20Analyzers.pdf
30. BTX (chemistry) - Wikipedia. [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z:
[https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_\(chemistry\)](https://en.wikipedia.org/wiki/BTX_(chemistry)).
31. Hydrocarbons and solvents. In: *Raperkins* [online]. [cit. 2019-05-14]. Dostupné z:
http://www.raperkins.net/ENVE_652/Module10/Submodule10B_SolventsHydro/Hydrocarbons.htm
32. Model 4016 for Clarus 590 PPC. In: *PerkinElmer* [online]. c1998-2019 [cit. 2019-05-14]. Dostupné z: <http://www.perkinelmer.com/Product/arnel-model-4016ppc590-narl8514>
33. MICHAEL, Pohořelý, et al. ZPLYŇOVÁNÍ LIGNO-CELULÓZOVÉ BIOMASY VE FLUDNÍ VRSTVĚ PÍSKU A SMĚSI PÍSKU S DOLOMOTICKÝM VÁPENCEM. *Energie z biomasy XIII*. Brno, 2012, **2012**, 20.
34. ChamseddineGuizani. Effects of CO₂ on the biomass pyro-gasification in High Heating Rate and Low Heating Rate conditions. Chemical and Process Engineering. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2014
35. SKÁLA, Zdeněk a Tadeáš OCHODEK. *Energetické parametry biomasy: projekt GAČR 101/04/1278* [online]. V Brně: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2007 [cit. 2019-05-15]. Knihovnicka.cz. ISBN 978-80-214-3493-6.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Symbol	Popis	Jednotka
BFB	Bubbling fluidized bed	[-]
BFV	Bublinková fluidní vrstva	[-]
BTEX	Benzen, toluen, ethylbenzen, xylen	[-]
CFB	Circulating fluidized bed	[-]
ECN	Energy research Centre of the Netherlands	[-]
LHV	Lower heating value	[MJ·m ⁻³]
NDIR	Nerozptýlené infračervené světlo	[-]
OHS	Oblast husté suspenze	[-]
OŘS	Oblast řídké suspenze	[-]
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky	[-]
PT	Pneumatický transport	[-]
RF	Rychlá fluidizace	[-]
TCD	Tepelně vodivostní detektor	[-]
TFT	Turbulentní fluidní vrstva	[-]
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická	[-]
VUT	Vysoké učení technické	[-]
WGS	Water gas shift	[-]

Symbol	Popis	Jednotka
Ar	Argon	[-]
C	Uhlík	[-]
C ₂ H ₂	Ethyn	[-]
C ₂ H ₄	Ethen	[-]
C ₂ H ₆	Ethan	[-]
c _p	Měrná tepelná kapacita při stálém tlaku	[J·kg ⁻¹ ·K ⁻¹]
CH ₄	Metan	[-]
CHV _{fuel}	Energie paliva na vstupu do reaktoru	[MJ·kg ⁻¹]
CHV _{gas}	Chemická energie plynu na výstupu z reaktoru	[MJ·kg ⁻¹]
CO	Oxid uhelnatý	[-]
CO ₂	Oxid uhličitý	[-]
H ₂	Vodík	[-]
H ₂ O	Voda	[-]
HV _{fuel}	Energie paliva na vstupu do reaktoru	[MJ·kg ⁻¹]
HV _{gas}	Celková energie plynu na výstupu z reaktoru	[MJ·kg ⁻¹]
M _{m,CO2}	Molární hmotnost CO ₂	[g·mol ⁻¹]
M _{m,vz}	Molární hmotnost vzduchu	[g·mol ⁻¹]
m _{pal}	Množství paliva	[kg·h ⁻¹]
m _{pl}	Množství generovaného plynu	[kg·h ⁻¹]

N_2	Dusík	[-]
O_2	Kyslík	[-]
Q	Výhřevnost	$[MJ \cdot m^{-3}]$
Q_{pal}^r	Výhřevnost paliva	$[MJ \cdot kg^{-1}]$
Q_{pl}^r	Výhřevnost plynu	$[MJ \cdot kg^{-1}]$
t	Teplota	[K]
V_{CO_2}	Průtok CO_2	$[l \cdot min^{-1}]$
$V_{CO_2 \rightarrow VZ}$	Přepočet průtoku CO_2 na průtok vzduchu	$[l \cdot min^{-1}]$
ΔH	Reakční teplo	$[kJ \cdot mol^{-1}]$
λ	Zplyňovací poměr	[-]
η_{CE}	Cold gas efficiency	[%]
η_{HE}	Hot gas efficiency	[%]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1.1 Schéma autotermního a alotermního zplyňování [4].....	12
Obrázek 1.2 Schéma procesu zplyňování [6].....	13
Obrázek 2.1 Orientační výkon zplyňovacích generátorů [24]	16
Obrázek 2.2 Protiproudý reaktor UPDRAFT [3].....	17
Obrázek 2.3 Souproudý reaktor DOWNDRAFT [3]	17
Obrázek 2.4 Reaktor s křížovým tokem CROSS-DRAFT [3].....	18
Obrázek 2.5 Režimy fluidní vrstvy: BFV – bublinková fluidní vrstva, TFV – turbulentní fluidní vrstva, RF – rychlá fluidizace, PT – pneumatický transport, OŘS – oblast řídké suspenze, OHS – oblast husté suspenze [7]	19
Obrázek 2.6 Reaktor se stacionární fluidní vrstvou (BFB) [17]	20
Obrázek 2.7 Reaktor s cirkulující fluidní vrstvou [17]	20
Obrázek 2.8 Reaktor s duální fluidní vrstvou [17].....	21
Obrázek 2.9 Reaktor s unášivým proudem [18]	21
Obrázek 3.1 Teoretická závislost složení vyrobeného plynu na zplyňovacím poměru při zplyňování vzduchem [22].....	24
Obrázek 3.2 Složení vyrobeného plynu v závislosti na použitém mediu a teplotě: a – N ₂ , 700 °C, b – N ₂ , 800 °C, c – vzduch, 700 °C, d – vzduch, 800 °C, e – CO ₂ , 700 °C, f – CO ₂ , 800 °C [16].....	26
Obrázek 3.3 Množství vyrobeného plynu a jeho energetický výkon pro různá media při 800 °C a – N ₂ , b – vzduch, c – CO ₂ [16]	27
Obrázek 3.4 Porovnání množství složek v plynu a jeho výhřevnost (LHV) při zplyňování pomocí vzduchu a směsi vzduchu s CO ₂ při teplotě 800 °C [16].....	28
Obrázek 3.5 Množství jednotlivých složek výsledného plynu v závislosti na použitém mediu [15].....	28
Obrázek 3.6 Konverze uhlíku pro jednotlivá media [15].....	29
Obrázek 3.7 Množství dehtu (rozdělené do tříd popsaných níže) při použití jednotlivých medií [15]	29
Obrázek 3.8 Závislost množství jednotlivých složek plynu na poměru zplyňovacího media s palivem a na obsahu CO ₂ ve zplyňovacím mediu [13]	31
Obrázek 3.9 Závislost účinnosti studeného plynu na poměru medium/palivo a na obsahu CO ₂ v mediu [13]	31
Obrázek 3.10 Závislost výhřevnosti (LHV) na poměru medium/palivo a na obsahu CO ₂ v mediu [13]	32
Obrázek 4.1 Biofluid 2.....	33
Obrázek 4.2 Schéma zařízení Biofluid 2	34
Obrázek 4.3 Použité palivo	35
Obrázek 4.4 Absorpční spektra různých plynů v blízké infračervené oblasti [27].....	36
Obrázek 4.5 Online analyzátor plynu Ankersmid ASG 700.....	36
Obrázek 4.6 Čištění plynu před analyzátozem	37
Obrázek 4.7 Vzorkovnice na plyn (myš) [26].....	37
Obrázek 4.8 Plynový chromatograf	38
Obrázek 4.9 Odběrová trať podle Tar protocolu [25]	39
Obrázek 4.10 Upravená trať pro odběr dehtu [23].....	39
Obrázek 4.11 Promývačky se zachyceným dehtem	40
Obrázek 5.1 Podávací zkouška šnekového podavače	41

Obrázek 5.2 Průběh teplot při použití media CO ₂ + O ₂ + vzduch.....	42
Obrázek 5.3 Přisun paliva a vzduchu do reaktoru při mediu CO ₂ + O ₂ + vzduch	43
Obrázek 5.4 Průběh teplot při použití media CO ₂ + vzduch	44
Obrázek 5.5 Přisun paliva a vzduchu do reaktoru při mediu CO ₂ + vzduch.....	44
Obrázek 6.1 Online zaznamenané složení a LHV během měření	47
Obrázek 6.2 Porovnání složení generovaného plynu (se 4 % O ₂), kde obsah CO ₂ ve zplyňovacím mediu byl u vzorků P1-P4 4,1 %, P5-P7 8 %, P8-P11 11,5 % a P12-P13 15 %	47
Obrázek 6.3 Závislost výhřevnosti na koncentraci CO ₂ (se 4 % O ₂)	48
Obrázek 6.4 Porovnání složení generovaného plynu (bez O ₂).....	50
Obrázek 6.5 Porovnání výhřevnosti generovaného plynu (bez O ₂)	50
Obrázek 6.6 Výtěžnost plynu v průběhu měření	51
Obrázek 6.7 Porovnání všech odebraných vzorků plynu (P1 až P13 použito medium s přidaným O ₂ ; P14 až P19 medium bez O ₂).....	52
Obrázek 6.8 Porovnání výhřevnosti generovaného plynu při použití media s obohacením o kyslík a bez obohacení.....	53
Obrázek 6.9 Vliv poměru CO ₂ /Biomass na výhřevnost generovaného plynu	53
Obrázek 6.10 Závislost CGE na poměru CO ₂ /Biomass	54
Obrázek 6.11 Strukturní vzorce BTEX sloučenin [31]	57
Obrázek 6.12 Množství dehtu podle tříd v jednotlivých vzorcích	58

SEZNAM TABULEK

Tabulka 2.1 Porovnání základních vlastností vybraných reaktorů [1].....	22
Tabulka 2.2 Vlastnosti vyrobeného plynu pro nejpoužívanější typy reaktorů pro zplyňování biomasy [20]	23
Tabulka 3.1 Složení a výhřevnost plynu při autotermním/alotermním zplyňování dřeva pomocí různých medií [4].....	25
Tabulka 3.2 Složení výsledného plynu v závislosti na složení media [14].....	30
Tabulka 4.1 Parametry generátoru	34
Tabulka 4.2 Složení plynu při běžném provozu [23].....	35
Tabulka 4.3 Hrubý rozbor smrkové štěpky [35]	35
Tabulka 4.4 Složení zplyňovacího media	40
Tabulka 6.1 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 4,1 % CO ₂ a 95,9 % vzduchu obohaceným kyslíkem	45
Tabulka 6.2 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 8 % CO ₂ a 92 % vzduchu obohaceným kyslíkem	45
Tabulka 6.3 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 11,5 % CO ₂ a 88,5 % vzduchu obohaceným kyslíkem	46
Tabulka 6.4 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 15 % CO ₂ a 85 % vzduchu obohaceným kyslíkem	46
Tabulka 6.5 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 15 % CO ₂ a 85 % vzduchu	48
Tabulka 6.6 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití zplyňovacího media obsahující 8 % CO ₂ a 92 % vzduchu	49
Tabulka 6.7 Složení a výhřevnost odebraného plynu při použití vzduchu jako zplyňovací medium.....	49
Tabulka 6.8 Systém klasifikace složek dehtu dle ECN [23].....	55
Tabulka 6.9 Množství a rozdělení jednotlivých dehtů dle klasifikace ECN.....	56
Tabulka 6.10 Hmotnostní koncentrace BTEX ve vzorcích dehtu v mg/m ³	57