

Česká zemědělská univerzita v Praze
Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů
Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Minimalizace obsahu dehtu v plynu po zplynění biomasy
pomocí vysokoteplotního čištění**
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.

Konzultant: Ing. Miroslav Punčochář, CSc.

Autor: Pavel Pšenička

2009

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma „Minimalizace obsahu dehtu v plynu po zplynění biomasy pomocí vysokoteplotního čištění“ vypracoval samostatně a použil jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze dne 10. 4. 2009

.....

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu práce Prof. Ing. Pavlovi Tlustošovi CSc., konzultantovi Ing. Miroslavu Punčochářovi CSc. a Ing. Martinovi Voseckému za odbornou pomoc, cenné rady a připomínky při psaní mé bakalářské práce.

Autorský referát

Bakalářská práce se věnuje termochemické konverzi fytohmasy ve fluidním zplyňovacím generátoru na generátorový plyn s vodní párou jako zplyňovacím médiem. Práce je zaměřena na minimalizaci obsahu dehtu v generátorovém plynu pomocí vysokoteplotního čištění na niklovém katalyzátoru.

V teoretické části je popsána biomasa, její složení a možnosti využití. Dále je přiblížen zplyňovací proces a jsou představeny jednotlivé typy zplyňovacích generátorů. Též je diskutováno složení plynu s důrazem na jeho nežádoucí složky. V závěru teoretické části jsou popsány procesy odstranění nežádoucích složek z generátorového plynu s detailnějším uvedením do problematiky dehtu a jeho odstraňování na niklových katalyzátorech.

Experimentální část se věnuje vlastnostem použitých paliv, kterými bylo dřevo a len setý. Dále je popsán generátor s fluidní vrstvou a aparatura na vysokoteplotní čištění generátorového plynu. Podrobněji je uveden popis dávkovacího zařízení, u kterého byla měřena jeho charakteristika. Jsou zde také popsány experimentální podmínky.

Ve výsledkové části byly představeny poznatky ze zplyňovacího experimentu, při němž bylo zplyňováno dřevo se lnem setým a vzniklý plyn byl čištěn. Zplyňování probíhalo za teplot okolo 850 °C při dávkování 1,43 kg/h biomasy s poměrem pára/palivo 0,88 kg/kg. Na niklovém katalyzátoru probíhala reakce parního reformingu, která za teplot okolo 500 °C přeměnila minoritní složky a dehet převážně na CO₂ a H₂. Vyčištěný plyn se skládal z CO (6–7 %), CO₂ (31–36 %), CH₄ (8–15 %) a H₂ (44–54 %). Výhřevnost generátorového plynu za katalyzátorem byla v rozmezí 9,5–10,5 MJ/m³. Plyn za katalyzátorem obsahoval také minoritní složky o celkovém obsahu do 0,001 %, přičemž jejich konverze na katalyzátoru dosahovala více než 99,8 %. Ze znalosti nízkého obsahu minoritních složek je předpokládán velmi nízký obsah dehtu v plynu do 20 mg/m³.

Výsledkem experimentu bylo ověření funkčnosti fluidního generátoru, který v kombinaci s aparaturou na vysokoteplotní čištění produkoval generátorový plyn použitelný v zařízeních náročných na čistotu generátorového plynu.

Klíčová slova: zplyňování biomasy, fluidní generátor, odstranění dehtu, niklový katalyzátor.

Summary

The present thesis deals with steam gasification of wood and flax biomass into producer gas in the bubbling fluidized-bed gasifier. The thesis is focused on tar reduction by high temperature producer gas cleaning on a selected nickel-based catalyst.

In the theoretical part, there is a characterization of biomass, its composition and ways of use. There is also introduction to gasification process and types of gasifiers. Producer gas composition namely its undesired components are also mentioned. In the end of theoretical part clean-up technologies of producer gas contaminants are discussed with emphasis on the tar removal over nickel-based catalysts.

In the experimental part wood and flax properties which were used as fuels are described. Moreover, the experimental facility such as the fluidized-bed gasifier and the high temperature gas cleaning unit are described. The fuel feeding device and its characteristic is discussed in details. Finally, experimental conditions are mentioned.

In the result part of the thesis observation from the wood and flax gasification and gas cleaning experiment are discussed. Gasification was carried out at about 850 °C, with fuel feeding rate 1.43 kg/h and fuel/biomass ratio 0.88 kg/kg. Steam reforming over the nickel-based catalyst caused decomposition of minor gas and tar components into mainly H₂ and CO₂. Clean gas was composed of CO (6–7 %), CO₂ (31–36 %), CH₄ (8–15 %) and H₂ (44–54 %). The lower heating value of the producer gas downstream to the nickel-based catalyst was 9.5–10.5 MJ/m³. Cleaned gas also contained minorities of total concentration up to 0.001 % which corresponds to its 99.8 % conversion on the catalyst. From very low content of minor gas components in cleaned gas it is assumed that very low tar content up to 20 mg/m³ could be reached.

The result of this experiment was verification of fluidized-bed gasifier operation in combination with high temperature gas cleaning device to produce clean producer gas which can be potentially used in demanding applications.

Keywords: biomass gasification, fluidized bed gasifier, tar removal, nickel-based catalyst.

OBSAH

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | ÚVOD..... | 3 |
| 2 | TEORETICKÁ ČÁST..... | 5 |
| 2.1 | BIOMASA..... | 5 |
| 2.1.1 | <i>Energetické využití biomasy.....</i> | 5 |
| 2.1.2 | <i>Složení biomasy.....</i> | 6 |
| 2.2 | PYROLÝZA..... | 7 |
| 2.3 | ZPLYŇOVÁNÍ..... | 8 |
| 2.3.1 | <i>Zplyňovací reakce.....</i> | 9 |
| 2.4 | ZPLYŇOVACÍ GENERÁTORY..... | 10 |
| 2.4.1 | <i>Generátory s pevnou vrstvou.....</i> | 11 |
| 2.4.2 | <i>Reaktory s fluidní vrstvou.....</i> | 12 |
| 2.5 | SLOŽENÍ PLYNU ZE ZPLYŇOVÁNÍ..... | 14 |
| 2.6 | ODSTRANĚNÍ ZNEČIŠŤUJÍCÍCH LÁTEK..... | 15 |
| 2.6.1 | <i>Prachové částice.....</i> | 15 |
| 2.6.2 | <i>Alkálie.....</i> | 17 |
| 2.6.3 | <i>Sírné sloučeniny.....</i> | 17 |
| 2.6.4 | <i>Dusíkaté látky.....</i> | 17 |
| 2.6.5 | <i>Dehty.....</i> | 18 |
| 2.7 | METODY ODSTRANĚNÍ DEHTU..... | 19 |
| 2.7.1 | <i>Primární metody.....</i> | 19 |
| 2.7.2 | <i>Sekundární metody.....</i> | 19 |
| 3 | EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST..... | 23 |
| 3.1 | CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU..... | 23 |
| 3.1.1 | <i>Měření charakteristiky dávkovacího zařízení.....</i> | 23 |
| 3.1.2 | <i>Dávkování paliva.....</i> | 24 |
| 3.2 | EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ..... | 24 |
| 3.2.1 | <i>Zplyňovací generátor.....</i> | 24 |
| 3.2.2 | <i>System čišťení plynu a odběr vzorků.....</i> | 25 |
| 3.3 | PODMÍNKY EXPERIMENTU..... | 26 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 4 | VÝSLEDKY A DISKUSE | 28 |
| 4.1 | SLOŽENÍ PLYNU | 28 |
| 4.1.1 | <i>Obsah majoritních složek v generátorovém plynu</i> | 28 |
| 4.1.2 | <i>Obsah minoritních složek</i> | 29 |
| 4.1.3 | <i>Výhřevnost</i> | 30 |
| 4.2 | TEPLOTNÍ PROFIL ZAŘÍZENÍ | 31 |
| 5 | ZÁVĚR | 32 |
| 6 | SEZNAM LITERATURY | 33 |

1 Úvod

V poslední době se pozornost veřejnosti soustředí na otázky životního prostředí, globální změny klimatu a také energetické nezávislosti. Primární energetické zdroje (PEZ) v podobě uhlí, ropy a zemního plynu jsou v současnosti hlavními zdroji energie pro průmysl, dopravu, výrobu elektrické energie a tepla. PEZ hrály v minulosti ale i dnes významnou politickou a strategickou roli, a proto při každém jejich nedostatku je silná snaha najít jejich vhodnou alternativu.

Obnovitelné zdroje energie vytvářejí vhodnou a prakticky jedinou alternativu k PEZ, ovšem se širokými možnostmi – od přímého využití slunečního záření v podobě fotovoltaických panelů, přes nepřímé využití sluneční energie v podobě biomasy či vodní a větrné energie, až po energii zemského jádra. Pro využití energie z biomasy se nejčastěji užívá spalování, kterým se vyrábí pára a přes parní turbínu elektrická energie, avšak spalování biomasy není z hlediska účinnosti přeměny energie v palivu na elektrickou energii. Alternativou spalovacímu procesu je zplyňování.

Zplyňování má oproti spalování větší potenciál využití energie, protože převádí pevnou biomasu na spalitelný generátorový plyn. Tento plyn je možné snadněji čistit od nežádoucích látek, přepravovat, ale také uskladňovat. Spalováním generátorového plynu v kogeneračních jednotkách, plynových turbínách či palivových člancích pak můžeme vyrobit elektrickou energii s větším využitím energie vázané v palivu.

Kritickou otázkou zplyňovacího procesu je poměrně vysoká technologická náročnost a vysoké požadavky na čistotu generátorového plynu. Jednou z hlavních znečišťujících složek jsou vyšší uhlovodíky neboli dehty, které vznikají ve zplyňovacím generátoru a při kondenzaci za nízkých teplot způsobují zanášení potrubního systému. Dehet je možné z plynu odstranit mnoha metodami, přičemž při jeho odstranění za vysokých teplot dochází jen k malým tepelným ztrátám při chlazení plynu a celý proces tak nabývá na účinnosti. K vysokoteplotnímu odstranění dehtu se používají aktivní přírodní materiály, jako je dolomit či vápenec, a katalyzátory na bázi niklu.

Nikl narozdíl od přírodních katalyzátorů projevuje aktivitu již za nižších teplot. Díky tomu je niklový katalyzátor vhodným materiálem pro minimalizaci obsahu dehtu v generátorovém plynu.

Cílem této práce je ověřit funkčnost fluidního zplyňovacího generátoru společně s aparaturou pro vysokoteplotní čištění generátorového plynu. Hlavním cílem je zjistit a při experimentu ověřit účinnost niklového katalyzátoru pro odstranění dehtu z generátorového plynu, a získat tak vhodný plyn pro další využití.

2 Teoretická část

2.1 Biomasa

Biomasa je označení pro hmotu biologického původu, která se záměrně získává jako výsledek výrobní činnosti, nebo se jedná o využití odpadů ze zemědělské, potravinářské a lesní výroby, z komunálního hospodářství, z údržby krajiny a péče o ni (Pastorek a kol., 2004). Za fytomasu je v užším pojetí považována organická hmota rostlinného původu získaná na bázi fotosyntetické konverze sluneční energie (Cenka, 2004). Je třeba odlišit biomasu vzniklou před desítkami tisíc let a zakonzervovanou pod zemským povrchem, tedy fosilní paliva, jako je ropa, uhlí a zemní plyn. Za biomasu se považuje pouze materiál vzniklý v současnosti (Murtinger a kol., 2006).

2.1.1 Energetické využití biomasy

Biomasu rozdělujeme do dvou základních skupin podle jejího vzniku a podle způsobu, jak můžeme využít její energetický potenciál (Cenka, 2004).

Rozdělení podle vzniku

- Biomasa získávaná záměrně jako výsledek zemědělské výrobní činnosti:
 - k potravinářským účelům,
 - na krmivo pro zvířata,
 - na průmyslové suroviny,
 - k energetickým účelům.
- Biomasa odpadní:
 - ze zemědělské výroby,
 - z potravinářských provozů,
 - z péče o krajinu,
 - z lesní činnosti,
 - z průmyslových podniků,
 - z lidských sídel.

Rozdělení podle způsobu využití

Způsoby využití biomasy se liší technologickou náročností a také kvalitou vstupního materiálu. Kvalita materiálu je daná hlavně obsahem vody, podle kterého jsou

způsoby využití biomasy rozděleny na mokré a suché. Toto rozhraní je přibližně dáno podílem 50 hm.% sušiny (Cenka, 2004).

Tabulka 1: Způsoby využití biomasy k energetickým účelům (Cenka, 2004).

| typ konverze biomasy | způsoby konverze biomasy | energetický výstup | odpadní materiál nebo druhotná surovina |
|--|--------------------------|-----------------------|---|
| termochemická konverze (suché procesy) | spalování | teplo vázané na nosič | popel |
| | zplyňování | generátorový plyn | dehet, uhlíkatý zbytek |
| | pyrolýza | generátorový plyn | dehtový olej, pevné hořlavé zbytky |
| biochemická konverze (mokré procesy) | anaerobní fermentace | bioplyn | fermentovaný substrát |
| | aerobní fermentace | teplo vázané na nosič | fermentovaný substrát |
| | alkoholová fermentace | etanol, metanol | vykvašený substrát |
| fyzikálně-chemická konverze | esterifikace bioolejů | metylester biooleje | glycerin |

Biomasa je v podmínkách České republiky obnovitelným zdrojem energie s největším potenciálem (Motlík a kol., 2007). Kritickou otázkou použití v zařízeních s velkým výkonem (v řádech MW a vyšší) je ale nízká plošná energetická hustota jejich zdrojů. Tento lokální charakter ji dělá vhodným zdrojem pro výrobu elektrické energie v malých a středních zařízeních. Biomasu lze energeticky lépe využít při převedení do jiné lépe využitelné formy, jako jsou kapalná nebo plynná paliva. Výhody těchto forem jsou především snazší uskladnění a čištění od nežádoucích složek (resp. jejich relativně snadná izolace). Procesy termochemické konverze jako pyrolýza a zplyňování patří mezi hlavní postupy tvorby plyných a kapalných paliv (Skoblia, 2006).

2.1.2 Složení biomasy

Biomasa z ligno-celulózních plodin má v suchém stavu velmi podobné chemické složení. Je tvořena přibližně ze 44–48 % uhlíkem, 42–46 % kyslíkem a 5,5–6,5 % vodíkem. Z toho vyplývá, že je výhřevnost suché biomasy různých plodin obdobná. Obvykle se pohybuje mezi 17,5–19,5 MJ/kg (Weger, 2009).

Významnou charakteristikou biomasy je vyšší obsah alkalických kovů, které v kombinaci s přítomností chloridů u některých druhů biomasy znamenají riziko tvorby úsad vedoucích ke korozi kotle v ohništi a na teplosměnných plochách (Skoblia, 2006). Obsah chloru a síry se liší v závislosti na druhu použité fytomasy. Na základě analýzy lze říci, že dřevo obsahuje výrazně méně chloru a síry než bylinná fytomasa (Petříková, 2007). Tyto hodnoty jsou shrnuty v Tabulce 2. Další charakteristikou biomasy je na rozdíl od uhlí vysoký obsah prchavé hořlaviny (Skoblia 2006).

Tabulka 2: Obsah chloru a síry ve vybraných druzích fytomasy (Petříková, 2007).

| Sledované hodnoty | | řepková sláma | šťovík krmný | makovina | ječná sláma | dřevo |
|-------------------|------|---------------|--------------|----------|-------------|-------------|
| chlor | %hm. | 0,14 | 0,17 | 0,12 | 0,81 | 0,01 - 0,05 |
| síra | %hm. | 0,2 | 0,09 | 0,33 | 0,15 | 0,02 - 0,1 |

2.2 Pyrolýza

Pyrolýza je endotermický rozklad organických látek za nepřístupu vzduchu na nízkomolekulární sloučeniny a uhlíkatý zbytek. Z biomasy se uvolňuje prchavá hořlavina (až 80 % původní hmoty) tvořená směsí primárních produktů pyrolýzy, převážně termicky labilních kyslíkatých látek. Po jejich rychlém ochlazení vzniká tzv. pyrolyzní olej, který představuje viskózní, páchnoucí a nestabilní emulzi obsahující 75–80 % polárních organických látek a vodu. Jeho výhřevnost je 20–25 MJ/kg. Olej je vhodný jak pro spalování, tak i pro další výrobu ušlechtilých kapalných paliv (Skoblia, 2006).

Z technologického hlediska lze pyrolyzní procesy dále rozdělit dle dosahované teploty na:

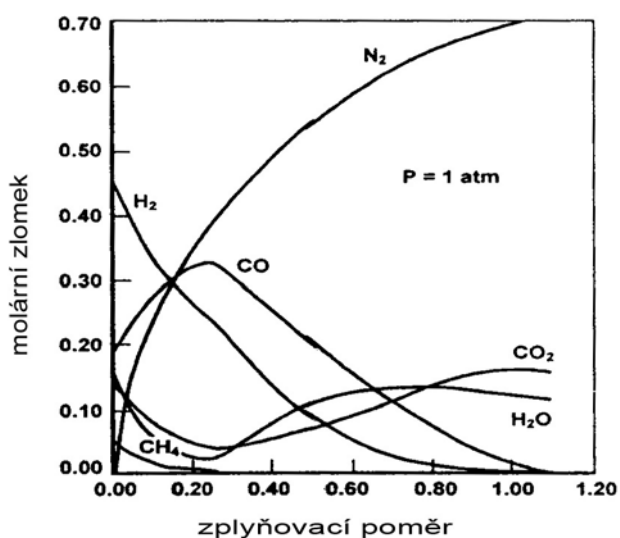
1. nízkoteplotní (do 500 °C),
2. středněteplotní (500–800 °C),
3. vysokoteplotní (nad 800 °C).

Jak z pevného uhlíkatého zbytku, tak i z kapalných organických látek vznikají stabilní plyny jako je H₂, CO, CO₂ a CH₄. Většina v současné době provozovaných pyrolyzních systémů je založena na termickém rozkladu odpadu v rotační peci vytápěné zevně spalinami, které vznikají z následného spalování pyrolyzních plynů v tzv. termoreaktoru (Staf, 2005).

2.3 Zplyňování

Zplyňování je termochemická přeměna uhlíkatého paliva na hořlavé plyny působením zplyňovacího média. Jako zplyňovací médium se používá volný či vázaný kyslík. Zplyňování je endotermní proces, při kterém vzniká hlavní produkt – výhřevný generátorový plyn. Obsahuje jednak žádoucí složky jako oxid uhelnatý, vodík, methan, a složky doprovodné či nežádoucí, jako oxid uhličitý, vodní páru, dusík, karbonizační produkty neboli dehty, siřné sloučeniny aj. Odpadním produktem je tuhý zbytek s minimálním obsahem uhlíku – popel, škvára (Koutský, 2004).

Zplyňování si lze představit také díky grafu na Obr. 1 vyjadřujícím závislost zplyňovacího poměru (λ) na obsah složek generátorového plynu. Zplyňovací poměr je podíl kyslíku přivedeného do systému ku kyslíku spotřebovanému ke stechiometrickému spálení daného paliva. Čím více se blížíme k poměru $\lambda = 1$, tím více se proces podobá spalování a výstupní plyn obsahuje produkty dokonalého spalování (v případě spalování resp. zplyňování vzduchem i poměrnou část dusíku). Snížením zplyňovacího poměru získáme poměr plynů s energetickým potenciálem jako je CO, H₂ a CH₄. Z této závislosti můžeme vyčíst i optimální hodnotu zplyňovacího poměru, při kterém získáme složení plynů s nejvyšší energetickou hodnotou. Ta se pohybuje okolo $\lambda = 0,25$, kdy je obsah CO na svém maximu a CO₂ na svém minimu. Generátory pro zplyňování vzduchem pracují nejčastěji v rozmezí hodnot $\lambda = 0,15-0,40$ (Knoef, 2005).



Obr. 1: Závislost složení generátorového plynu na zplyňovacím poměru při zplyňování dřeva vzduchem (Knoef, 2005).

2.3.1 Zplyňovací reakce

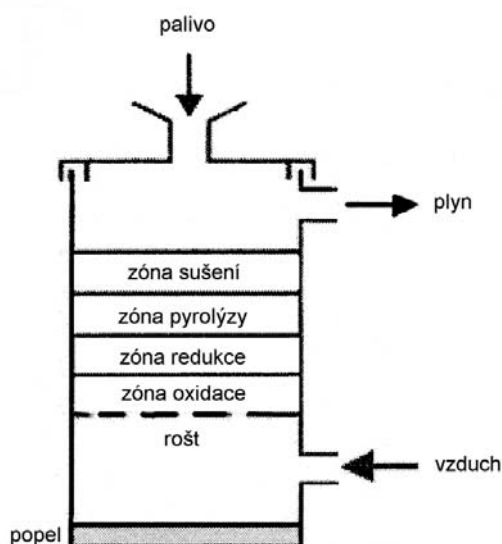
Zplyňování je komplexní proces skládající se z mnoha dílčích reakcí. V generátoru probíhají při zplyňování čtyři základní pochody: sušení, pyrolýza, redukce a oxidace. Tyto základní reakce probíhají při zplyňování biomasy dostatečně rychle v rozmezí teplot 800–1800°C (Knoef, 2005) a jsou popsány v Tabulce 3 (Koutský, 2004).

Tabulka 3: Základní rovnice zplyňovacího procesu (Koutský, 2004).

| poř. č. | Rovnice | tepelné zbarvení [kJ/mol] |
|---|--|---------------------------|
| I. Heterogenní reakce zplyňování | | |
| 1. | $C + O_2 \rightarrow CO_2$ | -406,4 |
| 2. | $2C + O_2 \rightarrow 2CO$ | -246,4 |
| 3. | $C + CO_2 \rightarrow 2CO$ | +160,9 |
| 4. | $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ | +118,6 |
| 5. | $C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$ | +16,2 |
| 6. | $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ | -83,8 |
| II. Homogenní rovnice při zplyňování | | |
| 7. | $2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$ | -567,3 |
| 8. | $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ | -482,2 |
| 9. | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ | -801,1 |
| 10. | $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ | -42,4 |
| 11. | $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$ | -206,7 |
| 12. | $2CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$ | -248,4 |
| III. Reakce při přetváření methanu | | |
| 13. | $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$ | +206,7 |
| 14. | $CH_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H_2$ | +163,8 |
| 15. | $CH_4 \rightarrow C + 2H_2$ | +83,8 |
| 16. | $CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$ | -35,2 |
| 17. | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2$ | -801,1 |

Chemismus zplyňovacích reakcí bude dále popsán na příkladu protiproudého generátoru s pevnou vrstvou, ve kterém je možné rozlišit jednotlivé reakční zóny. Jeho schéma je zobrazeno na Obr. 2. V nejnižší popelové zóně generátoru se

zplyňovací médium předeřívá zjevným teplem škváry. Nad popelovou zónou je oxidační zóna, ve které probíhá silně exotermní oxidace uhlíku kyslíkem (1). Tato reakce poskytuje teplo nezbytné pro chod zplyňovacích reakcí, které jsou vesměs endotermní (3), (4), (5). Parciální tlak kyslíku je v tomto pásmu natolik vysoký, že ze dvou spalovacích reakcí (1) a (2) z Tabulky 3 je jednoznačně favorizována reakce dokonalého spalování (1) (Koutský, 2004).



Obr. 2: Protiproudý generátor s pevnou vrstvou (Koutský, 2004).

2.4 Zplyňovací generátory

Ke zplynění biomasy se používá zplyňovací generátor. Zplyňovací generátory se rozdělují do tří základních skupin podle způsobu zplyňování. Liší se od sebe mimo jiné velikostmi frakcí použitého paliva, směru toku zplyňovacího média i paliva, dobou zdržení či tepelnými poměry.

Rozlišujeme tyto základní typy generátorů:

1. generátory s pevnou vrstvou,
2. generátory s fluidní vrstvou.

Generátory je možno dělit dle dalších kritérií, jako je například tlak či zásobování teplem. Podle tlakových poměrů v generátoru rozdělujeme generátory na atmosférické pracující za stejného tlaku, jako tlak okolí, a tlakové, pracující nejčastěji za tlaku 0,2–2,5 MPa. Výhodou tlakových generátorů je, že podporují exotermní methanizační reakci (6) a tím sníží spotřebu kyslíku. Methanizací se získá část tepla

potřebného právě pro endotermní reakce. Na druhou stranu tlakové generátory jsou konstrukčně náročnější.

Způsob dodání tepla potřebného pro zplynění biomasy v generátoru závisí na typu zplyňovacího média. V případě použití vzduchu nebo kyslíku, využíváme exotermní oxidaci části paliva pro podpoření zbylých endotermních reakcí. Při zplyňování například vodní párou, dodáváme potřebné teplo interním výměníkem tepla.

Díky záporné tepelné bilanci zplyňování se řeší i zásobování generátorů teplem. 15–35 % vstupního paliva je spotřebováno na zplyňovací reakci v závislosti na typu generátoru (Koutský, 2004).

2.4.1 Generátory s pevnou vrstvou

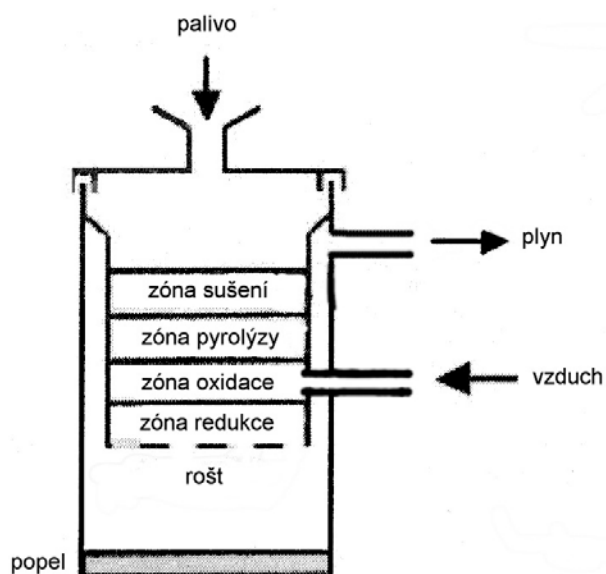
Tyto generátory jsou nejběžněji používaným typem generátoru pro zplyňování biomasy. Dávkování paliva probíhá shora. V generátoru se palivo sesouvá gravitační silou do dolních zón, kde probíhají zplyňovací reakce. Tento typ generátoru rozdělujeme podle směru toku zplyňovacího média a paliva na protiproudé, ve kterých zplyňovací médium vstupuje proti proudu paliva zdola nahoru, a souproudé, ve kterých proudí zplyňovací médium spolu s palivem shora dolů (Knoef, 2005).

2.4.1.1 Protiproudý generátor

Tento typ generátoru je konstrukčně nejjednodušší. Biomasa zde vstupuje shora a posouvá se vlastní vahou dolů. Zespoda proudí zplyňovací médium, které pak prochází všemi čtyřmi zónami (oxidační, redukční, pyrolyzní a sušící zónou) a odchází v horní části generátoru. Nákres protiproudého generátoru je uveden výše na Obr. 2. Hlavní výhodou tohoto typu generátoru je zmíněná konstrukční jednoduchost, vysoká účinnost konverze paliva na generátorový plyn, nízká teplota výstupního plynu. Generátor též umožňuje zplyňovat paliva s vyšším obsahem vody díky tomu, že plyn prochází sušící zónou. Nevýhodou je vysoký obsah dehtů a produktů pyrolýzy ve výstupním plynu, protože plyn neprochází oxidační zónou a není spalován. Vysoký obsah dehtu nebrání přímému spalování generátorového plynu, ale v případě využití plynu pro výrobu elektrické energie je nutné čištění plynu (Knoef, 2005).

2.4.1.2 Souproudý generátor

U souproudého generátoru je palivo dávkováno shora a generátorový plyn je odváděn také v horní části. Nákres souproudého generátoru je uveden na Obr. 3. Rozdíl mezi souproudým a protiproudým generátorem je v přívodu zplyňovacího média, které je v tomto případě přiváděno shora jako palivo. Reakční zóny jsou u tohoto typu generátoru v jiném pořadí: sušení, pyrolýza, oxidace a redukce. Plyn obvykle obsahuje méně než 100 mg/m^3 dehtů, protože ty jsou v oxidační zóně štěpeny na jednodušší uhlovodíky. Naopak obsahuje větší množství prachových částic, které jsou strhávány proudem plynu z popelové zóny. Další nevýhodou je relativně vysoká teplota výstupního plynu, která se pohybuje okolo $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento typ generátoru navíc vyžaduje poměrně nízkou vlhkost paliva (méně než 25 hm.%) a stejnou velikost frakcí paliva (4–10 cm) k tomu, aby byl zajištěn kontinuální chod generátoru. Výkon souproudých zplyňovacích generátorů se nejčastěji pohybuje v rozmezí od 80 do 500 kW (Knoef, 2005).



Obr. 3: Souproudý generátor s pevnou vrstvou (Koutský, 2004).

2.4.2 Reaktory s fluidní vrstvou

Generátory s fluidní vrstvou jsou charakteristické pohyblivou vrstvou zplyňovaného materiálu. Palivo by mělo mít malý stupeň nerovnoměrnosti velikosti částic v rozmezí 2–20 mm. Roštem v generátoru je vháněno zplyňovací médium. Zvyšováním průtoku média dojde po překročení jeho určité hodnoty k uvolnění a pohybu pevných částic

paliva a vrstva začne fluidovat. Rychlost tohoto plynu odpovídající tomuto průtoku se nazývá prahová rychlost fluidace U_{mf} . Díky pohybu a promíchávání částic dochází k rychlému přestupu tepla a transportu hmoty. Fluidní vrstva má fyzikální vlastnosti podobné s kapalinou, a kdyby průtok zplyňovacího média dále vrůstal, vypadala by jako vroucí tekutina, až by dosáhla horní hranice fluidace - prahové rychlosti úletu U_{me} . Pracovní oblast fluidní vrstvy je vymezena zdola prahovou rychlostí fluidace a shora prahovou rychlostí úletu (Hartman a kol., 1985).

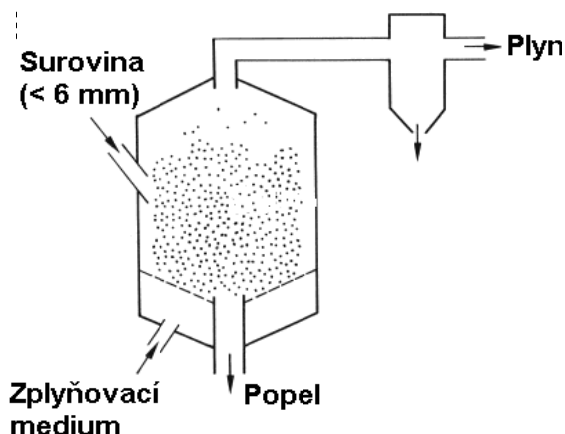
Při dávkování paliva do fluidního generátoru jsou částice biomasy okamžitě promíchány a rychle se přemění na generátorový plyn. Částice v generátoru cirkulují do té doby, dokud nejsou natolik malé, že opustí reakční prostor. Díky neustálému promíchávání nelze rozlišit zóny zplyňovacích procesů (sušení, pyrolýza, redukce a oxidace), jako je tomu u generátorů s pevným ložem. Všechny reakce tak probíhají současně v celém reakčním prostoru.

Charakteristickým rysem fluidní vrstvy je homogenní teplotní profil v generátoru. Zplyňování probíhá v typickém rozmezí teplot 700–900 °C

Výhody oproti generátorům s pevným ložem jsou například jejich rovnoměrná teplota bez přehřívání míst, intenzivní promíchávání paliva, vyšší tolerance k výkyvům v kvalitě paliva či menší problémy se spékavostí popela díky nižším teplotám v reakční zóně. Nevýhodou je naopak vysoký obsah dehtů a prachových částic ve výstupním plynu nebo vyšší nároky na velikost dávkované biomasy (Stevens, 2001; Knoef, 2005).

Fluidní generátory rozdělujeme na:

1. generátory s bublající fluidní vrstvou,
2. generátory s cirkulující fluidní vrstvou.



Obr. 4: Fluidní generátor (Koutský, 2004).

2.4.2.1 Generátory s bublající fluidní vrstvou

Tyto generátory jsou typické tvorbou bublin zplyňovacího média větších či menších velikostí ve fluidní vrstvě tuhého materiálu. Bubliny vznikají již na prahu fluidace a se vzrůstajícím průtokem a vzdáleností od distributoru se zvětšují. Vzniklé bubliny zajišťují dobré promíchávání paliva ve vrstvě. Fluidní vrstva není celistvá a skládá se ze spojitě části obsahující prakticky veškeré částice a z nespojitě části tvořené bublinami, kterými obvykle prochází většina plynů (Hartman, 1999). Generátory s bublající fluidní vrstvou bývají robustní a se zřetelným rozhraním mezi volnou a reakční zónou. Obsah dehtu v plynu se pohybuje okolo 1–2 % (Knoef, 2005).

2.4.2.2 Generátory s cirkulující fluidní vrstvou

Tyto generátory nemají zřetelné rozhraní mezi volnou a reakční zónou. Pracují s většími průtoky zplyňovacího média, a tudíž zde vzniká gradient hustoty částic. Ty nejmenší částice jsou strhávány proudem do cyklonu a jsou vráceny zpět do spodní části generátoru. Konverze uhlíku je zde oproti bublající fluidní vrstvě významně vyšší právě díky rychlému průtoku a recyklaci unesených částic (Knoef, 2005).

2.5 Složení plynu ze zplyňování

Generátorový plyn obsahuje energeticky využitelné žádoucí látky a látky nežádoucí, které jsou buď inertní, anebo znečišťující pro konečné aplikace či životní prostředí. Mezi tyto znečišťující látky patří zejména vyšší uhlíkaté sloučeniny neboli dehty, prachové částice a sloučeniny dusíku, síry, chloru a alkalických kovů. Složení plynu

závisí na mnoha faktorech, jako je zplyňovací poměr, typ generátoru (viz. Tabulka 4), použité zplyňovací médium či vlastnosti paliva.

Tabulka 4: Složení generátorového plynu při zplyňování vzduchem v jednotlivých typech generátorů (Skoblia, 2003).

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

Při použití vzniklého výstupního plynu ve spalovacích kotlích není nutná jeho úprava nebo čištění. Naopak při využití generátorového plynu pro výrobu elektrické energie nebo jeho chemickém využití je čištění nezbytné.

Existují dvě hlavní cesty, kterými se generátorový plyn čistí. První je založená na vypírání plynu kapalinou. Vypírání plynu kapalinou probíhá za nízkých teplot, neboť teplota procesu je shora omezena bodem varu vypírací kapaliny. Ostatní znečišťující látky, které nelze zachytit vypírkou, jsou zachytávány na filtrech. Druhá cesta je založena na vysokoteplotním čištění za pomoci cyklónů, bariérových filtrů či katalyzátorů. V praxi se využívají obě metody (Stevens, 2001).

2.6 Odstranění znečišťujících látek

2.6.1 Prachové částice

Mezi prachové částice patří popílek z anorganických součástí biomasy, nepřeměněný uhlíkatý zbytek z paliva a případně i materiál z fluidní vrstvy. Složení a obsah popílku závisí na typu zplyňovacího generátoru a zejména na obsahu i složení popelovin v biomase. Vyšší obsah popelovin je v bylinné fytomase a to

i 10krát oproti dřevité fytohmase (viz. kapitola 2.1). Přítomnost uhlíkatého zbytku je dána strháváním části paliva před jeho úplnou konverzí. Prachové částice jsou tvořeny i materiálem fluidní vrstvy, který se otěrem drolí a drobné částice jsou vynášeny z fluidní vrstvy. Prachové částice způsobují abrazi a zanášení systému pro úpravu a využití generátorového plynu (Stevens, 2001).

K odstranění prachových částic se nejčastěji používají 4 základní systémy:

- cyklony,
- bariérové filtry,
- elektrostatické odlučovače,
- mokré vypírání.

Cyklony pracují na principu roztočení prachových částic do víru, kde se pomocí odstředivé síly oddělí od plynu a usadí se na dně zařízení. Pomocí cyklonu je možné odstranit více než 90 % prachových částic větších jak 5 μm , u menších částic není cyklonové čištění efektivní. Pro důkladnější čištění se cyklony často řadí do série. Cyklony patří mezi nejpoužívanější způsoby odstranění prachových částic (Stevens, 2001; Knoef, 2005).

Bariérové filtry zahrnují porézní materiály jako jsou například keramické, kovové nebo tkaninové filtry. Dokáží efektivně odstranit i velmi malé částice do průměru 0,5 μm . Pracovní teplota závisí na použitém materiálu, například látkové filtry pracují do teploty 350 $^{\circ}\text{C}$ (Stevens, 2001).

Elektrostatické odlučovače využívají vysokonapěťové elektrody, kolem kterých proudí generátorový plyn. Částice jsou nabitы elektrickým nábojem a přitahovány k elektrodám. Z elektrod jsou potom odstraňovány mokrou cestou oplachováním slabým proudem vody, nebo mechanickým oklepáním elektrod (Knoef, 2005).

Mokré vypírání se řadí mezi nízkoteplotní způsoby odstranění prachových částic. Do proudu plynu je pod vysokým tlakem vháněna kapalina ve formě jemného spreje. Drobné kapičky kapaliny se srážejí s prachovými částicemi a odnášejí je pryč. Vypíráním můžeme odstranit 99,9 % částic větších než 2 μm a 95–99 % částic větších než 1 μm (Stevens, 2001).

2.6.2 Alkálie

Jde především o oxidy a halogenidy alkalických kovů i kovů alkalických zemin, které tvoří velkou část popela biomasy. Mezi hlavní prvky patří vápník, draslík, hořčík, sodík, křemík a fosfor. Tyto látky při teplotách nad 700 °C přecházejí do plynného skupenství. To způsobuje problémy na teplosměnných plochách, kde teplota klesá pod 650 °C, látky kondenzují, usazují se na stěnách, nebo tvoří drobné částice. Usazeniny zapříčiňují korozi kovových částí, zanášení filtrů a při usazení na lopatkách turbíny vibrace. Drobné zkondenzované částice způsobují abrazi a plynná forma alkálií deaktivaci katalyzátorů. Nejjednodušší a neúčinnější metodou, jak odstranit alkálie z plynu, je ochlazení plynu pod 650 °C a zachycení zkondenzovaných částic elektrostatickými odlučovači, tkaninovými filtry či mokřým vypíráním (Stevens, 2001).

2.6.3 Sirné sloučeniny

Biomasa obecně obsahuje malé množství síry. Během zplyňovacích procesů přecházejí sirné sloučeniny na H₂S a karbonylsulfid. Tyto látky musíme z plynu odstranit ať už z technologického, či ekologického důvodu (Stevens, 2001).

Pro odstranění H₂S existuje mnoho procesů, které můžeme rozdělit na suché a mokré (Koutský, 2004). Mokré procesy pracují do 100 °C s vypírkou plynu v kapalině. Suché procesy pracují za teplot vyšších než 350 °C, kde se používají malé peletky z oxidů kovu, které síru z plynu zachycují. Jejich regenerace je prováděna externě potom, co je vyčerpána jejich adsorpční kapacita (Stevens, 2001).

2.6.4 Dusíkaté látky

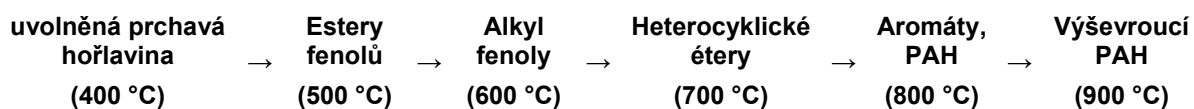
Dusík je obsažen v biomase především v bílkovinných či jiných strukturách. Při zplyňování vzniká zejména amoniak (NH₃). Ten se snažíme odstranit, protože jeho spalováním vznikají oxidy dusíku, souhrnně označovány jako NO_x (Stevens, 2001).

Odstranění amoniaku z generátorového plynu je možné dvěma způsoby. První je založen na mokřém propírání plynu stejným způsobem jako čištění předchozích látek. Druhý způsob je katalytické štěpení na dolomitických nebo niklových katalyzátorech, stejně jako štěpení dehtu. Tento způsob není limitující z hlediska teploty plynu a lze ho použít při teplotách okolo 900 °C. Účinnost katalytického štěpení amoniaku může

být vyšší jak 99 %. V praxi se používají oba způsoby, takže záleží na konečném použití plynu (Stevens, 2001).

2.6.5 Dehty

Dehty jsou vyšší uhlovodíkové sloučeniny s molární hmotností vyšší než benzen (Stevens, 2001). Dehty vznikají při pyrolyzních reakcích a jejich složení závisí na několika faktorech, jako je typ a teplota generátoru, zplyňovaný materiál či materiál fluidní vrstvy. Nejnižší obsah dehtu je v souproudeém generátoru, naopak nejvyšší je v protiproudeém generátoru (Milne a Evans, 1998). Vliv teploty na složení dehtu popsal Elliott (1988). Se vzrůstající teplotou od 400 °C až po teplotu 900 °C se mění složení dehtu podle Obr. 4 (převzato z Milne a Evans, 1998).



Obr. 5: Diagram vzniku a transformace dehtu.

Podle stupně transformace můžeme dehet rozdělit na tři skupiny – primární, sekundární a terciární. Primární dehet vzniká za nejnižších teplot a obsahuje aromatické uhlovodíky (fenoly, benzen či alkylbenzen), alifatické uhlovodíky (C₇ – C₃₆) a heterocyklické uhlovodíky. Zvýšením teploty dojde k termickému štěpení na sekundární dehet, který obsahuje zejména fenoly a alkeny. Dalším zvýšením teploty přechází sekundární dehet na terciární. Ten je charakteristický metyl deriváty aromatických uhlovodíků jako metylacenaftalen, metylnaftalen či toluen. Při vyšších teplotách se v terciárním dehtu začínají více tvořit polyaromatické uhlovodíky (naftalen, fenantren, antracen, pyren), což se děje okolo teploty 900 °C (Milne a Evans, 1998).

Dehet je v generátorovém plynu obsažen ve formě plynu nebo jemného aerosolu, který při ochlazení kondenzuje. Tato vlastnost způsobuje problémy při dalším využití plynu, zejména když musí být plyn chlazen nebo stlačen (Stevens, 2001). Požadavky na množství obsahu dehtu se liší podle typu aplikace. Nejnáročnější zařízení je palivový článek, který požaduje maximální koncentraci dehtu do 0,1 mg/m³.

2.7 Metody odstranění dehtu

Existují dva hlavní přístupy jak minimalizovat obsah dehtu v plynu po zplynění biomasy. Primárními metodami je předcházení jeho vzniku dehtu při zplyňovacích procesech výběrem vhodného typu generátoru nebo přidání aktivního materiálu do prostoru reaktoru. Sekundární metody zahrnují mechanické a katalytické odstranění dehtu z generátorového plynu mimo reaktor. Metody odstranění dehtu se také dají rozdělit dle teploty na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Nízkoteplotní procesy, jsou limitovány bodem varu použité kapaliny, což bývá většinou voda. Vysokoteplotní procesy pracují od teploty 350 °C (Stevens, 2001).

2.7.1 Primární metody

Kromě výběru vhodného typu generátoru je možné předcházet vzniku dehtu přidáním materiálu s katalytickou aktivitou přímo do reakčního prostoru generátoru. Používají se hlavně vápenaté materiály či olivín. Tyto materiály v generátoru štěpí dehet zejména na CO a H₂.

Primární metody byly zkoumány např. Devi a kol. (2005), kteří zjistili výrazný vliv při přidavku 17 % kalcinovaného dolomitu a olivínu do fluidní vrstvy. Původní vrstva byla tvořená křemičitým pískem. Po přidání kalcinovaného dolomitu došlo ke snížení koncentrace dehtu o 63 % oproti původnímu obsahu dehtu za použití křemičitého písku jako materiálu fluidní vrstvy. Přidáním olivínu dokázali koncentraci dehtu snížit o 43 % oproti původním podmínkám. Podle Devi a kol. (2005) jsou získané hodnoty výstupní koncentrace dehtu ještě poměrně vysoké a předpokládají další snížení po přidání většího množství kalcinovaného dolomitu či olivínu.

Primární metody nepostačují pro přímé využití plynu k výrobě elektrické energie, ale mohou snížit investiční náklady na sekundární čištění a zvýšit celkovou účinnost systému (Stevens, 2001).

2.7.2 Sekundární metody

2.7.2.1 Mokrý vypírání

Mokrým čištěním se dají vedle dehtu odstranit i další znečišťující látky, a tak jde o možnost využití jednotného systému čištění. Mokrý vypírání využívá kondenzace

dehtu za nízkých teplot, kdy vznikne jemný aerosol, který je zachytávaný rozprašovanou kapalinou. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 35–60 °C.

Velkou nevýhodou mokrého vypírání je snížení teploty plynu a odstranění dehtu bez jeho energetického využití, což snižuje celkovou účinnost procesu. Navíc vznikají odpadní vody, které mají vlastnosti nebezpečného odpadu (Stevens, 2001).

2.7.2.2 Vysokoteplotní čištění

Pomocí vysokoteplotního čištění lze dehet efektivně odstranit, respektive přeměnit na oxidy uhlíku a vodík.

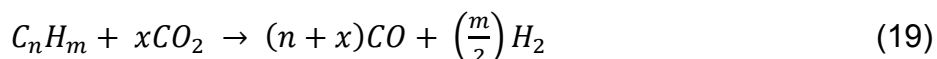
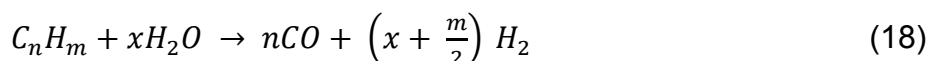
Používají se dvě hlavní metody:

- termické štěpení,
- katalytické štěpení.

Termické štěpení využívá teplotu nad 1200 °C, při které je dehet přirozeně štěpen na jednoduché sloučeniny. Vysoké teploty sice nepotřebují katalyzátory, ale při takovýchto teplotách dochází ke zdatelně vyššímu úniku tepla ze systému (Knoef, 2005). Pro dosažení takových teplot by byl zapotřebí externí přívod tepla nebo oxidace části generátorového plynu přivedením kyslíku do reakční zóny. Oba způsoby však snižují celkovou energetickou bilanci procesu (Baláš a kol., 2008).

Katalytické štěpení se provozuje obvykle za teplot v rozmezí 750–900 °C a využívá látky s katalytickou aktivitou. Používají se převážně vápenaté materiály, olivín a niklové katalyzátory (Stevens, 2001). Hlavními charakteristikami katalyzátorů jsou aktivita, selektivita a stabilita, tedy jak rychle může probíhat reakce na katalyzátoru, jaké frakce dehtu převede a jeho chemická, tepelná a mechanická stabilita udávající životnost katalyzátoru. Nejvýznamnější charakteristika katalyzátoru je aktivita a stabilita (El-Rub a kol., 2008). Ztráta aktivity katalyzátoru nastává deaktivací katalytickými jedy (H_2S), látkami blokujícími mikroporézní systém (alkalické kovy, SiO_2) a nevratně slinováním, spékáním či zauhlíkováním aktivních center.

Při katalytickém čištění plynu od dehtu se uplatňují endotermní reakce parního (18) a suchého (19) reformingu (Maršák a Skoblja, 2002).



Vápenaté materiály

Jako vápenaté materiály se nejčastěji používá dolomit ($MgCa(CO_3)_2$) a vápenec ($CaCO_3$). Aby získaly katalytické účinky, musejí projít kalcinací. Výše konverze dehtu u vápenatých materiálů se pohybuje v rozmezí 95–99 %, avšak při teplotách vyšších jak 750 °C. Se vzrůstající teplotou se zvyšuje katalytická aktivita vápenatých materiálů a pro odstranění 99 % dehtu je třeba ji zvýšit nad 900 °C. Teplota plynu vystupujícího z generátoru je obvykle nižší, což vyžaduje dohřívání katalyzátoru. Proto se vápenaté materiály častěji používají v primárních metodách pro snížení množství dehtu v generátorovém plynu (Stevens, 2001). Výhoda vápenatých materiálů je především nízká náchylnost k deaktivaci, nízká cena a často dobrá dostupnost. Nevýhodou je jejich nízká mechanická odolnost a při pohybu ve fluidní vrstvě vznik velmi drobných prachových částic (Baláš a kol., 2008).

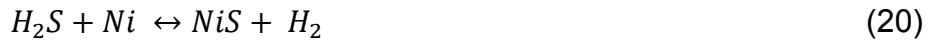
Niklové katalyzátory

Nikl jako aktivní látka se nanáší na nejrůznější nosiče, kterými bývají nejčastěji alumina, aluminosilikáty, žáruvzdorné materiály a kalcinované železité rudy. Oproti ostatním katalyzátorům se jeho aktivita projevuje již za nižších teplot pod 650 °C. Při těchto teplotách není problém zanášení katalyzátoru prachovými částicemi a alkáliemi, které se zachytávají na keramických filtrech (Maršák a Skoblja, 2002).

Použití niklového katalyzátoru pro odstranění dehtu z plynu experimentálně ověřili Baláš a kol. (2008). Účinnost přeměny dehtu byla 84,7% při teplotě 358 °C, se vstupním obsahem dehtu na katalyzátor okolo 4500 mg/m³. Nejnižší jimi naměřená hodnota obsahu dehtu byla 76 mg/m³ při teplotě 623 °C. V plynu se zdvojnásobil obsah CO a H₂ a výrazně se snížil obsah CH₄. Podobné výsledky získali i Vosecký a kol. (2008), kteří naměřili výstupní obsah dehtu pod 30 mg/m³ při teplotě okolo 500 °C s účinností konverze nad 97 %. Použili dolomit jako primární katalyzátor pro minimalizaci obsahu dehtu ve výstupním plynu a nikl jako sekundární katalyzátor (Vosecký a kol., 2008). Aktivitu niklového katalyzátoru s modelovým plynem zkoumal El-Rub a kol. (2008). Za teploty 700 °C zaznamenal 91% konverzi fenolu a při teplotě 900 °C dosahovala účinnost konverze naftalenu 100 %. Porovnával také aktivity

dolomitu, olivínu, uhlikatého zbytku a niklových katalyzátorů a za teplot 700 °C i 900 °C vykazoval nikl nejvyšší katalytickou aktivitu.

Deaktivaci niklového katalyzátoru mohou způsobit látky blokující porézní systém, kondenzované alkálie nebo katalytické jedy, jako je H₂S. Sirovodík reaguje s niklem za vzniku vodíku a sulfidu nikelnatého (20).



Tato reakce je vratná za zvýšené teploty v redukčním prostředí vodíkem, v oxidačním prostředí vodní párou (Baláš a kol., 2008).

3 Experimentální část

3.1 Charakteristika materiálu

Jako palivo byla použita směs dřevní a bylinné biomasy. Bylinná fytomasa byla tvořená nadzemními částmi lnu setého. Byl proveden hrubý i elementární rozbor obou materiálů, jehož výsledky jsou uvedeny níže, v Tabulce 5. Rozbor byl proveden v Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR.

Tabulka 5: Vlastnosti zplyňovaného materiálu.

| Vlastnosti zplyňovaného materiálu | | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|
| Materiál | Dřevo | Len |
| Frakce [mm] | 0,25 - 2,00 | 0,71 - 2,00 |
| Střední velikost částic [mm] | 1,125 | 1,355 |
| Voda [% hm.] | 9,40 | 6,15 |
| Popel [% hm.] | 0,90 | 29,40 |
| Prchavá hořlavina [% hm.] | 75,94 | 50,47 |
| Neprchavá hořlavina [% hm.] | 13,76 | 13,98 |
| Celková hořlavina [% hm.] | 89,70 | 64,45 |
| Spalné teplo [MJ/kg] | 17,21 | 14,07 |
| Výhřevnost [MJ/kg] | 15,76 | 13,03 |
| Elementární složení [% hm.] | | |
| Materiál | Dřevo | Len |
| Uhlík | 44,85 | 33,89 |
| Vodík | 5,52 | 4,11 |
| Dusík | 0,54 | 1,87 |
| Kyslík | 38,80 | 23,94 |
| Síra | 0,00 | 0,17 |
| Chlor | 0,00 | 0,47 |

3.1.1 Měření charakteristiky dávkovacího zařízení

Směs obou materiálů byla sledována ve třech složeních. První vzorek byl tvořen pouze dřevem, druhý vzorek se skládal ze 67 hm.% dřeva a 33 hm.% lnu a třetí obsahoval 50 hm.% dřeva a 50 hm.% lnu. Poměry materiálů byly zkoušeny z důvodu zjištění optimální směsi pro dávkovací zařízení z hlediska hmotnosti dávek a vlivu na dávkovač.

Materiál byl do dávkovacího zařízení dodáván ze dvou násypek přes válcový otvor v teflonové destičce o průměru 17 mm a výšce 10 mm. Měření dávek bylo prováděno po dobu jedné nebo pěti minut s periodou dávkování 1,0 a 1,3 s. Měření probíhalo pro obě násypky zvlášť a poté společně. Výsledky dávkování v daných časových intervalech z obou násypek jsou shrnuty v Tabulce 6. Je zde uveden i vliv na plynulost dávkovacího zařízení. Mechanismus dávkovače byl poháněn pneumaticky stlačeným dusíkem.

3.1.2 Dávkování paliva

Při měření dávkovacího zařízení byl zjištěn optimální poměr obou materiálů z hlediska opakovatelnosti dávkování a vlivu na dávkovací zařízení. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 6. Pro experiment byl vybrán druhý vzorek tvořený ze 67 % dřeva a 33 % lnu. Tato směs během měření nezpůsobovala zadržávání dávkovacího zařízení a přepočtená hmotnost dávek odpovídala požadavkům zplyňovacího generátoru.

Tabulka 6: Charakteristiky dávkovacího zařízení.

| hmotnostní tok paliva [kg/h] | dávkovací perioda | | vliv na dávkovací zařízení |
|---------------------------------|-------------------|-------|----------------------------|
| | 1,0 s | 1,3 s | |
| 100 % dřevo | 1,89 | 1,45 | bez zadržávání |
| 67 % dřevo + 33 % len | 1,85 | 1,43 | bez zadržávání |
| 50 % dřevo + 50 % len | 1,77 | 1,35 | občasné zadržávání |

3.2 Experimentální zařízení

3.2.1 Zplyňovací generátor

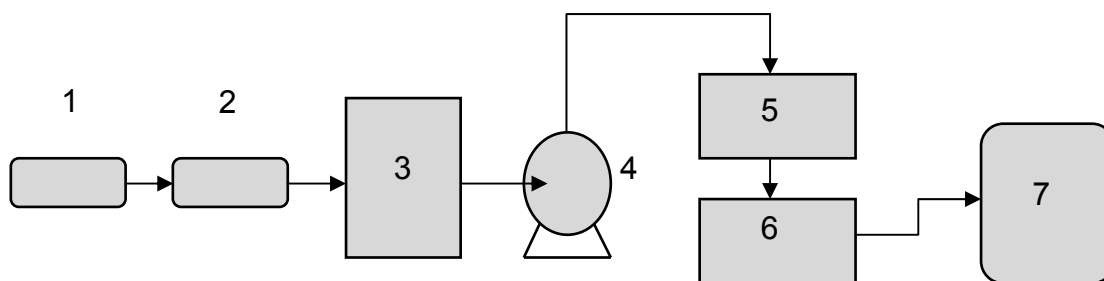
Experiment probíhal na atmosférickém fluidním generátoru s bublající fluidní vrstvou (viz Obr. 5). Jako náplň generátoru byl použit křemenný písek tvořený z více jak 99 % SiO₂. Zplyňovací generátor je vybaven třemi segmenty elektrického ohřevu, který umožňuje oddělené nastavení pracovních teplot. Ve fluidní vrstvě a prostoru nad vrstvou (freeboardu) je teplota měřena termočládky ve všech třech segmentech. Generátor byl tvořen válcem ze žáruvzdorné nerezavějící oceli o průměru 50 mm, ve

výšce 500 mm nad roštem je průměr rozšířen na 100 mm. Celková výška je 2200 mm.

Jako zplyňovací médium byla použita vodní pára doplněná dusíkem, který byl také použit jako hnací plyn pro dávkování paliva. Zplyňovací médium vstupovalo do generátoru ve spodní části. Palivo bylo dávkováno řízeným dávkovacím zařízením se dvěma násypkami také ve spodní části. Generátorový plyn odcházel v horní části, kde byla malá část plynu vedena vyhřívanou odběrovou trati do generátorů na vysokoteplotní úpravu plynu. Zbýlá část byla odváděna do komína.

3.2.2 Systém čištění plynu a odběr vzorků

Na začátku odběrové trati za generátorem byla prováděna on-line analýza majoritních složek plynu (CO , CO_2 , H_2 , N_2 a CH_4) a byly odebírány vzorky k následné analýze plynných složek a dehtu na plynovém chromatografu HP 6890. Složení plynu bylo přepočteno na obsah bez dusíku. Hodnoty z online analýzy byly zaznamenávány do počítače v intervalech 5 sekund. Odběrová trasa pro online analýzu je znázorněna na Obr. 6.



Obr. 6: Schéma odběrové tratě.

1,2 – křemenné filtry, 3 – filtr ABB Advance SCC-F, 4 – čerpadlo, 5 – analyzátor ABB Advance Optima Uras 14, 6 – analyzátor ABB Advance Optima Caldos 17, 7 – analyzátor HB Magnus 4GEx.

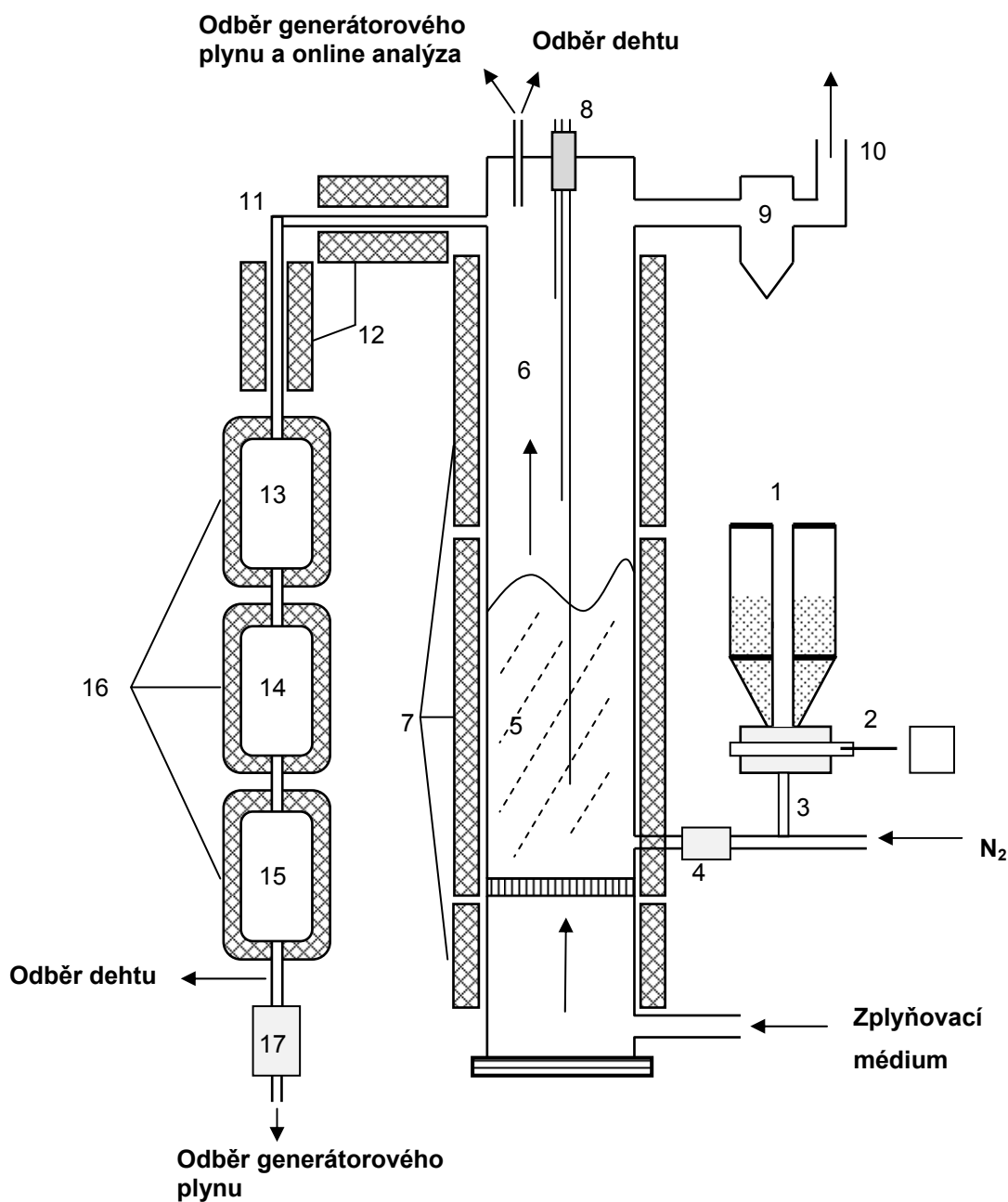
System na vysokoteplotní čištění plynu byl složen ze tří nezávislých a samostatně vytápěných reaktorů zapojených za sebou. V prvním reaktoru pracujícím za teplot do 600 °C docházelo k odprášení plynu na kovové síťce válcového průřezu naplněné křemenným pískem. Druhý reaktor sloužil k zachytávání sulfanu na adsorbentu, jehož maximální provozní teplota je 1000 °C. Odprášený plyn s minimálním obsahem sulfanu byl veden do třetího reaktoru naplněným niklovým prereformingovým katalyzátorem. Zplyňovací generátor se systémem vysokoteplotního čištění je znázorněn na obrázku 7.

3.3 Podmínky experimentu

Podmínky, za nichž byl prováděn experiment, jsou uvedeny níže v Tabulce 7. Teplota měřených částí aparatury kolísala v uvedených rozmezích.

Tabulka 7: *Experimentální podmínky.*

| | |
|---------------------------------------|------------|
| Materiál fluidní vrstvy | písek |
| U_{mf} [m/s] | 0,18 |
| Dávkování paliva [g/h] | 1430 |
| Zplyňovací médium | vodní pára |
| Objemový tok páry [m ³ /h] | 1,335 |
| Hmotnostní tok [kg/h] | 1,00 |
| Poměr pára/palivo [kg/kg] | 0,88 |
| <i>Měřené teploty [°C]</i> | |
| Fluidní vrstva | 850 ± 10 |
| Volná vrstva | 850 ± 2 |
| Hlava generátoru | 690 ± 5 |
| Reaktor 1 | 580 ± 15 |
| Reaktor 2 | 480 ± 15 |
| Reaktor 3 | 500 ± 15 |



Obr. 7: Schéma použité aparatury.

Fluidní generátor: 1 – zásobník paliva, 2 – pneumatické dávkovací zařízení, 3 – pneumatický transport, 4 – vodní chladič, 5 – fluidní vrstva, 6 – fluidní generátor, 7 – elektrický ohřev, 8 – termočlánky, 9 – cyklon, 10 – komín.

Aparatura k vysokoteplotnímu čištění: 11 – odběrová trať, 12 – elektrický ohřev, 13 – reaktor 1, 14 – reaktor 2, 15 – reaktor 3, 16 – elektrický ohřev reaktoru, 17 – vodní chladič plynu.

4 Výsledky a diskuse

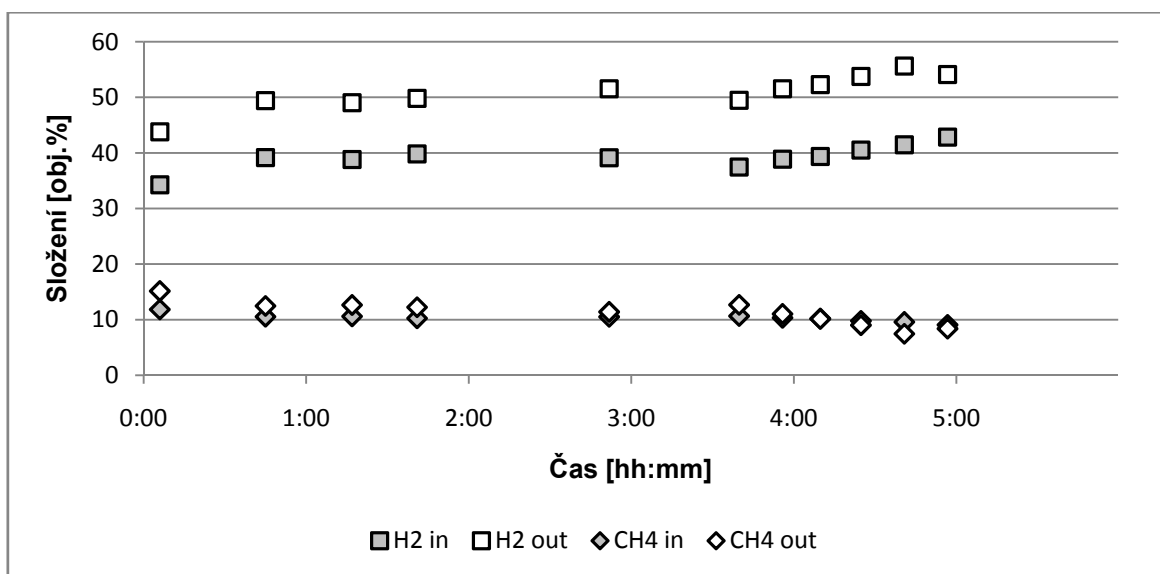
4.1 Složení plynu

4.1.1 Obsah majoritních složek v generátorovém plynu

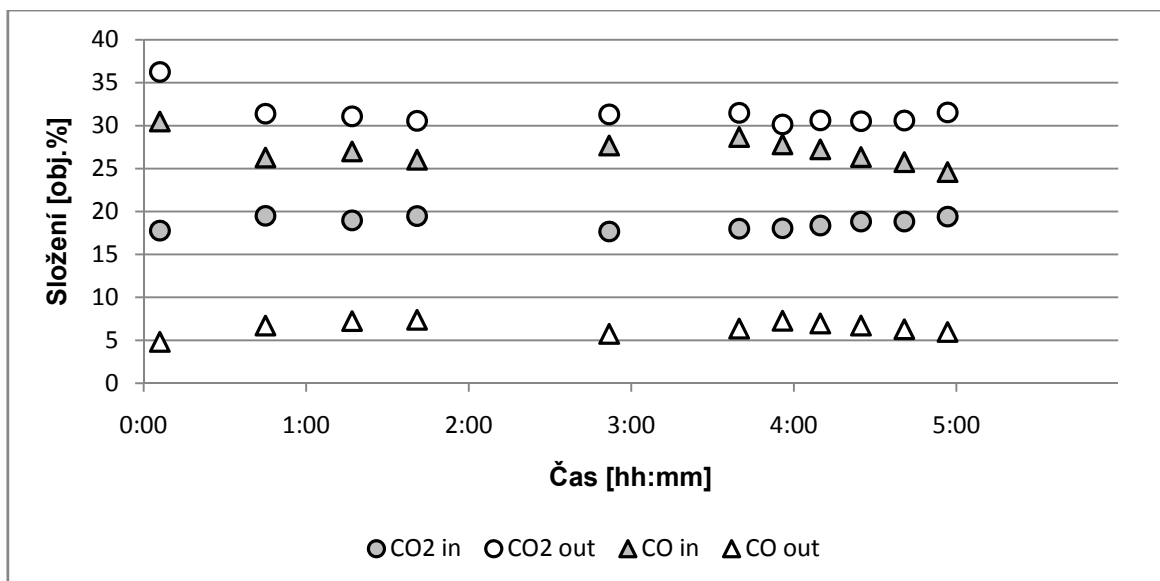
Majoritní složky generátorového plynu jsou CO, CO₂, H₂ a CH₄. Z grafů na Obr. 8 a 9 je patrné, že se mění složení generátorového plynu před a za katalyzátorem. Tyto změny jsou u některých složek velmi významné.

Hlavní roli při změně složení generátorového plynu měla reakce parního reformingu (viz kapitola 2.7), při níž dochází ke štěpení vyšších uhlovodíků na CO, CO₂ a H₂. Vzhledem k nízké teplotě reaktoru byla upřednostňována reakce, při které vznikal CO₂ a H₂. To potvrzuje zvýšení obsahu H₂ v průměru o 12 % a stejně tak i zvýšení obsahu CO₂ v průměru o 13 %. Naopak došlo k úbytku CO, který reagoval s vodní párou za vzniku H₂ a CO₂. Ke snížení obsahu CO došlo v průměru o 21 %. Obsah CH₄ zůstal po průchodu reaktory bez výrazných změn.

Obsah majoritních složek ve výstupním plynu se v průběhu experimentu poměrně lišil. Postupný klesající trend vykazovaly CO₂ (36–31 %) a CH₄ (15–8 %). Naopak postupný růst byl zaznamenán u H₂ (44–54 %). Obsah CO zůstal bez větších změn okolo 6,5 %. Pozvolný posun ve složení plynu mohl být zapříčiněn postupným ucpáváním cest dávkovacího zařízení.



Obr. 8: Obsah vodíku a methanu v generátorovém plynu před a za katalyzátorem.



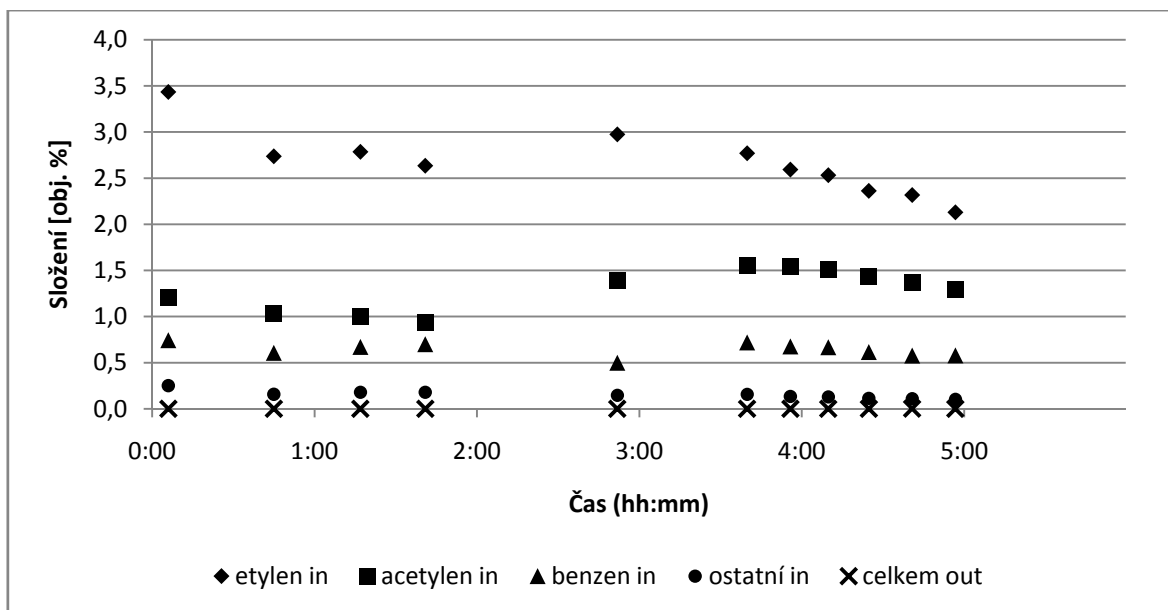
Obr. 9: Obsah oxidu uhličitého a uhelnatého v generátorovém plynu před a za katalyzátorem.

4.1.2 Obsah minoritních složek

Obsah minoritních složek byl zjišťován společně s majoritními složkami plynovou chromatografií. Minoritními složkami se rozumí uhlovodíky vyšší než CH_4 . Nejvíce zastoupenými minoritními látkami jsou v tomto případě etylen, acetylen a benzen. Zbylé látky jsou zahrnuty do skupiny ostatní a jde hlavně o ethan, toluen a propen.

Z grafu na Obr. 10 je vidět, že v průběhu experimentu docházelo k postupnému snižování obsahu minoritních složek. Celkově tento obsah tvořil 4–6 obj.% generátorového plynu za výstupem z fluidního generátoru. Při průchodu niklovým katalyzátorem docházelo k velmi výraznému snížení obsahu všech minoritních složek, které se štěpí na nízkomolekulární plyny, jako např. oxidy uhlíku a vodík. Celkový obsah minoritních složek za katalyzátorem byl ve většině vzorků příliš nízký pro stanovení použitou analytickou metodou. Zaznamenané hodnoty jsou pouze u etylenu a benzenu a pohybují se okolo 0,001 %. Z těchto výsledků vyplývá, že konverze minoritních složek na niklovém katalyzátoru je téměř kompletní.

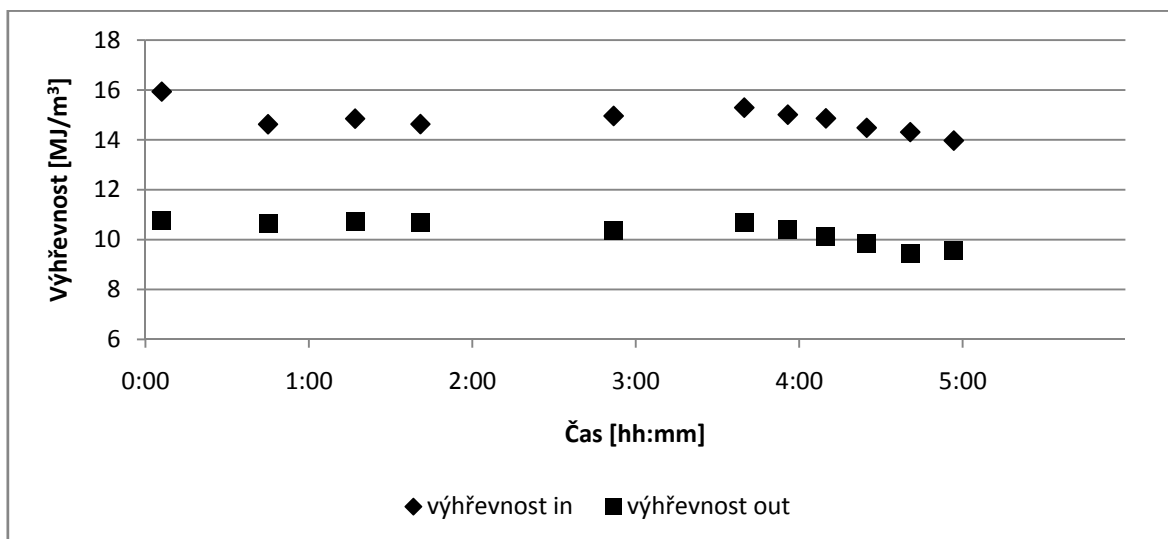
Z obsahu minoritních složek lze usuzovat na obsah dehtu v plynu. Tento předpoklad byl prokázán dřívějšími experimenty na shodném experimentálním zařízení (Vosecký a kol., 2008). Z minimálního celkového obsahu minoritních složek, který se pohyboval těsně nad mezí detekce v řádu 10^{-4} obj.%, lze očekávat, že obsah dehtu v plynu byl též minimální s odhadovanou koncentrací do 20 mg/m^3 .



Obr. 10: Obsah minoritních složek v generátorovém plynu před a za katalyzátorem.

4.1.3 Výhřevnost

Výhřevnost generátorového plynu je spjata s obsahem jak majoritních tak i minoritních složek. Výhřevnost plynu před a za katalyzátorem v průběhu experimentu je znázorněna na Obr. 11.



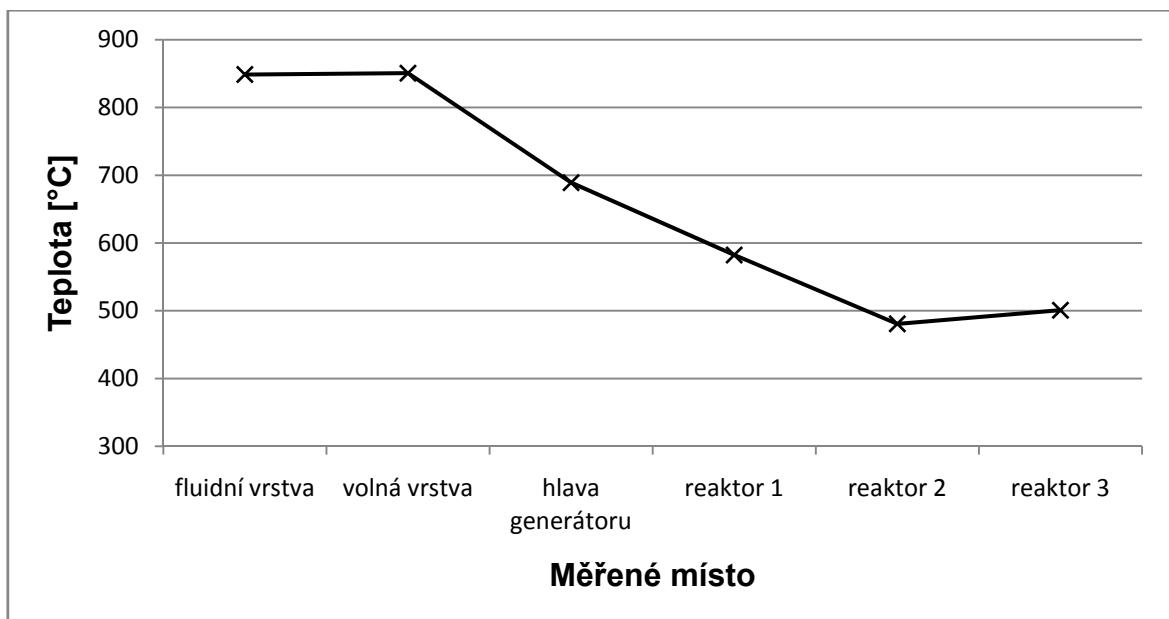
Obr. 11: Výhřevnost generátorového plynu před a za katalyzátorem.

Při průchodu plynu přes katalyzátor byly minoritní složky a CO parním reformingem (18) štěpeny na CO_2 a H_2 . Tato reakce významně ovlivňuje výhřevnost výstupního generátorového plynu. Jak je vidět za grafu na Obr. 11, výhřevnost se za

katalyzátorem snižuje a to v průměru o 4,5 MJ/m³. Děje se tak zejména z důvodu nižší teploty, při které je produktem parního reformingu CO₂ a H₂. Průměrná výhřevnost výstupního plynu se pohybuje okolo 10 MJ/m³.

4.2 Teplotní profil zařízení

Společně s online analýzou generátorového plynu byla měřena i teplota v jednotlivých částech generátoru a systému vysokoteplotního čištění. Tyto hodnoty byly stejně jako majoritní složky zaznamenávány a ukládány do počítače v intervalu 5 sekund. Teplotní profil měřený v 6 významných částech aparatury je znázorněn v grafu na Obr. 11. Byly použity teploty z časového úseku, kdy generátor fungoval stabilně bez výkyvů ve složení generátorového plynu a bez problémů s dávkováním paliva.



Obr. 12: Teplotní profil experimentálního zařízení.

5 Závěr

Tato bakalářská práce se věnuje minimalizaci obsahu dehtu v generátorovém plynu ze zplyňování biomasy pomocí vysokoteplotního čištění. Generátorový plyn byl produkován zplyňovacím generátorem s bublající fluidní vrstvou při zplyňování dřeva a lnu setého vodní párou. Pro získání výsledků byl proveden experiment v Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR.

Zplyňování směsného paliva probíhalo za teplot okolo 850 °C s poměrem pára/palivo 0,88 kg/kg. Experimentem byla zjištěna vysoká aktivita použitého niklového katalyzátoru, který pracoval za průměrné teploty 500 °C. Při této teplotě došlo ke štěpení minoritních složek a dehtu procesem parního reformingu zejména na oxid uhličitý a vodík. Vyčištěný plyn se skládal z CO (6–7 %), CO₂ (31–36 %), CH₄ (8–15 %) a H₂ (44–54 %). Touto reakcí na katalyzátoru byl obsah minoritních složek snížen z původních 4–6 % na méně než 0,001 %, což odpovídá jejich konverzi na katalyzátoru ve výši 99,8 %. U některých vzorků plynu za katalyzátorem byl obsah minoritních složek pod mezí detekce použité analytické metody. Z velmi nízkých hodnot obsahu minoritních složek lze předpokládat, že konverze dehtu na katalyzátoru bude obdobně výrazná a jejich výsledný obsah bude přibližně do 20 mg/m³. Reakce parního reformingu měla za následek snížení výhřevnosti generátorového plynu, která klesla v průměru o 4,5 MJ/m³. Výhřevnost vyčištěného plynu se pohybovala v rozmezí 9,5–10,5 MJ/m³.

Během experimentu bylo dosaženo klesajícího teplotního profilu s počáteční teplotou fluidní vrstvy okolo 850 °C a koncovou teplotou za systémem čištění okolo 500 °C. Dosažení klesajícího teplotního profilu snižuje nároky na energetickou náročnost procesu čištění generátorového plynu.

Použitím niklového katalyzátoru došlo k výraznému snížení obsahu minoritních složek a patrně i dehtu v generátorovém plynu. Takto vyčištěný plyn lze použít v zařízeních, která vyžadují velmi nízké koncentrace dehtu v řádu jednotek mg/m³.

6 Seznam literatury

1. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J.: Katalytické čištění energoplynu. Energie z biomasy: sborník příspěvků, VUT Brno, 2008.
2. CENKA, M. a kol.: Obnovitelné zdroje energie. Praha: FCC Public, 2004.
3. DEVI, L.; PTASINSKI, K.J.; JANSSEN, F.J.J.G.; SANDER, V.B.; BERGMAN, P.C.A.; KIEL, J.H.A: Catalytic decomposition of biomass tars – use of dolomite and untreated olivine. Renewable energy, 30, 565–587, 2005.
4. EL-RUB, A.Z.; BRAMER, E.A.; BREM, G.: Experimental comparison of biomass chars with other catalysts for tar reduction. Fuel 87, 2243–2252, 2008.
5. HARTMAN, M.; SVOBODA, K.; VESELÝ, V.: Prahové rychlosti fluidních vrstev. Chemické listy 79, 247–271, 1985.
6. HARTMAN, M.; SVOBODA, K.; TRNKA, O.; BERAN, Z.: Reaktory s cirkulující fluidní vrstvou, Chemické listy 93, 788–793, 1999.
7. KNOEF, H. et al: Handbook biomass gasification, BTG biomass technology group, 2005.
8. KOUTSKÝ, B.: Základy zpracování a využití pevných a plyných paliv, VŠCHT Praha, 2004.
9. KOHOUT, P.; BALÁŠ, M.: Snižování tvorby dehtů při zplyňování biomasy dávkováním inertních materiálů do fluidního lože. Energie z Biomasy: sborník příspěvků, VUT Brno, 2005.
10. MOTLÍK, J.; ŠAMÁNEK, L.; ŠTEKL, J.; PAŘÍZEK, T.; BÉBAR, L.; LISÝ, M.; PAVLAS, M.; BAŘINKA, R.; KLIMEK, P.; KNÁPEK, J.; VAŠÍČEK, J.: Obnovitelné zdroje energie a možnosti jejich uplatnění v České republice. ČEZ a.s., Praha, 2007.
11. MARŠÁK, J.; SKOBLJA, S.: Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy. Chemické listy 96, 813–820, 2002.
12. MILNE, T.A.; EVANS, R.J.; ABATZOGLOU, N.: Biomass gasifier „tars“ – Their nature, formation, and conversion. National Renewable Energy Laboratory, NREL/TP-570-25357, Colorado, 1998.
13. MURTINGER, K.; BERANOVSKÝ, J.: Energie z biomasy. Nakladatelství ERA, Brno, 2006.
14. PASTOREK, Z.; KÁRA, J.; JEVIČ, P.: Biomasa – obnovitelný zdroj energie. FCC Public, Praha, 2004.

15. PETŘÍKOVÁ, V.; PUNČOCHÁŘ, M.: Biomasa – alternativní palivo z hlediska chemického složení. *Biom.cz* [online]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-alternativni-palivo-z-hlediska-chemickeho-slozeni>>. 2007.
16. SKOBLIA, S.; KOUTSKÝ, B.; MALECHA, J.; VOSECKÝ, M.: Výroba energie z biomasy a odpadu, perspektivy zplyňování a produkce čistého plynu; Energie z biomasy: sborník příspěvků, VUT Brno, 2003.
17. SKOBLIA, S.; TENKRÁT, D.; VOSECKÝ, M.; POHOŘELÝ, M.; LISÝ, M.; BALAŠ, M.; PROKEŠ, O.: Využití biomasy jako obnovitelného zdroje. Praha: Chemické listy 100, 20–24, 2006.
18. STAF, M.: Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. *Biom.cz* [online]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz-spalovani-biomasy/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynn-a-kapalna-paliva>>. 2005.
19. STEVENS, DON J.: Hot gas conditioning: recent progress with large-scale biomass gasification systems, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-29952, Washington, 2001.
20. VOSECKÝ, M.; KAMENÍKOVÁ, P.; POHOŘELÝ, M.; SKOBLJA, S.; PUNČOCHÁŘ, M.: Vysokoteplotní čištění plynu ze zplyňování biomasy na niklovém prereformingovém katalyzátoru. Energie z biomasy: sborník příspěvků, VUT Brno, 2008.
21. WEGER, J.: Biomasa jako zdroj energie. *Biom.cz* [online]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>>. 2009.