



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ENERGETICKÝ ÚSTAV

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
ENERGY INSTITUTE

## ČIŠTĚNÍ ENERGOPLYNU KOVOVÝMI KATALYZÁTORY

SYNGAS CLEANING WITH USING METAL CATALYSTS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MAREK BALÁŠ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. ZDENĚK SKÁLA, CSc.

BRNO 2010



## Anotace

Technologie zplyňování biomasy je jedním z možných způsobů využití biomasy pro energetické účely. Biomasa, jakožto perspektivní obnovitelný zdroj energie, stojí v popředí zájmu energetické obce nejen v ČR, ale i v zemích EU a ve světě. Zplyňování je termochemická přeměna paliva za přístupu podstechiometrického množství kyslíčovadla. Produktem zplyňování je nízkovýhřevný plyn, jehož hlavními hořlavými složkami jsou vodík, oxid uhelnatý a metan. Generovaný plyn lze využít v dalších zařízeních zejména pro výrobu elektrické a tepelné energie. Kromě hořlavých a neutrálních složek však plyn obsahuje i nečistoty, jako sloučeniny síry a chlóru, prach a dehet. Právě dehet je označován za Achillovu patu zplyňování, protože způsobuje (společně s prachem) nánosy na dopravních cestách i v koncových zařízeních a zabraňuje tak přímé aplikaci plynu.

Disertační práce se zabývá návrhem filtru pro odstranění dehtu z plynu generovaného na fluidním zplyňovacím zařízení. Práce úzce navazuje na dosavadní výzkum na pracovišti Energetického ústavu, FSI na VUT v Brně.

V první části se práce týká teoretického rozboru problematiky. Jsou zde zmíněny vlastnosti biomasy a jejich dopad na proces zplyňování. Jsou zde popsány typy zplyňovacích zařízení a podrobně popsán princip zplyňování včetně chemických reakcí. Zvláštní část je věnována nečistotám v plynu, zejména vzniku a vlastnostem dehtu, což bylo důležité pro další činnost. Hlavní důraz je však kladen na možnosti katalytického čištění plynu od dehtu. Je zde popsán princip rozkladu dehtu na katalyzátoru a rozebrány typy a vlastnosti katalyzátorů. Část práce byla věnována oblasti provozu a ztrátě aktivity katalyzátoru působením sloučeninami síry, slinováním krystalků a zanášení uhlíkem.

Na základě rozboru v první části práce a na základě zkušeností byla vypracována koncepce odstraňování dehtu z plynu, byla navržena metoda měření na experimentálním zařízení Biofluid 100 a byl navržen filtr pro testování průmyslových katalyzátorů na bázi kovu. Dále byla provedena série experimentů zajišťujících účinky tří vybraných katalyzátorů na rozklad dehtu. Výsledky provedených experimentů jsou podrobně rozebrány a vyhodnoceny v závěru práce. Zde je také nástin ekonomického hodnocení problematiky čištění plynu katalytickou cestou.

## Klíčová slova

biomasa, zplyňování, dehet, katalytické čištění

## **Annotation**

Gasification of biomass is a one of the several technologies for energy production from biomass. Biomass is a promising renewable source of energy and is in a centre of attention of energy industry not only in the Czech Republic, but also in the EU and in the world. Gasification is a thermo chemical transformation of fuel with access of understoichiometric amount of oxidizer which produces gas of low heating value. Its main combustible components are hydrogen, carbon dioxide and methane. Produced gas may be further used in power and heating plants. Besides combustible and neutral components, gas also contains pollutants such as sulphur compounds, chlorine compounds, ash and tar. It is tar which is considered to be the underbelly of gasification as it causes, along with ash, fouling in transport tracks and terminal equipment, and blocks direct application of gas.

This dissertation thesis presents design of filter for elimination of tar from the gas generated in fluid gasification equipment. This work is closely related to current research at Energy Institute at Faculty of Mechanical Engineering at Brno University of Technology.

First part deals with theoretical background of this issue. Biomass properties are mentioned in relation to gasification. Types of gasification equipment are described and principle of gasification including chemical reactions is given in detail. Special part is dedicated to pollutants in the gas, especially to production of tar and its properties, which is important for consequent work. Main focus is on possibilities of catalytic cleaning of gas from tar. Principle of tar decomposition is described and types and properties of catalysts are given. Part of the thesis tackles the issue of real operations and loss of efficiency of catalyst due to sulphur compounds, sintering and carbon fouling.

Based on experience and analysis in the first part of the thesis, concept of elimination of tar from gas was laid out. In addition to that, method for measurement at Biofluid 100 experimental unit was outlined and filter for testing of industrial catalysts using metal was designed. Series of experiments were further conducted in order to find out efficiency of three opted catalysts for tar decomposition. Results of these experiments are described in detail and assessed in the conclusion of this thesis which also contains outline for economic assessment of method of gas cleaning using catalysts.

## **Keywords**

biomass, gasification, tar, catalytic cleaning



## **Bibliografická citace**

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.

## **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem disertační práci „Čištění energoplynu kovovými katalyzátory“ vypracoval samostatně. Vycházel jsem pouze ze svých vědomostí a znalostí, literatury ocitované na konci dokumentu a odborných konzultací.

V Brně dne 22. března 2010

.....  
podpis

## Poděkování

John C. Maxwell řekl: „Velkých cílů je možné dosáhnout jedině, když se spojí mnoho lidí dohromady.“ A zde je místo, kde by se hodilo poděkovat lidem, kteří svojí pomocí či radou přispěli k vytvoření této práce.

Na prvním místě bych rád poděkoval svým školitelům doc. Ing. Ladislavu Ochránovi, CSc. a doc. Ing. Zdeňku Skálovi za pečlivé odborné vedení, kritické připomínky a všestranné směřování v dané problematice. Rád bych také poděkoval svému nejbližšímu spolupracovníkovi Ing. Martinu Lisému, Ph.D. za všestrannou pomoc nejen při úpravách experimentálního zařízení, ale i při přípravě a vedení experimentů. Za uvedení do problematiky zplyňování patří poděkování i Ing. Jiřímu Kubíčkoví, Ph.D. Spolupracovníkům Ing. Přemyslu Kohoutovi, Ing. Jiřímu Moskalíkovi, Milanu Havlíčkovi patří dík za fyzickou pomoc při experimentální části práce v laboratořích Energetického ústavu. Za odbornou pomoc a radu patří dík Ing. Vladimíru Chrzovi, CSc. z Ateka Hradec Králové a Ing. Sergeji Skobljovi, Ph.D. z VŠCHT v Praze. Poslední dík (ne však v důležitosti) patří rodině, která mně při studiu všemožně podporovala, zejména pak mé ženě Kláře.

Děkuji

Marek Baláš – autor



<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE</b> .....	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>BIOMASA A MOŽNOSTI JEJÍHO VYUŽITÍ</b> .....	<b>6</b>
3.1	TECHNOLOGIE ZPRACOVÁNÍ BIOMASY .....	7
3.2	VLASTNOSTI BIOMASY .....	11
3.3	ÚPRAVA BIOMASY .....	15
<b>4</b>	<b>ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY</b> .....	<b>17</b>
4.1	TERMODYNAMIKA ZPLYŇOVACÍCH REAKCÍ .....	18
4.2	PODMÍNKY OVLIVŇUJÍCÍ SLOŽENÍ PLYNU .....	20
4.3	NEČISTOTY V PLYNU.....	24
4.3.1	<i>Tuhý úlet</i> .....	24
4.3.2	<i>Alkalické sloučeniny</i> .....	24
4.3.3	<i>Sloučeniny obsahující dusík</i> .....	25
4.3.4	<i>Síra</i> .....	25
4.3.5	<i>Chlor</i> .....	26
4.3.6	<i>Dehet</i> .....	26
4.4	POŽADAVKY NA ČISTOTU PLYNU .....	30
4.5	TYPY ZPLYŇOVACÍCH ZAŘÍZENÍ .....	33
4.5.1	<i>Zplyňovací generátor s pevným ložem</i> .....	34
4.5.2	<i>Zplyňovací generátor s fluidním ložem</i> .....	35
<b>5</b>	<b>ČIŠTĚNÍ PLYNU</b> .....	<b>37</b>
5.1	FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ METODY ODSTRAŇOVÁNÍ DEHTU .....	38
5.2	TERMICKÉ A KATALYTICKÉ METODY ČIŠTĚNÍ .....	42
5.2.1	<i>Termický rozklad</i> .....	42
5.2.2	<i>Katalytický rozklad</i> .....	43
<b>6</b>	<b>KATALYZÁTORY PRO ODSTRANĚNÍ DEHTU</b> .....	<b>44</b>
6.1	RYCHLOST CHEMICKÝCH REAKCÍ.....	44
6.1.1	<i>Katalýza</i> .....	45
6.1.2	<i>Kinetika katalytické povrchové reakce</i> .....	46
6.2	VLASTNOSTI KATALYZÁTORŮ .....	47
6.3	TYPY KATALYZÁTORŮ .....	49
6.3.1	<i>Přírodní materiály pro čištění energoplynu</i> .....	49
6.3.2	<i>Kovové katalyzátory</i> .....	50
6.3.3	<i>Výroba katalyzátorů</i> .....	52
6.3.4	<i>Aktivace katalyzátoru</i> .....	53
6.4	MECHANISMUS KATALYTICKÉHO REFORMINGU DEHTU .....	53
6.5	KATALYTICKÉ DEGRADAČNÍ METODY .....	54
6.6	PROVOZNÍ PROBLÉMY A DEAKTIVACE NIKLOVÝCH KATALYZÁTORŮ .....	55
6.6.1	<i>Deaktivace katalyzátorů zauhlikováním</i> .....	56
6.6.2	<i>Otrava katalyzátoru katalytickými jedy</i> .....	58
6.6.3	<i>Deaktivace katalyzátoru slinováním</i> .....	60
6.7	OPATŘENÍ PROTI DEAKTIVACI.....	61
6.7.1	<i>Změna složení katalyzátoru</i> .....	61
6.7.2	<i>Vliv koncentrace a složení dehtu na deaktivaci katalyzátoru</i> .....	61
6.7.3	<i>Odstraňování síry</i> .....	63
<b>7</b>	<b>METODIKA MĚŘENÍ</b> .....	<b>66</b>
7.1	METODA STANOVENÍ SLOŽEK PLYNU .....	66
7.2	ODBĚRY A ANALÝZA VZORKŮ DEHTU .....	69
<b>8</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ</b> .....	<b>73</b>
8.1	VÝCHOZÍ STAV.....	73

8.1.1	<i>Složení a vlastnosti plynu</i> .....	75
8.2	LABORATORNÍ FILTR .....	75
8.3	POLOPROVOZNÍ FILTR.....	76
8.3.1	<i>Návrh poloprovozního filtru s katalyzátorem na bázi kovu</i> .....	76
8.3.2	<i>Realizace</i> .....	81
8.4	POPIS POUŽITÝCH MĚŘÍCÍCH PŘÍSTROJŮ .....	83
<b>9</b>	<b>POUŽITÉ KATALYZÁTORY</b> .....	<b>85</b>
9.1	POPIS KATALYZÁTORŮ .....	85
<b>10</b>	<b>VLASTNÍ MĚŘENÍ</b> .....	<b>86</b>
10.1	PŘÍPRAVA MĚŘENÍ.....	86
10.2	PRŮBĚH EXPERIMENTŮ .....	86
10.3	ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ .....	90
<b>11</b>	<b>VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ ČINNOSTI</b> .....	<b>91</b>
11.1	ÚČINNOST ROZKLADU DEHTU .....	91
11.1.1	<i>KATALCO 46-3Q</i> .....	91
11.1.2	<i>ShiftMax 820</i> .....	96
11.1.3	<i>G1-80</i> .....	99
11.2	RYCHLOST DEAKTIVACE .....	105
11.3	SOUHRN VÝSLEDKŮ .....	108
<b>12</b>	<b>EKONOMICKÉ ZHODNOCENÍ PROCESU</b> .....	<b>110</b>
<b>13</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>113</b>
<b>14</b>	<b>SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ</b> .....	<b>115</b>
<b>15</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b> .....	<b>118</b>
<b>16</b>	<b>SEZNAM TABULEK</b> .....	<b>121</b>
<b>17</b>	<b>VLASTNÍ PUBLIKAČNÍ ČINNOST</b> .....	<b>122</b>
<b>18</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>126</b>
	<b>SEZNAM PŘÍLOH</b> .....	<b>133</b>

## 1 Úvod

Hledání nových energetických zdrojů a technologií jejich zpracování vyvolává jak současný neutěšený stav čistoty ovzduší, tak prognózy dočerpání zásob současných majoritních zdrojů (uhlí, zemní plyn a ropa). Energetické využívání obnovitelných zdrojů přináší významný příspěvek k běžně využívaným energetickým zdrojům a představuje dnes rozsáhlý program vědecko-výzkumných aktivit, vývoje technologií a jejich uplatňování ve snaze o maximální využití těchto zdrojů a minimalizaci negativních vlivů jejich využívání na životní prostředí.<sup>1</sup> Cílem integrace nových a obnovitelných zdrojů energie do energetických systémů je překonat problémy zahrnující veřejnou přijatelnost, spojenou s integrací nových energetických zdrojů se zřetelem na zvýšení environmentální kompatibility a bezpečnosti. Zajištění elektrické energie z vlastních zdrojů patří mezi strategické zájmy státu.

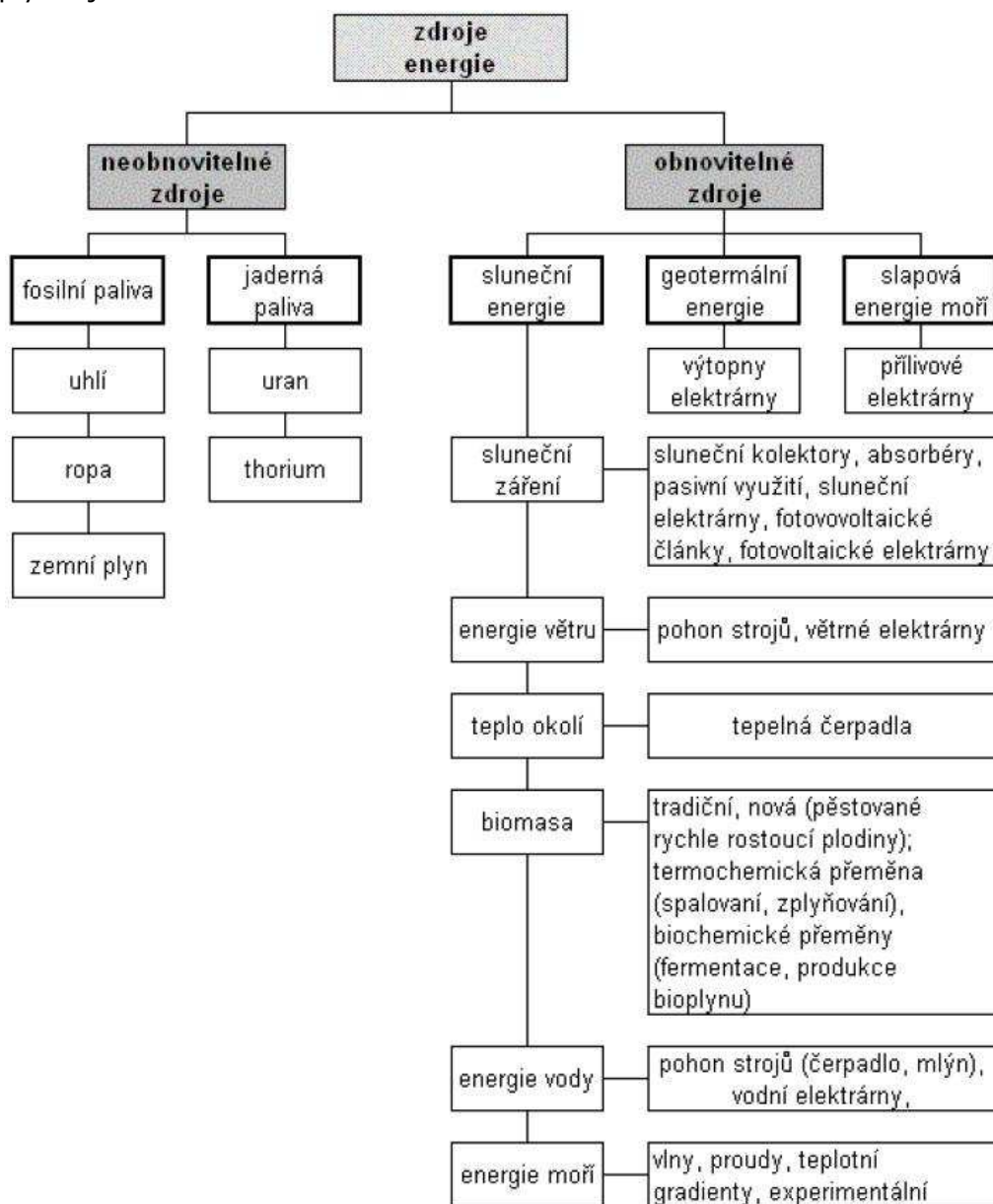
V souladu s naznačeným vývojem v Evropské unii je také jedním z cílů energetické politiky České republiky rozvoj obnovitelných zdrojů energie a větší využití alternativních paliv, zejména odpadů. Podle Státní energetické koncepce i výsledků tzv. Pačesovy komise je využívání všech zdrojů energie, které lze dlouhodobě reprodukovat a jejichž používání přispěje k posilování nezávislosti státu na cizích zdrojích energie a k ochraně životního prostředí, cílem s velmi vysokou prioritou. Preferují se všechny typy obnovitelných zdrojů – zdroje využívající sluneční energii, energii větru a vodních toků, geotermální energii i biomasu jako zdroje pro výrobu elektřiny a tepelné energie.<sup>2</sup> Podíl výroby elektřiny z obnovitelných zdrojů na hrubé spotřebě elektřiny se měl do roku 2010 zvýšit na 8 %. Cílem Státní energetické koncepce je vytvoření podmínek pro spolehlivé a dlouhodobé zabezpečení dodávek elektrické energie za přijatelné ceny. Jako hlavní obnovitelný zdroj energie pro ČR je uvažována biomasa, která by v dlouhodobém výhledu měla tvořit více než 80 % z využívaných obnovitelných zdrojů. Je zde také velká snaha o podporu kogeneračních technologií.

Mluvíme-li o obnovitelných zdrojích, musíme si uvědomit, že prakticky jediným primárním zdrojem je Slunce. Solární energie absorbovaná zemským povrchem a atmosférou pohání koloběhy vzdušných a vodních proudů, dává růst rostlinám a živočichům.<sup>3</sup> Výčet jednotlivých možností využití energie je pro přehled uveden na Obr. 1. Při hodnocení efektivity každého zdroje hraje významnou roli skutečnost, do jaké míry je v průběhu roku využíván instalovaný výkon.<sup>4</sup> Nevýhodou většiny OZE je právě malý koeficient využitelnosti a jejich nespolehlivost (vítr, voda i solární energie), kdy z důvodu počasí může prakticky kdykoli dojít k výpadku dodávek energie (příliš slabý nebo silný vítr, zamrzlá voda, záplavy atp.). Z tohoto důvodu je nutno mít k těmto zdrojům 100 % zálohu, což ale většinou bývají jednotky založené na klasických spalovacích procesech fosilních paliv. Z pohledu spolehlivosti je tedy nejvýhodnější zdroj biomasa, která je odolná vůči prudkým výkyvům počasí, a u které určitou sezónnost můžeme vyrovnat skladováním a logistikou zásobování.

Technologií pro využívání biomasy je celá řada, v této práci se budeme zabývat pouze jejím zplyňováním. Princip zplyňování byl využíván již v první polovině 19. století, šlo o výrobu svítiplynu z uhlí. K masovému využití došlo především v období druhé světové války, kdy byly zplyňovací generátory instalovány na automobily a generovaný plyn sloužil jako náhrada nedostatkového benzínu a nafty. Druhá vlna výzkumu započala začátkem sedmdesátých let, roku v ruce s první ropnou krizí a k masivní instalaci větších zdrojů elektrické energie došlo během 80. a 90. let minulého století. Dnes je vývoj v oblasti zplyňování biomasy motivován potřebou náhrady zemního plynu. V současné době jsou ve světě provozovány stovky jednotek malých a středních výkonů (do 15 MW<sub>e</sub>) fungujících na principu zplyňování v pevném nebo fluidním loži. V našich podmínkách se jako perspektivní jeví spíše menší kogenerační jednotky (do výkonů cca 0,5 MW<sub>e</sub>) využívající lokální zdroje biomasy.

Hlavním nedostatkem zplyňování biomasy je znečištění plynu prachem, dehtem a dalšími polutanty, které zabraňují snadné a levné aplikaci plynu v zařízeních pro výrobu elektrické energie. Tato disertační práce se zabývá snížením obsahu dehtu na úroveň přijatelnou pro koncová zařízení. Je v ní obsažena rešerše o zplyňování biomasy a čištění

plynu a praktická část, ve které jsou shrnuty výsledky experimentů katalytického čištění plynu vzniklého při zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě. Výzkum je úzce vázán s aktivitou kolektivu Odboru energetického inženýrství na Energetickém ústavu Fakulty strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně v rámci výzkumných projektů zabývajících se zplyňováním biomasy a tuhých směsí odpadních paliv na energoplyn a jeho následného čištění.



**Obr. 1** Neobnovitelné a obnovitelné zdroje energie



## 2 Cíle disertační práce

Na základě poznatků z literatury, byl určen cíl disertační práce jako výzkum a vývoj čištění plynu vzniklého při zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě pomocí katalyzátorů na bázi niklu.

Konkrétním cílem je návrh trati na čištění dehtu z energoplynu s použitím filtru s kovovým katalyzátorem, výběr náplně a stanovení optimálních provozních podmínek.

Dílčí cíle disertační práce jsou následující:

1. Objasnění problematiky zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě vyplývajících z poznatků získaných literární rešerší a zkušenostmi na experimentálním zařízení a následný rozbor možností využití průmyslových kovových katalyzátorů pro čištění energoplynu od dehtu na hodnoty přijatelné výrobcí spalovacích motorů.
2. Návrh čistící trati pro provedení praktických měření na zplyňovacím zařízení Biofluid 100, návrh úkolů vlastního měření a vypracování metodiky měření ke splnění těchto vytyčených úkolů.
3. Experimentální měření účinnosti kovových katalyzátorů při odstraňování dehtu a rychlost jejich deaktivace, vyhodnocení měření, zhodnocení a vyvození závěrů a doporučení pro další výzkumné a vývojové práce v dané oblasti.

### 3 Biomasa a možnosti jejího využití

Jak již bylo napsáno výše, je biomasa jeden z perspektivních obnovitelných zdrojů energie, v podmínkách ČR je zdrojem nejvýznamnějším. Její potenciál je však pro výrobu elektrické či tepelné energie jen málo využit at již formou přímého spalování či přeměnou na vhodnější palivo (plyn). Jeden z odhadů množství energeticky využitelné biomasy je v Tab. 1. Pro produkci energie lze použít prakticky jakoukoliv biomasu či odpad. Použitelnost paliv pro výrobu energie omezují pouze ekonomické úvahy a technologické podmínky zvolených způsobů zpracování. Pro volbu vhodného paliva je z ekonomického hlediska nejdůležitějším parametrem celková cena za jednotku paliva.

**Tab. 1** Množství energeticky využitelné biomasy v České republice <sup>5</sup> a odhad na roky 2010-2020 <sup>6</sup>

Druh paliva	2006	2010-2020
	mil. tun	mil. tun
odpadní a palivové dřevo	1,7	2,6
obilní a řepková sláma	2,5	2,6
rychlerostoucí dřeviny a energetické plodiny	1,0	4,0
komunální odpad	1,5	
spalitelný odpad z průmyslové výroby	1,0	1,4
celkem	7,7	10,6

Podle způsobu získávání se biomasa dělí na:

- záměrně pěstovanou biomasu – energetické (rychlerostoucí) dřeviny a rostliny bylinného charakteru
- odpadní biomasu
  - odpady ze zemědělské prvovýroby – sláma, náletové dřeviny, ořezy ze sadů, údržby zeleně atp.
  - odpady ze živočišné výroby – zbytky krmiv, exkrementy zvířat, odpady z potravinářského průmyslu, hnůj, kejda
  - odpady z lesní těžby – dřevní hmota, kůra, přibližně 1,5 mil tun ročně. Roční využitelná ELB odpovídá asi 2 200 GWh elektrické energie a 175 tisícům tun ekvivalentní ropy <sup>7</sup>
  - odpady z dřevozpracujícího průmyslu
  - komunální odpady – kaly, organický komunální odpad

Dále je možné biomasu dělit podle typu rostlin. Takto dělíme biomasu na stébelniny a dřeviny. Z literatury vyplývá, že z rostlinné hmoty jsou nejvíce využívány rychle rostoucí dřeviny, zejména topoly a vrby. Méně využívané a žádané jsou energetické byliny. Vedle známé řepky a lnu setého jsou to rostliny jednoleté, víceleté až vytrvalé. Jako příklad lze jmenovat tritikale, sléz přeslenitý (jednoleté), dále komonici (dvouletá) a další. Nejdůležitější jsou rostliny víceleté až vytrvalé (např. šťovík).<sup>8</sup> Pro energetické účely se také hojně využívají klasické zemědělské plodiny – pšenice a kukuřice.

Výhody využití biomasy:

- biomasa má jako zdroj energie obnovitelný charakter,
- biomasa je tuzemským zdrojem energie, který není vázán jen na určitou lokalitu, což znamená úsporu finančních prostředků a energie za dopravu,
- pěstováním energetických plodin je možné využívat přebytečnou zemědělskou půdu. Půdy, které se nehodí nebo nejsou potřebné k potravinářské výrobě,
- likvidace odpadů, zbytek po zpracování lze využít jako hnojiva,
- spalování pevných komunálních odpadů (na jednu osobu připadá cca 500–800 kg pevných odpadů za rok),

- energetické využití biomasy má menší negativní dopady na životní prostředí než využívání fosilních paliv.

Nevýhody využití biomasy:

- oproti uhlí větší vlhkost paliva a tudíž nižší výhřevnost, navíc vlhkost paliva v čase kolísá
- biomasa má větší objem paliva na jednotku výkonu - vyšší nároky na skladovací prostory,
- nutnost úpravy paliva (sušení, tvarování, atd.) vyžadují investice do nových zařízení,
- poměrně složitá manipulace s palivem ve srovnání s plynem, elektřinou nebo LTO,
- ekonomicky výhodné pouze lokální využití paliva – efektivně lze využít biomasu pouze z omezeného území (maximální délka transportu je 30 km), to má za následek omezení výkonu uvažované jednotky,
- při využívání kvalitní zemědělské půdy pro dotované pěstování rychlerostoucích dřevin dochází k nedostatku půdy pro pěstování potravin a následně k růstu cen.

### **3.1 Technologie zpracování biomasy**

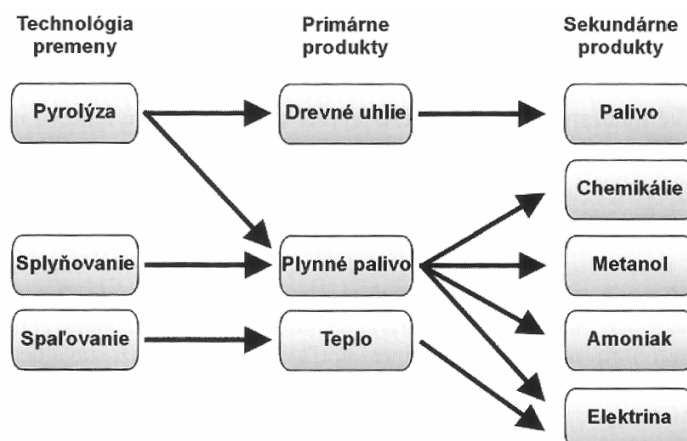
Pro optimalizaci využití jednotlivých druhů biomasy či odpadu je třeba vhodně zvolit metodu jejího zpracování. Metody pro zpracování biomasy jsou:

- **Termochemické přeměny biomasy - suché procesy**
  - spalování
  - rychlá pyrolýza
  - zplyňování
- **Biochemické přeměny biomasy - mokré procesy**
  - alkoholové kvašení
  - metanové kvašení
- **Fyzikální a chemické přeměny biomasy**
  - mechanické - štípání, drcení, lisování, briketování, peletování, mletí, atd.
  - chemické - esterifikace surových bioolejů
- **Získávání odpadního tepla při zpracování biomasy**
  - kompostování
  - čištění odpadních vod
  - anaerobní fermentace pevných organických odpadů

Způsoby zpracování biomasy k energetickým účelům jsou do značné míry závislé na vlhkosti, resp. na obsahu sušiny v biomase. Za hranici vlhkosti mezi mokrymi a suchými procesy zpracování se zpravidla považuje 50-ti %.

- **Termochemické přeměny biomasy**

Termochemické přeměny biomasy patří mezi suché procesy zpracování biomasy, při kterých se přeměny dosahuje působením tepla, a to spalováním, zplyňováním nebo pyrolýzou.



**Obr. 2** Přehled termických přeměn biomasy a jejich produktů

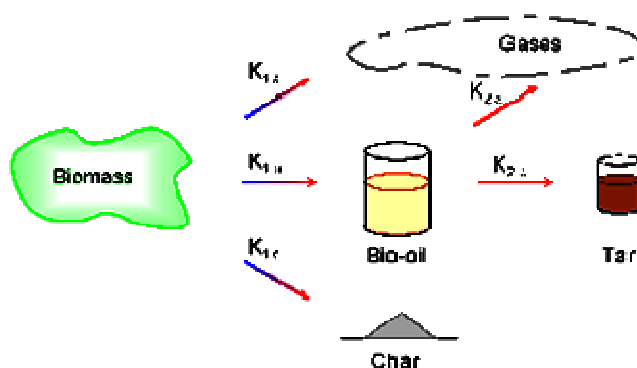
Nejstarší a nejjednodušší metoda pro termickou přeměnu biomasy je spalování za dostatečného přístupu kyslíku. Produktem je tepelná energie, která se následně využije pro vytápění, technologické procesy, nebo výrobu elektrické energie. Spalování většinou nevyžaduje náročnou předchozí úpravu biomasy (je přijatelná i vyšší vlhkost suroviny), nicméně účinnost spalovacího procesu je na kvalitě paliva (zpracování, vlhkosti atp.) závislá. Spalovací proces probíhá v následujících čtyřech fázích:

- sušení, odpařování vody z paliva
- pyrolýza, uvolňování plynné složky paliva
- spalování plynné složky paliva
- spalování pevných látek (zejména uhlíku)

Při rovnoměrném dodávání paliva a dostatečném přívodu kyslíku probíhají všechny čtyři fáze spalovacího procesu současně a teplo se vytváří rovnoměrně. Pro dokonalé spalování je nutno zajistit potřebnou teplotu v ohništi, dostatečný přísun vzduchu a dostatek času na úplné vyhoření paliva.

Pyrolýza je jednoduchá a zřejmě i nejstarší způsob úpravy paliva na palivo kvalitnější. Používána byla zejména k výrobě dřevěného uhlí. Je definována jako rychlý proces rozkladu při zvýšených teplotách (500–800 °C) bez přítomnosti kyslíku. Teplo potřebné pro termochemickou přeměnu musí být dodáváno z cizího zdroje. Vzhledem k 85 % podílu prchavé hořlaviny je pyrolýza biomasy poměrně jednoduchá. Výsledkem pyrolýzy biomasy jsou:

- primárně produkty kapalné - pyrolýzní oleje (až 75 %), dále pak
- pevné produkty - zuhelnatělé zbytky, dřevěné uhlí (12 %) a
- směs spalitelných plynů (13 %).



**Obr. 3** Výsledné produkty pyrolýzy

Typické vlastnosti pyrolýzního oleje jsou:<sup>9</sup>

- prvkový rozbor: C (55–58 %), H (5,5–7 %), O (35–40 %), N (0–0,2 %)
- obsah vody: 15–30 %
- výhřevnost: 16–19 MJ.kg<sup>-1</sup>
- množství pevných částic: do 1 %

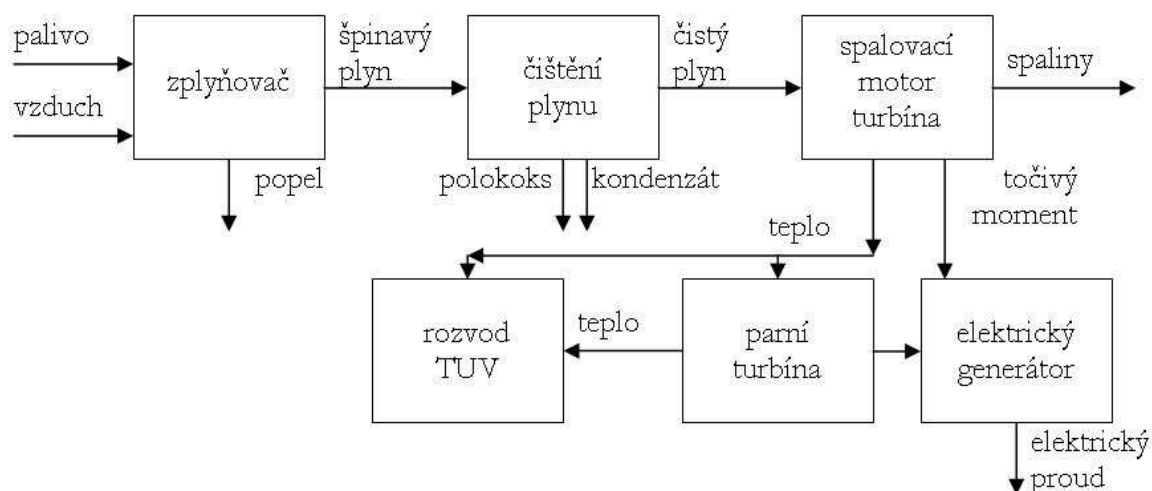
V posledních letech je značná pozornost věnována tzv. rychlé pyrolýze, která slouží především k výrobě pyrolýzních olejů. S oleji se mnohem snadněji manipuluje a mají mnohem vyšší energetickou vydatnost než pevná biopaliva. Tato paliva jsou určena pro přímé spalování v kotlích, motorech či turbínách. Technologie využívající okamžité (rychlé) pyrolýzy biomasy je prozatím ve stavu demonstračních projektů. Produkce a zužitkování pyrolýzního oleje má zatím řadu dost závažných nevýhod: cena oleje je o 10–100 % vyšší než u fosilních paliv a olej není kompatibilní s jakýmkoli dosud používaným olejem, proto je třeba vývoje celých technologických celků.

Generátory produktů rychlé pyrolýzy mohou být se stacionárním, fluidním či unášivým ložem, dále se používá rotačního kužele a pyrolýzy odplavováním a ve vakuu. Jednou z nejnovějších aplikací je výroba oleje v kanadském West Lorne v Ontariu, kde jsou zpracovávány hlavně dřevní zbytky z místních dřevařských závodů. Další podrobné informace o pyrolýze lze nalézt v literatuře.<sup>10</sup>

Jinou cestou využití biomasy k energetickým účelům je její zplyňování. Technologie bude podrobně popsána v kapitole 4, a proto zde jsou zmíněny pouze základní informace. Zplyňování je termochemický proces probíhající za nedostatku kyslíku při vyšších teplotách. Vzniklý plyn (výťažnost až 85 %) je pak spalován v kotli nebo ve spalovacích motorech (resp. ve spalovacích turbínách). Hlavní snahou při procesu zplyňování je transformovat co největší podíl energie paliva do co nejvyššího energetického obsahu plynu.<sup>11</sup> Hlavními složkami plynu jsou CO, H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>. Teplo, které z procesu zplyňování odchází spolu s horkým plynem, je využitelné jako vedlejší produkt, nebo se vrací do procesu pro zlepšení energetické bilance. Ke zvýšení obsahu vodíku ve výstupním plynu vede řízené přidávání vodní páry. Oproti spalování má zplyňování nižší tepelné ztráty a lepší energetické využití paliva. Energetická účinnost se pohybuje v rozmezí 70–90 %. Za výhody zplyňovacích technologií oproti spalování lze považovat:<sup>12</sup>

- možnost použití kogenerace s vyšším teplotním modulem, vedoucí k vyšší úspoře primárních paliv a nižším měrným provozním nákladům,
- převedení pevného paliva s velkým měrným objemem na plynné palivo s možností spalování v tepelných strojích,
- plynné palivo lze spalovat při vyšších teplotách (lepší parametry páry),
- možnost využít různá alternativní pevná paliva, např. odpady,
- snížení produkce CO<sub>2</sub> a snížení emisí škodlivin.

Tato technologie je na druhou stranu technologií méně prozkoumanou. Základní technický problém zplyňovacích jednotek s tepelnými motory je vedle zvládnutí zplyňovacího procesu také následné vyčištění produkovaného plynu od dehtu a tuhých částic.



**Obr. 4** Výroba elektrické energie a tepla ve zplyňovací kogenerační jednotce

#### • Biochemické přeměny biomasy

Biochemické přeměny používají pro transformaci paliva mokřích procesů jako jsou alkoholové kvašení (výroba etanolu) a metanové kvašení (výstupem je bioplyn). Z možných metod metanového kvašení se používá především mokrá anaerobní fermentace.

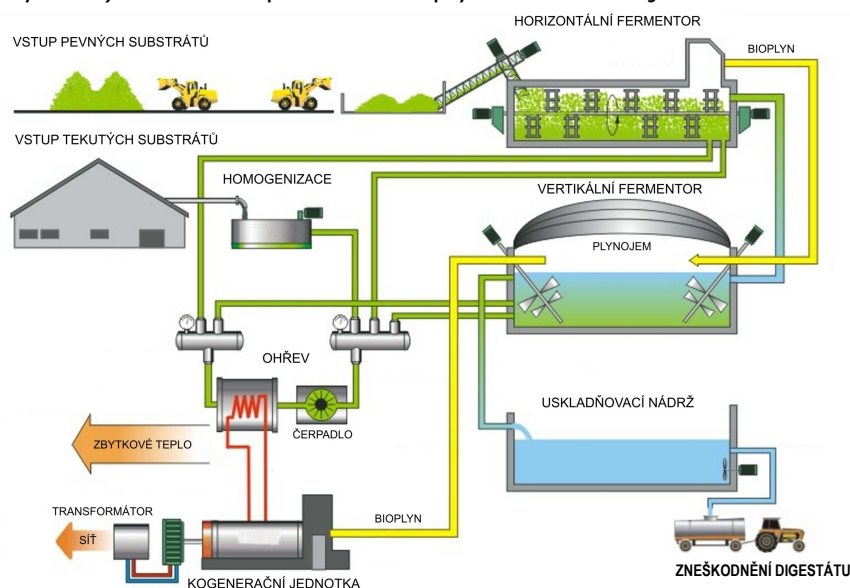
**Alkoholové kvašení** - z rostlin, které obsahují cukry a škrob (např. obiloviny, řepa, brambory, cukrová třtina, ovoce atd.) je možné získat organickou fermentací v mokřím prostředí a následně destilací vysokoprocentní alkohol (etanol). Teoreticky lze z 1 kg cukru získat 0,65 l čistého etanolu. V praxi je však energetická výtěžnost 90 – 95 %, protože vedle etanolu vznikají další produkty např. glycerín. Etanol je vysoce hodnotné ekologické palivo pro spalovací motory. Má antidetonální vlastnosti. Jeho nedostatkem je schopnost vázat vodu a tak působit korozi motoru, což lze odstranit přidáním aditiv (antikoročních přípravků). Fermentace cukrů může probíhat pouze v mokřím (na vodu bohatém) prostředí. Vzniklý alkohol je nakonec oddělen destilací.

**Metanové kvašení** - anaerobní fermentace - zpracováním organických látek fermentací (mikrobiální rozklad organické hmoty bez přístupu kyslíku) vzniká bioplyn. Je to směs plynů: 55–70 % metanu, 27–44 % oxidu uhličitého, 1–3 % dalších plynů (dusík, vodík, vzácné plyny, sirovodík, vodní páry). Výhřevnost se pohybuje v rozmezí 19,6–23 MJ.m<sup>-3</sup>.<sup>13</sup> Zejména se takto zpracovávají odpady ze zemědělské výroby (hnuj, kejda, stébelniny atp.), ze skládek odpadů a z čistíren odpadních vod. Biologický a chemický proces tvorby metanu se dělí do těchto etap:

- hydrolýza – přeměna organických látek na nižší rozpustné organické sloučeniny,
- acidogeneze – přeměna na mastné kyseliny,
- metanogeneze – přeměna na metan, oxid uhličitý a další látky za vhodných fermentačních podmínek (teplota, pH, atd.), které je nutné dodržovat, protože metanogenní bakterie jsou na jejich kolísání velmi citlivé. Změny prostředí ve vyhnívací nádrži (fermentor) by mohly vést ke zpomalení nebo zastavení reakcí.

Základní podmínkou stability procesu je vyloučení pronikání kyslíku do prostoru fermentoru, protože působí jako inhibitor (utlumovač) reakce. Anaerobní proces mohou zpomalit i zastavit určité sloučeniny, např. vysoké koncentrace amoniaku, antibiotika, kationty K<sup>+</sup>, Ca<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup>, atd. Bioplynu se využívá zejména v kogeneračních jednotkách, které (díky společné výrobě elektrické energie i tepla) mají vysokou účinnost. U většiny bioplynových stanic se pro kogeneraci používají dieselové (vznětové) motory (pro nižší výkony i motory zážehové). Bioplyn se nečistí (nanejvýš se odstraní vodní pára a drobné mechanické nečistoty), a proto se k němu musí přidávat asi 8% nafty (5-10%) kvůli mazání a chlazení. Budováním bioplynových stanic se u nás zabývá např. firma Tedom (v ČR přibližně 600 aplikací). Bioplynový potenciál v biomase závisí na obsahu sušiny a

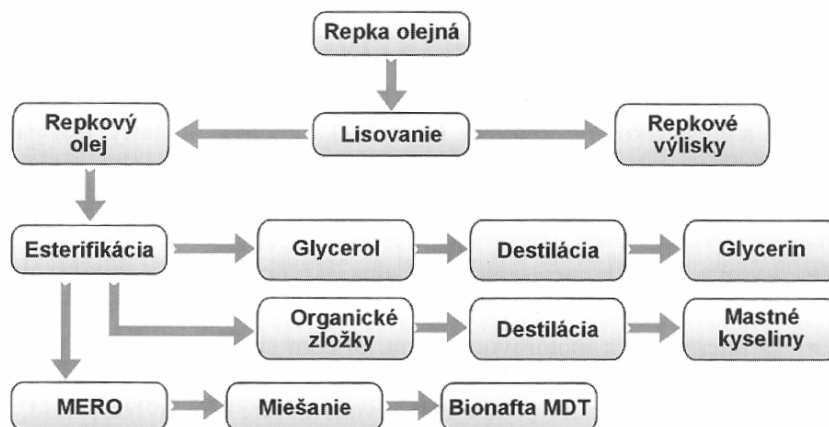
na složení a stravení potravy. V našich podmínkách se používají zejména dvě základní technologie na zpracování kejdy (kontinuální systém) a na zpracování slamnatého hnoje (zásobníkový systém). Příklad uspořádání bioplynové stanice je na Obr. 5.



**Obr. 5** Schéma bioplynové stanice s kontinuálním systémem <sup>14</sup>

• **Fyzikální a chemické přeměny biomasy**

Zvláštní podskupinu přeměn biomasy tvoří lisování olejů a jejich následná úprava (esterifikace). Z olejnatých semen (řepka, len, slunečnice) se lisuje olej. Ten se esterifikací, tj. substitucí metylalkoholu za glycerin, mění na metylester oleje, který má podobné vlastnosti a výhřevnost jako motorová nafta. Jeho rozložitelnost v přírodě je několikrát rychlejší než u běžné nafty, což má význam pro ochranu životního prostředí, vodních zdrojů apod. Reesterifikace probíhá za studena, v produktu zůstává 8–17 % tuků, to omezuje dobu skladovatelnosti v létě na 3–4 týdny. Výhodou jsou menší měrné investiční náklady, stabilní vysoká kvalita bionafty. Reesterifikace za tepla umožňuje zvýšit výtěžnost, ale i technologickou spotřebu energie.



**Obr. 6** Schéma esterifikace

Mezi fyzikální přeměny biomasy lze počítat i úpravu paliva štěpkováním či peletováním, o kterých pojednává kapitola 3.3.

**3.2 Vlastnosti biomasy**

Charakteristické vlastnosti biomasy jsou velmi rozdílné, závisejí na druhu biomasy, podmínkách pěstování, obsahu vlhkosti apod. Pro určení využití biomasy ve spalovacích a

zplyňovacích procesech a pro pochopení dějů odehrávajících se při nich, je nutno znát vlastnosti biomasy co nejpodrobněji. Protože se dále v práci budeme zabývat fluidním zplyňováním, je zde kladen důraz na vlastnosti biomasy ovlivňující právě tento děj.

### • Chemické složení

Chemické složení paliva je důležitou vlastností, mající přímý vliv na výhřevnost, teplotu reakcí a tím i na možné způsoby zplyňování či spalování. Dřevo je tvořeno ligninem (15–30 %), celulózou (40–45 %), hemicelulózou (25–35 %) a pryskyřicí (ve dřevě jednotky procent, v kůře až 40 %). Všechny tři složky obsahují uhlík, vodík a kyslík. U některých druhů biomasy se navíc objevuje síra. V nepatrném množství se u biomasy vyskytují i jiné prvky tvořící převážně popelovinu. Patří mezi ně olovo, draslík, křemík, vápník, mangan, bór, měď, železo, nikl atd. Tyto látky mají vliv nepřímý významný vliv na spalovací či zplyňovací proces, vznik škodlivých látek a tvorbu nánosů. Síry je v biopalivech asi desetkrát méně než ve fosilních palivech, zato však biopaliva obsahují chlor, který se podílí na tvorbě kyseliny chlorovodíkové a dioxinů.

Složení biomasy (dřevin) je víceméně konstantní.<sup>15</sup> Výjimkou je obsah vody a složení popelovin. Obsah prchavé hořlaviny v různých druzích biomasy se pohybuje v rozmezí 70–80 %.<sup>16</sup> Příklady složení dřevin a některých druhů stébelnin je v Tab. 2.

**Tab. 2** Složení některých druhů biomasy <sup>1,17,18</sup>

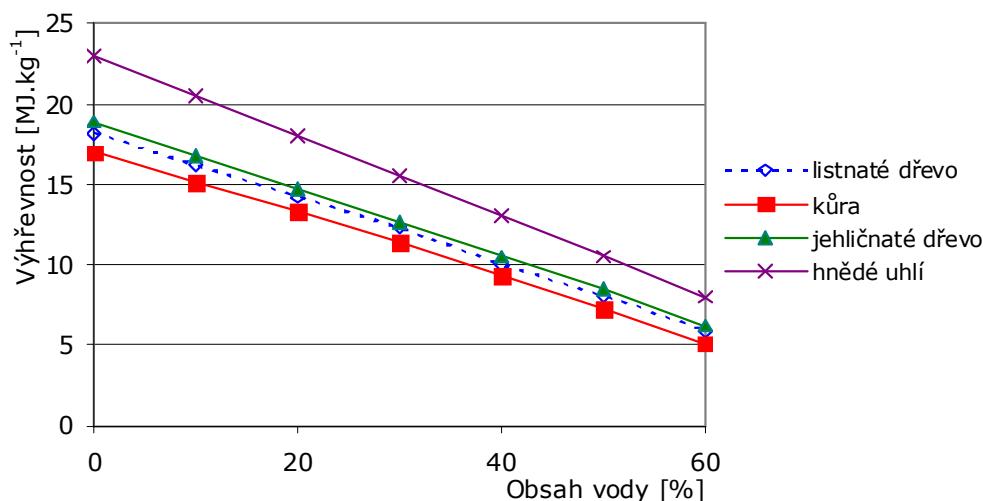
	<b>jehličnaté dřevo</b>	<b>listnaté dřevo</b>	<b>kůra</b>	<b>obilná sláma</b>	<b>štovic</b>
složka hořlaviny [%]					
C	51,00	50,00	51,40	40,70	49,40
H	6,20	6,15	6,10	4,89	5,97
O	42,20	43,25	42,20	35,75	43,89
N	0,60	0,60	0,30	0,51	0,52
S	0,00	0,00	0,00	0,09	0,22
Cl	0,03	0,04	0,15	0,31	0,11
popel [%]					
v sušině	1,00	1,00	2,30	5,84	7,29
v palivu	0,70	0,70	0,30	5,08	6,83
voda [%]					
v palivu	30,00	30,00	35,00	13,10	8,83
výhřevnost [MJ.kg <sup>-1</sup> ]					
hořlaviny	18,40	18,40	18,40	18,08	18,10
paliva	12,00	12,00	10,80	14,66	15,40

### • Výhřevnost

Výhřevnost (resp. spalné teplo) je energeticky nejvýznamnějším parametrem každého paliva. Spalné teplo je teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na 20 °C, přičemž voda ve spalinách zkondenzuje. Výhřevnost (teplo uvolněné dokonalým spálením 1 kg paliva při ochlazení spalin na 20 °C, přičemž voda ve spalinách zůstává v plynném stavu) se počítá ze spalného tepla. Výhřevnost biomasy vychází z jejího prvkového složení, ale se změnou poměrů zastoupení jednotlivých prvků se výhřevnost mění jen málo. Naproti tomu je značně závislá na obsahu vody, jak je patrné z grafu na Obr. 7. Používaná biopaliva mají většinou (v závislosti na vlhkosti) výhřevnost v rozpětí 7–16 MJ.kg<sup>-1</sup>. Obecně je možno říci, že čím vyšší je výhřevnost biomasy, tím je tato surovina lépe zplynitelná, a tím je vyšší výtěžnost generovaného plynu.

Výhřevnost paliva se také snižuje s časem a to především vlivem působení mikroorganismů, hub a plísní ve skladovaném palivu.





**Obr. 7** Výhřevnost jako funkce obsahu vody <sup>13,18</sup>

### • Popelovina

Popel vzniká v důsledku reakcí minerálních látek obsažených v biomase s kyslíkem. Obsah popelovin je u biopaliv v porovnání s pevnými fosilními palivy velmi nízký. U dřeva je to 0,5–1 %, u stébelnin je popelovin až do 8 %. Popeloviny jsou tvořeny zejména CaO, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, MgO, SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>, Cl a stopovými prvky kovů (Al, Pb, Zn, Cu, Ti atd.).

Popel z tuhých paliv obsahuje látky, které se při určité teplotě spékají do škváry. Popel z biomasy, zejména ze slámy, má vysoký obsah draslíku, vápníku a chloridů a už při teplotách nad 750 °C měkne. Teploty měknutí popele různých druhů biomasy najdeme v literatuře.<sup>19</sup> Okolo 900 °C tvoří popel sklovitou hmotu, která poškozuje zejména vyzdívkou a rošty a způsobuje provozní problémy.<sup>20</sup> Obsah popele z biomasy může narůstat neodbornou manipulací s biomasou přimíšením cizích materiálů (písek, hlína, kamení atp.) do paliva. Obecně lze říci, že charakteristické teploty popele jsou u dřevin vyšší než u stébelnin přibližně o 150 °C (teplota měknutí popele pro pšeničnou slámu je okolo 730 °C, pro smrk nad 900 °C).

**Tab. 3** Vliv některých prvků na charakteristiky popele

Prvek	vliv
K	způsobuje korozi, snižuje teploty tavení popele, napomáhá tvorbě aerosolů, omezuje využití popele
Na	způsobuje korozi, snižuje teploty tavení popele, napomáhá tvorbě aerosolů
Mg	zvyšuje teploty tavení popele, omezuje využití popele
Ca	zvyšuje teploty tavení popele, omezuje využití popele
P	omezuje využití popele
těžké kovy	emise, napomáhají tvorbě aerosolů, omezují využití popele

### • Vlhkost

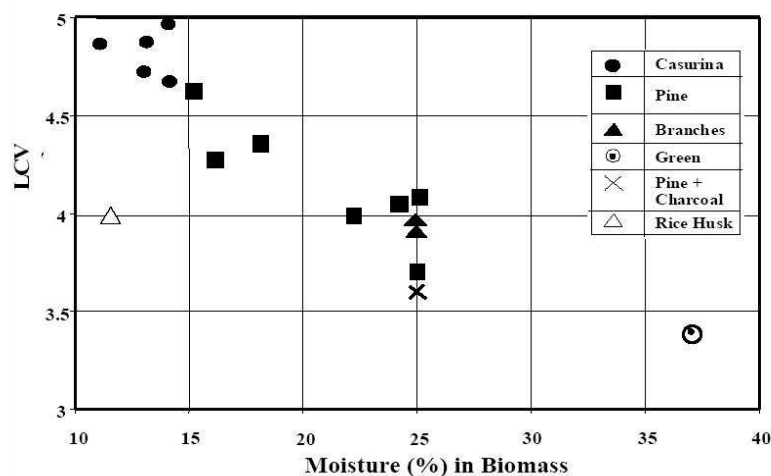
Jak již bylo napsáno výše, důležitým parametrem biomasy je její vlhkost, která je podílem vody k celkové hmotnosti suroviny. Důležitým parametrem je především proto, že její obsah je velice proměnlivý a to jak časově, tak co do druhů biomasy. Protože jsou reakce s H<sub>2</sub>O vysoce endotermní (viz např. rovnice 4) vede vyšší obsah vody v palivu ke vzrůstu obsahu H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub> ve vyrobeném plynu a tím k poklesu jeho výhřevnosti. Dalším nežádoucím efektem vysoké vlhkosti suroviny je pokles teplot v generátoru, a to má negativní dopad na zvýšení se obsahu dehtu v plynu a na zastoupení jednotlivých složek dehtu. Vlhkost biomasy vykazuje obecně velké rozpětí. Pokud se nejedná o odpad

z dřevozpracujícího průmyslu, tak vlhkost biomasy není nikdy nižší než 10 %. U krytých skládek pohybuje okolo 15 % a u surové biomasy po těžbě až okolo 60 % (viz Tab. 4).

**Tab. 4** Průměrné zastoupení hořlaviny, vody a popele v dřevní hmotě <sup>21</sup>

Palivo	hořlavina	voda	popel
	%	%	%
dřevo po těžbě	20–40	60–80	0,1
dřevo usušené na vzduchu	79–82	17–20	0,5
pelety z dřevěné hmoty	91	8	1

Pro fluidní procesy a využití plynu v motorech se obvykle vyžaduje relativní vlhkost suroviny 15–25 %. Generátory se sesuvným ložem jsou schopny zpracovávat biomasu větší relativní vlhkosti.<sup>22</sup> Hodnota vlhkosti paliva je důležitá také pro volbu skladování, sušení a dopravu paliva.



**Obr. 8** Závislost výhřevnosti plynu na vlhkosti zplyňované biomasy <sup>23</sup>

• **Velikost částic, granulometrie**

Granulometrie (poměrné zastoupení částic různých velikostí v palivu) ovlivňuje chování dřevní hmoty od skladování, míchání, dopravy, až po její pohyb v průběhu pyrolýzy a zplyňování v generátoru. Malé částice zvyšují tlakovou ztrátu generátoru, zmenšují průtok vzduchu a plynu, způsobují snížení teploty plynu a zvětšení obsahu dehtu a jiných nežádoucích látek. Naopak, příliš velké částice způsobují snížení reaktivity paliva a rovněž dávají plyn horší kvality. Každý typ generátoru vyžaduje vhodný charakteristický rozměr částic, který se určuje většinou experimentálně.

**Tab. 5** Porovnání nároků jednotlivých typů zplyňovačů na palivo <sup>24</sup>

Typ zplyňovače	souproudý	protiproudý	fluidní lože	unášivá vrstva
velikost [mm]	20–100	5–100	10–100	<100
vlhkost [%]	<20	<50	<40	<15
obsah popelovin [%]	<5	<15	<20	<20
granulometrie	jednotná	téměř jednotná	jednotná	jednotná
hustota [kg.m <sup>-3</sup> ]	>500	>400	>100	>400
teplota měknutí popele [°C]	>1250	>1000	>1000	<1250

Při fluidním zplyňování je tvar částice důležitý pro stanovení prahové rychlosti fluidizace a rychlosti úletu. Částice vzniklá štěpkováním se může z hlediska uvedených rychlostí řádově lišit od stejně velké částice vzniklé hoblováním. Navíc tvar částic velmi silně ovlivňuje podávací schopnost dopravních zařízení biomasy do generátoru.

### 3.3 Úprava biomasy

Biomasa využívaná pro energetické účely se používá buď přímo, nebo v upravené formě kusového dříví, štěpky, briket či pelet, v případě stébelnin i ve formě balíků. Úpravou paliva se většinou dosahuje nižší vlhkosti, vyšší sypné hmotnosti a granulometrie se přizpůsobí požadavkům energetického zařízení. Úpravou paliva sice vzrostou náklady na pořízení paliva, naproti tomu však klesnou náklady na dopravu a skladování a případně náklady na snížení výkonu či prostoj z důvodu nerovnoměrné dodávky paliva. Rentabilitu množství a typu úpravy paliv je třeba vyhodnocovat individuálně.

- **Štěpkování**

Štěpkování je jednoduchá a běžná úprava především odpadní biomasy z prořezávek. Probíhá většinou přímo na místě těžby a její účelem je hlavně zvýšení sypné hustoty (pro dopravu) nebo snížení délky rozkladu. Délka štěpky se pohybuje 5–50 mm a tloušťka 5–15 mm. Při štěpkování hrozí znečištění biomasy nečistotami z okolí (hlína, kameny...), proto je dobré štěpku ze štěpkovacího stroje sypat přímo na korbu nákladního auta či do zásobníku. Pro štěpkování se používá převážně mobilních štěpkovačů (viz. Obr. 10).



**Obr. 9** Příklad štěpky



**Obr. 10** Mobilní štěpkovač na dřevní biomasu

Výhodou štěpky je kratší doba schnutí, snadnější manipulace (umožňuje automatickou dodávku paliva do kotle) atp. Nevýhoda pro energetické účely je její rychlé rozkládání a zahnívání. Doporučuje se štěpku zužitkovat do 15 dní od štěpkování.

- **Peletování a briketování**

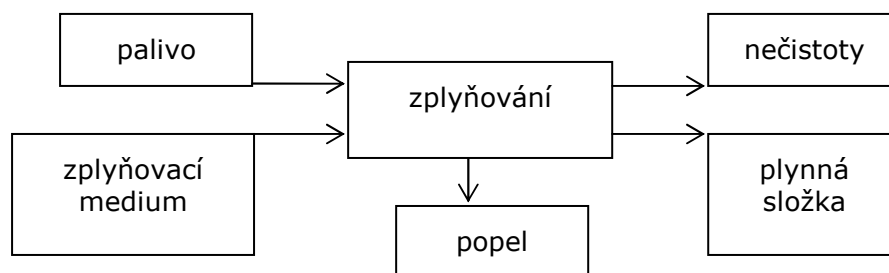
Pelety a brikety se vyrábí z dřevního odpadu v lisu za vysokých tlaků (31,5 MPa) a vyšší teploty. Lisováním se dosahuje hustoty až  $1200 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$  a vyšší výhřevnosti (okolo  $19 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Jako materiálu se používá dřevní štěpka, piliny, hobliny a různé druhy stébelnin (šťovík, kukuřice, obilná či řepková sláma atd.). Průměry briket jsou od 5 do 15 centimetrů, pelety jsou zpravidla o průměrech 6–10 mm. Vlastnosti takto upravené biomasy se svými vlastnostmi vyrovnávají vlastnostem uhlí.



**Obr. 11** Příklady dřevních pelet a briket ze slámy

## 4 Zplyňování biomasy

Jak již bylo napsáno výše, zplyňování je jedním z termochemických procesů zpracování biomasy. Jedná se o přeměnu uhlíkatého paliva na směs hořlavých plynů za působení zplyňovacího media při vysokých teplotách. Hlavní složky plynu jsou  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  a  $H_2O$ . Kromě toho při odplynění dochází k chemickému rozkladu prchavé hořlaviny biomasy, jejímž produktem jsou různé organické látky dehtového charakteru a nižší uhlovodíky, zejména metan a etylén. V zásadě platí, že při nízkotlakých procesech je metan v generátorovém plynu především produktem odplynění, při tlakových procesech zplyňování se tvoří i ostatními zmíněnými reakcemi.<sup>25</sup>



**Obr. 12** Schéma zplyňování

V podstatě existují při zplyňování tři základní děje:

**Pyrolýza** – při vysoké teplotě bez přítomnosti vzduchu jsou produkovány pyrolýzní plyny a je-li teplota dostačující, je ve směsi přítomno ještě dřevěné uhlí. Pyrolýzní kapaliny jsou přítomny ve velice malém množství nebo vůbec.

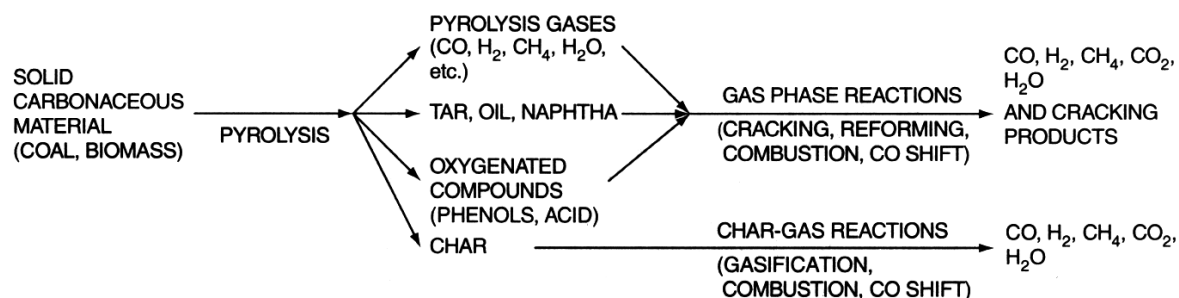
**Parciální oxidace** – je takový proces, který využívá množství kyslíku nižší jak stechiometrické, přičemž jsou výsledkem částečně oxidované produkty (plyny).

**Parní reforming** – pojem reforming byl použit původně pro popis termální konverze ropných frakcí na těkavější produkty s vyšším oktanovým číslem a reprezentoval konečný efekt mnoha současně probíhajících reakcí, jako je štěpení, dehydrogenace a izomerizace. Pojem reforming se také vztahuje na konverzi uhlovodíkových plynů a odpařených organických složek na plyny obsahující vodík, jako např. syntézní plyn, směs  $CO$  a  $H_2$ . Pro biomasu jako palivo představuje reforming zplyňování za přítomnosti jiného reaktantu než kyslíku (zplyňování vodní parou).

Užitím celulózy jako reprezentativní složky paliva jsou ilustrovány příklady kvantitativního vztahu mezi složkami v chemické látce pomocí těchto rovnic:<sup>27</sup>

- pyrolýza  $C_6H_{10}O_5 \rightarrow 5CO + 5H_2 + C$  rovnice 1
- parciální oxidace  $C_6H_{10}O_5 + O_2 \rightarrow 5CO + CO_2 + 5H_2$  rovnice 2
- parní reforming  $C_6H_{10}O_5 + H_2O \rightarrow 6CO + 6H_2$  rovnice 3

Za ideálních podmínek jsou primární produkty zplyňování biomasy pyrolýzou, parciální oxidací nebo reformingem v podstatě stejné: vzniká vodík a oxidy uhlíku a za určitých podmínek se tvoří metan a lehké uhlovodíky.



**Obr. 13** Model zplyňování<sup>26</sup>

#### 4.1 Termodynamika zplyňovacích reakcí

Vlastní proces zplyňování se skládá z několika po sobě jdoucích dějů. Po jistém zjednodušení můžeme celý proces zplyňování rozdělit do tří fází:<sup>27</sup>

- **Fáze spalování**

Tato fáze je podmíněna přítomností kyslíku v procesu, není přítomna u všech typů zplyňování. Fáze začíná ohříváním paliva až na teplotu varu vody, dojde k odpařování vody v palivu a následuje ohřívání na vyšší teplotu. Zdrojem tepla pro celý tento proces jsou exotermní reakce spalovaného paliva. Postupným ohříváním na vyšší teplotu (cca 250 °C) se z paliva začínají uvolňovat plynné látky, které reagují s přiváděným kyslíkem, a probíhají první exotermní reakce. Teplo z těchto reakcí prudce zvyšuje teplotu paliva, a tím prudce vzrůstá i produkce plynných hořlavých látek. Do procesu hoření se zapojuje i uhlík, který zůstává v odplyněném palivu v tuhé podobě. Jeho reakce s kyslíkem, za uvolnění velkého množství tepla, probíhá až do doby, kdy je původní vzorek paliva zbaven hořlavých látek a zůstávají pouze minerální látky tvořící popel. Produkty spalování jsou CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O a spalovací proces je popsán rovnicemi (rovnice 15 až rovnice 18).

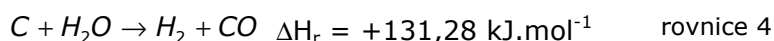
- **Fáze pyrolýzy**

Fáze pyrolýzy je rozhodující pro vznik energeticky využitelného plynu. Její průběh je velice podobný s fází hoření a probíhá za stejných teplot. Jedná se tedy, shodně s předchozím, o ohřívání paliva, odpaření vody, další ohřev paliva na vyšší teplotu a uvolnění plynných látek z paliva, avšak bez přítomnosti okysličovadla. Na rozdíl od pyrolýzního procesu, který může být samostatnou technologií zpracování biomasy na další produkty, je u zplyňování rozhodující heterogenní reakce mezi plynem a fixním uhlíkem (rovnice 4, rovnice 5 a rovnice 9), viz dále. Při zahřívání paliva na teploty okolo 250–270 °C je produkováno velké množství plynu sestávajícího převážně z CO a CO<sub>2</sub>. Uvolněné látky nevstupují do reakcí s přiváděným vzduchem, který se v jejich těsném okolí nevyskytuje, a zůstávají v nezměněné podobě unášeny proudem uvolněných plynů. Tento unikající plyn je dobře hořlavý a tvoří základ produkce energetického plynu. V generátoru zůstává odplyněné palivo, které stále obsahuje tuhý uhlík, tzv. polokoks. Pohyb paliva v generátoru zapříčiní jeho přemístění do fáze spalování a zde je dokonale nebo nedokonale spálen. I v této fázi zplyňování je jediným tuhým produktem popel. Tekuté pyrolýzní produkty obsahují dehet a polyaromatické uhlovodíky. Průchodem přes vysokoteplotní zónu (teploty mezi 1100–1200 °C) se hlavní část dehtu rozloží na lehké uhlovodíky. Veškeré palivo prochází opakovaně oběma fázemi až do úplné přeměny hořlavých látek v něm obsažených.

- **Fáze vytváření chemické rovnováhy – vlastní zplyňování**

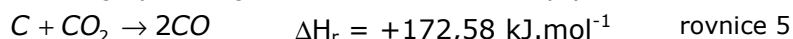
Jde o soubor endotermických reakcí využívajících teplo uvolněné ze spalovací fáze. Zahnuje promíchání plynných produktů předchozích fází a jejich vzájemné chemické reakce. Konečné složení plynu závisí na podmínkách, ve kterých se chemická rovnováha tvoří. Děje v předcházejících fázích probíhají velmi rychle a řídí se zákonitostmi chemické kinetiky. Celková rychlost procesu zplyňování je závislá na velikosti částic. U velkých částic proces zpomaluje difúzi reaktantů produktů. Plynné produkty těchto dějů poté vstupují do oblasti, kde rychlosti proudění výrazně poklesnou a začíná fáze setrvání v podmínkách téměř konstantní teploty a tlaku. Toto prostředí umožňuje, aby se molekuly plynů vzájemně srážely (reagovaly). Takto se složky plynu dostanou do rovnováhy a získáme konečnou směs plynů, která za stabilních podmínek již nebude měnit své složení. Reakce chemické rovnováhy jsou při nízkých teplotách velice pomalé. Nad pyrolýzními reakcemi začínají dominovat až nad 800 °C. Spalovací reakce jsou však oproti těmto reakcím výrazně vyšší (až 10×), a to v celém teplotním rozsahu. Majoritními reakcemi jsou:

- konverze uhlíku vodní parou - částečná oxidace pevného uhlíku vodní parou získanou odpařením vody z paliva, odpařením vlhkosti vzduchu nebo dodávanou do procesu zplyňování záměrně, reakce je endotermní a je dominantní při vysokých teplotách a nízkém tlaku

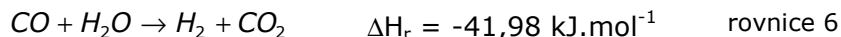




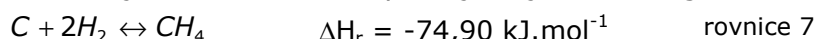
- Boudouardova reakce – endotermická reakce oxidu uhličitého s tuhým uhlíkem za vzniku oxidu uhelnatého, je pomalejší než reakce vodního plynu



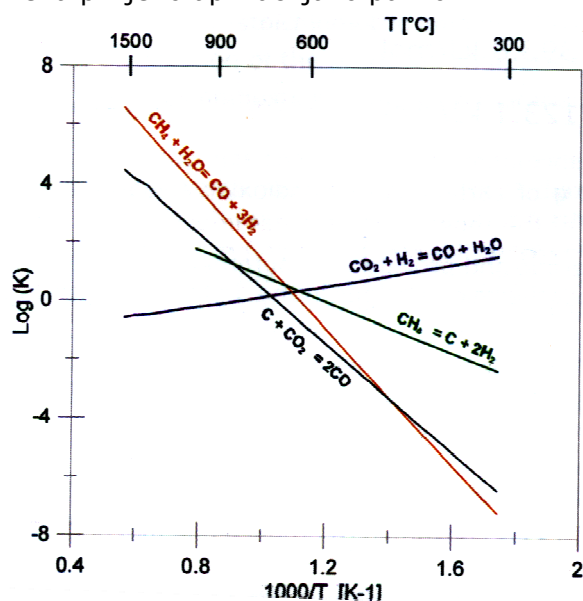
- reakce vodního plynu – jedná se o redukci oxidu uhelnatého vodní parou za účelem vzniku vodíku, který má vyšší výhřevnost, optimální výtěžek je získáván při nízkých teplotách, tlak nemá na intenzitu významnou roli



- metanizační reakce – metanizačních reakcí je celá řada nejpravděpodobněji se metan vytváří podle následující rovnice, která vyžaduje nejméně energie



Intenzita metanizačních reakcí vzrůstá s teplotou (optimálně nad 1100 °C) a s tlakem (0,6 – 0,8 MPa), případně přítomností niklového katalyzátoru. Vzhledem k vysoké výhřevnosti, přítomnost metanu v generovaném plynu vyžadujeme zejména při jeho aplikaci jako palivo.



**Obr. 14** Rovnováha reakcí v závislosti na teplotě <sup>24</sup>

**Tab. 6** Závislost rovnovážných konstant reakce vodního plynu, Boudouardovy reakce a metanizační reakce na teplotě <sup>53</sup>

Teplota	$K_{pw}$	$K_{pb}$	$K_{pm}$
K	$K_{pw} = \frac{V_{H_2} \cdot V_{CO} \cdot P}{V_{H_2O}}$	$K_{pb} = \frac{(V_{CO})^2 \cdot P}{V_{CO_2}}$	$K_{pm} = \frac{V_{H_2} \cdot P}{V_{CH_4}}$
400	$7,709 \times 10^{-11}$	$5,225 \times 10^{-14}$	$2,989 \times 10^5$
600	$5,058 \times 10^{-5}$	$1,870 \times 10^{-6}$	$9,235 \times 10^1$
800	$4,406 \times 10^{-2}$	$1,090 \times 10^{-2}$	$1,339 \times 10^0$
1000	$2,617 \times 10^0$	$1,900 \times 10^0$	$9,632 \times 10^{-2}$
1500	$6,081 \times 10^2$	$1,622 \times 10^3$	$2,505 \times 10^{-3}$

Zatímco ve zplyňovacích zařízeních s pevným ložem lze předpokládat prostorové rozložení jednotlivých fází v zónách, při zplyňování ve fluidní vrstvě nejsou hranice mezi jednotlivými fázemi procesu zřetelné.

Zplyňování biomasy je proces daleko složitější než jsou výše uvedené rovnice (rovnice 4 až rovnice 7) a zahrnuje řadu chemických reakcí. Za nejdůležitější lze považovat

reakce v Tab. 7. Podíl jednotlivých reakcí v procesu závisí především na konstrukci a typu generátoru a na provozních podmínkách.

**Tab. 7** Přehled základních zplyňovacích reakcí <sup>27,28</sup>

Název reakce	rovnice	reakční teplo $\Delta H_r$ , [kJ.mol <sup>-1</sup> ]	
konverze uhlíku vodní parou	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2^*$	+131,3	rovnice 4
	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 2H_2$	+90,2	rovnice 8
Boudouardova reakce	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO^*$	+172,4	rovnice 5
reakce vodního plynu	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2^*$	-42,1	rovnice 6
	$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O$	+40,9	rovnice 9
metanizační reakce	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4^*$	-74,8	rovnice 7
	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	rovnice 10
	$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$	-206,1	rovnice 11
	$CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O$	-165,0	rovnice 12
	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	-205,1	rovnice 13
částečné spalování	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-110,5	rovnice 14
spalovací reakce	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5	rovnice 15
	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-576,3	rovnice 16
	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-529,3	rovnice 17
	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-482,2	rovnice 18

Výše popsané hodnoty reakčního tepla  $\Delta H_r$  jsou určeny při standardních podmínkách ( $T_0 = 298,15$  K;  $p_0 = 101,325$  kPa). Pro endotermické reakce jsou hodnoty kladné, pro exotermické reakce záporné. Rovnice označené \* patří mezi základní zplyňovací reakce. Spalovací reakce nastávají za přítomnosti kyslíku a slouží k dodávání tepla pro endotermní reakce.

## 4.2 Podmínky ovlivňující složení plynu

Produktem zplyňování je plyn, jehož hlavní složky jsou: oxid uhelnatý (CO), oxid uhličitý (CO<sub>2</sub>), vodík (H<sub>2</sub>), metan (CH<sub>4</sub>), další uhlovodíky, dusík (N<sub>2</sub>), a nečistoty (podrobně rozebrané v kapitole 4.3). U plynu je sledována hlavně jeho kvalita (výhřevnost, složení) a množství vzniklé při zplyňování, dále pak množství nečistot a jejich složení.

Výsledné složení plynu lze spolehlivě spočítat jen velice obtížně. Hlavní faktory, na kterých je složení závislé, jsou:

- **Složení a vlhkost paliva**

Hlavní závislost reaktivity zplyňovacího procesu je na podílu prchavé hořlaviny v palivu. Biomasa s cca 75 % prchavé hořlaviny tedy daleko lépe konverguje na plyn než černé uhlí s podílem prchavé hořlaviny okolo 10 %. Biomasa také produkuje menší množství popela, který je navíc vysoce porézní. Na poréznosti paliva reaktivita závisí také, s rostoucí porézností reaktivita roste (neplatí pouze pro kvalitní uhlí). Negativní je, že paliva s vyšším podílem prchavé hořlaviny se snadněji zplyňují, ale produkují plyn s vyšším množstvím dehtu, který je navíc hůře odstranitelný.<sup>53</sup>

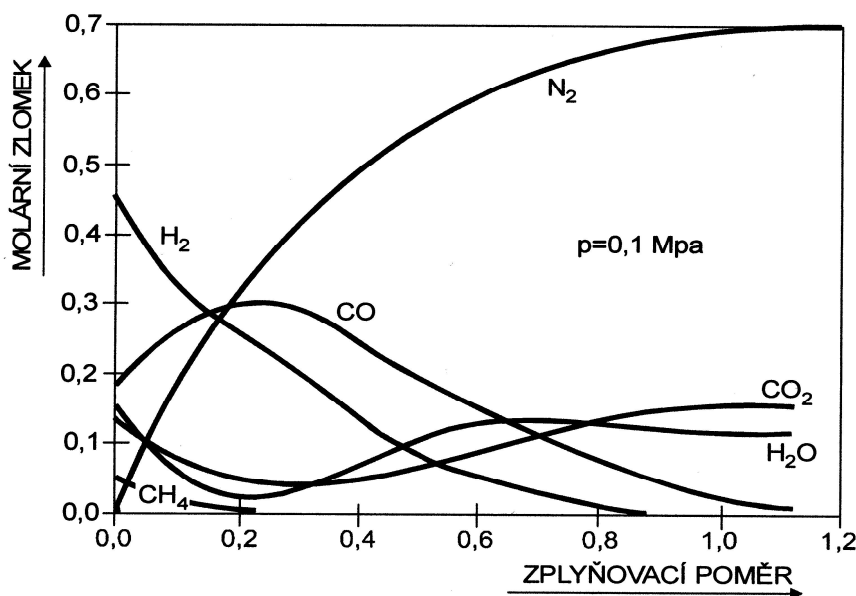


Vlhkost paliva má vliv především v potřebě vyššího tepla dodaného pro vysušení paliva a tím zvyšuje podíl  $\text{CO}_2$  v plynu. Množství popele v palivu nemá na zplyňování výraznější vliv, má vliv pouze na koncepci odvodu popele ze zařízení.

- **Množství a druh zplyňovacího media**

Zplyňovací medium slouží k okysličení paliva a moderování celého procesu. Podle media rozeznáváme aloterní zplyňování (medium bez volného kyslíku – teplo je třeba dodávat z externího zdroje) a autoterní zplyňování (medium obsahuje volný kyslík, který reakcí s palivem (parciální oxidace) zajišťuje potřebné teplo pro endotermické reakce).

Kvalita produkovaného plynu (měřená výhřevností a množstvím) závisí především na zplyňovacím poměru (viz Obr. 16). V literatuře se uvádí velikost rozmezí zplyňovacího poměru 0,2 až 0,4 v závislosti na typu zplyňovacího zařízení, palivu (především obsahu vlhkosti) a dalších okolnostech. Závislost složení plynu na zplyňovacím poměru je patrná z Obr. 15.



**Obr. 15** Teoretická závislost složení plynu ze zplyňování biomasy vzduchem na zplyňovacím poměru <sup>22</sup>

Jako zplyňovací medium (moderátor) se používá vzduch, kyslík, pára, nebo jejich kombinace. Ve fázi výzkumu jsou v současné době i zplyňovací procesy s  $\text{CO}_2$  a vodíkem jako zplyňovacím medium.

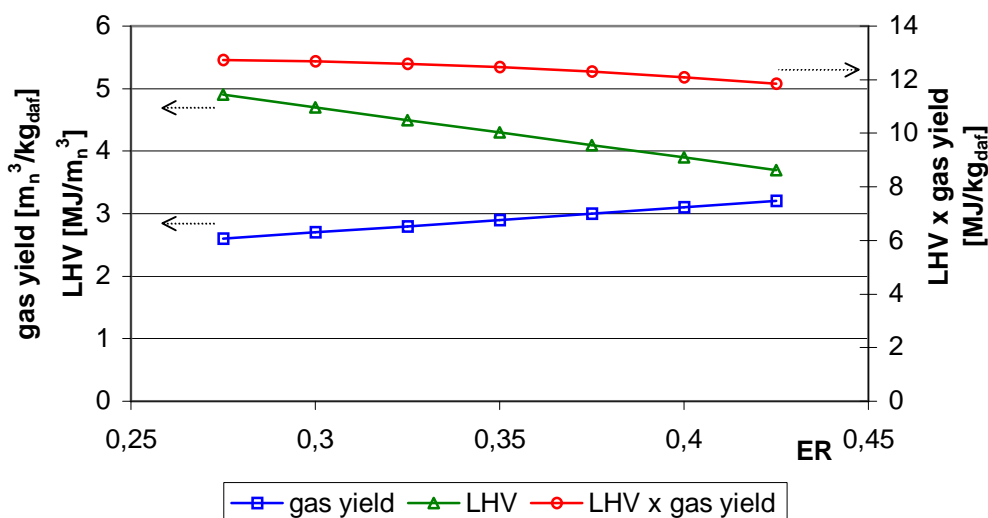
Vzduch se používá v největší míře, protože je nejdostupnější, jeho použití je nejlevnější a nejsou s ním žádné provozní problémy. Nevýhodou je, že vzniklý plyn obsahuje velký podíl dusíku (50–60 %) a to má za následek nízkou výhřevnost plynu:  $4\text{--}7 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$ . U některých zařízeních se používá vzduch obohacený kyslíkem.

Používání čistého kyslíku je spojeno s náklady a riziky pojící se s jeho produkcí a využíváním při tomto typu zplyňování, kde se užívá buď samostatně, nebo pro obohacování vzduchu. Výsledný plyn je pak plyn o nízkém obsahu dusíku a střední výhřevnosti – okolo  $10 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$ . Proces probíhá ve vysokých teplotách a produkovaný plyn obsahuje velice malé množství dehtu. Kyslíku se častěji používá při tlakovém zplyňování.

Zplyňování s použitím vodní páry je vysoce endotermický proces. Energie potřebná pro termální rozklad paliva je dodávána buď z externího zdroje, což se nejčastěji děje cirkulací písku nebo katalytického materiálu rozpáleného na provozní teplotu reaktoru (okolo  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ), nebo částečnou oxidací paliva. Proto se v praxi nejčastěji využívá směsi vodní páry s kyslíkem (výhřevnost plynu okolo  $14 \text{ MJ}\cdot\text{m}_n^{-3}$  a vysoký podíl vodíku v plynu)

nebo vzduchu (výhřevnost plynu okolo  $8 \text{ MJ} \cdot \text{m}_n^{-3}$ ).<sup>29</sup> S rostoucím podílem dodávané vodní páry roste podíl vodíku v plynu, avšak podíl CO klesá (podle rovnice 6).

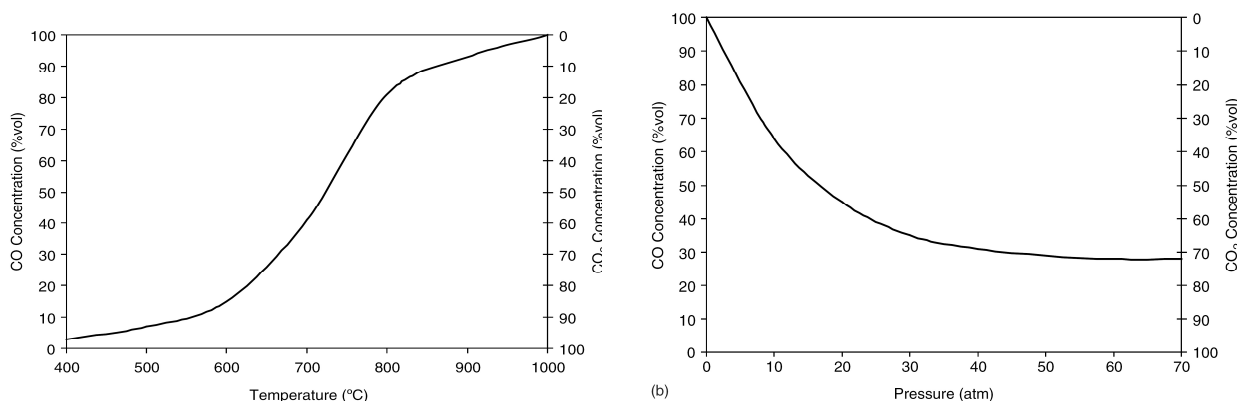
Zplyňování s vodíkem při vyšších tlacích vede k vyššímu obsahu metanu a zvýšení výhřevnosti.



**Obr. 16** Vliv zplyňovacího poměru na výhřevnost a výtěžnost plynu (gas yield)<sup>30</sup>

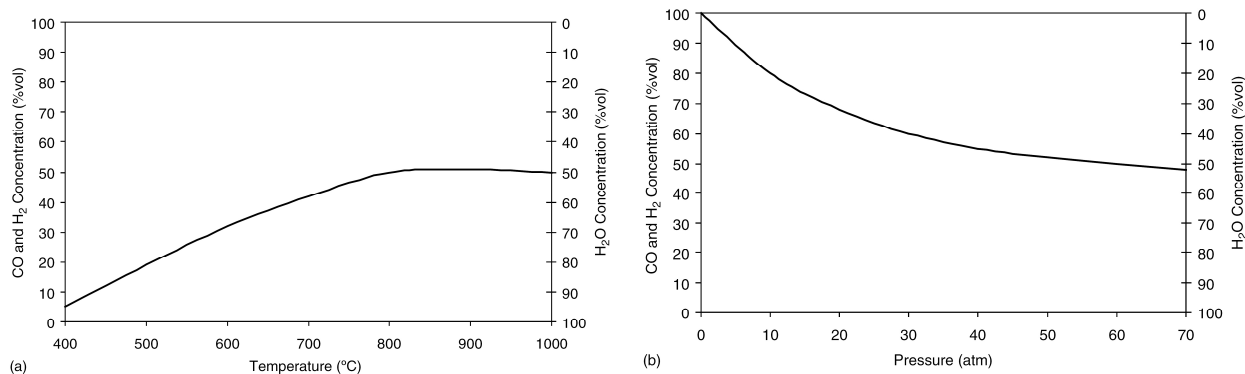
• **Pracovní podmínky (tlak a teplota)**

Pracovní tlak a teplota mají přímý dopad na rychlost i pravděpodobnost průběhu chemické reakce. Podle Arrheniova vztahu (rovnice 24) je vliv teploty na rychlost reakce zřejmý a tlak u plynů má přímý vliv na koncentraci jednotlivých složek v objemu. Ta je druhým nejdůležitějším faktorem rychlosti chemické reakce – viz kapitola 6.1. Grafy na Obr. 17 až Obr. 19 ukazují výsledné koncentrace složek plynů vzešlých z nejdůležitějších zplyňovacích reakcí v závislosti na tlaku a teplotě.

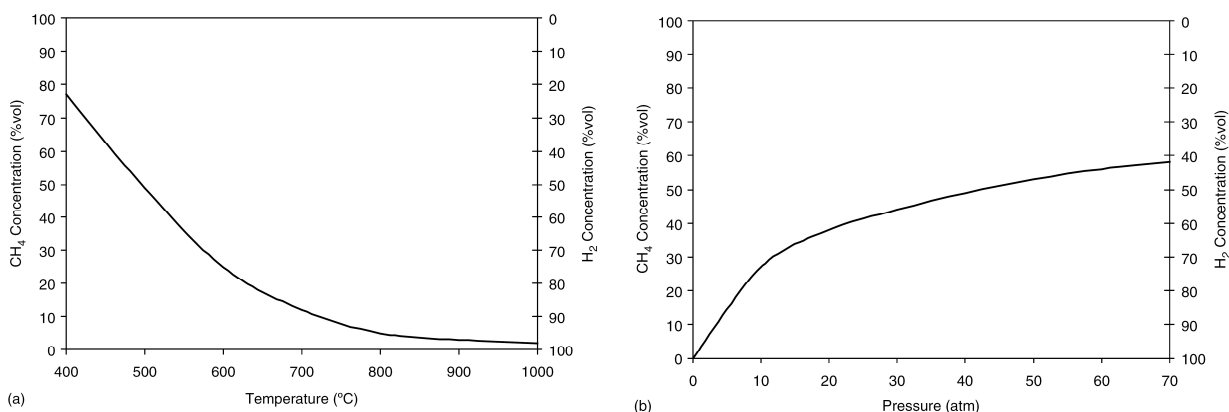


**Obr. 17** Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty Boudouardovy reakce<sup>53</sup>

Z grafů na Obr. 17 a Obr. 18 je patrné, že s rostoucí teplotou roste výtěžek z Boudouardovy reakce a reakce vodního plynu, naproti tomu s rostoucím tlakem v zařízení výtěžky CO a H<sub>2</sub> z těchto reakcí klesají. Optimální teplota pro získání plynu bohatého na H<sub>2</sub> a CO je 800–1000 °C. Metanizační reakce (Obr. 19) je pravým opakem, tzn. výtěžek metanu klesá s teplotou a roste s vzrůstajícím tlakem ve zplyňovacím reaktoru.<sup>27,53</sup>

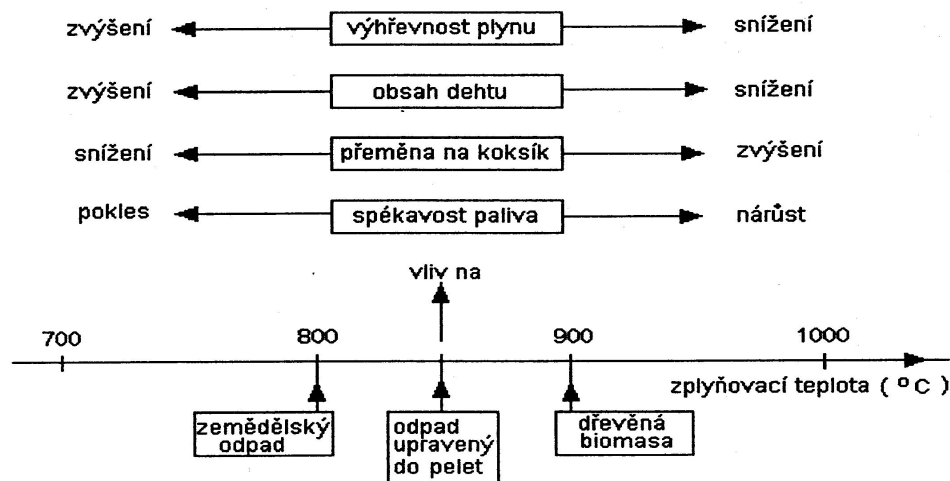


**Obr. 18** Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty při reakci vodního plynu <sup>53</sup>



**Obr. 19** Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty metanizační reakce <sup>53</sup>

Jak je patrné z Obr. 20, na teplotě a tlaku nezávisí jen rychlost jednotlivých chemických reakcí, ale i další parametry zplyňovacího reaktoru.



**Obr. 20** Vliv zplyňovací teploty na parametry a kvalitu vyráběného plynu <sup>55</sup>

• **Turbulence prostředí – typu generátoru**

Rovnovážné konstanty potřebné pro výpočet složení plynu platí pro velice úzký interval všech výše zmíněných faktorů a není možné je používat pro všechny typy zplyňovacích generátorů.

### 4.3 Nečistoty v plynu

Možnosti využití plynu generovaného při zplyňování biomasy pro následnou výrobu elektrické energie brání především problémy související s čištěním tohoto produktu. Obsah nečistot v plynu způsobuje provozní problémy jednotek. Koroze, ucpávání přírodních cest a zadehtování pracovních ploch motorů a turbín může vést až k vážným poruchám provozovaného zařízení. Tyto nečistoty nejčastěji rozdělujeme na:<sup>57,31</sup>

- prach (tuhý úlet)
- alkalické sloučeniny
- sloučeniny obsahující dusík
- dehet
- lehké uhlovodíky (metan, etan)
- těžké uhlovodíky

Pro některá zařízení může představovat potenciální problémy také chlor, fluor a křemík. Křemík je sledován zejména u spalovacích motorů, kde negativně působí na kvalitu mazacího oleje.

#### 4.3.1 Tuhý úlet

Pevné částice obsažené v surovém plynu vystupujícím ze zplyňovače jsou tvořeny anorganickými zbytky paliva (popelovinami), nezreagovanou biomasou ve formě zuhelnatělého materiálu (tzv. polokoksu), případně inertním materiálem lože zplyňovače. Určitý podíl prachu tvoří také saze. Plyn s vysokým obsahem částic je typický pro fluidní zplyňovače s bublajícím a cirkulujícím ložem, a to díky turbulentním podmínkám uvnitř reaktoru. Při termickém zpracování biomasy se mohou tvořit také aerosoly, které mají negativní vliv na skleníkový efekt a na lidské zdraví.

Spolu s dehtem vytváří částice nánosy uvnitř potrubí a způsobují abrazi a zanášení použitých zařízení na úpravu a využití plynu.

Výše zmíněné saze obsažené v plynu vznikají pyrolytickým rozkladem prchavé hořlaviny (zejména lehkých uhlovodíků), který probíhá při nedostatku kyslíku a již za poměrně nízkých teplot. Mohou se tvořit na chladném povrchu, nebo přímo v plynu, se kterým následně opouštějí prostor. Lehce se lámou na menší a mohou být rozptýleny do jednotlivých velmi malých částic. Velikost sazí se všeobecně pohybuje v rozsahu 0,4 až 1  $\mu\text{m}$ , velikost sazí z olejů pak v rozmezí 0,03 až 1  $\mu\text{m}$ .

Vzhledem ke svým vlastnostem mohou saze představovat problémy. Zejména proto, že:

- kvůli jejich velikosti je velmi obtížné je z plynu odstranit, a to i s použitím velice účinných odlučovačů,
- saze mají malý rozměr a velmi nízkou hustotu, a proto jsou snadno unášeny plynem,
- vykazují extrémní elektrostatický náboj a jsou špatně vodou smáčitelné, což je zapříčiněno jejich organickou podstatou a nízkým obsahem vlhkosti; saze tudíž odolávají i odstraňování pomocí vodní vypírky ve Venturiho atomizéru,
- samy o sobě jsou saze karcinogenní a vzhledem ke svému velkému specifickému povrchu je nanejvýš pravděpodobné, že na sebe pomocí adsorpce vážou další škodlivé polutanty, jako např. PAH; emise těchto látek do atmosféry jsou tedy z ekologického hlediska přinejmenším nežádoucí.

K odstraňování částic jsou používány (popř. testovány) cyklónové odlučovače, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače a mokré pračky.

#### 4.3.2 Alkalické sloučeniny

Obsah popela je v případě biomasy nízký. Některé jeho složky však mohou být příčinou řady provozních problémů. Jsou to především alkalické kovy, jmenovitě draslík (K) a sodík (Na). Vyskytují se zvláště ve stébelnínách. Soli těchto dvou látek se vypařují

do teplot 700 °C, jsou dobře tavitelné a na chladnějších plochách zařízení (pod 650 °C) tvoří depozice sklovitého popelového materiálu. Tyto nánosy se týkají především výměníků tepla, spalovacích motorů a plynových turbín zařazených za generátorem, protože pokud alkalické sloučeniny (resp. jemné částice) nejsou z plynu odstraněny, prochází celým systémem a problém kondenzace a usazenin se objevuje až za použitým filtračním zařízením. Dalším problémem je vysokoteplotní koroze použitých kovových konstrukčních materiálů, která může být zapříčiněna alkalickými solemi, zvláště, je-li přítomen vanad jako katalyzátor korozní reakce (spoluzplyňování biomasy a odpadu). Alkalické soli mohou také deaktivovat některé katalyzátory, např. v aplikacích krakování dehtu nebo výroby syntetických plynů.

Problém usazování alkalických solí je obvykle řešen ochlazením plynu a odloučením jemných částic, na nichž soli při teplotách pod 600 °C kondenzují. Přitom je třeba brát v úvahu možnost koroze zapříčiněné alkalickými solemi na povrchu vysokoteplotních keramických a kovových bariérových filtrů a ztrátu citelného tepla se snížením celkové účinnosti systému při použití nízkoteplotních, vysoce účinných metod odstraňování jemných částic, jako např. elektrostatických a rukávových filtrů nebo mokrých praček.

### 4.3.3 Sloučeniny obsahující dusík

Převážná část dusíku se ve vyrobeném plynu vyskytuje ve formě  $N_2$  a jeho množství závisí především na druhu zplyňovacího média. Mimo to se dusík vyskytuje ve formě sloučenin, kde hlavní sloučeninou obsahující dusík v surovém plynu ze zplyňování biomasy je čpavek ( $NH_3$ ).  $NH_3$  vzniká konverzí z proteinu a dalších složek biomasy obsahujících dusík. Paliva obsahující vysoký podíl proteinů (jako např. živočišné odpady) jsou proto zdrojem velmi vysoké produkce čpavku. Vysoká produkce čpavku je také v generátorech pro tlakové fluidní zplyňování díky rovnovážným faktorům v těchto reaktorech a v pyrolytických zařízeních vlivem redukčního prostředí.<sup>57</sup> Sloučeninou sekundárního významu je např. kyanid ( $HCN$ ).

Ve většině zplyňovačů používajících běžnou biomasu je koncentrace čpavku poměrně nízké. Jeho obsah v produkovaném plynu je nežádoucí především proto, že při následném spalování vede k tvorbě sledovaných  $NO_x$ . Odstraňování  $NH_3$  je tudíž požadováno pro systémy nasazené v místech s přísnými emisními limity  $NO_x$ .

Odstranění sloučenin dusíku lze realizovat použitím standardních katalytických metod pro redukci  $NO_x$ , nebo lépe ještě před spalováním za použití katalyzátoru pro rozklad  $NH_3$  či, v případě akceptovatelných nízkých teplot plynu, mokrou vypírkou. V pračkách však díky své rozpustnosti ve vodě může způsobovat provozní potíže, protože jejich odstraňování z vody je velice obtížné, voda se složkami  $HCN$  a  $NH_3$  nasytí a není schopna je dále jímat. Je-li vodou jímán také v plynu obsažený dehet, přítomnost čpavku zabraňuje použití biologických metod pro čištění odpadní vody, odcházející ze zařízení na čištění plynu. Při použití niklových katalyzátorů pro rozklad dehtu je pozorován i rozklad čpavku na  $N_2$  a  $H_2$ .<sup>32</sup>

### 4.3.4 Síra

Vzhledem k redukčnímu prostředí ve zplyňovacím reaktoru je síra v surovém plynu zastoupena zejména sirovodíkem  $H_2S$  (93–96 %), méně pak sirouhlíkem  $CS_2$ , zatímco sloučeniny  $COS$  a  $SO_x$  jsou v minimálním množství. Tyto sloučeniny vznikají ze síry obsažené v palivu. Obecně se však v biomase nachází ve velmi nízkém množství (řádově setiny až desetiny procenta hmotnosti), takže koncentrace  $H_2S$  jsou povětšinou pod hranicí měřitelnosti. Přesto je její odstranění z plynu pro většinu aplikací žádoucí, protože může způsobovat řadu provozních komplikací. Spolu s chlorem, fluorem a alkalickými solemi působí síra korozivně na ocelové konstrukční materiály. Zejména při častých odstávkách se může vlivem kondenzace shromažďovat v některých místech systému kyselina sírová, chlorovodíková a fluorovodíková, které způsobují kromě koroze také degradaci olejů používaných pro mazání spalovacích motorů.

Síra je potenciálním nebezpečím pro některé druhy katalyzátorů i ve velmi malém množství (jednotky ppm). Např. technologie produkce metanolu ze syntézního plynu

používá katalyzátory které mohou být deaktivovány (otráveny) sírou. Také některé katalyzátory pro redukci dehtů jsou citlivé na obsah síry. V těchto případech je důležité dokonalé odstranění veškeré síry z plynu.<sup>31</sup> I palivové články jsou velmi citlivé na síru a její sloučeniny. Spolu s chlorem a alkalickými solemi působí korozivně na ocelové konstrukční materiály.

Pro odstranění síry jsou dostupná v praxi dobře odzkoušená zařízení mokré vypírky s aditivy (velmi nákladné), reakcí s vhodným sorbentem nebo adsorpcí na kovových katalyzátorech (viz. kapitola 6.7.3)

#### 4.3.5 Chlor

Chlor je v biopalivu obsažen v poměrně nízkých koncentracích. Přesto může být příčinou tvorby HCl a perzistentních organických látek (PCDD, PCDF), které vznikají reakcemi uhlíku a chloru, podporované oxidy mědi jako katalyzátorem. V plynu se chlor vyskytuje nejčastěji ve formě HCl (ta je příčinou koroze kovových konstrukčních materiálů a omezení reaktivity některých katalyzátorů), avšak mimo vodík reaguje s celou řadou jiných prvků a sloučenin.

Některé sloučeniny chloru, zejména HCl, je možno odstranit mokrou vypírkou. Dále je možno použít bariérové filtry:<sup>33</sup>

- pevné keramické nebo kovové svíčkové filtry (teploty 500–900 °C),
- pevné tkaninové filtry (teploty do 900 °C),
- keramické filtry (teploty do 400 °C),
- teflonové filtry (teploty do 250 °C).

#### 4.3.6 Dehet

Dehet vzniká jako vedlejší produkt pyrolýzních reakcí, kdy hlavním zdrojem je prchavá hořlavina. Definice dehtu (či dehtů) jsou různé a po dlouhý čas neexistoval na dehet, jeho složení a analýzu ve vědeckém světě jednotný názor. Zvrat přišel až po iniciativě pracoviště ECN (Energy research Centre of the Netherlands), které se problematikou dlouhodobě zabývalo a vydalo o dehtu, jeho složkách, vlastnostech, jímání a analýze publikaci, tzv. „Tar protocol“, jehož definice a metody jsou v Evropě i ve světě uznávány.<sup>34</sup> Dehtem je tedy označena skupina látek s nejrůznější strukturou a chemickou povahou, definovaných jako suma organických látek s bodem varu vyšším než benzen (80,1 °C).<sup>35</sup> Obecně dehet obsahuje vyšší uhlovodíky, jako jsou například aromáty, naftalen, acetnaftalen, antracen, fenantren, fluoranten, fluoren, pyren, inden, indan, bifenyl, naftacen. Dále dusíkaté látky (pyridin, chinolin, indol, karbazol, anilin), kyslíkaté sloučeniny (fenol, 1-fenantrol, kumaron, xanten, dibenzofuran) a sírné sloučeniny (thiofenol, thiofen, thionaftalen, thioxanten). Mezi další látky obsažené v dehtu patří volný uhlík, neutrální pryskyřice a vysokovroucí uhlovodíky. Ovšem mezi dominantní látky patří zejména tyto: toluen, naftalen, antracen, fenantren, inden.

Na základě Tar Protocolu vydal ke konci roku 2006 Český normalizační institut českou technickou normu ČSN P CEN/TS 15439 „Zplyňování biomasy – Dehet a částice v plynných produktech – Vzorkování a analýza“.

Obsah dehtu v plynu ze zplyňování biomasy kolísá od 1 do 15 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> (extrémně až do 75 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>) v závislosti na typu zplyňovače (viz. Tab. 12), teplotě v loži při zplyňování, teplotě a době setrvání plynu ve freeboardu a charakteristice paliva (granulometrii, vlhkosti, atp.).<sup>30,36,37</sup>

V plynu se dehet vyskytuje ve formě par nebo jako perzistentní aerosol. Typicky kondenzuje při nižších teplotách. Při své kondenzaci na chladných površích vytváří dehet nánosy a spolu s pevnými částicemi ucpávají potrubí a použitá zařízení. Počátek kondenzace dehtu souvisí jak s jeho koncentrací v plynu, tak s jeho složením. Při teplotách pod 400 °C mohou složky dehtu projít dehydratačními reakcemi do tvorby zuhelnatělého materiálu a koksů. Ne všechny složky dehtu jsou nežádoucí – některé sloučeniny mohou kladně ovlivnit výhřevnost plynu bez následných provozních problémů (složky 1. a 3. třídy dle Tab. 8 a benzen). Přesto bývá přítomnost dehtu v plynu

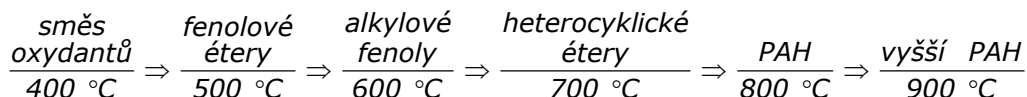
označována za „Achillovu patu“ termického zplyňování biomasy. Z toho vyplývá nutnost jeho odstranění (či alespoň redukce) před dalším využitím plynu.

#### • Princip tvorby dehtu

Abychom lépe pochopili celou problematiku dehtu, je nutná jeho hlubší studie, především jeho vlastností, které jsou závislé na vzniku, složení atp.

Princip tvorby dehtů spočívá v ohřátí a vysušení paliva a uvolnění prchavé hořlaviny, která je následně tepelně rozložena. Prchavá složka může buď prodělat rozklad na stabilní plyny nebo může prodělat dehydratační, kondenzační a polymerizační reakce, jejichž výsledkem je tvorba dehtu.

Při pyrolýze samotné vzniká tzv. primární dehet tvořený především nestabilními kyslíkatými sloučeninami (např. estery, kyseliny). Následné reakce v inertní atmosféře zplyňovacího generátoru jsou minimální. Nejvyšší množství dehtu se uvolňuje při teplotě 500–550 °C (při 800 °C je výtěžnost dehtu cca 20 %). Při zplyňování není tak intenzivní dodávka tepla jako při pyrolýze, proto probíhají i sekundární reakce.<sup>38</sup> Tyto reakce na rozdíl od reakcí primárních daleko více závisí na operačních podmínkách zplyňovacího lože. Oxidovaný primární dehet a jiné nestabilní pyrolýzní produkty jsou při teplotě 850–900 °C rozloženy na stabilnější aromatické sloučeniny s vyšší molekulovou hmotností (sekundární dehet). Typický vztah mezi teplotou a tvořenými složkami dehtu je znázorněn na Obr. 21. Při transformaci dehtu z primárních složek na sekundární dochází ke snížení celkové koncentrace dehtu v plynu.

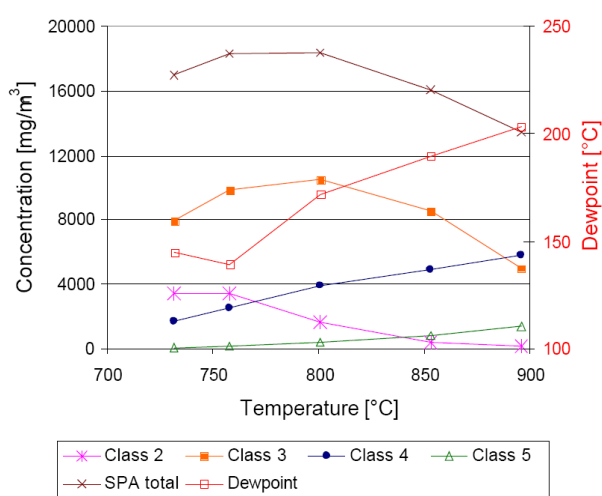


**Obr. 21** Postup vzniku dehtových sloučenin<sup>39</sup>

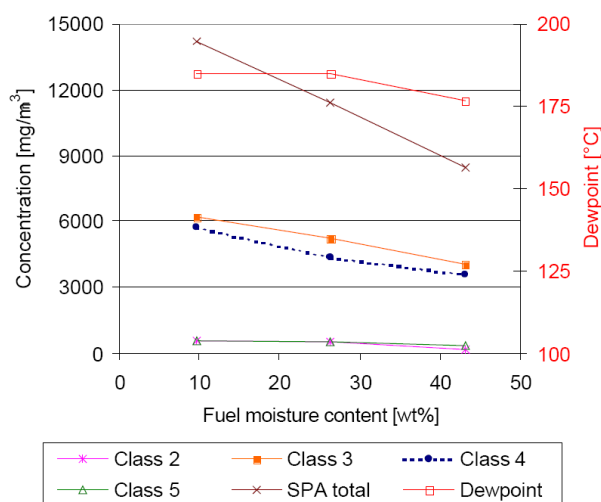
Jak již bylo napsáno výše, definitivní složení a koncentrace dehtu v plynu závisí především na provozních podmínkách (provozní teplota, doba setrvání), na vlastnostech paliva (zejména na jeho vlhkosti) a na typu zplyňovacího zařízení.

- Vliv teploty reaktoru – teplota reakcí má jednoznačný vliv na složení dehtu. Se zvyšující se teplotou klesá celková koncentrace dehtu v plynu. Nejvíce se snižuje objem složek patřící do třídy 2 (klasifikace podle Tab. 8), méně už složky ve 3. třídě a naopak složky 4. a 5. třídy rostou.<sup>40</sup> Je to způsobeno rostoucí aktivační energií a tudíž rychlejšími reakcemi.
- Vliv doby setrvání – doba setrvání má podobný vliv jako zvyšování teploty. S delším časem ubývá lehčích složek dehtu a přibývá polyaromatických uhlovodíků, přičemž celková koncentrace dehtu v plynu klesá a roste teplota jeho rosného bodu.
- Zplyňovací poměr – zplyňovací poměr má na tvorbu dehtu vliv nepřímý. V reálných generátorech plynu je zvýšení dodávek kyslíku (zvýšení zplyňovacího poměru) doprovázeno zvýšením teploty. Zplyňovací poměr má nepatrný vliv pouze na složky dehtu 4. a 5. třídy, kdy (oproti výše uvedenému) při nízkém poměru (0,2–0,3) koncentrace těchto složek dehtu se zvyšující se teplotou klesá.<sup>40</sup>
- Vliv vlhkosti paliva – jak je patrné z Obr. 23, s vyšší vlhkostí paliva koncentrace dehtu v plynu mírně klesá a snižuje se i jeho rosný bod. Výsledek tohoto experimentu je však zkreslen faktem, že teplo potřebné pro zplynění vlhkého paliva bylo dodáno z externího zdroje (elektrické otáčení laboratorního generátoru), zatímco v praxi by zvýšení vlhkosti nutně vedlo ke zvýšení zplyňovacího poměru a výsledek by nebyl tak jednoznačný.
- Vliv složení paliva (obsah popele a složení celulózy) - tyto faktory mají vliv pouze na skladbu primárních složek, nikoli na výsledné složení dehtu.
- Typ zplyňovače – v neposlední řadě množství a složení dehtu závisí i na typu zplyňovacího zařízení. Zatímco protiproudé zplyňovací zařízení produkuje dehet, kde dominují primární a sekundární složky, dehet odcházející ze souprůdného zplyňovače je zastoupen téměř výhradně složkami terciárními. Při vyšších

teplotách klesá zastoupení směsi oxidantů a fenolů (charakteristické pro dehet ze sesuvných protiproudých zplyňovačů), ale výrazně roste zastoupení éterů a polyaromatických látek (PAH), jako jsou naftalen, anthracen, fenanthren, které jsou více stabilní a hůře rozložitelné.<sup>31,37</sup> Dehet ze zplyňovače s fluidním ložem tedy tvoří mix sekundárních a terciárních složek dehtu.<sup>41</sup>



**Obr. 22** Graf závislosti složení dehtu a rosného bodu na zplyňovací teplotě<sup>40</sup>



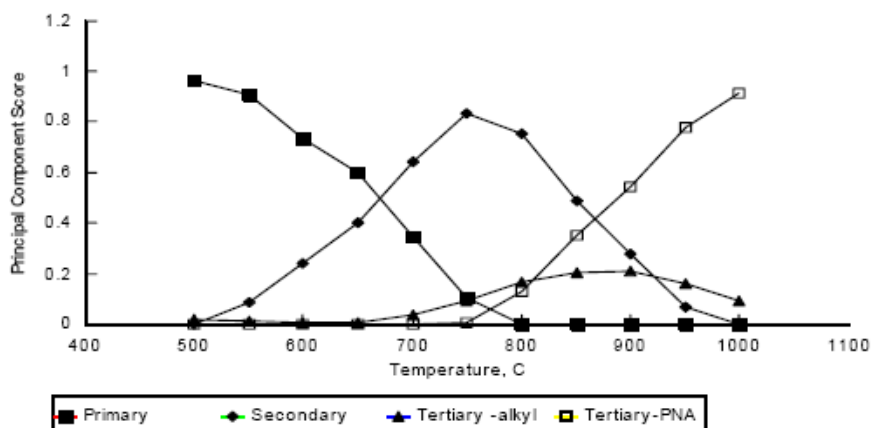
**Obr. 23** Graf závislosti složení dehtu a rosného bodu na vlhkosti paliva<sup>40</sup>

### • Klasifikace dehtu

Vzhledem k tomu, že dehet obsahuje velice rozmanitou směs látek, používáme pro snadnou charakteristiku jeho vlastností několik rozdělení. Nejjednodušší rozdělení je podle stupně transformace, kdy jednotlivé kategorie dehtu mají podobné fyzikálně chemické vlastnosti.

- Primární dehet – obsahuje přímé produkty pyrolýzy, zejména fragmenty biomasy, ligninu, pryskyřice, uhlovodíky jako alkany, cykloalkany, alkeny, dále alkoholy, aldehydy, kyseliny, heterocykly, monoaromatické uhlovodíky. Hlavním zdrojem těchto látek je prchavá hořlavina. Jedná se o dehet termicky nestálý, který při vyšší teplotě přechází na dehet sekundární. Na tvorbu primárního dehtu má vliv především složení paliva a prostředí zplyňování. Primární dehet vzniká nejvíce při 500 °C, při teplotách okolo 800 °C je jeho vznik minimální.
- Sekundární dehet – vzniká v rozmezí teplot 500–1000 °C, maximum jeho koncentrace je při 750 °C, kdy se přetváří v dehet terciární. Jedná se zejména o fenoly a kresoly (složky s dvojitými vazbami).
- Terciární dehet – vzniká při teplotách nad 650 °C (max. 900 °C), jeho hlavními složkami jsou alkylaromáty (xylen, toluen, styren) a polyaromatické uhlovodíky (naftalen, pyren, metyl-naftalen atp.). S rostoucí molekulovou hmotností obsah jednotlivých složek dehtu klesá, avšak jejich stabilita je daleko vyšší. Nárůst a pokles jednotlivých skupin dehtu v závislosti na teplotě jsou patrné z Obr. 24.





**Obr. 24** Vznik druhů dehtu jako funkce teploty <sup>42</sup>

Další možné rozdělení zavedla firma ECN, která dehet rozdělila podle nejdůležitějších vlastností – teploty počátku kondenzace a rozpustnosti ve vodě. Toto rozdělení je uvedeno v Tab. 8. Kondenzace je důležitá zejména s respektováním nečistot při chlazení plynu nebo čistících opatřeních. Tato klasifikace je vhodná zejména pro sekundární a terciární složky dehtu.

**Tab. 8** Systém klasifikace složek dehtu se zaměřením na jejich vlastnosti <sup>43,44</sup>

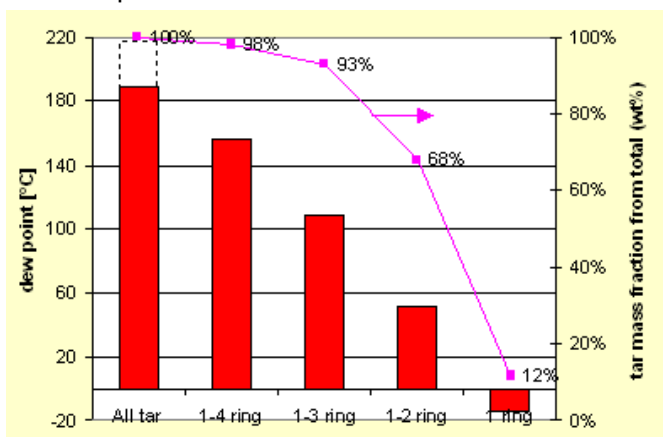
Třída	charakteristika	příklady složek
1	složky nezjistitelné plynovou chromatografií (GC) - kondenzují při vysokých teplotách ve velmi nízké koncentraci	fragменты biomasy, nejtěžší dehet (smůla)
2	heterocyklické sloučeniny – vykazují vysokou rozpustnost ve vodě, velice reaktivní	fenol, kresol, quinolin, 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, fenanthren,
5	těžké polyaromatické uhlovodíky ( $\geq 4$ 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 zjistiitelné GC, avšak neidentifikovatelné	neznámé

• **Vlastnosti dehtu**

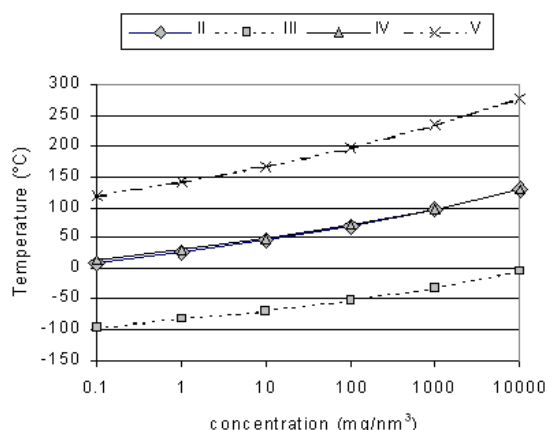
Hlavními vlastnostmi dehtu jsou náchylnost jednotlivých složek dehtu ke kondenzaci a rozpustnost ve vodě.

- Rosný bod – náchylnost jednotlivých složek dehtu ke kondenzaci. Kondenzace dehtu v plynu je poměrně složitým jevem, jehož průběh závisí na tlaku, teplotě, poměrném zastoupení a obsahu jednotlivých složek, na přítomnosti chladných povrchů a dalších faktorech. Pro popis reálného chování dehtu se používá hodnota rosného bodu dehtu, která je vypočtená z jeho konkrétního složení. Teplota rosného bodu je definována jako teplota, při které je celkový parciální tlak dehtu stejný jako tlak jeho nasycených par při dané teplotě. Závislost teploty rosného bodu na zastoupení jednotlivých složek dehtu je na Obr. 25. Z obrázku je patrné, že i při odstranění nejtěžších složek dehtu (přestože jich jsou v plynu pouze 2 %)

kllesne rosný bod téměř o pětinu. Nízkomolekulární komponenty plynu jsou v plynné formě, na rozdíl od vysokomolekulárních složek dehtu, které se vyskytují zpravidla ve zkondenzovaném stavu.



**Obr. 25** Závislost teploty rosného bodu na zastoupení jednotlivých složek dehtu <sup>45</sup>



**Obr. 26** Rosný bod jednotlivých tříd dehtu v závislosti na jejich koncentraci <sup>40</sup>

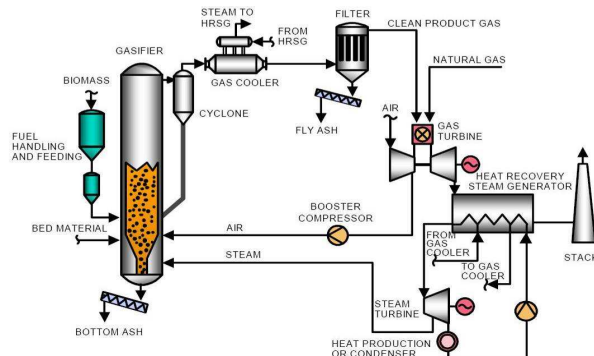
- Rozpustnost ve vodě – tato vlastnost je podstatná zejména pro návrh pracích kapalin pro mokré vypírky. Samotná rozpustnost, jako fyzikální vlastnost, je však pro každou dvojici rozpouštědlo/rozpuštěná látka individuální. Složky dehtu a prací kapaliny mohou být vzájemně plně rozpustné v celém koncentračním rozsahu, rozpustné pouze v určitém koncentračním rozsahu nebo nerozpustné. <sup>46</sup>
- Toxicita – tato vlastnost sice nesouvisí s tématem práce, ale souvisí s případnou likvidací jímaného dehtu jako odpadu. Je nutné připomenout, že některé složky dehtu, především polyaromatické uhlovodíky patří mezi látky s toxickými, mutagenními a karcinogenními účinky.

#### 4.4 Požadavky na čistotu plynu

Plyn generovaný ve zplyňovacích generátorech na biomasu má širokou škálu využití. Použití plynu je omezeno jeho znečištěním prachem, dehty atp. (viz kapitola 4.3.), proto se v současné době veškeré úsilí směřuje k efektivnímu čištění plynu na takové hodnoty polutantů, které nejsou pro aplikaci plynu na jednotlivých zařízeních problematické. Nejméně náročné procesy využití plynu na jeho čistotu jsou procesy spojené s přímým spálením v hořácích spalovacích komor. Zde je omezení pouze v požadavcích hořáků a ty nejsou vysoké. Vyšší nároky na čistotu plynu jsou při spalování plynu v plynových turbínách či spalovacích motorech. Zde jsou požadavky zejména na dehet a prach velice přísné a dosažení požadovaných limitů je náročné. O požadavcích výrobců na kvalitu plynu souhrnně vypovídá Tab. 9.

Nejčastější využití plynu je výroba tepla a elektrické energie a to:

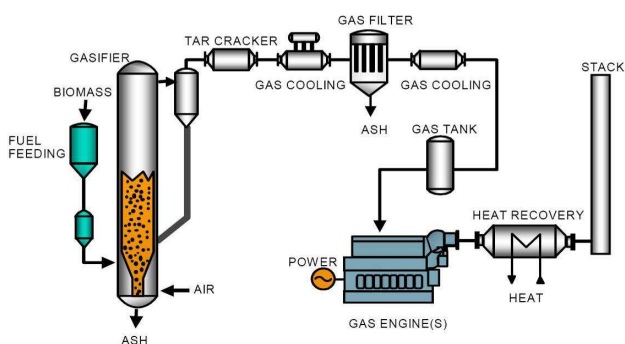
- V paroplynových cyklech – spalování plynu ve spalovací turbíně a následném využití tepla spalin v kotli na odpadní teplo. Spalovací turbína je sice zvládnutá technologie, ale plyn generovaný ze zplyňování biomasy musí být velice čistý, hlavně od prachu. Účinnost systémů se spalovací turbínou se pohybuje okolo 24 % a výkon jednotek se pohybuje okolo 5–20 MW<sub>e</sub>.



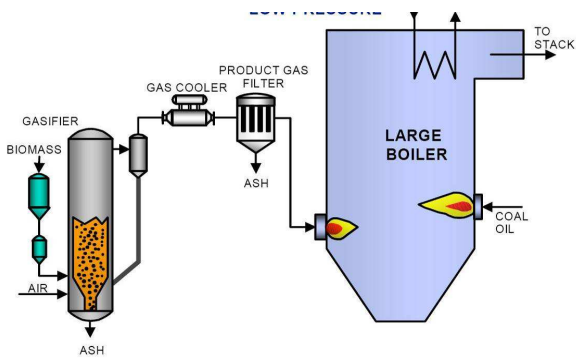
**Obr. 27** Aplikace plynu v paroplyn. cyklu

O požadavcích na plyn pro plynové turbíny se názory liší. Stručně bychom mohli říci, že dehet obsažený v plynu jdoucím do spalovací turbíny nevadí. Plyn však musí mít dostatečnou teplotu (aby dehet zůstal v plynném stavu) a musí být zaručeno jeho dokonalé spálení. Kapičky zkondenzovaného dehtu, případně i vytvořené saze, by na lopatkách turbíny způsobovaly erozi. Problémy způsobují také alkálie (nánosy, vysokoteplotní koroze) a HCl a H<sub>2</sub>S (koroze).

- V kogeneračních jednotkách – aplikace plynu ve spalovacích, Stirlingových motorech či mikroturbínách. Spalovací motory (dosahují elektrické účinnosti 25–30 %) jsou používány především ve spojení s protiproudým či souproutým zplyňovačem se sesuvným ložem. Motory vyžadují kvalitní vyčištění plynu od prachu a dehtu, jinak by docházelo k opotřebením pohyblivých částí. Používají se do výkonu 20 MW<sub>e</sub>. Možné je i využití ve vznětových motorech, avšak vyžaduje spoluspalování malého množství nafty, protože plyn se při provozním tlaku sám nevznítí.<sup>47</sup> Na chod motoru má vliv i složení plynu, zejména obsah vodíku, který výrazně ovlivňuje kinetiku spalovacích reakcí. S rostoucí koncentrací vodíku v plynu je nutné snižovat úhel zapalování. Nízká výhřevnost plynu je kompenzována nízkou spotřebou spalovacího vzduchu, takže na celkový výkon má malý vliv (snížení o 10–15 % oproti zemnímu plynu). Využití Stirlingova motoru je v současné době ve fázi výzkumu. Jeho hlavní předností jsou, na malé výkony, vysoká elektrická účinnost cyklu (nad 30 %), nízká hluchost, nenáročná údržba a dlouhá životnost. Alternativním řešením ke klasickým spalovacím turbínám je použití jednohřídelového turbosoustrojí, kde je kompresorem stlačený vzduch ve výměníku, tvořícím součást spalovací komory energoplynu, ohříván až na teplotu 900 °C a následně expandován ve dvoustupňové expanzní turbíně. Z turbíny vystupující vzduch s teplotou cca 450 °C je využit pro zplyňování a spalování. Slabým místem je výměník spaliny–vzduch, kde může docházet k zanášení, erozi i korozi a je tedy velice náročný jak na konstrukci, tak na materiál. Díky vyšším pořizovacím nákladům je rozšíření těchto turbosoustrojí zatím nevelké. Používá se ve velkém rozmezí výkonů (10–100 MW<sub>e</sub>) o účinnostech nad 28 %.



Obr. 28 Aplikace plynu ve spal. motoru



Obr. 29 Aplikace plynu v parním kotli

- V parních kotlích – spálení plynu na hořácích ve spalovacích komorách kotlů pro spalování plyných paliv, případně spoluspalováním s práškovým uhlím, topnými oleji či zemním plynem, teplo je pak využito dle požadavků provozovatele (parní turbína, vytápění pecí a sušáren). Aplikace plynu ze zplyňování biomasy není v jeho čistotě, ale v jeho nízké výhřevnosti (Wobbeho číslo je cca 10× nižší než u zemního plynu). Problém spočívá především ve stabilitě plamene. Proto je nutná úprava hořáku a zajištění co nejvyšších teplot plynu vstupujícího do hořáku. Další provozní problém může být způsoben nánosy prachu a dehtu v přívodním potrubí a na armaturách (případně v samotném hořáku). Potrubí je nutné izolovat a jako uzavírací armatury se jeví nejvhodnější využití kulových ventilů (nedochází v nich ani ke změně proudění, ani ke zúžení průřezu).

- V palivových člancích – teoreticky by se plyn dal využít jako zdroj vodíku pro palivové články. Pro znečištění plynu (dehet, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>) je praktické využití plynu ze zplyňování spíše o utopí.

**Tab. 9** Požadavky na přípustný obsah nečistot pro energetická zařízení využívající energoplyn

Sloučenina	spalovací motor	spalovací turbína	palivové články
dehet	< 100 (50) mg.m <sup>-3</sup>	< 5 mg.m <sup>-3</sup>	< 1 mg.m <sup>-3</sup>
prach	< 100 mg.m <sup>-3</sup>	< 1 mg.m <sup>-3</sup>	< 0,1 mg.m <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub> S	< 700 mg.m <sup>-3</sup>	< 1 ppmw	< 60 ppbv
HCl	< 100 mg.m <sup>-3</sup>	< 0,5 ppmw	< 10 ppbv
alkálie (Na, k, Li)	-	< 1 ppmw	n.d.

Dále je plyn možné použít v chemickém průmyslu pro separaci jednotlivých složek (CO, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, čpavek atp.) a jejich následné využití v dalších technologiích. Využití plynu v chemických aplikacích je omezeno spíše nežádoucími prvky, a to hlavně sírou a chlorem, které znemožňují použití některých separačních metod. Výhodné využití plynu v této aplikaci je zejména jako náhrada paliv v provozech, kde palivo tvoří významnou část provozních nákladů (cementárny, vápenky, sušárny atp.). Přehled výkonu, investic a účinností jednotlivých technologií je uveden v Tab. 10 a Tab. 11.

**Tab. 10** Souhrn elektrické účinnosti a poměrných investic u vybraných technologií na zpracování biomasy <sup>48,49</sup>

Technologie	rozsah elektrického výkonu	elektrická účinnost	náklady na výstavbu	náklady na výrobu el. en.
	MW <sub>e</sub>	%	\$/kW <sub>e</sub>	\$/kWh
spalování/parní turbína	0,5–1	5–10		
	1–5	10–20		
	5–25	15–35	1700–4500	0,11
spalování /parní motor	0,01–1,5	10–25	700–2000	
spalování/Stirling	0,01–0,15	20–30	1000–4800	0,13
nepřímé spalování v plynové turbíně	0,3–3	20–24	3000–6100	0,11
	5–10	25–30	1200–1600	
zplyňování/spalovací motor *	0,2–1	25–30	3000–7000	0,11
zplyňování/mikroturbína	0,025–0,25	20–30	1000–1300	

\* Cena tepla 5\$/GJ, Nákup biomasy 3\$/GJ

**Tab. 11** Charakteristické hodnoty vybraných technologií kombinované výroby elektrické energie a tepla <sup>50</sup>

	plynový motor	mikro turbína	Stirlingův motor	ORC	parní motor
rozsah elektrického výkonu [kW <sub>e</sub> ]	15–10000	25–250	10–150	200–1500	20–1000
elektrická účinnost [%]	30–38	15–35	15–35	10–20	10–20
tepelná účinnost [%]	45–50	50–60	60–80	70–85	40–70
celková účinnost [%]	75–85	75–85	80–90	85–95	75–85
životnost [tis. hodin]	25–60	50–75	50–60	?	>50

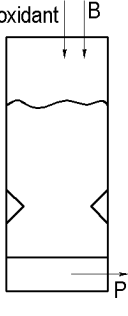
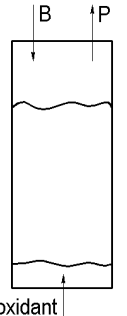
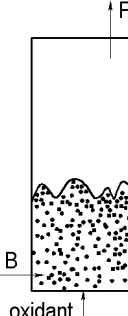
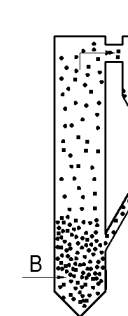
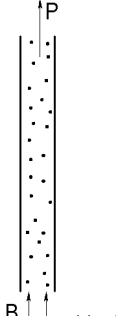
## 4.5 Typy zplyňovacích zařízení

Ke zplyňování biomasy lze použít mnoho technologických zařízení lišících se vnitřním uspořádáním. Obecně se zplyňovací reaktory nazývají generátory. Generátor obsahuje několik tzv. zón, kde probíhají různé termochemické procesy. Jedná se o tyto zóny:

- sušící zóna – v této části generátoru dochází k ohřátí paliva a postupnému odpaření vody, teplota se pohybuje okolo 150 °C, do této zóny je třeba dodávat teplo,
- pyrolýzní zóna – zde dochází k rozkladu paliva dodaným teplem bez přítomnosti vzduchu. Uvolňuje se zde plyn, který obsahuje zejména vodu, CO<sub>2</sub>, uhlovodíky, organické kyslíkaté sloučeniny (alkoholy, aldehydy, kyseliny) a heterosloučeniny. Teplota se pohybuje v rozmezí 300 – 700 °C,
- redukční zóna – zde už dochází k vlastnímu zplyňování, tedy k reakcím produktů ostatních zón; teplota 800 – 1100 °C,
- oxidační zóna – zde dochází ke spalování paliva na oxid uhličitý a vodu; teplota 700 – 1400 °C, uvolněné teplo je využito v ostatních zónách.

V zónách a), b), c) dochází ke spotřebě tepla, v zóně d) k jeho uvolňování. Pro stálý průběh zplyňování je třeba mít mezi spotřebovaným a uvolněným teplem rovnováhu. Ve fluidních generátorech, nejsou mezi jednotlivými zónami procesu zřetelné hranice.

**Tab. 12** Základní typy a charakteristiky zplyňovačů;<sup>51,52,53</sup>

Typ	souproudý	protiproudý	stacionární	cirkulující	unášivý
					
skupina	pevná sesuvná vrstva		atmosférická fluidní vrstva		unášená vrstva
t <sub>max</sub> (°C)	900 – 1200	700 – 900	< 900	< 900	< 1500
t <sub>p,out</sub> (°C)	750 – 850	250 – 300	800 – 1000	800 – 1000	< 1990
řízení	jednoduché	velmi jednoduché	střední	střední	komplikované
výkonový rozsah	< 5 MW	< 20 MW	10–100 MW	> 10 MW	>100 MW
vlastnosti paliva *	velmi rozhodující	rozhodující	méně rozhodující	méně rozhodující	velmi jemné částice
obsah dehtu	nízký	velmi vysoký	střední	střední	prakticky žádný

\* druh, granulometrie, vlhkost

zkratky v obrázcích: B – biomasa, P – produkovaný plyn

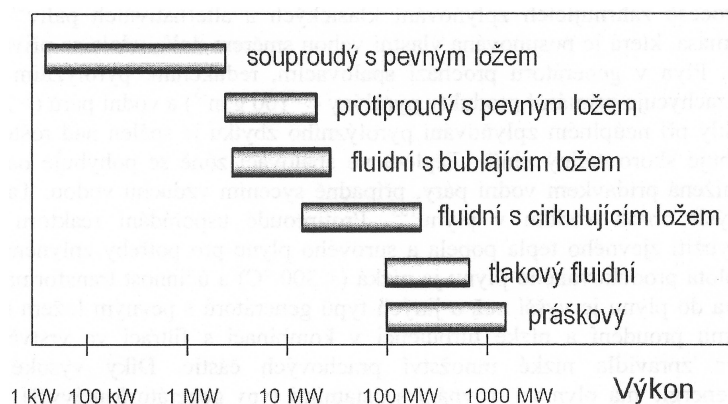
Do dnešního dne byla vyvinuta řada konstrukcí zplyňovacích zařízení. Některé koncepce se liší zásadně, u některých jde pouze o detailní odlišení. Zařízení se vyskytují v celé řadě modifikací. V zásadě je však lze rozdělit do tří skupin:

- s pevnou vrstvou lože v souproudém (downdraft, co-current), nebo protiproudém (updraft, counter current) uspořádání,
- s fluidní vrstvou, a to buď hustou (Fluid Bed), nebo bublající (Bubbling Fluid Bed), případně cirkulující (Circulating Fluid Bed),

- ostatní – zahrnuje reaktory s pohyblivým ložem (lože nesená proudem plynu), s tavenými solemi a hybridní a speciální konstrukce.

V současné době jsou používány hlavně generátory s pevným a fluidním ložem. Zplyňování v pevném loži je metoda méně investičně náročná a vhodná pro menší výkony; zplyňování zde probíhá při atmosférickém tlaku. Fluidní generátory jsou výhodnější až u vyšších výkonů, proces zde probíhá buď při atmosférickém nebo vyšším tlaku (1,5–2,5 MPa) a celé zařízení je složitější. Rovněž přiřazení energetického zařízení využívajícího generátorový plyn závisí na velikosti požadovaného výkonu.<sup>54,55,56</sup> Základní schémata a charakteristiky jednotlivých typových skupin jsou uvedena v Tab. 12.

Zkušenosti při vývoji a realizacích zplyňovacích generátorů ukázaly, že každá ze zplyňovacích technologií má vhodnou výkonovou oblast použití, danou jak technickými, tak ekonomickými možnostmi. Zatímco protiproudé generátory (se sesuvným ložem) lze vhodně uplatnit pro tepelné výkony do 10 MW při obsahu dehtu ve výsledném plynu 20–100 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> a souproudé generátory s hrdlem pro výrobu elektrické energie jen do 1 MW (obsah dehtu 0,1–1,2 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>), u fluidních generátorů je výkon řádově větší (obsah dehtu 1–15 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>).<sup>57</sup> Přehled je na Obr. 30.



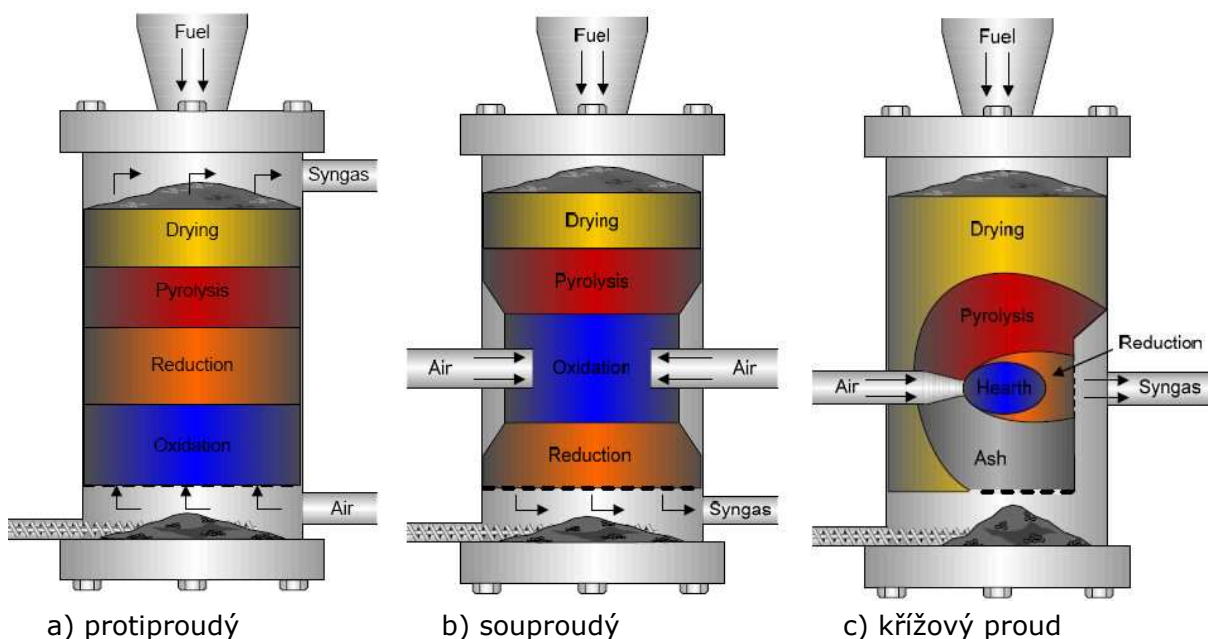
**Obr. 30** Typický výkon různých zplyňovacích generátorů<sup>58</sup>

V kapitolách 4.5.1 až 4.5.2 je podrobnější popis některých technologií zplyňování. Nejedná se o vyčerpávající přehled, ale o výčet nejznámějších zařízení na zplyňování biomasy a odpadů. Popis dalších technologií a některé význačné aplikace můžeme najít na internetových stránkách a v literatuře.<sup>51,57,59,60</sup>

#### 4.5.1 Zplyňovací generátor s pevným ložem

U zplyňovacích generátorů s pevným (sesuvným) ložem je operační teplota okolo 1000 °C a jako zplyňovací medium se v drtivé většině aplikací používá vzduch. Generátory lze podle způsobu proudění vzduchu rozdělit na tři základní typy:<sup>59</sup>

- Protiproudý (Obr. 31a) – palivo je zaváděno shora, postupným odhoříváním klesá dolů, vzduch je zaváděn zespodu pod rošt, produkovaný plyn je odváděn z horní části reaktoru. Plyn je průchodem skrz palivo ochlazen na 250–300 °C a má poměrně vysoký obsah dehtu, na druhou stranu je málo znečištěn od prachu, má vysokou termickou účinnost a nízkou tlakovou ztrátu.
- Souproudý (Obr. 31b) – palivo je zaváděno shora, vzduch je zaváděn stěnou. Produkovaný plyn je odváděn z dolní části reaktoru, pod roštem. Oproti protiproudému uspořádání je plyn méně znečištěn dehtem, ale obsahuje více prachových částic. Také je náročnější na návrh zplyňovací komory (dochází ke klenbování), výkon zařízení lze jen obtížně regulovat a zařízení je náročnější na palivo, především na vlhkost a granulometrii, proto se u těchto zařízení spíše než štěrka používají pelety.
- S křížovým proudem (Obr. 31c) – téměř nepoužívaný typ, do kterého je palivo zaváděno z vrchu, zplyňovací medium skrz stěnu a plyn je odváděn také skrz stěnu proti zaváděnému zplyňovacímu mediu. Ke zplyňování dochází při vysokých teplotách (okolo 1500 °C), což vede ke značným požadavkům na materiál.



**Obr. 31** Typy zplyňovacích generátorů s pevným ložem <sup>60</sup>

Vzhledem k poměrně nízkým maximálním výkonům jsou tyto jednotky využívány spíše na lokálních úrovních. Jejich konstrukce a provoz nejsou příliš náročné. Větší jednotka je v dánském Harboøre, další jednotky jsou pak např. v australském Griffithu (7,5 MW<sub>t</sub>) a ve Finsku v Kankaanpää a Kauhajoki (oba 5 MW<sub>t</sub>). U nás tuto technologii aplikují firmy Boss Engineering z Bučovic, Agrorobot Nová Ves nebo DSK Teplice, Tarok Rakovník (většinou protiproudé jednotky se spalovacím motorem).

Pro jednotky s pevným ložem je nevhodnější kusové palivo jako špalíky, pelety či brikety. Příliš drobné palivo způsobuje velkou tlakovou ztrátu.

#### 4.5.2 Zplyňovací generátor s fluidním ložem

Technologie založená na reakcích ve fluidní vrstvě byla dlouhý čas využívána pouze pro aplikace na zplyňování uhlí. Hlavní výhodou této technologie pro zplyňování je konstantní rozložení teploty ve zplyňovací zóně.<sup>59</sup>

U fluidních generátorů dochází ke zplyňování drobně rozdrčeného paliva ve vznosu. Podle rychlosti media se často definují dva různé typy fluidního chování:

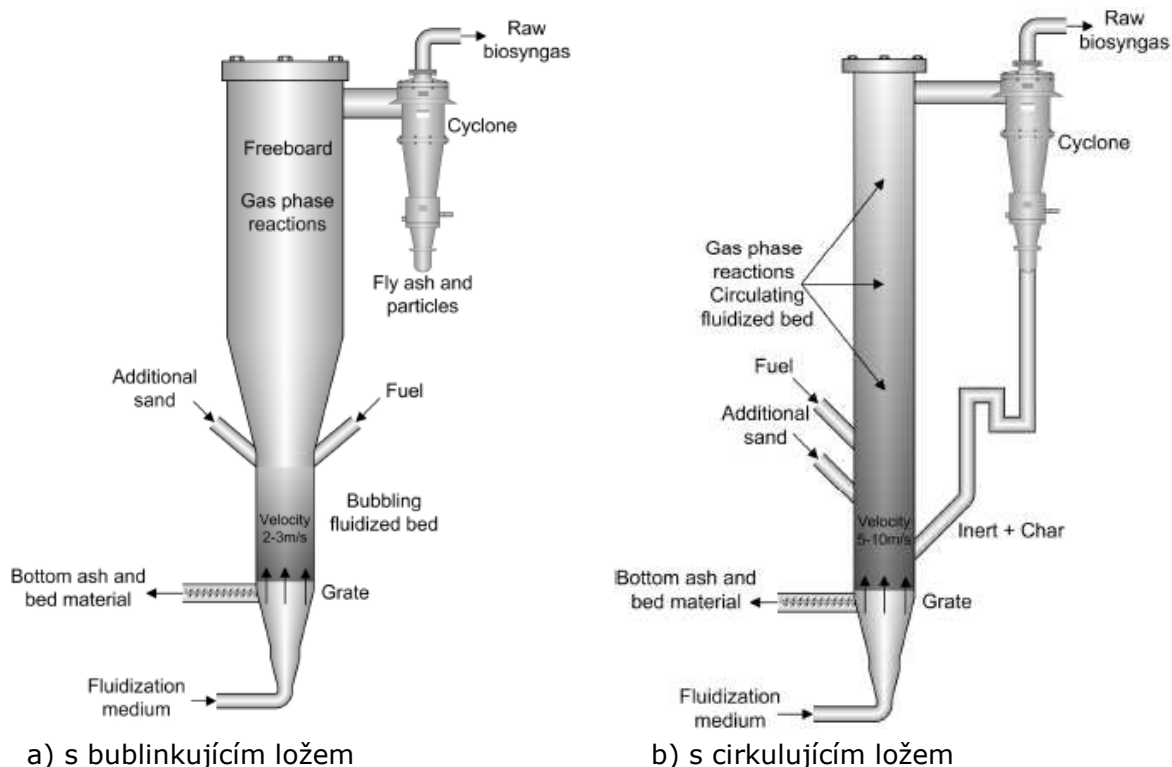
- režim stabilního (bublajícího) fluidního lože, kdy většina materiálu zůstává ve fluidním loži (Obr. 32a),
- režim cirkulujícího fluidního lože, kdy většina materiálu z lože ulétá, je z plynu odstraněna (většinou v horkém cyklonu) a vrací se zpět do lože (Obr. 32b).

Dále lze fluidní generátory dělit podle tlaku v reaktorové nádobě na:

- atmosférické, u nichž je pracovní tlak cca 0,1 MPa,
- tlakové, jejichž pracovní tlak se pohybuje v mezích 1,5–2,5 MPa.

U tlakových fluidních generátorů je nutné před generátor předřadit vzduchový kompresor. Zařízení s tímto generátorem má vysokou celkovou účinnost díky začlenění spalovací turbíny v cyklu. Dalšími výhodami tlakového systému je velice nízké množství dehtu<sup>61</sup> a jeho malý rozměr. Vysoký tlak naopak působí potíže v podávání paliva do generátoru. Tato technologie je využívána především pro zplyňování uhlí; pro zplyňování biomasy se používají zařízení o atmosférickém tlaku.

Pro vyšší stabilitu teplot fluidního lože se přidává inertní materiál – různé druhy písků či katalytický materiál (ten navíc omezuje množství vzniklého dehtu).



**Obr. 32** Typy zplyňovacích generátorů s fluidním ložem <sup>60</sup>

Ve srovnání s generátorem se sesuvným ložem má fluidní generátor následující charakteristiky: <sup>62,63,64</sup>

- umožňuje použití širšího rozsahu paliva, včetně odpadů s velkým obsahem popele,
- nevyžaduje zvláštní opatření k zabránění spékání paliva - díky nízké reakční teplotě, která je nižší než teplota měknutí paliva,
- umožňuje dosáhnout velkého výkonu, aniž by ovlivňoval kvalitu produkovaného plynu,
- umožňuje vyrobit plyn s nižším obsahem dehtů,
- umožňuje zapojit tlakový fluidní generátor se spalovací turbínou přímo v integrovaném paroplynovém systému,
- vyžaduje náročnější opatření k odlučování prachu a k dosažení vysokého stupně konverze uhlíku,
- plyn vycházející z fluidního zplyňovače je více znečištěn dehty a unášenými částicemi,
- složitější regulace provozu generátoru,
- větší vlastní spotřeba energie pro zajištění dodávky zplyňovacího media do generátoru.

Technologie zplyňování ve fluidním loži je oproti loži sesuvnému složitější, avšak její výhody, hlavně možnost vyšších výkonů a variability paliva, převažují. Od osmdesátých let, kdy se tato technologie začala využívat ve větším měřítku, bylo již po celém světě postaveno velké množství zařízení. V České republice se zplyňováním ve fluidním loži komerčně zabývala firma Ateko Hradec Králové, která postavila zařízení ve vápence v Prachovicích o tepelném výkonu 2,6 MW. Dále ve Vřesové je velká jednotka na zplyňování uhlí firmy Sokolovská uhelná.



## 5 Čištění plynu

Jak již bylo napsáno výše, nečistoty v plynu způsobují abraze, nánosy na povrchu zařízení, koroze atp. Proto je nutné plyn před jeho použitím vyčistit. Technologií pro čištění je mnoho a závisí na konkrétním složení látek znečišťujících plyn. Vzhledem k množství a složení nečistot nelze nečistoty odstranit v jednom stupni, většina průmyslových aplikací plyn čistí ve třech i více vhodně za sebou následujících stupních. Alkalické kovy, síra, chlor aj. jsou v plynu z biomasy obsaženy ve stopovém množství, ale právě ony jsou většinou omezujícím prvkem pro použití některých metod (např. vliv síry na deaktivaci niklových katalyzátorů). Hlavní problém energoplynu je jeho znečištění prachem a dehtem. Obecně lze metody čištění rozdělit na primární (v loži) a sekundární (upravují již hotový plyn za zplyňovačem).

Základní požadavky na metody čištění plynu jsou

- nízká energetická náročnost
  - malá tlaková ztráta
  - nízký či žádný požadavek na přehřívání plynu nebo zařízení
  - co nejvyšší využití fyzického tepla generovaného plynu
- vysoká účinnost odstranění polutantů
- minimální odpad

Pro odstranění prachu existuje mnoho v praxi ověřených metod (cyklony, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače, tkaninové filtry, mokré pračky atp.) – více v literatuře.<sup>65, 66</sup> Stejně tak je mnoho metod pro odstraňování dehtu (kondenzace a vypírka, organická rozpouštědla, filtry s aktivním uhlím, reforming aj.). Ale kombinace těchto dvou nečistot většinu metod vylučuje. Z přehledů aplikací je patrné, že u starších zařízení je nejpoužívanější kombinace horkého cyklonu, mokrého elektrostatického filtru (nebo bariérového filtru) a mokré vypírky. Hlavní nevýhodou této cesty (hlavně mokré vypírky) je ztráta citelného tepla plynu, velké množství odpadní vody a energetická náročnost. U novějších zařízení se již začíná objevovat rozklad dehtu pomocí katalyzátorů.

Právě využití katalytických reakcí pro štěpení dehtu je v současné době preferovanou cestou čištění plynu. Nejčastěji používanými katalyzátory jsou buď katalyzátory přírodní (dolomit, olivín, zeolit, kalcit) nebo katalyzátory na bázi kovu (Ni, Mo, Co apod.).<sup>67</sup> Obě tyto varianty mají své výhody i nevýhody. Nekovové i kovové katalyzátory se používají pro redukci množství dehtu obsaženého v produktu zplyňování v separátních reaktorech s pevným ložem, nekovové katalyzátory se také používají jako inertní materiál do fluidních loží, kde působí jak na tvorbu dehtu tak, na ustálení fluidní vrstvy.<sup>68</sup> Nejčastěji využívaný nekovový (přírodní) katalyzátor je dolomit – uhličitán vápenato-hořečnatý.

Srovnání některých zmíněných metod odstraňování dehtu je uvedeno v Tab. 13. Autor vycházel z účinností jednotlivých zařízení publikovaných v různých pracech.

Metody odstraňování dehtu můžeme dělit podle místa aplikace na:

- primární – opatření přímo v generátoru plynu,
- sekundární – dodatečné zařízení za generátorem.

nebo podle podstaty metody na:

- fyzikální,
- chemické,
- termické.

Nejdůležitější a nejlevnější je zabránit vzniku dehtu přímo v generátoru, avšak ne vždy je to možné.

**Tab. 13** Zbytkový obsah dehtu v plynu po čištění při vstupní koncentraci  $500 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$  <sup>69</sup>

Technologie	znečištění na výstupu
	$\text{mg} \cdot \text{m}_n \cdot \text{sp}^{-3}$
in situ katalyzátor	50 – 200
částečné spalování	10 – 100
vnější katalyzátor	50 – 250
vymývací věž (wash tower)	300 – 400
věž s rozprašováním (spray tower)	400 – 500
síťová kolona	100 – 200
plněná kolona	100 – 200
síťová kolona, rozpouštědlo	10 – 100
pračka Venturi	40 – 200
adsorpce	50 – 200
spolu-adsorpce na filtračním koláči	200 – 500
chlazený elektrostatický odlučovač	5 – 50

### 5.1 Fyzikální a chemické metody odstraňování dehtu

#### • Mokrý elektrostatický odlučovač

Mokrý elektrostatické filtry pro odstraňování dehtu z plynu pracují na stejném principu jako filtry pro odstraňování prachu.<sup>24</sup> Jedná se o velmi účinnou metodu (účinnost přes 99 % pro částice nad  $1 \mu\text{m}$ ). Nevýhodou jsou vysoké provozní náklady a odpadní voda, kterou je nutno omývat stěny proti zanášení.

#### • Mokrý vypírka

V praxi je nejrozšířenější metodou čištění plynu od dehtu a prachu mokrá vypírka. Byla hojně aplikována především v 90-tých letech minulého století.

Při odlučování dehtu v pračce nastávají v zásadě tři hlavní děje:<sup>46</sup>

- horký plyn se ve styku s chladnou kapalinou ochlazuje a dochází ke kondenzaci dehtu – jednak na rozhraní prací kapalina-plyn, jednak na chladném povrchu konstrukce pračky a jednak v nevyplněném prostoru (vznik dehtové mlhy – soubor velmi jemných kapalných částic s velikostí řádově od setin  $\mu\text{m}$  až do cca  $10 \mu\text{m}$ );
- z kondenzované kapičky, které se mohou shlukovat ve větší celky, dále proudí pračkou, obtékají překážky ve formě smáčené výplně pračky nebo rozstříkovaných kapiček prací kapaliny a některé se vlivem setrvačnosti na překážkách zachycují;
- na rozhraní prací kapalina-plyn dochází k ději, který bychom mohli nazvat absorpcí, lépe však přenosem hmoty difusí.

Většina praček sbírá kapičky dehtu prostřednictvím srážek materiálu s kapičkami prací tekutiny, obvykle vody. Pro vytvoření kapiček se předpokládá předchozí ochlazení plynu, obvykle z teploty filtrace kolem cca  $250 \text{ }^\circ\text{C}$ , kdy jsou z plynu odstraněny pevné částice, na teplotu pod  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ . Obvykle je požadována výstupní teplota plynu v rozsahu  $15\text{--}30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Pračka tedy musí plnit funkci chladiče a odlučovače jemné dehtové mlhy, někdy také odlučovače pevných částic. Vysoký obsah pevných částic v plynu však často ovlivňuje účinnost odloučení dehtu.

Znečištěné odpadní vody je třeba před vypuštěním vyčistit. To se nejčastěji děje mokrou oxidací a adsorpcí znečišťujících látek na aktivním uhlí. Čištění zvyšuje finanční i energetickou náročnost zařízení.

Pro odstranění dehtu v pračce lze využít mimo kondenzaci a srážení částic dalších fyzikálních jevů jako je difuze, rozpustnost a především adsorpce, a proto je vhodné zaměřit pozornost na vlastnosti prací kapaliny, které by zajistily vedle klasického principu sběru částic přídatný čistící efekt. Adsorpční medium (organická rozpouštědla, oleje, bionafta) je zvoleno tak, aby rozpouštělo dehty, snížilo jejich rosný bod a bylo účinné i při vyšších teplotách. Adsorpce za vyšších teplot nezpůsobuje tak markantní kondenzaci

vodní páry a nevznikají tak těžkozpracovatelné vodní roztoky.<sup>70</sup> Účinnost absorpce klesá s nasycením absorpčního media dehtu, je tedy nutná regenerace nebo termická likvidace (např. přímo ve zplyňovači).

Nevýhodou systémů s pračkou plynu je snížení celkové účinnosti zařízení. Citelné teplo plynu přechází do vody o poměrně nízké teplotě a může být tudíž využito jen v omezené míře. Druhou nevýhodou je ve většině případů produkce znečištěné vody, kterou je před vypuštěním do kanalizace nutno předčistit.

Obecně je vypírání plynu efektivní metodou odstranění dehtu. Bylo však vyzkoušeno, že použití mokřých praček k odstranění dehtu v zařízeních se zplyňováním biomasy malého měřítka není příliš spolehlivou metodou. Je to zapříčiněno především tím, že typy praček, které jsou ekonomicky dostupné pro malá zařízení, nejsou vždy při odstraňování dehtu účinné. Například jednoduché sprchové pračky odstraní méně než polovinu dehtu z produkovaného plynu.

Širšímu komerčnímu uplatnění systémů s pračkami plynu brání ekonomicko-ekologické problémy – pořizovací náklady, cena prací kapaliny, snížení účinnosti systému, produkce znečištěné vody.

**Tab. 14** Přibližná účinnost odstraňování dehtu metodou mokré vypírky <sup>71</sup>

Technologie	účinnost odstranění dehtu
sprchová věž	těžké dehty 11–25 %
	PAH 40–60 %
	fenoly 0–60 %
	těžké dehty 29 %
venturiho pračka	50–90 %
venturiho a sprchová pračka	kondenzovatelné složky 83–99 %
venturiho pračka s odlučovačem kapek	kondenzovatelné organické složky 93–99 %
vírová pračka	odpařené nečistoty 66–78 %

- **Bariérové filtry**

Tato technologie je pro odstraňování dehtu velice těžko aplikovatelná, protože odstraňování filtračního koláče z povrchu filtru je problematické. V malých měřících (sesuvné zplyňovače) se používají kovové nebo keramické filtry.

Dále se mohou využívat filtry se sytkým ložem, kde se jako materiálu používají dřevěné piliny a štěpka, korek, písek. Nevýhodou je nízká účinnosti, velké množství odpadního materiálu a vysoká tlaková ztráta.

- **Elektrostatické filtry**

Také mokré elektrostatické filtry pracují na podobném principu jako při odstraňování prachu, tedy ionizací kapiček dehtu a jejich zachytávání na sběrných elektrodách. Povrch těchto elektrod musí být kontinuálně omýván pro odstraňování zkondenzovaného dehtu. Technologie pracuje při teplotách okolo 150 °C. Rozšíření této technologie s vysokou účinností (nad 99 %) brání vysoké pořizovací a provozní náklady.

- **Cyklónové filtry**

Pracují, stejně jako u odstraňování prachu, na principu setrvačných sil. Pro dehtové páry a kapičky mají velice nízkou účinnost a jejich provoz je navíc problematický pro nutnost odstraňování zkondenzovaného dehtu ze stěn cyklónu.

- **Aktivní uhlí**

Aktivní uhlí je průmyslově vyráběný uhlíkatý produkt s pórovitou strukturou a velkým vnitřním povrchem, který může adsorbovat široké spektrum látek (organické a nepolární látky, např. rozpouštědla, barviva, oleje apod.). Přednostně se adsorbují vysokomolekulární látky a nepolární sloučeniny. Adsorpční schopnost stoupá s bodem varu a molekulovou hmotností. Adsorpce uhlovodíků na aktivním uhlí je tedy velmi účinná.

Adsorpce je povrchový jev. Adsorpcí je označováno hromadění určité látky v tzv. fázovém rozhraní, což je přechodová oblast molekulárních rozměrů na rozhraní kterýchkoliv dvou fází. Tato přechodová oblast vzniká vlivem povrchových sil určených povahou a složením obou fází a má odlišné složení než obě fáze. V praxi se s adsorpcí setkáváme nejčastěji při styku plynu nebo roztoku s tuhou fází, která je označována jako adsorbent, látka adsorbovaná jako adsorbát. Platí, že čím vyšší koncentrace, tím vyšší adsorbované množství. Dalším činitelem, který ovlivňuje adsorpci, je teplota a tlak, resp. koncentrace adsorbátu. Při konstantní teplotě je množství látky adsorbované jednotkou hmoty adsorbentu jednoznačnou funkcí tlaku nebo koncentrace.

Rozborem rovnovážného stavu za konstantní teploty odvodil J. Langmuir rovnici tzv. adsorpční izotermy, která popisuje rovnováhu mezi zbytkovou koncentrací látky v kapalině nebo plynné fázi a množstvím adsorbované látky:

$$a = \frac{k_1 \cdot c}{1 + k_2 c} = \frac{k_1 \cdot p}{1 + k_2 p} \quad \text{rovnice 19}$$

kde

*a je množství adsorbátu adsorbovaného na 1 g adsorbentu [mol.g<sup>-1</sup>],  
k<sub>1</sub> a k<sub>2</sub> jsou konstanty charakterizující adsorbent a adsorbát,  
c je rovnovážná koncentrace,  
p rovnovážný tlak po adsorpci [Pa].*

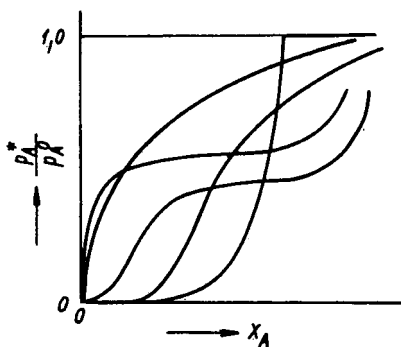
V některých případech, kdy dochází k adsorpci ve více vrstvách, vystihuje data  $a = f(c)$  lépe empirická rovnice, kterou navrhl Freundlich:

$$a = \frac{x}{m} = k \cdot c^{\frac{1}{n}} = k \cdot c^\alpha \quad \text{rovnice 20}$$

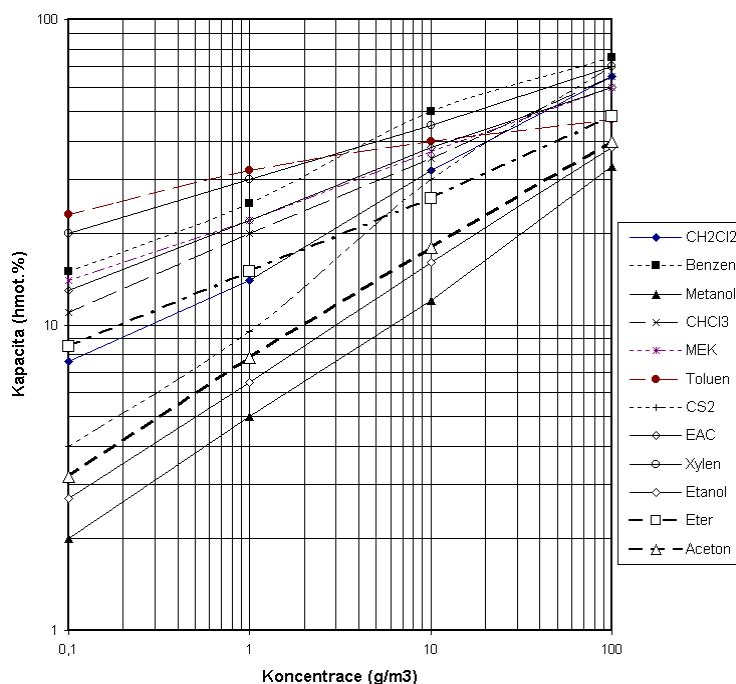
kde

*k a  $\frac{1}{n} = \alpha < 1$  jsou konstanty charakterizující adsorbent a adsorbát za dané teploty;  
x je látkové množství adsorbované látky  
m je hmotnost adsorbentu [g],  
c je koncentrace látky po dosažení adsorpční rovnováhy.*

Adsorpční izotermy mají různé tvary – viz Obr. 33. Na Obr. 34 jsou adsorpční izotermy pro některé uhlovodíky.



**Obr. 33** Typy adsorpčních izoterem při adsorpci par <sup>132</sup>



**Obr. 34** Adsorpční izotermy rozpuštědel na aktivním uhlí (vzduch 25 °C) <sup>72</sup>

Při adsorpci rozeznáváme fyzikální adsorpci a chemisorpci. Fyzikální adsorpce je založena na působení van der Waalových sil. Při tomto procesu zůstávají adsorbované látky chemicky nezměněny. Při chemisorpci dochází k chemickým vazbám mezi adsorbovanými látkami a povrchem tak, že se mění jejich chemická struktura. Chemisorpce je nevratná.

Aktivní uhlí je vyráběno z kokosových skořápek, uhlí, dřeva rašeliny apod., prodává se ve tvaru prášku, granulí, peletek či tkanin. Výroba aktivního uhlí se nazývá aktivace. Při aktivaci vzniká mikrokrytalický uhlík a velké množství různě velkých pórů. Vnitřní povrch aktivního uhlí je větší než  $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , šířka pórů je v rozmezí 0,3–1000 nm. Právě velikostí vnitřního povrchu a strukturou a jemností pórů je dána adsorpční schopnost aktivního uhlí.

Aktivní uhlí adsorbuje organické látky a těmito látkami je kontaminováno. Adsorpce plynů a par na aktivním uhlí probíhá zprvu velmi rychle a zpomaluje se teprve tehdy, když se tenze par zkondenzované látky v aktivním uhlí blíží parciálnímu tlaku této látky v plynu.<sup>73</sup> Je-li uhelný filtr nasycen separovanými uhlovodíky, začínají být lehčí uhlovodíky vytlačovány do odcházejícího plynu. Adsorpce je reverzibilní proces a škodliviny lze odstranit z aktivního uhlí desorpcí nebo reaktivací.

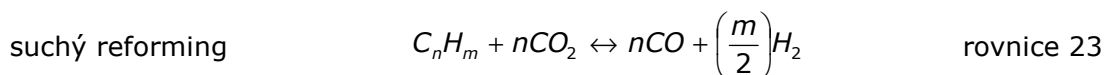
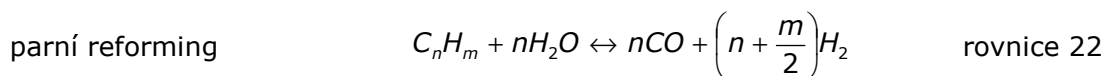
Aktivní uhlí lze také použít k odstranění složek síry z plynu. Na aktivním uhlí je sirovodík okysličován a vzniká elementární síra a vodní pára (dle rovnice 21), reakce je exotermická ( $\Delta H_r = -443,801 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).<sup>73</sup> Částice elementární síry však zanáší jemné póry aktivního uhlí, které tím ztrácí svou adsorpční schopnost.



Funkci aktivního uhlí mohou částečně nahradit prachové částice odcházející ze zplyňovacího generátoru tvořené především nespálenými částicemi biomasy. Jejich aktivita je sice vysoká, ale nižší než aktivita průmyslově vyráběného aktivního uhlí.

## 5.2 Termické a katalytické metody čištění

Termické metody spočívají v rozkladu dehtu na CO a H<sub>2</sub>, příp. lehčí uhlovodíky, vlivem vysokých teplot (u dehtu z biomasy nad 1200 °C) podle rovnic parního nebo suchého reformingu:



Pro snížení potřebných reakčních teplot se mohou do procesu štěpení dodávat katalyzátory. Termické metody se mohou aplikovat buďto přímo ve zplyňovacím generátoru (tzv. primární metody) nebo v přidavném zařízení (sekundární opatření). Primární metody jsou zajímavé i díky tomu, že mají potenciál zvýšit celkovou účinnost přeměny energie a současně omezují potřebu odstraňování dehtu z plynu a jejich následnou likvidaci.

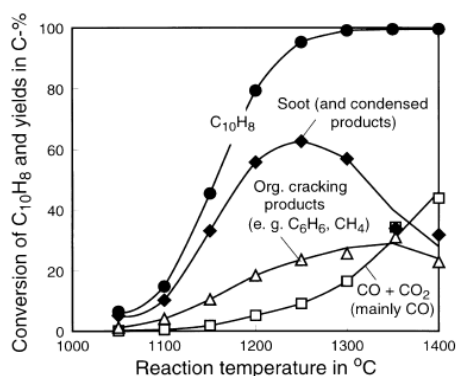
Sekundární opatření se týkají technologií aplikovaných v přidavném zařízení za samotným zplyňovacím generátorem. V sekundárních zařízeních na bázi termických metod se využívá výhradně reakcí za přítomnosti katalyzátoru. Nevýhodou sekundárních metod je nutnost výstavby zařízení, což s sebou nese dodatečné investiční a provozní náklady. Oproti tomu za výhody sekundárního čištění v separátním katalytickém loži lze považovat, že:<sup>38</sup>

- neprobíhají další pyrolýzní reakce,
- je možný snadnější návrh zařízení tak, aby docházelo k dobrému kontaktu plynu s katalyzátorem,
- operační teplota sekundárního filtru se snadněji reguluje,
- prachové částice a ostatní nečistoty (S, Cl) mohou být odstraněny před katalytickým filtrem.

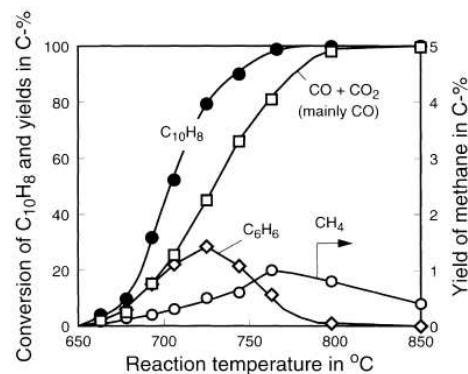
### 5.2.1 Termický rozklad

Bez přítomnosti katalyzátoru lze dehet úspěšně termicky štěpit při teplotách nad cca 1200 °C.<sup>31</sup> Minimální teplota pro požadovanou účinnost eliminace není charakterizována a závisí na typu vzniklých složek dehtu. Např. pro protiproudé sesuvné zplyňovače, kde se tvoří převážně primární dehet (nestabilní pyrolýzní produkty) může být dostatečná již teplota okolo 900 °C. Podle literatury dehet rychle teplotně degraduje nad teplotou 950 °C.<sup>25</sup> Degradace dehtu může částečně proběhnout i při delším setrvání na teplotě zplyňování, ale zvláště účinná je při teplotách vyšších než 1300 °C při zplyňování kyslíkem.<sup>74</sup>

Potřebných reakčních teplot se obvykle dosahuje částečným spálením vyrobeného plynu, kdy často dochází k poklesu výhřevnosti až o 25–30 % (záleží na použitém oxidačním činidle – vzduch/O<sub>2</sub>),<sup>74, 75</sup> nebo plasmou. Oba zmíněné postupy výrazně oslabují ekonomickou stránku zplyňování, a proto v případě zplyňování biomasy termický rozklad není vhodnou metodou vedoucí k redukci obsahu dehtu v plynu.



**Obr. 35** Závislost termické konverze naftalenu na reakční teplotě<sup>32</sup>



**Obr. 36** Závislost katalytické konverze naftalenu na reakční teplotě<sup>32</sup>

### 5.2.2 Katalytický rozklad

Katalytické metody čištění plynů pro svoje reakce využívají katalyzátorů, což jsou chemické látky, které mají schopnost měnit rychlost chemických reakcí, aniž by samy reagovaly. Katalyzátor se během reakce nespotřebovává, účastní se totiž tvorby nestálých meziproduktů, které se dále rozpadají za vzniku produktu. Katalyzátor je pak připraven pro další povrchové reakce. Do chemické rovnice celkové chemické přeměny proto nemusíme katalyzátor zahrnout.<sup>76</sup> Na Obr. 35 a Obr. 36 je patrný rozdíl teplot pro katalytickou a nekatalytickou redukci naftalenu.

Pro katalytickou podporu reakce jsou do zplyňovacího procesu přidávány různé materiály jako olivín, křemenný písek a jiné minerální a kovové materiály. Materiál může být přidáván přímo do lože nebo jím můžeme předběžně impregnovat biomasu (takto se aplikují různé soli alkalických kovů). Jako nejvhodnější se však pro svou dostupnost, cenu a vlastnosti jeví v široké míře odzkoušený dolomit nebo vápenec.<sup>77,78</sup> Ve fluidním loži, kde probíhají reakce intenzivně díky poměrně vysokým teplotám a turbulentnímu proudění, však dochází k otěru a deaktivaci katalyzátoru. V pevném loži je na druhou stranu občas nedostatečný kontakt mezi katalyzátorem a dehtem, a proto není eliminace dehtu dostatečně účinná. V 80. letech byl prováděn rozsáhlý výzkum katalytického rozkladu dehtu v reaktoru s řadou zajímavých výsledků. Současný výzkum naznačuje, že použitím tzv. in-situ katalyzátorů můžeme snížit úroveň dehtu o 40–70 %, <sup>38</sup> ale pro kompletní odstranění dehtu se jeví jako neefektivní, alespoň pro systémy zplyňování ve velkém měřítku. Toto se potvrdilo i v rámci výzkumu EÚ.<sup>79</sup> Navíc příliš intenzivní rozklad některých lehčích složek dehtu může vést k tvorbě velice těžko odbouratelných aromatických sloučenin. Dále není možno používat vápenaté materiály v tlakových zplyňovacích zařízeních, protože při tlaku 0,5–1 MPa je parciální tlak CO<sub>2</sub> příliš vysoký a nedochází ke kalcinaci. Účinnost primárních opatření se sice značně zvýšila, avšak další výrazné změny již nejsou na tomto poli očekávány.<sup>43</sup> Pro příklad je možno uvést, že za použití olivínu jako materiálu lože a při zplyňování parou byl obsah dehtu snížen na 1,5–4,5 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> – např. zařízení v Güssing.<sup>80</sup> Podrobnější rozbor aplikace katalyzátorů pro čištění plynu ze zplyňování biomasy je v kapitole 6.

## 6 Katalyzátory pro odstranění dehtu

Kapitola se do hloubky zabývá mechanismem katalytického štěpení dehtu, jednotlivými typy katalyzátorů, jejich vlastnostmi a provozními problémy.

### 6.1 Rychlost chemických reakcí

Chemická reakce nastává tehdy, kdy dojde ke srážce alespoň dvou částic tak, aby mezi nimi mohly vzniknout vazebné síly. Faktory ovlivňující výsledek chemických reakcí jsou:

- intenzita srážek molekul – intenzitu ovlivňuje rychlost pohybu molekul (atomů), která je závislá na teplotě. Závislost na teplotě lze vyjádřit pomocí Arrheniova vztahu

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{R \cdot T}} \quad \text{rovnice 24}$$

kde

$A$  je frekvenční faktor [-]

$E_a$  je aktivační energie [kJ.mol<sup>-1</sup>]

$R$  je univerzální plynová konstanta [J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>]

$T$  je teplota [K]

Frekvenční faktor reprezentuje počet účinných srážek molekul – tedy srážek, kdy jsou molekuly k sobě správně orientovány. Počet srážek závisí na celkové koncentraci reaktantů. Reakce, jež mají větší aktivační energii, jsou citlivější na teplotu, katalytické reakce jsou na změnu teploty méně citlivé, a naopak, reakce nekatalytické jsou s teplotou urychlovány více.

- četnost srážek molekul – je ovlivněna počtem částic přítomných v objemové jednotce, tedy koncentrace látky v objemu a u plynů také tlak,
- rovnováha - v rovnováze dochází k vyrovnání rychlostí oběma směry, to znamená, že část produktů reakce je zpětně přeměňována na reaktanty. O výsledném směru reakce rozhodují rychlosti obou dílčích reakcí

$$r = \bar{r} - \bar{r} = \bar{k} \cdot c_A^a \cdot c_B^b - \bar{k} \cdot c_Y^y \cdot c_Z^z \quad \text{rovnice 25}$$

kde

$\bar{k}$  a  $\bar{k}$  jsou rychlostní konstanty dopředné a reverzní reakce

$c_i$  je koncentrace  $i$ -tého reaktantů nebo produktu

Za předpokladu, že rychlostní konstanty dopředné a zpětné reakce mají stejnou velikost, můžeme psát vztah pro rovnováhu

$$K = \frac{c_A^a \cdot c_B^b}{c_Y^y \cdot c_Z^z} \quad \text{rovnice 26}$$

Rychlost chemické reakce v jednotkovém objemu je dána časovou změnou látkové koncentrace kterékoliv látky účastnící se reakce, dělená stechiometrickým koeficientem téže látky. Pro obecnou rovnici



lze rychlost vyjádřit

$$r = -\frac{1}{a} \frac{dc_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dc_B}{dt} = \frac{1}{z} \frac{dc_Z}{dt} = \frac{1}{y} \frac{dc_Y}{dt} \quad \text{rovnice 28}$$

Základní bilanční rovnice pro trubkový reaktor s pístovým tokem v ustáleném stavu.

$$\frac{r}{c_A^0} = \frac{dx}{d\left(\frac{W}{F}\right)} \quad \text{rovnice 29}$$



kde

$c_k$  je stechiometrický koeficient

$F$  je průtok plynu filtračním ložem [ $m^3 \cdot s^{-1}$ ]

$W$  množství katalyzátoru [kg]

Pro řešení bilanční rovnice je nutné vyjádřit rychlost reakce.

$$r = k \cdot \prod a_i^{\varphi_k} \quad \text{rovnice 30}$$

kde

$\varphi_k$  je stechiometrický koeficient

pro nevratnou reakci 1. řádu platí

$$r = k \cdot c_A^a \quad \text{rovnice 31}$$

$$c_A = c_A^0(1 - x_A)$$

$$r = k \cdot c_A^0 \cdot (1 - x_A)$$

dosadíme do rovnice 29 a po úpravách získáme

$$\frac{W}{F \cdot c_A^0} = \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{k \cdot c_A^0(1 - x_A)} \quad \text{rovnice 32}$$

za zjednodušujícího předpokladu, že se jedná o děj s izotermickým průběhem ( $k = \text{konst.}$ ) a koncentrace není závislá na stupni konverze ( $c_A^0 = \text{konst.}$ ) můžeme rovnici upravit na

$$k \cdot \left(\frac{W}{F}\right) = \int_{x_A=0}^{x_A} \frac{dx_A}{1 - x_A} \quad \text{rovnice 33}$$

po integraci získáme konečný vztah

$$x_A = 1 - e^{-k \cdot \frac{W}{F}} = 1 - e^{-k \cdot \frac{1}{SV}} \quad \text{rovnice 34}$$

Stupeň konverze je závislý na prostorové rychlosti (SV) a rychlostní konstantě.

Pro zjištění závislosti rychlosti reakce dosadíme do rovnice 31

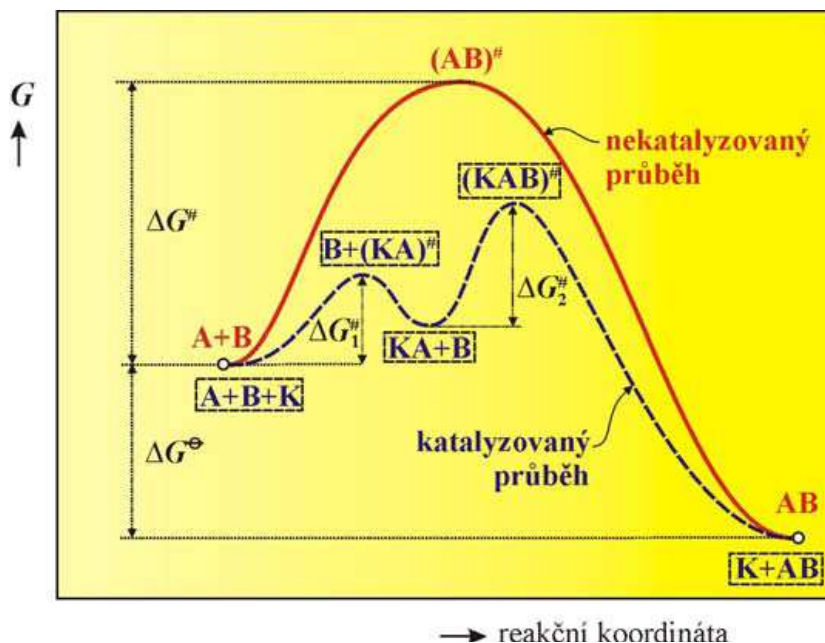
$$r = k \cdot c_A^0 \cdot \left(1 - 1 + e^{-k \cdot \frac{1}{SV}}\right) = k \cdot c_A^0 \cdot e^{-k \cdot \frac{1}{SV}} \quad \text{rovnice 35}$$

Rychlost chemických reakcí tedy závisí zejména na:

- fyzikálních podmínkách (teplota, tlak)
- koncentraci reagujících látek
- přiblížení k rovnováze
- povaze reagujících látek
- homogenitě a velikosti částic
- přítomnosti katalyzátoru (vlastnosti, množství)

### 6.1.1 Katalýza

Katalýzou je nazývána změna rychlosti chemických reakcí vyvolaná přítomností látek zvaných katalyzátory. Katalyzátory nemění polohu chemické rovnováhy, ale pouze urychlují rychlost přímé resp. zpětné reakce. Výsledná rychlost reakce se mění tím, že katalyzátory tvoří s výchozími látkami a produkty na svém povrchu reaktivní meziproducty, přes které probíhá reakce s menší aktivační energií, než jaká by byla nutná pro reakce bez katalyzátoru (jak je patrné z Obr. 37). Tím umožňují provést reakce za podstatně nižších teplot, případně reakce, které by vůbec neprobíhaly.



**Obr. 37** Energetický diagram katalyzované a nekatalyzované reakce <sup>81</sup>

Rozlišujeme katalýzu:

- homogenní - reaktanty a katalyzátor jsou v systému přítomny ve stejné fázi
- heterogenní - katalyzátor je vždy v pevné fázi a reaktanty jsou plynné nebo kapalné; tento typ katalýzy se v průmyslu používá nejčastěji

Chemické reakce probíhají na povrchu hmoty katalyzátoru, jejich průběh závisí na vlastnostech reagujících látek a na vlastnostech katalyzátoru.

Jako katalyzátory se používají tři skupiny látek:

- kovy – Pd, Pt, Ni, Co, Cu, Fe
- oxidy kovů – ZnO, CrO<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> – jejich aktivita je nižší než aktivita kovů, přijatelných reakčních rychlostí se dosahuje při vysokých teplotách
- sulfidy – WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NiS – nízká aktivita

### 6.1.2 Kinetika katalytické povrchové reakce

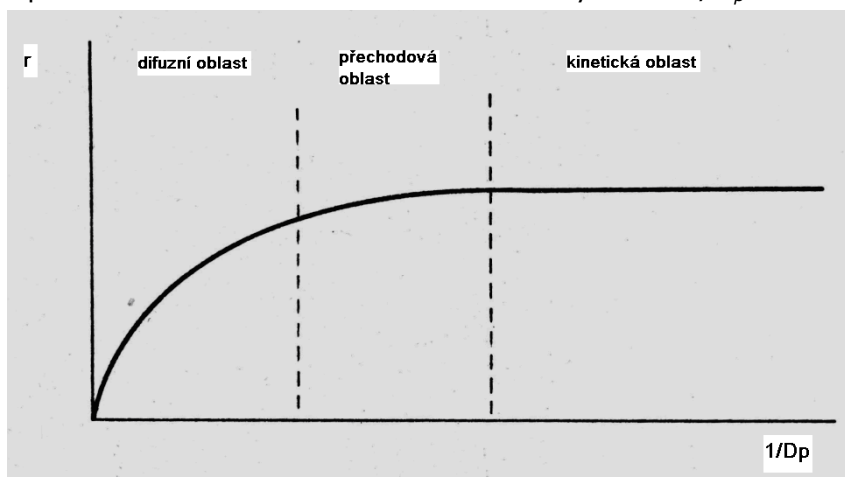
Při čištění plynů se uplatňuje heterogenní katalýza mezi plynem a tuhým katalyzátorem. Reakce probíhá na povrchu katalyzátoru (proto je snaha mít co největší aktivní povrch). Katalýza se skládá z následujících pěti kroků:<sup>82</sup>

- 1) vnější difúze reaktantů (plynných látek) k povrchu katalyzátoru a vnitřní difúze v pórech katalyzátoru, kdy výchozí látky difundují póry od povrchu zrna k jeho středu,
- 2) adsorpce reagujících složek (chemisorpce) na povrchu katalyzátoru za vzniku chemické sloučeniny,
- 3) chemická reakce reaktantů sorbovaných na povrchu ve vzájemné blízkosti - přeskupení atomů za vzniku povrchových komplexů typu produkt-katalyzátor,
- 4) desorpce produktu katalytického procesu za regenerace aktivního centra katalyzátoru,
- 5) difúze produktu póry zrn směrem k povrchu katalyzátoru a difúze produktu od povrchu katalyzátoru.

Katalýza je tedy soubor několika na sebe navazujících kroků, má-li tedy některý z nich podstatně nižší rychlostní konstantu než všechny ostatní, stane se dějem určujícím výslednou rychlost. Kroky 1) a 5) jsou obvykle rychlé, takže pouze v případě mimořádně aktivních katalyzátorů mohou být určující pro výslednou rychlost. Rychlost difúze závisí na teplotě jinak, než rychlost chemické reakce. Rychlost difúze je přímo úměrná  $\sqrt{T}$ ,

kdežto rychlost reakce je (podle rovnice 24) přímo úměrná  $e^{-E/RT}$ . Jestliže tedy rychlost katalytické reakce vzrůstá s teplotou jen mírně, může to být případ, kdy je řízená difúzí. Dílčí děje 2) a 4) mají obvykle vyšší rychlostní konstanty než děj 3), avšak přesto jsou známy reakce, kde i tyto kroky mohou být ději řídicími. Obvykle je však řídicím dějem vlastní reakce na povrchu, tj. děj 3).<sup>83</sup>

Určující děj záleží také na velikosti zrn katalyzátoru. Je-li katalyzátor ve tvaru prášku, je určujícím dějem chemická reakce. Pokud ale používáme katalyzátor ve tvaru tablet nebo válečků o průměru např. 5 mm, bude celková rychlost děje závislá spíše na vnitřní difúzi. Pro vystižení zpomalení reakce vnitřní difúzí se často používá poměr aktuální reakční rychlosti k rychlosti, jaká by byla pozorována v režimu bez vlivu difúze, v závislosti na převrácené hodnotě velikosti částic katalyzátoru  $1/D_p$ .



**Obr. 38** Závislost reakční rychlosti na průměru zrna

Rychlost katalytické reakce je rovna počtu molů klíčové složky, který zreaguje za jednotku času na jednotkovém váhovém množství katalyzátoru.

$$\text{reakční rychlost} \quad r = -\frac{dn_A}{d\tau_r} \cdot \frac{1}{W} \left[ \text{mol}_A \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \right] \quad \text{rovnice 36}$$

kde

$n_A$  je počet molů klíčové složky [ $\text{mol}_A$ ]  
 $\tau_r$  je reakční doba [s]

$$\text{rychlost vztahovaná na povrch katalyzátoru} \quad r_{\text{spec}} = \frac{r}{S_{\text{kat}}} \left[ \text{mol}_A \cdot \text{m}_{\text{kat}}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \right] \quad \text{rovnice 37}$$

kde

$S_{\text{kat}}$  specifický povrch katalyzátoru [ $\text{m}_{\text{kat}}^2 \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$ ]

## 6.2 Vlastnosti katalyzátorů

Katalyzátory jsou většinou anorganické látky, které se mohou skládat z jedné nebo více látek (vícesložkové katalyzátory). O účinnosti katalyzátoru nerozhoduje pouze jeho chemické složení, ale také jeho fyzikální vlastnosti a provozní podmínky:

- Velikost povrchu katalyzátoru – protože chemická přeměna probíhá především na povrchu zrn katalyzátoru, měla by zrna mít povrch co největší. Proto se jako nosiče aktivního prvku katalyzátoru používají látky, které dosahují vysoké poréznosti a jejich měrný povrch dosahuje až stovek čtverečných metrů na jeden gram hmotnosti. Jedná se například o křemeliny, aluminy, aluminosilikáty, zeolity. Na tyto nosiče je pak nanášena vrstva katalyzátoru v jemné disperzní formě. Vyšší poróznost vede k nižší mechanické pevnosti.
- Aktivita katalyzátoru – jedná se v podstatě o vyjádření účinnosti použití katalyzátoru, která je dána změnou rychlosti chemické reakce. Lze ji také vyjádřit

aktivační energií, rozdílem reakčních rychlostí, poměrem rychlostních konstant katalyzované a nekatalyzované reakce. Je závislá na teplotě, tlaku a hydrodynamických podmínkách v katalytickém reaktoru, na správném výběru katalyzátoru pro dané reakce a na koncentraci výchozích látek a produktů katalýzy.

aktivita katalyzátoru  $k_v^{celk} = (1 - \varepsilon) \cdot k_s \cdot O_v \cdot a \cdot \varphi$  rovnice 38

kde

$\varepsilon$  je mezerovitost vrstvy [-]

$k_s$  je specifická aktivita (rychlostní konstanta) vztažená na jednotku aktivního povrchu katalyzátoru

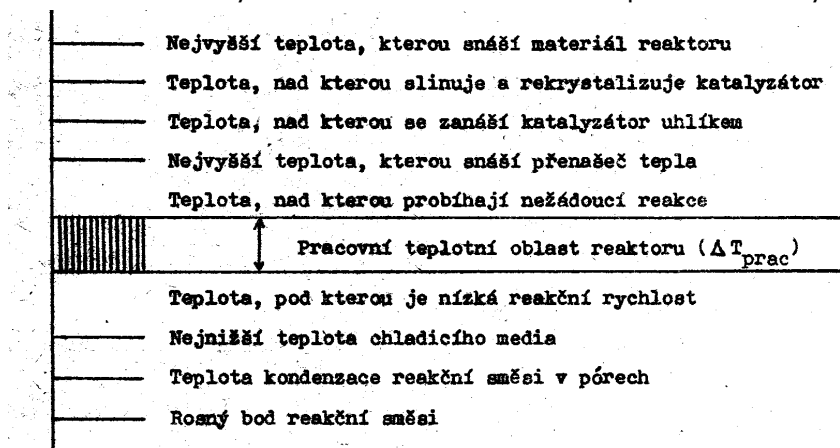
$O_v$  je celkový specifický povrch vztažený na jednotku objemu katalyzátoru

$a_r$  je relativní podíl aktivního povrchu z celkového povrchu katalyzátoru (hlavně pro katalyzátor nanesený na vodiči)

$\varphi$  je stupeň využitelnosti

Specifická aktivita katalyzátoru je určena chemickými vlastnostmi katalyzátoru a jeho topografií povrchu (počtem aktivních center). Stupeň využitelnosti zohledňuje vlivy difúze k povrchu katalyzátoru. Je tím větší, čím je větší poměr rychlosti transportu hmoty vůči rychlostní konstantě. Je ovlivněn především teplotou, tlakem či přidávkem inertu. Závisí také na tvaru vlastního katalyzátoru, porózitě a velikosti pórů. Specifický povrch je určen velikostí povrchu katalyzátoru.

- Selektivita – je vyjádřena poměrem rychlosti tvorby produktu a celkové rychlosti přeměny reaktantů na produkty. Závisí na mnoha faktorech jako složení, teplotě, tlaku. Obecně klesá s přibývajícím dobou styku katalyzátoru s reaktanty.
- Velikost zrna – zvětšování velikosti porézního zrna znevýhodňuje vnitřní difúzi – koncentrace se vyrovnávají pomaleji.
- Teplotní pracovní oblast – při návrhu reaktoru je nutné především určit oblast, v níž se může pohybovat teplota reakční směsi, aniž by docházelo k ekonomickým ztrátám. Tato teplotní oblast je omezena vlastnostmi reaktoru a probíhajícími reakcemi.
- Nejnižší přípustná teplota je zpravidla určena rychlostí reakcí (od určité teploty je již reakce tak pomalá, že se jí nevyplatí provozovat), někdy může být tato teplota dána bodem tuhnutí reakční směsi, rosným bodem reakčních směsí atp. Dále může docházet ke kondenzaci par v pórech katalyzátoru, a to i nad rosným bodem celé směsi.
- Nejvyšší přípustná teplota je dána přípustnou teplotou materiálu reaktoru, reakční směsí a především teplotou, při které je stabilní struktura katalyzátoru. Dále se při vysokých teplotách projevují rozkladné reakce organických látek a dochází k usazování uhlíku a vysokomolekulárních látek na povrchu katalyzátoru.



Obr. 39 Schéma oblasti pracovních teplot katalyzátoru <sup>82</sup>

- Tepelná stabilita katalyzátoru – při vysokých teplotách mohou probíhat u katalyzátorů rekrystalizační chemické procesy za vzniku neaktivních krystalů, ale také může růst velikost zrn bez změny chemického složení krystalů, zmenšování povrchu krystalu a jejich slinování.
- Odolnost katalyzátorů k působení katalytických jedů – je jedna z nejdůležitějších vlastností katalyzátorů, která rozhoduje o vhodnosti použití katalyzátoru pro daný proces.
- Pracovní tlak – použití jiného než atmosférického tlaku má především termodynamické a kinetické důvody. U některých reakcí leží pracovní teplotní oblast v oblasti teplot, při nichž je termodynamická rovnováha reakce za atmosférického tlaku velmi nepříznivá. Zvýšením tlaku se posune rovnovážné složení, zvýší se reakční rychlost a tím se posune dolní hranice pracovní teploty k nižším teplotám. Podobně je možné využít snížení tlaku u reakcí spojených se vzrůstem počtu molů.
- Možnost regenerace – u katalyzátorů všech typů dochází postupem času ke ztrátě aktivity. Procesů, k tomu vedoucích, je celá řada (viz kapitola 6.6). Obnovení aktivity je závislé právě na tom, jak k deaktivaci došlo – jsou-li např. poškozeny krystaly nosiče, deaktivace je již nevratná. Mnohdy je možné katalyzátor regenerovat pofukováním vodní parou či termickou cestou vypálením uhlíku. Katalyzátor je tím lepší, čím více metod regenerace je možných.

### 6.3 Typy katalyzátorů

Mezi dnes nepoužívanější katalyzátory patří zejména katalyzátory niklové a katalyzátory na bázi vápenatých materiálů. Tyto katalyzátory se od sebe liší svou pracovní teplotou a odolností vůči deaktivaci. Dalším nebezpečným rozdílem je jejich pořizovací cena.

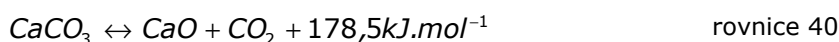
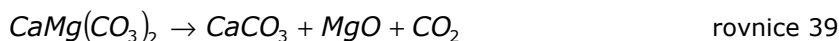
V minulosti byl též prováděn reforming na katalyzátorech složených z alkalických kovů. Aplikovaly se především jako primární opatření (v sekundárních zařízeních vykazovaly nízkou účinnost) impregnací paliva roztoky nebo přímým (suchým) přidáváním do paliva. Jejich průmyslová aplikace nebyla realizována z důvodu vysokých provozních nákladů, nižší účinnosti a především kvůli znečištění popele i plynu složkami katalyzátoru. Jako katalyzátor mohou sloužit i alkalické kovy obsažené v popelu používané biomasy. Jejich množství je však tak malé, že pro praktické využití nemají větší význam.<sup>84</sup>

#### 6.3.1 Přírodní materiály pro čištění energoplynu

Pod přírodními materiály se rozumí pálené vápno ( $\text{CaO}$ ), vápenec ( $\text{CaCO}_3$ ), dolomit ( $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ) a olivín ( $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ). V současné době jsou vápenaté materiály používány jako prvky pro odstraňování sloučenin síry ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  a  $\text{COS}$ ) ze spalin a generátorových plynů po spalování a zplyňování uhlí.

Nejčastěji využívaný vápenatý katalyzátor pro rozklad dehtu je dolomit. Kalcinovaný dolomit používaný jako katalyzátor pro destrukci dehtu ze zplyňování biomasy je předmětem delšího podrobného zkoumání. Výzkumem jeho použití se zabývá řada evropských i světových pracovišť (Univerzita v Madridu, výzkumné centrum VTT Finsko, ECN Holandsko aj.) a již má i své průmyslové aplikace.

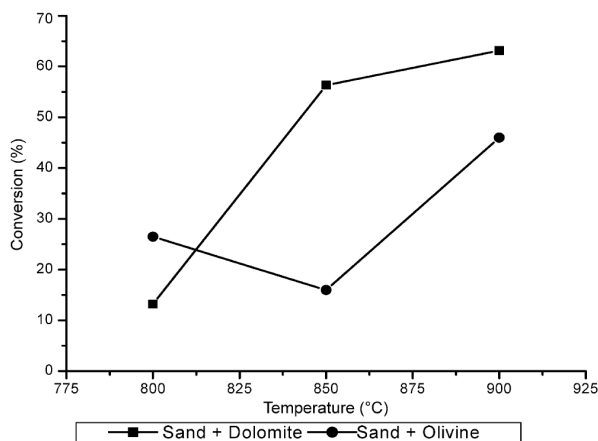
Dolomit je vápenato-hořečnatá ruda s chemickou formulací  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  a jeho složení je ~22%  $\text{MgO}$ , ~30%  $\text{CaO}$ , ~47%  $\text{CO}_2$  a jiné menšinové kovy.<sup>85</sup> Dolomit, a jeho v přírodě se vyskytující formy, nejsou pro konverzi dehtu použitelné, dokud nejsou převedeny z karbonátové formy na  $\text{CaO}$  – tzv. kalcinovány. Při kalcinaci dolomitu tedy probíhá rozklad uhlíkatého minerálu eliminací  $\text{CO}_2$  na formu  $\text{MgO-CaO}$  podle rovnice 39 a rovnice 40.<sup>68</sup> Uvolňováním  $\text{CO}_2$  klesá hmotnost částice a vytváří se pórovitá matrice  $\text{MgO-CaO}$ . K nežádoucímu smršťování nebo slinování dochází až při teplotách okolo 1100–1200 °C, což jsou teploty vyšší než běžné teploty zplyňování biomasy ve fluidní vrstvě. Princip kalcinace je zjednodušeně popsán rovnicemi rovnice 39 a rovnice 40, podrobný rozbor kalcinace je popsán v literatuře.<sup>86</sup>



Kalcinace MgO probíhá nad teplotou 750 °C a oproti CaCO<sub>3</sub> není závislá na parciálním tlaku CO<sub>2</sub>. Za kalcinační teplotu CaCO<sub>3</sub> (nad kterou je kalcinace velice intenzivní) je obvykle považována teplota, při které je rovnovážná disociační tenze CO<sub>2</sub> rovna parciálnímu tlaku oxidu uhličitého v plynu.<sup>87</sup> Je zřejmé, že k tomu, aby se v systému vyskytoval CaO a nikoliv CaCO<sub>3</sub>, musí být pracovní teploty vyšší než teplota kalcinační. Právě výše kalcinační teploty dolomitu omezuje efektivní využití tohoto katalyzátoru. Ke kompletní kalcinaci dolomitu v reálných podmínkách dochází při teplotách okolo 800–900 °C. Kalcinovaný dolomit také ztrácí schopnost štěpit dehet ve stavu, když je parciální tlak CO<sub>2</sub> vyšší než rovnovážný tlak rozkladu dolomitu. Při použití dolomitu za vyššího tlaku (2 MPa) se účinek dolomitu zvyšuje. Naopak, na rozdíl od kovových katalyzátorů na aktivitu dolomitu nemá vliv množství vodní páry v plynu.<sup>67</sup> Probíhá na něm spíše suchý reforming s CO<sub>2</sub> než reforming parní.<sup>84</sup> Výhodou dolomitu oproti kovovým katalyzátorům je jeho dobrá dostupnost, nízká cena a vysoká odolnost vůči deaktivaci.

Kalcinovaný dolomit nemá příliš velkou mechanickou pevnost, rychle podléhá otěru a proto není vhodný pro použití jako primární katalyzátor ve fluidním loži, ale našel použití v sekundárních katalytických ložích, zejména v ochranných ložích předcházejícím více aktivnímu reaktoru s niklovým katalyzátorem. Reaktory s pevným dolomitovým ložem jsou bez větších komplikací schopny odstraňovat z plynu i prach.<sup>88</sup>

Jiný typ přírodního katalyzátoru, s podobnými vlastnostmi jako kalcinovaný dolomit, používaný pro štěpení dehtu, je olivín. Olivín je více odolný materiál než kalcinovaný dolomit a bývá aplikován jako primární katalyzátor pro redukci dehtu vystupujícího z fluidních loží (využívá se např. v zařízení v Güssingu). Olivín je křemičitan (silikát) hořčíku a železa. Jeho aktivita je mírně nižší než aktivita kalcinovaného dolomitu, avšak jeho výhodou je dobrá mechanická pevnost a odolnost vůči otěru, díky které může být bez nesnází aplikován ve fluidním loži.<sup>40</sup> Olivín lze také použít jako nosič pro kovové katalyzátory.



**Obr. 40** Porovnání konverze dehtu na olivínu a dolomitu <sup>40</sup>

### 6.3.2 Kovové katalyzátory

K čištění plynu od dehtu se dá také využít kovových katalyzátorů, které jsou běžně využívané v petrochemickém průmyslu pro reforming nafty a zemního plynu na syntetický plyn, pro odstraňování CO<sub>2</sub>, získávání vodíku pro palivové články atp. Jejich výrobou se zabývá poměrně velké množství firem (Haldor Topsøe, BASF, Johnson Matthey Catalysts). Pro parní reforming se používají kovy osmé skupiny periodické soustavy. V Tab. 15 jsou uvedeny katalytické aktivity pro jednoduché oxidační reakce.

**Tab. 15** Porovnání katalytické aktivity<sup>89</sup>

Reaktant	pořadí oxidů dle aktivity
H <sub>2</sub>	Co>Cu>Mn>Ni>Fe>Zn>Cr>V>Ti
CH <sub>4</sub>	Co>Ni>Mn>Cu>Cr>Fe>Ti>V>Zn
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Cr>Co>Mn>Ni>Fe>Cu>Ti>V>Zn

Z katalyzátorů na kovové bázi je nejběžnější nikl nanesený na různých nosičích (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, zeolit). Katalyzátorům a jejich aplikaci pro čištění plynu od dehtu je věnována celá řada odborných publikací. Studie jsou prováděny ve větší míře na modelových plynech, kde jako modelového dehtu je využíváno naftalenu, v menší míře pak studie vychází z experimentů na reálném zařízení. Používáním niklových katalyzátorů jsou metan a vyšší uhlovodíky (za provozních teplot okolo 740 °C) redukovány nebo odstraněny a roste obsah H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub> v plynu. Některé studie také ukazují, že nikl redukuje množství NH<sub>3</sub> v plynu.<sup>31, 90</sup> Katalyzátory mají dostatečnou aktivitu od 730 °C a při době zdržení pod 0,1 s. Na rozdíl od dolomitu na kovových katalyzátorech probíhá intenzivně jak suchý, tak i parní reforming. Dále se využívají katalyzátory na bázi ZrO, které ale nemají tak vysokou konverzi dehtu, ale vyznačují se nižšími provozními teplotami a vyšší tolerancí vůči katalytickým jedům.

#### • Složení katalyzátoru

Jak již bylo dříve zmíněno, existují katalyzátory jednosložkové a vícesložkové. Pro průmyslové účely se využívají zejména katalyzátory vícesložkové. Mezi nejrozšířenější vícesložkové katalyzátory patří tzv. nosičové katalyzátory. Aktivní složka se nanáší na pórovitou podložku-nosič, nejčastěji inertního materiálu. V některých případech nosič reaguje s katalyticky účinnou látkou a zvyšuje tak její aktivitu. Vlastnosti katalyzátoru se často upravují pomocí tzv. aktivátorů a promotorů.

Promotor je látka, která může být pro danou reakci katalyticky neúčinná, ale silně zvyšuje aktivitu vlastního katalyzátoru. Tyto látky mohou ovlivňovat celou škálu vlastností katalyzátorů jako je jejich aktivita, selektivita, tepelná stabilita, odolnost vůči jedům či zauhlíkování atd. Používané jsou např. K<sub>2</sub>O, MgO.

Aktivátor zvyšuje aktivitu katalyzátoru. Vždy se hledá jeho optimální dávkování, aby bylo dosaženo co nejvyšší stability a aktivity katalyzátoru. Využití mají například katalyzátory FeS, CoO, NiO. Typickým nosičem jsou aluminosilikáty nebo aktivovaná alumina jako krakovací složka a kovy Ni, Co, W, Mo, Pt.

#### • Pre-reformingové katalyzátory

Pre-reformingové katalyzátory jsou využívány v procesech adiabatického parního reformingu uhlovodíkových frakcí. Jednotka bývá umístěna před klasickým reformingovým reaktorem. Tyto katalyzátory pracují za adiabatických podmínek při teplotách v rozmezí 300–500 °C. Produkovaný plyn obsahuje jen plyny C<sub>1</sub> (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Z literatury je zřejmé, že na těchto katalyzátorech je patrná jen pozvolná deaktivace zauhlíkováním oproti deaktivaci reformingových katalyzátorů. To je důsledek jiného sledu reakcí na povrchu katalyzátorů – z důvodu nízké pracovní teploty převládají jiné reakce, než reakce vedoucí k tvorbě uhlíku.

#### • Porovnání niklových a přírodních katalyzátorů

- Vyšší aktivita – při aplikaci niklového katalyzátoru lze využít vyšší prostorové rychlosti, což umožňuje konstrukci kompaktnějšího reaktoru s nižšími ztrátami tepla do okolí, nižšími náklady atp.<sup>91</sup>
- Nižší provozní teploty – jejich aktivita je vysoká už při teplotách pod 650 °C. Při této teplotě je možné provádět odprášení pomocí horkých keramických koláčových filtrů nebo filtrů s pískovou náplní. Alkálie při teplotách nad cca 600 °C reagují s materiálem keramických filtrů, což vede k tvorbě sloučenin s nižším bodem tání a znehodnocení filtru.
- Náchylnost k deaktivaci – slabinou průmyslově vyráběných katalyzátorů je deaktivace snižující účinnost i životnost katalyzátorů – podrobněji v kapitole 6.6.

- Cena - cena kovových katalyzátorů je několikanásobně vyšší než u katalyzátorů přírodních

### 6.3.3 Výroba katalyzátorů

Komerční niklové katalyzátory se vyskytují převážně ve formě malých plných válečků ( $D = 5 \text{ mm}$  a  $h = 5 \text{ mm}$ ) nebo větších válečku s dírami. Válečky nejsou mechanicky příliš pevné (křehkost, otěr) a jsou navrženy pro použití v reaktorech s pevným ložem.



**Obr. 41** Tvary průmyslových katalyzátorů

Vlastnosti heterogenního katalyzátoru silně závisí na způsobu jeho přípravy. Základním požadavkem při výrobě katalyzátoru je dosažení reprodukovatelných vlastností, tj. složení, poróznost, velikosti zrn, velikosti pórů, aktivity apod. Příprava katalyzátorů se dá rozdělit do několika etap:<sup>82</sup>

1. Příprava a čištění surovin – surovinami pro přípravu katalyzátoru jsou přírodní materiály (křemelina, pemza) a soli (soli kovů, křemičitany, hlinítky atd.). Při výrobě je také zapotřebí stanovit maximální tolerované množství nečistot.
2. Příprava základní hmoty katalyzátoru – na tomto stupni přípravy katalyzátoru je závislá výsledná struktura pórů. Reakcím jsou přítomné různé promotory, které zlepšují reakci výsledného produktu (např.  $\text{SiO}_2$  zvyšuje specifický povrch a hustotu makropórů, přítomnost acetonu zvyšuje velikost póru na dvojnásobek atp.). Z hlediska přípravy rozeznáváme následující druhy katalyzátorů:
3. Sušení – na této fázi závisí především pórovitost katalyzátoru a u impregnovaných katalyzátorů i jejich celková kvalita, protože zde může dojít buď k odpaření aktivní složky (příliš rychle sušení) nebo ke koncentraci aktivní složky v malých pórech (když je sušení příliš pomalé).
4. Tvarování katalyzátoru – katalyzátory se používají ve formě prášku (pro aplikaci v kapalinách) nebo ve formě částic velikosti 4–10 mm. Základní hmota se nadrtí a případně potřeby se prášek dále formuje nabalováním (kuličky), peletováním či tabletováním. U některých katalyzátorů se tvaruje čistý nosič a aktivní složka se nanáší již na hotové tvary. To se děje tzv. impregnací např. namáčením nosiče do nasyceného roztoku aktivní složky a následným sušením či srážením.
5. Kalcinace – jde o tepelné zpracování prováděné v oxidační atmosféře při teplotě lehce nad teplotou operační. Cílem kalcinace je stabilizace fyzikálních, chemických a katalytických vlastností katalyzátoru
6. Redukce katalyzátoru - kovové katalyzátory se připravují ve formě oxidů, které se pak v reaktoru redukují na kov vodíkem. Redukce oxidů je reakce exotermní a vzniká při ní velké množství vodní páry. Jak teplo, tak vodní pára se musí odvádět, aby nedošlo k zastavení reakce či trvalému poškození katalyzátoru. To se děje převážně vodní parou. Aby nedošlo k překročení sintrovací teploty,



reguluje se množství dodávaného vodíku dusíkem. Takto připravený kovový katalyzátor může být na vzduchu poriforický a proto je nutné jej částečně pasivovat oxidací.

Typy katalyzátorů dle postupu výroby:

- Srážené katalyzátory – při jejich výrobě je prvním krokem tvorba amorfni či krystalické sraženiny, která je posléze promývána, aby došlo k odstranění cizích iontů. Mokrý sraženina je dále zpracovávána na finální katalyzátor sušením, tvarováním, kalcinováním a aktivací.
- Impregnované katalyzátory – porézní nosič se impregnuje roztokem aktivní sloučeniny. Přebytkový roztok se pak separuje filtrací, v pórech přítomný vzduch se odstraní vakuováním a následuje sušení, tvarování, kalcinace a aktivace.
- Skeletální katalyzátory – vznikne ze slitiny dvou kovů, z nichž je jeden odstraněn loužením v kyselinách. Skeletální kovy jsou nejčastěji ze skupiny Ib a VIII periodické tabulky (Fe, Co, Ni, Cu), zatímco Al, Zn, Si, Mg jsou nejpoužívanější pro tvorbu odstraňovaných slitin.

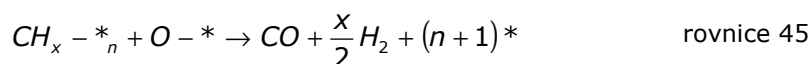
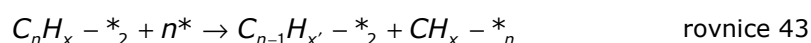
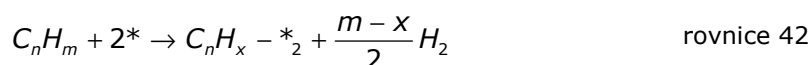
### 6.3.4 Aktivace katalyzátoru

Redukovaný katalyzátor se musí před jeho vlastním použitím aktivovat. Aktivace katalyzátorů se provádí různými agenty jako vodík, amoniak, metanol či uhlovodíky přidané do vodní páry.<sup>94</sup> Reakce s vodíkem (rovnice 41) je téměř termoneutrální ( $\Delta H_r = 1,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) a rovnovážná konstanta je mírně závislá na teplotě.



## 6.4 Mechanismus katalytického reformingu dehtu

Zjednodušený mechanismus pro katalytický reforming dehtu je podrobně popsán v literatuře.<sup>92,93</sup> Celý proces se dá popsat následujícími rovnicemi:<sup>91,94</sup>



kde \* je aktivní centrum katalyzátoru.

Nejdříve je metan nebo jiný uhlovodík adsorpcí oddělen na aktivních centrech niklu, kde nastává štěpení vodíku (rovnice 42). Tato reakce začíná probíhat již při teplotách 100–300 °C. Rychlost tohoto procesu je závislá na typu adsorbované sloučeniny a teplotě. Nejrychleji se adsorbují látky vysokomolekulární s aromatickým charakterem. Intenzita adsorpce uhlovodíků na povrchu závisí na typu adsorbovaných uhlovodíků. Alkeny a aromáty se adsorbují rychleji než nasycené uhlovodíky. Štěpení těchto nenasycených látek však probíhá oproti uhlovodíků nasyceným pomaleji a může vést k hromadění adsorbovaných uhlovodíků a k tvorbě polymerního povlaku na povrchu niklového katalyzátoru (rovnice 46). Voda je adsorpcí oddělena na keramickém nosiči, hydroxyluje povrch.

Dále dochází k  $\alpha$ -štěpení C-C (uhlíkatých) vazeb, což vede k tvorbě intermediátu  $\text{C}_1$  ( $\text{CH}_x - ^*$ ), (rovnice 43). Tyto intermediáty jsou následně podrobeny dehydrogenaci, která vede až k tvorbě volných atomů uhlíku ( $\text{C} - ^*$ ) adsorbovaných na povrchu niklu (rovnice 44). Vzniklé volné atomy uhlíku spolu s fragmenty  $\text{C}_1$  podléhají na povrchu katalyzátoru povrchovým reakcím s absorbovaným kyslíkem za vzniku oxidu uhelnatého (rovnice 45).

Adsorbovaný vodík a CO se následně desorbují z povrchu katalyzátoru. Při příhodné teplotě migrují OH radikály na stranu kovu, řídí oxidaci fragmentů středních uhlovodíků a povrchového uhlíku na CO + H<sub>2</sub>. Energie C-C vazby je 245 kJ.mol<sup>-1</sup> a C-H vazby je 365 kJ.mol<sup>-1</sup>, z toho vyplývá, že štěpení C-C vazeb je energeticky snazší.

Odstraňování volných atomů uhlíku (C-\*) a rychlost jeho zplyňování je závislá na množství adsorbovaného kyslíku. Zdrojem tohoto kyslíku jsou reakce disociace adsorbované vodní páry, respektive CO<sub>2</sub>. Adsorpce vodní páry, respektive CO<sub>2</sub>, je závislá na vlastnostech systému a parciálním tlaku vodní páry, respektive CO<sub>2</sub>. Afinitu těchto látek lze zvýšit volbou vhodného nosiče, přidávkem alkálií a oxidů (K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) podporujících adsorpci vody a adici vhodných promotorů (např.: V, Cu, Mo, Mn).<sup>67</sup>

## 6.5 Katalytické degradační metody

Při použití katalyzátorů se uplatňují reakce parního i suchého reformingu, hydrogenace, hydrokrakování, katalytické pyrolýzy a polymerace, které vedou ke konverzi dehtu a lehkých uhlovodíků na CO, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>.<sup>95</sup> Při procesu probíhají především následující chemické pochody:<sup>96</sup>

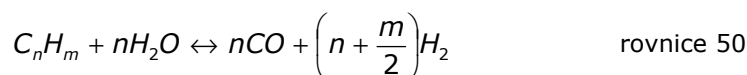
- **Katalytické krakování**

Katalytické krakování je proces, při kterém jsou štěpeny vysokomolekulární látky. U aromátů dochází k dealkylaci a přeskupování alkylů. Mimo štěpných reakcí dochází také k izomeraci a dehydrogenaci. Příkladem mohou být aluminosilikátové katalyzátory, které pracují při teplotách 450–530 °C a tlacích 0,07–0,3 MPa. Na těchto katalyzátorech se usazuje koks, proto se katalyzátory regenerují kontrolovaným vypálením.



- **Parní reforming**

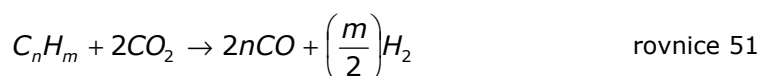
Katalytický parní reforming popisuje rovnice 50. Jedná se o reakci vodní páry s uhlovodíky, produktem reakce je směs látek: oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, metanu, vodíku a vodní páry. Je to hlavní reakce při procesu snižování dehtu.



Reakce je endotermní a pro uhlovodíky vyšší než metan nevratná.<sup>94</sup>

- **Suchý reforming**

Suchý reforming (rovnice 51) je reakce uhlovodíků s CO<sub>2</sub>. Reakce je endotermnější než reakce parního reformingu a pro dosažení obdobné účinnosti je třeba zajistit vyšší teplotu. Teploty pod 650 °C je tato reakce minimální.



Dále na povrchu katalyzátoru probíhá reakce vodního plynu a metanizační reakce (rovnice 7 a rovnice 11). Složení plynu vystupujícího z katalyzátoru je řízeno termodynamickou rovnováhou, skládající se ze všech reakcí probíhajících v systému. Ustálení rovnováhy na katalyzátoru probíhá velice rychle.

- **Tvorba uhlíku**



Jde o reakci při vysokých teplotách bez nutné přítomnosti jiné chemické látky. Uhlovodíky se působením tepla rozštěpí na uhlík a vodík. Za přítomnosti dostatečného množství kyslíku uhlík vyhoří a v redukční atmosféře vznikají saze, které se usazují na povrchu katalyzátorů a pevných plochách filtračního zařízení.

### • Hydrokrakování

Při hydrokrakování dochází ke katalytickému štěpení v přítomnosti vodíku a k hydrogenaci produktů. Probíhají zejména tyto reakce:

- hydrogenace nenasycených sloučenin, aromátů a hydrogenace heterosloučenin s následným odštěpením heteroatomu
- krakování hydrogenovaných sloučenin
- hydrogenace nenasycených produktů krakování

Hydrogenace dvojných vazeb v aromatickém a heteroaromatickém kruhu vyžaduje přísnější podmínky, takže používáme jako katalyzátor obvykle nikl, vyšší teploty a vyšší parciální tlak vodíku.

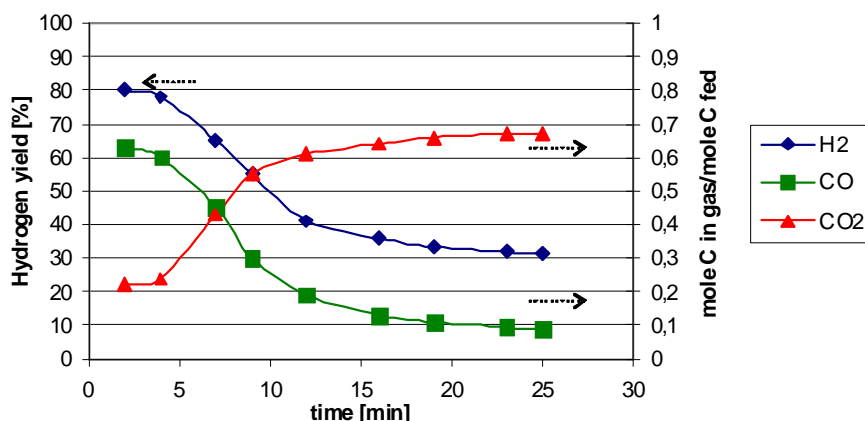
## 6.6 Provozní problémy a deaktivace niklových katalyzátorů

Nevýhodou kovových katalyzátorů je jejich poměrně snadná náchylnost k deaktivaci. Deaktivací katalyzátoru se rozumí ztráta jeho aktivity. Deaktivace může být způsobena:

- blokováním aktivních center katalyzátoru v důsledku zauhlíkování,
- katalytickými jedy ( $H_2S$ ) či látkami blokujícími porézní systém katalyzátoru (alkalické kovy,  $SiO_2$ ),
- nevratnými změnami systému nosič-katalyzátor (spékání, slinování).

Dalším provozním problémem je přítomnost prachu v plynu, která může způsobovat zanášení katalyzátoru. Proto je nezbytné plyn odprášit. Koncentrace těchto nečistot v plynu se pohybuje pro popel  $5-30 \text{ g.m}_n^{-3}$  a pro alkalické kovy  $0,5-30 \text{ g.m}_n^{-3}$ .<sup>74, 97</sup> Odprášení za teplot nad  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  se stává problematické, jelikož plyn obsahuje alkálie, které při vysokých teplotách reagují s materiálem keramických filtrů, což může vést až k úplnému znehodnocení filtru. Proto je vhodné pracovat při nižších teplotách, kdy je možné realizovat odprášení pomocí keramických a koláčových filtrů, aniž by docházelo k jejich znehodnocení.<sup>98</sup>

Důsledkem deaktivace katalyzátoru je klesající produkce  $H_2$  a  $CO$  a vzrůstající objem  $CO_2$  v plynu (viz. Obr. 42). Porovnání hodnot množství  $CO_2$  a  $CO$  v plynu za katalyzátorem s hodnotami obvyklými pro nekatalytický reforming ukazuje, že i po deaktivaci má katalyzátor stále nějakou aktivitu. Tyto výsledky ukazují, že během reakcí na metanolu a biooleji dochází jak k termickému štěpení, tak ke katalytickým reakcím. Uhlík se usazuje při obou cestách.



**Obr. 42** Produkce plynu během katalytického parního reformingu frakcí bio-oleje použitím katalyzátoru  $Ni/Al_2O_3$ <sup>92</sup>

Uhlík může být odstraněn regenerací katalyzátoru při vyšších teplotách za přítomnosti vodíku (vodní pára), ale opakovaný vysokoteplotní proces může vést ke slinování, přetváření a odpařování niklu.

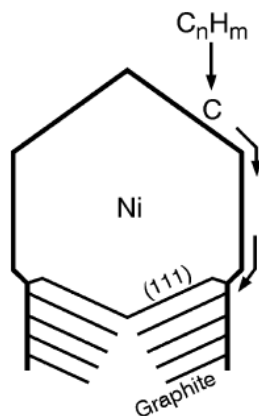
### 6.6.1 Deaktivace katalyzátorů zauhlíkováním

Tvorba uhlíku (koku) je nechtěný efekt reakcí na povrchu katalyzátoru (rovnice 42 až rovnice 48).<sup>92</sup> Na zauhlíkování se nejvíce podílí zpětná Boudouardova reakce (rovnice 5) a metanizační reakce (rovnice 7). Je také závislé na podílu PAH v dehtu (se vzrůstajícím počtem benzenových jader míra zauhlíkování roste).<sup>36</sup> Při nižších teplotách převládá tvorba podle exotermní zpětné Boudouardovy reakce, tvorba uhlíku z krakovacích reakcí převažuje při teplotách vyšších.<sup>99</sup>

Známe několik typů uložení uhlíku: vousatý (vzniká nad 500 °C), zapouzdřený (pod 400 °C) a pyrolytický (nad 650°C). Základy formování uhlíku a možnosti minimalizace jsou uvedeny v literatuře.<sup>100,101</sup> Pokud je množství dehtu v plynu vysoké, je podstatné i usazování uhlíku na povrchu katalyzátoru.

- **Tvorba vláknitých úsad**

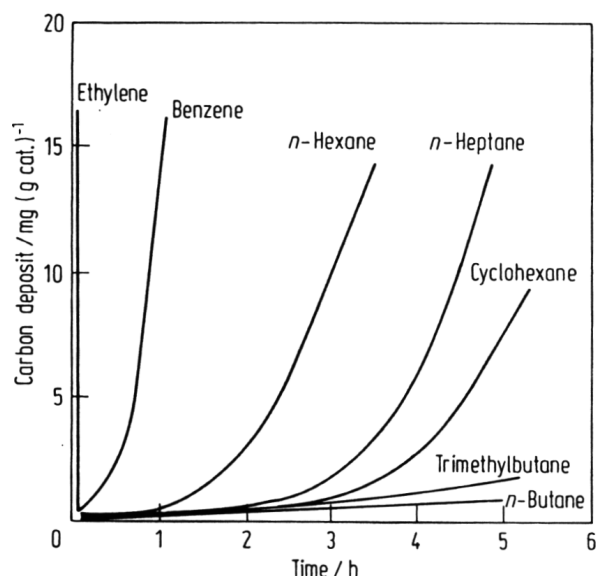
K tvorbě dlouhých vláknitých úsad dochází tak, že nejdříve probíhá dehydrogenace fragmentů  $C_1$  za vzniku volných atomů uhlíku (rovnice 55), tyto atomy se rozpouštějí migrují v niklovém krystalu až do dosažení tzv. kritické koncentrace, při které se začínají vylučovat na povrch krystalu ve formě tzv. „vousů“, a to zejména při teplotách nad 500 °C. Děje se tak především proto, že rychlost štěpení uhlovodíků je vyšší než přeměna volného uhlíku v plynné složky. Tyto vzniklé vousy (vlákna) nezpůsobují přímo deaktivaci katalyzátoru, ale při jejich nadměrném růstu dochází k úplné destrukci částic katalyzátoru, která je nevratná. U katalyzátorů obsahujících velice malé krystalky Ni je růst uhlíkatých vláken minimalizován.



**Obr. 43** Schéma procesu vzniku vousatého uhlíku na niklové částici

- **Překrývání aktivního povrchu katalyzátoru**

K překryvu aktivního povrchu uhlíku dochází naopak při nižších teplotách (pod 400 °C), a to v důsledku zvýšené koncentrace adsorbovaných uhlovodíků. Takto vzniklé polymery jsou velice aktivní a skládají se zejména z  $-CH_2-$  molekul, časem se ale transformují na méně aktivní aromatické struktury. Tato deaktivace může být až několikrát rychlejší než deaktivace způsobená katalytickými jedy ( $H_2S$ ). S rostoucí teplotou, poměrem  $H_2O/C$  (steam to carbon ratio – poměr vodní páry ku uhlíku) a parciálním tlakem vodíku rychlost deaktivace tohoto typu klesá. Naopak, s rostoucím bodem varu uhlovodíků a obsahem aromatických sloučenin, rychlost deaktivace narůstá. Vliv typu uhlovodíku na rychlosti tvorby úsad je patrný z Obr. 44.



**Obr. 44** Tvorba uhlikatých úsad pro různé uhlovodíky

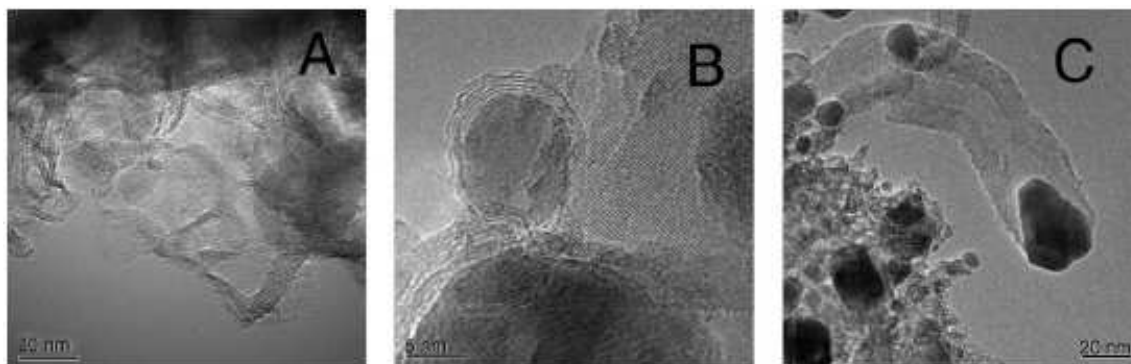
$t=500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $p=0,1\text{ MPa}$ , katalyzátor  $0,7\text{ Ni/MgO}$  <sup>94</sup>

• **Tvorba pyrolýzního uhlíku**

Tvorba pyrolýzního uhlíku probíhá při teplotách vyšších jak  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ , často v důsledku snížené aktivity katalyzátoru. Tato pyrolýza daleko snadněji probíhá u nenasycených uhlovodíků a je podporována nosiči s kyselou aktivitou. Tvorba pyrolýzního uhlíku může vést až k úplnému zanesení katalyzátoru. Při teplotách nad  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  se zvyšuje rychlost zplyňovacích reakcí mezi uhlikatými usazeninami a vodní parou nebo  $\text{CO}_2$ . Rychlost tvorby uhlíku lze minimalizovat zvýšením obsahu vodní páry v plynu. V tomto případě při deaktivaci katalyzátoru hraje hlavní roli poměr  $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$  (nižší hodnota vede k rychlejší deaktivaci), mechanismus deaktivace katalyzátoru a složení plynu, respektive uhlovodíků.

**Tab. 16** Přehled podmínek tvorby a vlastností uhlikatých úsad <sup>94</sup>

pyrolýzní uhlík	vousatý uhlík	zapouzdřený uhlík
podmínky vzniku		
termické štěpení uhlovodíků, zanášení povrchu katalyzátoru produkty pyrolýzy	vzniká difúzí pevného C na protější stranu krystalu Ni, kde probíhá dehydrogenace a adsorpce uhlovodíků	pomalá polymerace na povrchu adsorbovaného radikálu ( $\text{C}_n\text{H}_x^-$ ), tvorba nepropustného filmu
následky deaktivace		
zanášení částic katalyzátoru, zvyšování tlakové ztráty, deaktivace	nárůst tlakové ztráty, destrukce katalyzátoru	progresivní deaktivace katalyzátoru
teplota vzniku		
$>600\text{ }^{\circ}\text{C}$	$>450\text{ }^{\circ}\text{C}$	$<500\text{ }^{\circ}\text{C}$
kritické parametry		
vysoká teplota, vysoký tlak, nízký poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_n\text{H}_m$ , zakyselení katalyzátoru	vysoká teplota, nízký poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_n\text{H}_m$ , nízká intenzita adsorpce $\text{H}_2\text{O}$ na povrchu, nízká aktivita, přítomnost aromatických sloučenin	nízká teplota, nízký poměr $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_n\text{H}_m$ , nízký poměr $\text{H}_2/\text{C}_n\text{H}_m$ , přítomnost aromatických sloučenin



A – pyrolytický uhlík

B – zapouzdřený uhlík

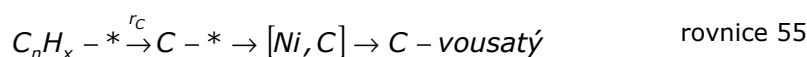
C – vousatý uhlík

**Obr. 45** Snímky elektronového mikroskopu <sup>102</sup>

Pro snižování ukládání uhlíku lze použít dvě strategie. První je založena na zvýšení adsorpcce vodíku na katalyzátoru se záměrem zabránit formování uhlíku na povrchu katalyzátoru. Nejpodstatnější faktor je poměr  $H_2O/C$ .<sup>100</sup> Druhá cesta spočívá v modifikaci povrchových reakcí díky přítomnosti jiného kovu (viz kapitola 6.7.1).

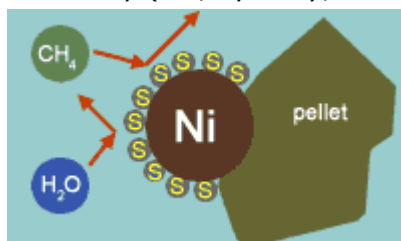
- **Model tvorby uhlíku**

Model vzniku uhlíku na povrchu katalyzátoru v průběhu parního reformingu lze ukázat na zjednodušených rovnicích (rovnice 53 až rovnice 56).<sup>94</sup> Rychlost zanášení aktivního povrchu uhlíkem je patrný z rovnice 57. Velikosti jednotlivých koeficientů mohou znamenat rozdílné chování. Při normálních podmínkách je  $r_c$  nulové a výsledná rychlost deaktivace při nízkých teplotách je možná, pokud  $r_H$  je menší než  $r_A$ . Aktivační energie pro absorpci uhlovodíků ( $r_A$ ) na niklu (okolo  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) je menší než aktivační energie hydrokrakování ( $r_H$ ) uhlovodíků na niklu ( $160\text{--}260 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Při určité teplotě je hodnota  $r_H$  větší než  $r_A$  a k zauhlíkování nedochází.<sup>94</sup>

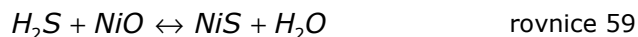


### 6.6.2 Otrava katalyzátoru katalytickými jedy

Katalytické jedy jsou látky, které velmi silně adsorbují na povrchu katalyzátoru, a tím zabraňují přístupu žádoucích složek k aktivním centrům katalyzátoru (jak je naznačeno na Obr. 46). U kovových katalyzátorů mají účinky jedy sloučeniny prvků zařazených do Vb a VIb skupiny periodické soustavy prvků (S, As, Se, Te, Pb, Sb atp.) nebo sloučeniny obsahující nenasycené vazby (CO, kyanidy, nenasycené uhlovodíky).

**Obr. 46** Schéma deaktivace katalyzátoru sírou

Hlavním katalytickým jedem u niklových katalyzátorů, aplikovaných pro čištění energoplynu, jsou sloučeniny síry a to i přes to, že v původní biomase je síry poměrně málo. Při přítomnosti H<sub>2</sub>S je katalytická aktivita niklových katalyzátorů snižována adsorpcí síry na niklový povrch a vytvářením sulfidů niklu podle rovnice 58 a rovnice 59:<sup>103</sup>



Rychlost usazování síry na niklovém povrchu lze určit z rovnice<sup>104</sup>

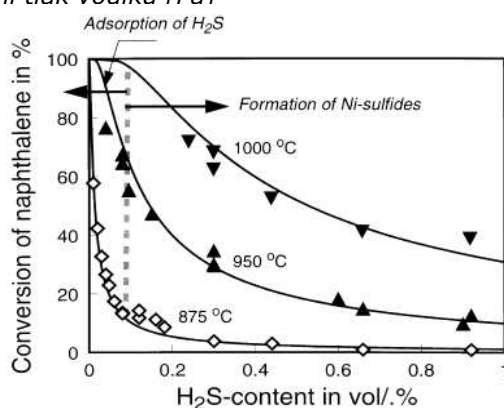
$$\theta = 1,45 - 9,53 \cdot 10^{-5} \cdot T + 4,17 \cdot 10^{-5} \cdot T \cdot \left( \frac{p_{H_2S}}{p_{H_2}} \right) \quad \text{rovnice 60}$$

kde

*T* je teplota prostředí [K]

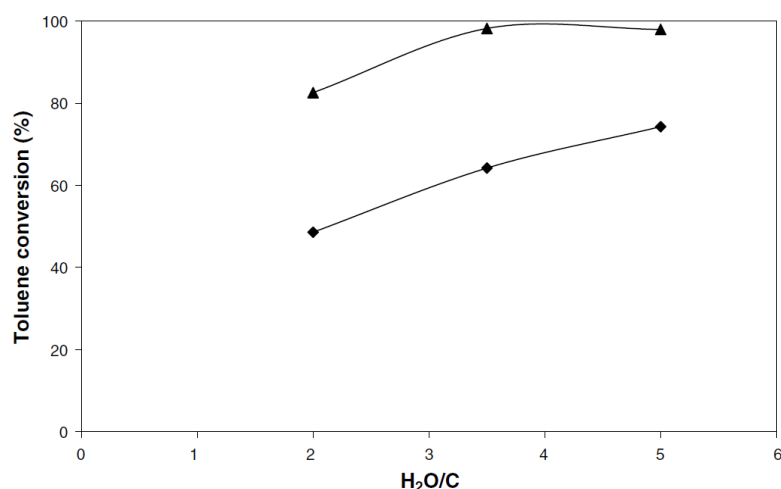
*p<sub>H<sub>2</sub>S</sub>* je parciální tlak H<sub>2</sub>S [Pa]

*p<sub>H<sub>2</sub></sub>* je parciální tlak vodíku [Pa]



**Obr. 47** Závislost katalytické konverze naftalenu na množství H<sub>2</sub>S v plynu<sup>32</sup>

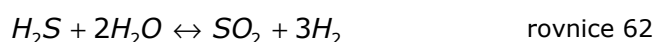
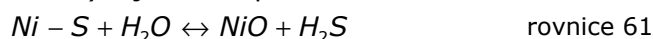
Důležitými faktory pro rychlost deaktivace sírou jsou poměr H<sub>2</sub>O/C, jak je patrné z Obr. 48, teplota a tlak. Se vzrůstající teplotou a klesajícím tlakem roste i tolerantnost katalyzátorů vůči sirným sloučeninám. Udává se, že pro bezpečný provoz reformingových katalyzátorů za vyšších teplot musí být poměr H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> menší než 7,5×10<sup>-5</sup>. Při teplotách pod 500 °C je zachycováno i nižší množství H<sub>2</sub>S, které způsobuje deaktivaci katalyzátoru. K deaktivaci dochází nejprve na vstupu do filtru. Dojde-li na povrchu niklu ve vstupní části filtru k rovnovážnému stavu pro danou teplotu a množství síry, deaktivací zóna se posune dále reaktorem. Jak je patrné z Obr. 47 je míra zpomalení reakcí konverze dehtu (naftalenu) závislá jak na obsahu složek síry v plynu, tak na reakční teplotě.



**Obr. 48** Efekt poměru H<sub>2</sub>O/C na aktivitu Ni katalyzátoru <sup>105</sup>

▲ – bez H<sub>2</sub>S v plynu, ◆ – s přidáním 100 ppm H<sub>2</sub>S do plynu, teplota 770 °C

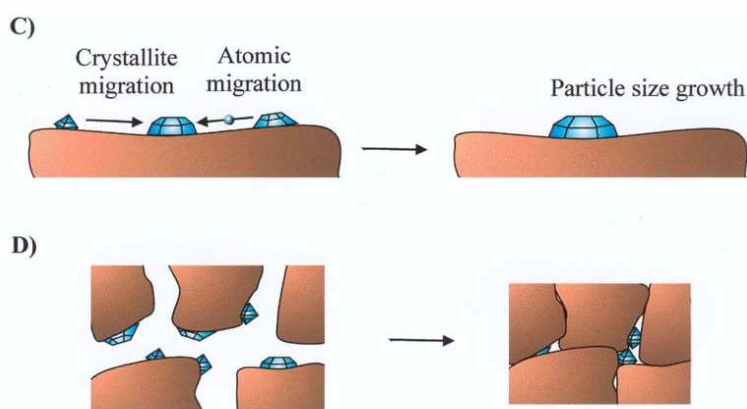
Regenerace takto deaktivovaného katalyzátoru se provádí za zvýšené teploty vodíkem nebo vodní parou (rovnice 61 a rovnice 62) a je velice pomalá.



V praxi se problém deaktivace sírou řeší buď dostatečnou kapacitou katalyzátoru, nebo ochranným ložem předřazeným před reaktor s niklem. Ochranné lože se nejčastěji skládá z kovových katalyzátorů na bázi zinku, mědi nebo železa.

### 6.6.3 Deaktivace katalyzátoru slinováním

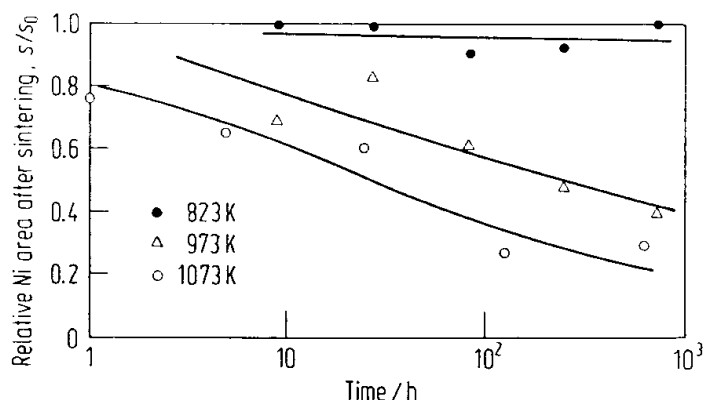
Při slinování mohou nastat dva případy. Migrací krystalů nebo atomů se zvětšuje velikost niklových krystalků, což má za následek zmenšování plochy povrchu a následně snižování aktivity katalyzátoru (Obr. 49c) nebo dochází ke zvětšení objemu nosiče a zmenšení pórů katalyzátoru (Obr. 49d). Rychlost slinování úzce souvisí s teplotou, morfologií povrchu, strukturou nosiče a podmínkami kalcinace a aktivace.<sup>91</sup> U niklových katalyzátorů můžeme slinování očekávat nad teplotou 591 °C, což je polovina teploty tání niklu.



**Obr. 49** Zobrazení slinování katalyzátorů

Odolnost vůči slinování se zvyšuje vhodnou volbou nosiče s termicky rezistentní mikroporózní strukturou, kde jsou jednotlivé krystalky vzájemně separovány vhodným tvarem podkladu.<sup>106,107</sup>





Obr. 50 Rychlost slinování niklového katalyzátoru v čase <sup>94</sup>

## 6.7 Opatření proti deaktivaci

Ze stručného přehledu deaktivace niklových katalyzátorů je zřejmé, že pro co nejpomalejší postup deaktivace je třeba nalézt optimální složení katalyzátoru, co nejlepší provozní podmínky (teplotní pásmo, poměr množství plynu ku množství katalyzátoru, průtokovou rychlost plynu atd.) a učinit další opatření na základě výzkumu provedeného na konkrétních zařízeních.

### 6.7.1 Změna složení katalyzátoru

Dosavadní zkušenosti s využitím komerčních katalyzátorů pro rozklad dehtu poskytují dobré podklady pro výzkum nových složení katalyzátorů vedoucích k optimalizaci požadovaných vlastností. Přidáváním rozličných aktivátorů a nosičů se zlepšuje životnost katalyzátorů a jejich odolnost vůči deaktivaci usazováním uhlíku, deaktivaci otravou sírou a chlorem a deaktivaci slinováním. Některé nové katalyzátory mají díky výzkumu vynikající účinnost při odstraňování dehtu, vhodné mechanické vlastnosti pro použití ve fluidních reaktorech nebo dlouhou životnost. Přesto životnost niklových katalyzátorů zůstává stále jejich největší slabinou.

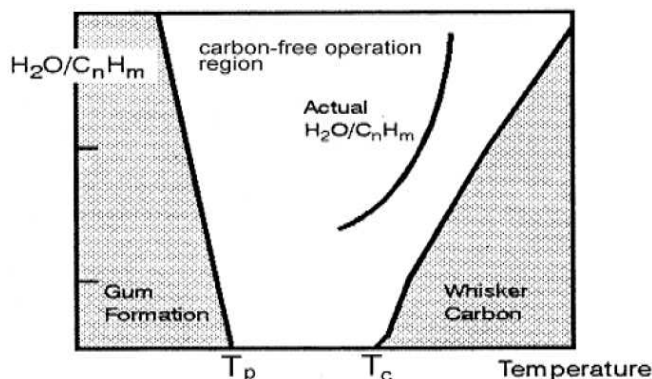
Při zvyšování odolnosti katalyzátorů proti otravě sírou bylo zkoumáno přidávání promotorů Mo, W, Li, K, Mg, Ca a La na Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> katalyzátor. Výsledkem těchto pokusů bylo zjištění, že promotory Li, K, Ca a Mg zvyšují odolnost proti sírové otravě niklových katalyzátorů.<sup>108</sup> CaO navíc zvyšuje adsorpční vlastnosti katalyzátoru vůči vodní páře a snižuje riziko zauhlíkování.<sup>67</sup> Hořčík (Mg) zvyšuje absorpční schopnost páry a pevné rozpouštědlo NiO/MgO stabilizuje nikl a předchází slinování.<sup>109</sup> Hořčík má také pozitivní vliv na snížení otěru. V porovnávacích studiích niklových katalyzátorů bylo zjištěno, že Ni/MgO katalyzátory vykazují dlouhou teplotní stabilitu, která je přisuzována nízkému slinování.<sup>109</sup> Přidáváním lanthanu (La) zlepšujeme stabilitu katalyzátoru a snižujeme utváření uhlíku.<sup>110</sup> Dalšími kovy, snižujícími tvorbu uhlíkatých úsad, jsou Cu, Sn, Pb, As a Ag.<sup>111,112</sup> Hlavní efekt chromu (Cr), dodaného do katalyzátoru Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, je vylepšení stability katalyzátoru, spíše než posílení jeho aktivity.<sup>110</sup> Podpora kobaltu (Co) je hlavně ve větší odolnosti vůči deaktivaci uhlíkem. Přidávání Co na NiO-MgO katalyzátor má příznivý efekt na potlačení nebo podstatné snížení tvorby vousatého uhlíku na katalyzátoru během reformingu CO<sub>2</sub> z metanu.<sup>113</sup>

Zajímavá je studie ukazující využití nanosení malého množství síry na povrch katalyzátoru za účelem snížení tvorby uhlíkatých úsad. Množství je udáváno v maximálním poměru H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>=7,5×10<sup>-7</sup>, vyšší množství by vedlo k otravě katalyzátoru.<sup>112</sup>

### 6.7.2 Vliv koncentrace a složení dehtu na deaktivaci katalyzátoru

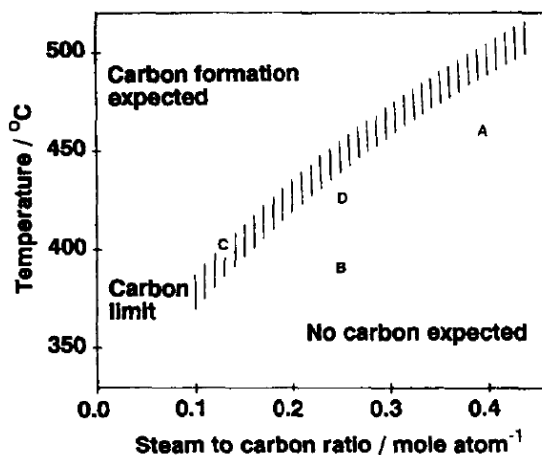
Obecně lze říci, že se zvyšující se koncentrací dehtu se zvyšuje i množství uhlíkových usazenin, a tedy deaktivace katalyzátoru nastává daleko rychleji. Proti vyšším

koncentracím dehtu je velice odolný kalcinovaný dolomit, ale ten se stává účinným až při vysokých teplotách. V případě niklových katalyzátorů lze snížit nežádoucí deaktivaci zvýšením stupně adsorpce vodní páry, a tím pádem zachováním a nebo i zvýšením poměru  $H_2O/C$ . Jako bezpečná hranice, při které za podmínek parního reformingu neprobíhá zauhlíkování, se uvádí hodnota 2–2,5. Ovšem je nutné si uvědomit, že hodnota  $H_2O/C$  je závislá na složení a koncentraci uhlovodíků, teplotě procesu a vlastnostech katalyzátoru. Například u aktivních niklových katalyzátorů se musí, pro minimalizaci zauhlíkování, provozní teplota a poměr  $H_2O/C$  pohybovat v určitých definovaných mezích.



**Obr. 51** Vliv teploty a poměru  $H_2O/C$  a na tvorbu uhlíkatých usazenin <sup>91</sup>

Na Obr. 51 je schematicky znázorněn diagram stability uhlíkatých usazenin v závislosti na poměru  $H_2O/C$  a teplotě. V grafu jsou vidět oblasti, ve kterých dochází k deaktivaci v důsledku tvorby polymerních povlaků a dlouhých uhlíkatých vláknitých úsad. Při teplotě nižší než  $T_p$  dochází na niklovém katalyzátoru k tvorbě polymerních povlaků zabraňujících přístupu reaktantů k povrchu katalyzátoru a jeho deaktivaci. Při teplotách vyšších jak  $T_c$  dochází k tvorbě "vousatého uhlíku" a nastává postupné zanášení katalyzátoru. V rozmezí těchto dvou teplot pracuje katalyzátor bez nebezpečí zauhlíkování. Velikost tohoto "pracovního okna" je závislá na poměru  $H_2O/C$ . Čím je tato hodnota vyšší, tím lze provozovat katalyzátor v širším teplotním intervalu, aniž by docházelo k jeho zauhlíkování. Teplotní interval je také závislý na vlastnostech reformovaných uhlovodíků. Nejširší rozsah provozních teplot vykazují nasycené uhlovodíky, nejužší teplotní interval mají látky nenasycené a aromatické.



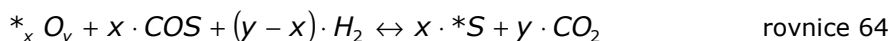
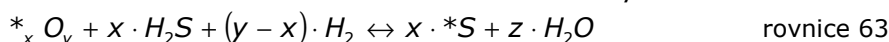
**Obr. 52** Závislost tvorby uhlíku na povrchu katalyzátoru na teplotě a poměru  $H_2O/C$  <sup>104</sup>

### 6.7.3 Odstraňování síry

Síra a její sloučeniny jsou jedním z faktorů deaktivace niklových katalyzátorů. Proto je téměř nutným krokem odstranění síry z plynu před jeho vstupem do niklového lože. Pro odstraňování síry lze použít klasických metod – mokrá vypírka, adsorpce na aktivním uhlí či katalytická redukce.

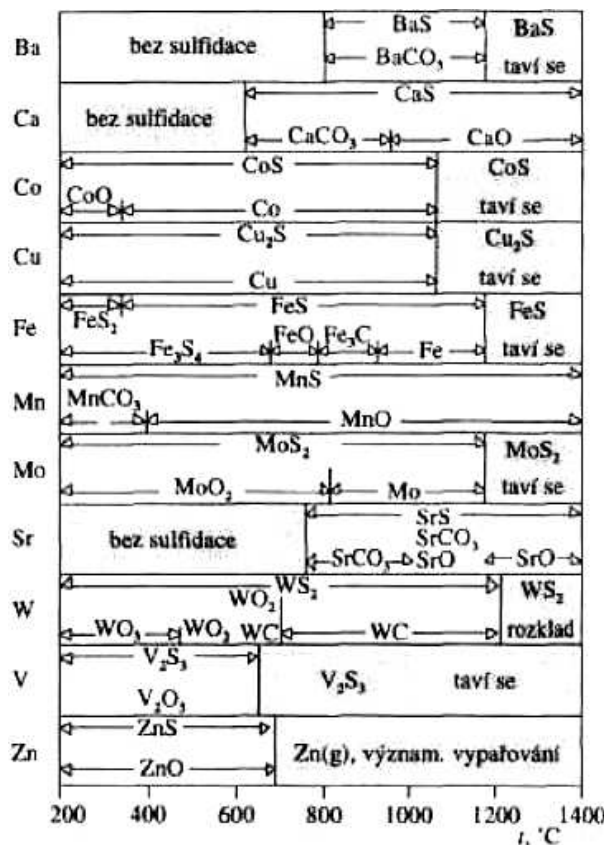
Možnost adsorpce na aktivním uhlí byla již popsána v kap. 5.1. Pro katalytickou redukci je zapotřebí nalézt vhodné katalyzátory. Vhodné sorbenty pro vysokoteplotní odstraňování siřných sloučenin jsou oxidy přechodových kovů a kovů alkalických zemin samotných nebo v kombinaci s různými nosiči, případně přírodní materiály obsahující tyto oxidy. Hlavní funkcí sorbentu je snížit koncentraci siřných sloučenin v plynu na úroveň požadovanou následnými procesy. Pro dosažení vysokého stupně odsíření musí sorbent vykazovat potřebnou chemickou afinitu, mít žádoucí texturní charakteristiku (měrný povrch, distribuce velikosti pórů a pórovitost), mechanickou odolnost (hlavně vůči oteru) a tepelnou stálost (především odolnost vůči slinování).<sup>114</sup> V neposlední řadě záleží na chemické stabilitě vznikajících produktů a možnosti regenerace (ideálně bez poklesu reaktivity). Dalším požadavkem je, aby nezreagovaný sorbent byl za daných podmínek stabilní. Grafy závislostí rovnovážného stupně na teplotě jsou v přílohách.

Vysokoteplotní separace siřných sloučenin prostřednictvím kovových oxidů je založena na dvou základních sulfidačních reakcích vedoucích ke kovovým siřníkům.<sup>115</sup>



Při hledání optimálního sorbentu bylo provedeno mnoho studií. Zaměříme-li se na vysokoteplotní odsířování, které lze provádět při teplotách v rozmezí 400–900 °C, lze říci, že pro procesy odsířování můžeme použít následující sloučeniny nebo jejich směsi: CaO, Fe a Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, Cu a CuO, ZnO, MnO.<sup>115,116,117,118,119</sup>

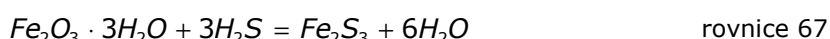
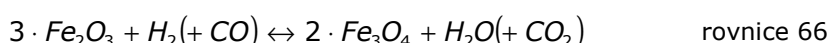
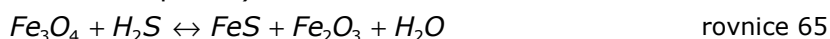
Na Obr. 53 je přehled prvků vhodných k odstraňování síry a závislost jejich použitelnosti na teplotě.



Obr. 53 Charakteristika tuhých sorbentů<sup>120</sup>

- **Oxidy železa**

Oxid železitý má pro odsiřování mnoho výhod: je levný, před použitím nevyžaduje žádné úpravy a použitý sorbent se může ukládat na skládku. Nevýhodou je, že pro dosažení zbytkové koncentrace  $H_2S$  nižší než 10 ppm se musí adsorpce provádět při teplotách pod 350 °C. Koncentraci 100 ppm lze dosáhnout ještě při 650 °C. V redukční atmosféře může  $Fe_2O_3$  procházet řadou transformací na  $Fe_3O_4$  (nejstabilnější),  $FeO$  až  $Fe$ . Vyredukované železo je ve formě železné houby a při reakci s  $H_2S$  je několikrát reaktivnější než původní oxid. K problémům použití oxidů železa patří otěr sorbentu, prašnost a eroze potrubí.<sup>115</sup> Spotřebovaný sorbent je možno regenerovat vzduchem. Regenerační schopnost se výrazně zlepšuje, jsou-li oxidy naneseny na křemičitanovém nosiči. Probíhá-li reakce v alkalickém prostředí, její aktivita je vyšší (v energoplynu toto prostředí navozuje přítomnost čpavku).



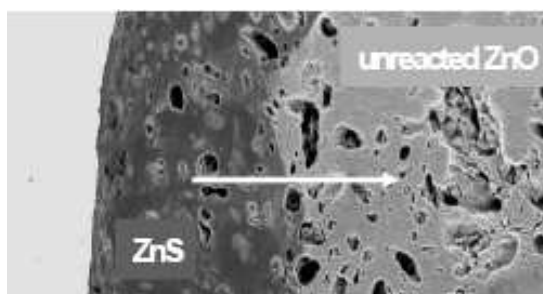
Výše popsaná reakce tvorby elementární síry (rovnice 67 a rovnice 68) je exotermní. Mimo sirovodík se při čištění zachycuje částečně i kyanovodík. Podle rovnice 69 se při zachytávání kyanovodíku sice tvoří opět sirovodík, avšak v malém množství.

- **Oxidy zinku**

Oxid zinečnatý se pro svou vysokou afinitu k  $H_2S$  i za vysokých teplot používá v průmyslu již řadu let. Jeho sulfidační reakce je (např. v porovnání s železem) velice jednoduchá (viz. rovnice 70). Problémem odsiřování na  $ZnO$  je uzavírání pórů reakčními produkty ( $ZnS$ ), což zapříčiňuje nízké hodnoty konverze (částečně se tomu lze vyhnout dodatečnou oxidací).



Používání  $ZnO$  za vysokých teplot omezuje jeho částečná redukce na kovový zinek, který má při teplotě 700 °C významnou tenzi par (okolo 1 Pa). Tyto problémy lze řešit použitím sorbentu na bázi  $ZnO-TiO_2$ , který lépe odolává redukci vodíkem ( $TiO_2$  je neaktivní složkou).<sup>116</sup>



**Obr. 54** Adsorpce  $H_2S$  na oxidu zinku <sup>116</sup>

- **Oxidy manganu**

Mangan se v redukčním prostředí může vyskytovat v několika oxidačních stupních. V redukční atmosféře přecházejí vyšší oxidy manganu až na  $MnO$ , který je považován za aktivní složku v sulfidační reakci.  $MnO$  vykazuje dobré odsiřovací vlastnosti při teplotách 500 – 800 °C a lze ho poměrně snadno regenerovat vzduchem.

Zajímavým materiálem pro odsiřování jsou manganové pecky, což jsou složité směsi s řadou kovových oxidů, mezi nimiž jsou nejdůležitější oxidy manganu a železa. Pecky obsahují 30 %  $Mn_3O_4$ , 20 %  $Fe_2O_3$ , 25 %  $CaO$  a zbytek tvoří  $SiO_2$  a  $Al_2O_3$ . Manganové pecky mají vhodnou texturu a vyznačují se velkým měrným povrchem (přibližně  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

• **Oxidy mědi**

CuO reaguje se sirnými sloučeninami za oxidačních i redukčních podmínek. Sorbenty na bázi mědi jsou použitelné při nižších teplotách. V redukčním prostředí se CuO redukuje na elementární měď, která následně reaguje s H<sub>2</sub>S na Cu<sub>2</sub>S.

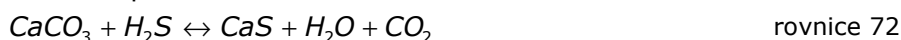
• **Vápníkové materiály**

Pro odstranění H<sub>2</sub>S z energoplynu jsou vhodné i vápenaté materiály (vápenec a dolomit). Tyto materiály vykazují dostatečnou afinitu k sirným sloučeninám za redukčních (vzniká CaS) i oxidačních podmínek (vzniká CaSO<sub>4</sub>). Jsou teplotně stabilní, levné a snadno dostupné.<sup>115</sup> Mezi nevýhody použití vápníkových sorbentů patří nesnadná regenerovatelnost, potíže se skládkováním, pomalá adsorpce při nízkých teplotách a velice rozdílné vlastnosti materiálů pocházejících z různých zdrojů.

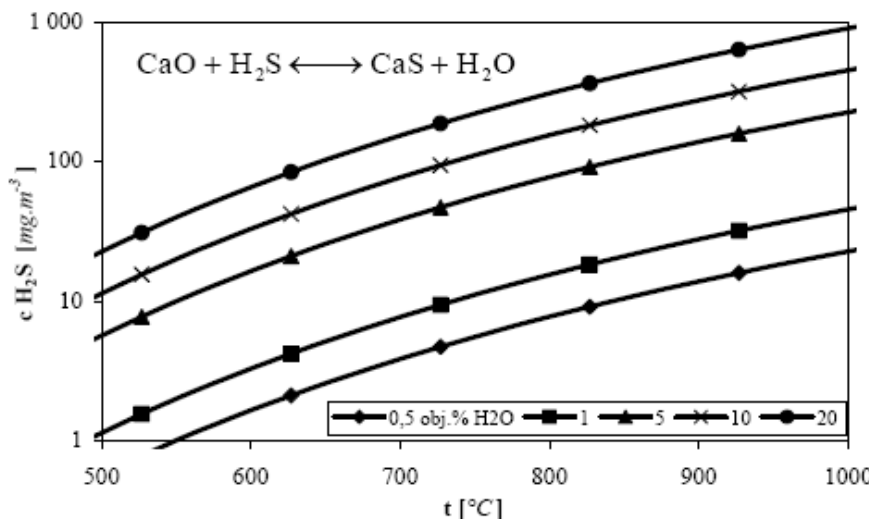
Při odstraňování H<sub>2</sub>S z energoplynu probíhá sulfidace CaO výměnou kyslíkového iontu za iont sulfidový podle rovnice 71:



Reakce jsou významné při teplotách nad 600 °C. Mimo základní podmínky je rychlost reakcí ovlivněna distribucí a velikostí pórů částic CaO. Pro praxi se jako dobře využitelná jeví přímá sulfidace vápence či dolomitu:



Rovnovážná koncentrace H<sub>2</sub>S na teplotě a obsahu vodní páry v energoplynu je zobrazena na Obr. 55.



**Obr. 55** Rovnovážná koncentrace H<sub>2</sub>S v závislosti na teplotě a obsahu vodní páry v plynu

Z Obr. 55 vyplývá, že pro dosažení nízkých koncentrací H<sub>2</sub>S při vysokoteplotním odsiřování je nutné použít nejnižší možnou teplotu. Minimální teplota, při které je rovnovážná koncentrace H<sub>2</sub>S závislá pouze na obsahu vodní páry v energoplynu, je kalcinační teplota CaCO<sub>3</sub> za daných podmínek.

Celková rychlost heterogenní reakce (rovnice 71), probíhající při vysokoteplotním odsiřování, je ovlivňována řadou faktorů, které lze rozdělit do tří základních skupin:<sup>87</sup>

- charakteristika vápenatého sorbetu – vlastnosti uhlíčitanu (velikost krystalů, poróznost a chemické složení) se promítnou do texturních vlastností kalcinátu (měrný povrch, poróznost a distribuce velikosti pórů, velikost částic a stupeň jejich přeměny),
- chemické složení plynné fáze – koncentrace H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>O a CO<sub>2</sub>,
- procesní podmínky – teplota, celkový tlak a rychlost proudění plynné fáze mají vliv na tloušťku difúzní vrstvy v okolí zrna a na rychlost difúze touto vrstvou a póry zrna.

## 7 Metodika měření

Experimentální část disertační práce se zabývá praktickým výzkumem chování katalyzátorů. Pro tyto experimenty bylo nutné zvolit jednotnou metodu měření, odběru vzorků a jejich analýzu, abychom do vyhodnocování zanesli co nejméně chyb.

Pro kvalifikované vyhodnocení experimentů je nutné sledovat

- vlastnosti vstupního vzduchu – teplota, tlak, průtok
- vlastnosti paliva – vlhkost, složení, výhřevnost, objemový tok
- vlastnosti plynu – teplota, tlak, průtok, složení
- provozní podmínky zplyňování – teplotu, absolutní tlak a tlakovou diferenci
- provozní podmínky katalýzy – teplotu, tlakovou diferenci a absolutní tlak

Jak již bylo napsáno výše, cílem práce je zjistit vhodnost katalyzátorů na bázi kovu pro rozklad dehtu vzniklého při zplyňování biomasy. Hlavní měřenou veličinou tudíž je právě množství dehtu obsažené v plynu. Dalším ukazatelem aktivity katalyzátorů je změna koncentrace základních složek plynu – CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> a uhlovodíků. Pro stanovení podmínek je pak nutno sledovat další fyzikální veličiny – teplotu, tlak, průtok plynu, množství dodávaného paliva, množství primárního vzduchu. Ty byly snímány standardními metodami:

- teploty pomocí termočlánků typu K,
- tlak membránovými tlakoměry,
- průtok čistého plynu clonkou,
- průtok nevyčištěného plynu segmentovou clonkou,
- průtok vzduchu rotametrem.

Pro určení množství dodávaného paliva bylo nutné pro každé palivo dělat tzv. podávací zkoušky, které experimentálně určily množství paliva dodávaného do zplyňovacího reaktoru v závislosti na frekvenci podávacího šneku. Konkrétní přístroje a měřicí místa jsou popsány v kapitole 8.4. Všechny měřené veličiny jsou zaznamenávány po celou dobu měření řídicím počítačem nebo datalogery (zápis v intervalu 10 s).

### 7.1 Metoda stanovení složek plynu

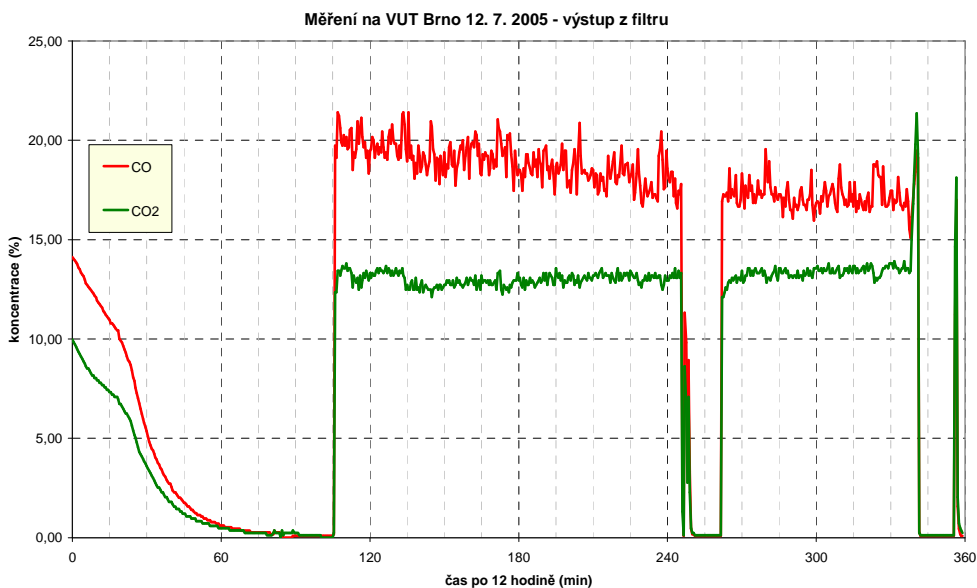
Složitější situace je u měření složení plynu a hlavně u množství dehtu. U těchto dvou měření je velice důležitá i metodika odběru vzorků.

Pro analýzu složení generovaného plynu lze v zásadě rozlišit on-line měření a měření diskontinuální – odběrem do vzorkovnic a následný rozbor na analyzátoru v laboratoři.

#### • On-line měření

Pro online měření byl zvolen přístroj na principu absorpce infračerveného záření. Infračervená spektroskopie je metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření v oblasti vlnových délek 0,8-1000 μm analyzovaným materiálem. Senzory využívají schopnosti plynů s více než jedním typem atomu absorbovat infračervené záření (např. CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>). Plyn je detekován měřením absorpce na určité frekvenci IČ záření, která odpovídá vibraci nebo rotaci molekulární vazby mezi rozdílnými atomy. S nárůstem koncentrace měřeného plynu se snižuje úroveň IČ záření, které dorazí od zdroje záření k senzoru na konci optické trasy (přibližně logaritmická závislost).<sup>121</sup>

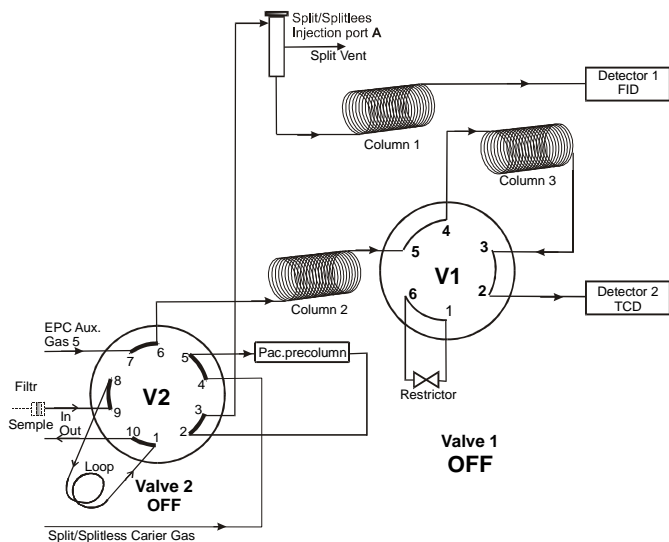
Plyn byl odebírán většinou na výstupu z filtru, občas pro porovnání byla měřicí sonda zavedena na vstup do filtru. Za výstup z potrubí byly zařazeny probublávačky naplněné toluenem a vodou, kde došlo k částečnému vyprání dehtu a prachu z plynu. Poslední zbytky prachu a aerosol dehtu se odloučily pomocí buničité vaty a filtračních papírů na další části čistící trati. Analyzátor je schopen sám nasávat plyn, takže nebylo třeba výrazného přetlaku plynu. Takto byly detekovány pouze CO, CO<sub>2</sub> a O<sub>2</sub>. Data byla snímána počítačem.



**Obr. 56** Obsah CO a CO<sub>2</sub> na výstupu z NiF - 12. 6. 2007

• **Jednorázové odběry**

Pro podrobnější rozbor byl plyn odebírán do skleněných vzorkovnic, tzv. myší. Vzorkovnice se před měřením naplnily vodou, připojily se na měřící místa a podtlakem vzniklým při vypouštění vody do nich byl nasát plyn. Důležité bylo, aby měřící místa byla vždy vyhřátá alespoň na 350°C (tím se zamezí kondenzaci dehtu), a aby odběrová hadička byla naplněna plynem, pak nedojde ke kontaminaci vzorku vzduchem. Vzorky byly odebírány vždy současně před a za filtrem. Odebraný vzorek byl analyzován na plynovém chromatografu, nejdříve na pracovišti VŠCHT v Praze, později přímo v laboratořích EÚ v Brně.



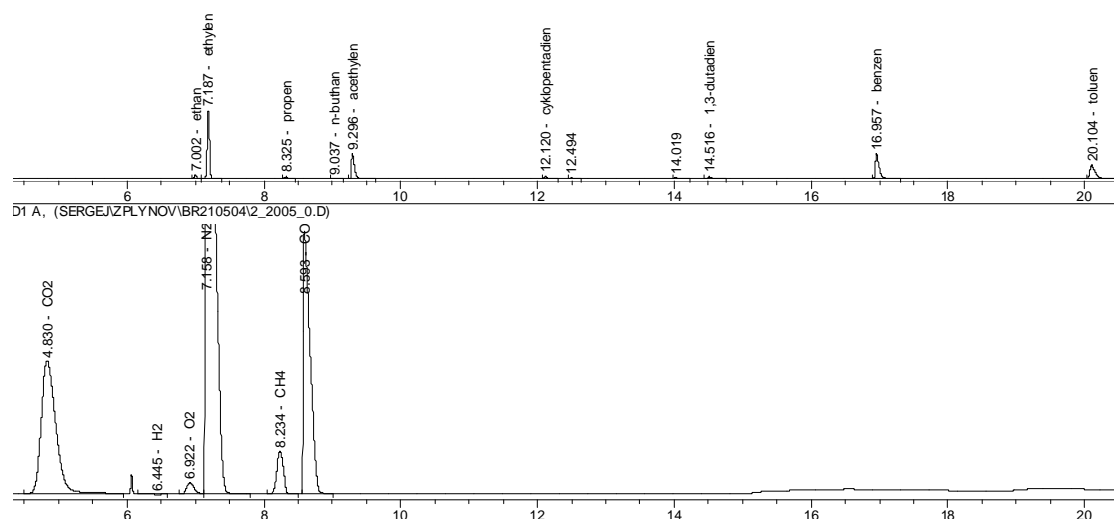
**Obr. 57** Schéma GC HP 6890 použitého pro stanovení složení plynu ze zplyňování



**Obr. 58** Provádění odběrů plynu

Plynová chromatografie (GC) je analytická a separační metoda, která má výsadní postavení v analýze těkavých látek.<sup>122</sup> GC umožňuje identifikovat a stanovit látky plynné a látky, které lze převést do podoby par zahřáním, derivatizací nebo pyrolýzou (kapaliny i pevné látky) s vysokou účinností separačního procesu.<sup>123</sup> Princip separace látek plynovou chromatografií je následující. Kolonou se stacionární fází prochází stále nosný plyn. Vzorek se vnese (nastříkne) do vyhříváného bloku (injektoru), kde se odpaří

a ve formě par je unášen nosným plynem do kolony. Složky ze vzorku se sorbují na začátku kolony ve stacionární fázi a pak desorbují čerstvým nosným plynem. Nosný plyn unáší složky vzorku postupně ke konci kolony a dělicí proces se neustále opakuje. Každá složka ze vzorku postupuje kolonou svou vlastní rychlostí závislou na distribuční konstantě složky. Látky postupně vycházejí z kolony v pořadí rostoucích hodnot distribučních konstant a vstupují do detektoru. Detektor indikuje okamžitou koncentraci separovaných látek v nosném plynu. Signál detektoru je vhodně upraven a plynule se zaznamenává. Výsledný grafický záznam závislosti signálu detektoru na čase se nazývá chromatogram. Popsaná chromatografická technika se označuje jako eluční. Dojde-li na chromatografické koloně k separaci všech *n*-složek analyzovaného vzorku, obsahuje chromatogram *n*-elučních křivek - píků. Podle polohy píku v porovnání se standardem lze vyslovit předpoklad o identitě látky. Plocha píku je úměrná množství látky ve vzorku.<sup>124</sup> Ukázka záznamu je na Obr. 59. Důležitou součástí chromatografu jsou detektory, které využívají různé fyzikální nebo fyzikálně-chemické principy s cílem co nejpřesněji a nejspolehlivěji určit koncentraci nebo objemové množství jedné nebo několika plynných složek ve směsi plynu. Analyzátoři na principu fyzikálním měří některou fyzikální veličinu, jejíž vztah ke složení analyzovaného plynu je přesně definován. Z fyzikálních veličin se pro analýzu plynů nejčastěji využívá absorpce infračerveného nebo ultrafialového záření, rozdílná tepelná vodivost, paramagnetismus apod. Činnost analyzátorů na principu fyzikálně-chemickém spočívá ve sledování fyzikálních jevů provázejících chemickou reakci, které se účastní určovaný plyn nebo kterou podstatně ovlivňuje. K fyzikálně-chemickým analyzátorům patří například přístroje založené na měření reakčního tepla a zejména stále častěji používané analyzátoři na bázi elektrochemických chemických senzorů.<sup>125</sup> Přehled detektorů je patrný z Tab. 17, bližší rozbor principů jednotlivých detektorů je nad rámec této práce, lze jej však najít v literatuře.<sup>122,123,124,125,126,127</sup>



**Obr. 59** Chromatografický záznam signálu s FID (uhlovodíky) a TCD (permanent. plyny)

**Tab. 17** Přehled detektorů pro plynovou chromatografii

<b>senzory na fyzikálním principu</b>	<b>senzory na fyzikálně-chemickém principu</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ rezonanční piezoelektrické</li> <li>○ tepelně-vodivostní</li> <li>○ paramagnetické</li> <li>○ konduktivity</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ polovodičové s pevnou fází</li> <li>○ CHEMFET</li> <li>○ termokatalytické</li> <li>○ elektrochemické</li> </ul>
<b>optické a optoelektronické senzory</b>	<b>senzory pro chromatografickou analýzu</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>○ infračervené</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ plamenový ionizační (FID)</li> <li>○ fotoionizační</li> </ul>





**Obr. 60** Vzorky plynu z měření 23.10.2007

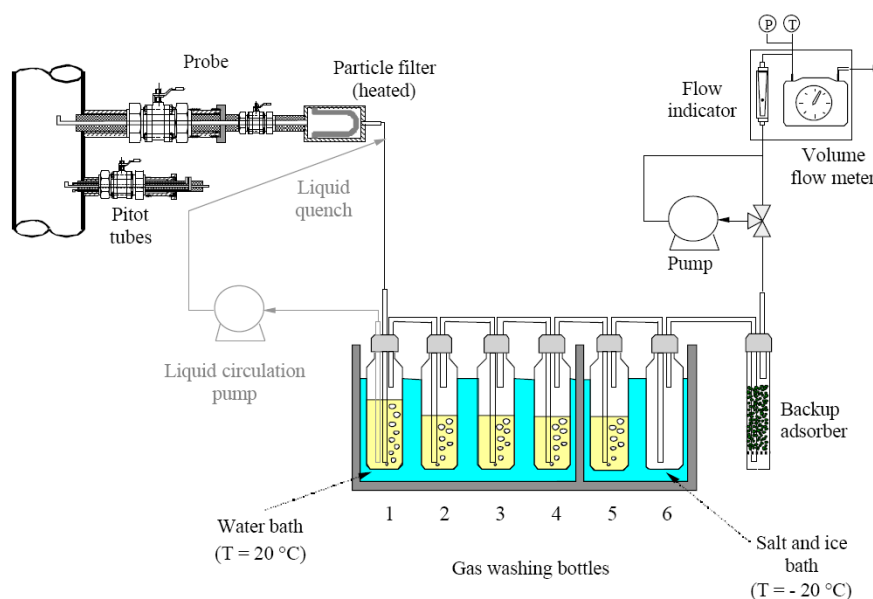
## 7.2 Odběry a analýza vzorků dehtu

Pro stanovení obsahu dehtu v generovaném plynu neexistuje dosud žádná všeobecně platná a závazná norma. V rámci spolupráce několika vědeckých pracovišť byl ovšem vytvořen dokument známý jako Tar Protocol, který má sloužit coby univerzální směrnice pro odběr a analýzu vzorků dehtu a prachu.<sup>128</sup>

### • Tar Protokol

Cíl autorů byl standardizovat jak metodu odběru a analýzy, tak definici dehtu, aby bylo možné porovnávat výsledky z různých pracovišť. Aktuální informace o této směrnici jsou k dispozici na internetu.<sup>129</sup> Navržená odběrová trať je univerzální a může sloužit jak pro stanovení obsahu dehtu v plynu, tak pro simultánní odběry dehtu a prachu. Sestava je složena z několika základních částí (viz Obr. 61):

- odběrové sondy a prachového filtru
- série promývaček s absorbérem
- záložního sběrače zbytkového dehtu
- zařízení na podporu průtoku a měření množství protečeného plynu



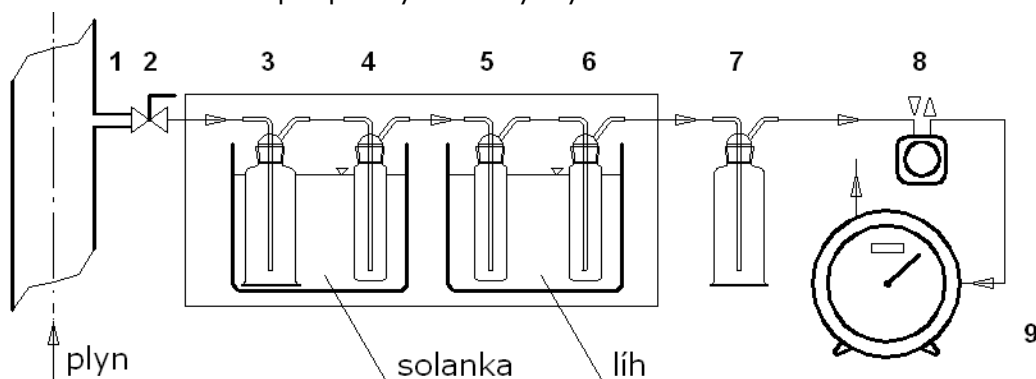
**Obr. 61** Odběrová trať dle Tar Protokolu <sup>128</sup>

Kromě správného sestavení odběrové trati je nutno dodržet několik dalších zásad:

- teplota v místě odběru má být vyšší než 350 °C,
- odběrová trať by měla sestávat z prvků ze skla a PTFE (při teplotách pod 200 °C), v oblastech s vyššími teplotami je vhodné použít trubky z nerez oceli, aby nedocházelo k rozkladu materiálu hadiček z PTFE,
- doporučený průtok plynu přes odběrovou trať je 2–10 dm<sub>n</sub><sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>, a minimální absolutní tlak v kanálech odběrové trati 0,6 bar,
- nejmenší doporučené množství odebraného plynu je 0,1 m<sub>n</sub><sup>3</sup>,
- doporučeným rozpouštědlem pro odběry dehtu je isopropanol (středně těkavá látka); alternativou je také aceton (vysoce těkavá látka), avšak vzhledem k jeho těkavosti je nutno dbát některých omezení týkajících se styku s horkým plynem.
- **Upravená použitá trať**

Odběrová trať byla z důvodu personálního zabezpečení, úspornosti a rychlosti měření mírně upravena, byla použita modifikace, která je využívána také pracovníky z VŠCHT Praha.

Schéma reálné trati je na Obr. 62. Vzorkovaný plyn je veden odběrovou trubicí (1) přes kulový ventil (2) a teflonovou spojovací trubičku do sady promývaček s acetonem (3 až 6). Promývačky 3 a 4 jsou chlazené ve studené lázni ze solanky (okolo -10 °C), promývačky 5 a 6 jsou ponořeny v lihové lázni o teplotě -39 °C. Po průchodu záložní filtrační promývačkou (7) a čerpadlem (8) vstupuje plyn do bubnového plynoměru (9), odkud vystupuje do atmosféry. Promývačky jsou propojeny teflonovou hadicí. Zbytek aparatury je spojen hadicí z PVC. Za účelem dosažení těsnosti jsou přes všechny spoje převlečeny silikonové hadičky. Pro zvýšení intenzity přenosu tepla a hmoty jsou promývačky 3, 4 a 5 naplněny skleněnými kuličkami o průměru 4 mm. Průtok plynu je zvyšován použitím čerpadla nebo redukován pomocí Hormanovy hadicové tlačky či kulového ventilu. Jako náplň promývaček byl vybrán aceton.



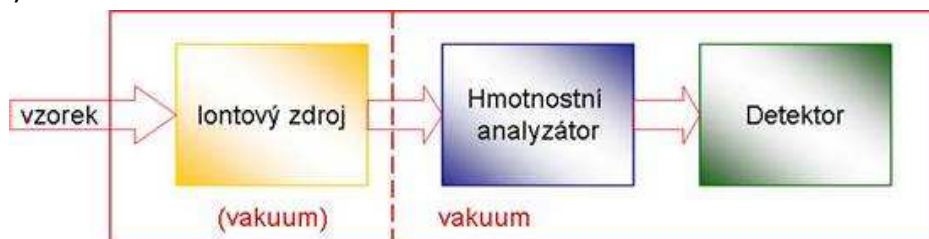
**Obr. 62** Schéma trati pro odběr vzorků dehtu

- **Odběr a rozbor vzorků dehtu**

Vzorky plynu byly odebírány vždy současně na vstupu do filtračního zařízení a na jeho výstupu. Během odběru bylo zařízení ve stabilním provozu bez vnějších zásahů do jeho chodu. Odebíráno je minimálně 50 l plynu a doba trvání odběru se pohybuje mezi 15 a 30 minutami. Po odebrání potřebného množství, byl aceton s jímáním dehtem slit do vzorkovnice, promývačky a skleněné kuličky propláchnuty acetonem (aceton přidán do vzorkovnice) a vzorek byl uložen a odeslán k analýze. Vzorky byly v rámci spolupráce analyzovány na VŠCHT v Praze.

Analýza obsahu dehtu v plynu byla prováděna pomocí plynové chromatografie s využitím hmotnostního spektrometru (GC-MS). Avšak ne všechny složky dehtu jsou přístupné GC analýze a ne všechny z látek zjištěných pomocí GC jsou pak identifikovatelné (viz kapitola 4.3.6). GC analýza obvykle určí více než 80 % dehtu. Zbytek je materiál s vysokou molární hmotností  $M > 350 \text{ g.mol}^{-1}$ . Neidentifikovatelné látky jsou pak většinou látky neznámé. Hmotnostní spektrometrie (MS) slouží k

identifikaci neznámých sloučenin, kvantifikaci známých sloučenin a objasňování struktury látek. Rozděluje látky podle toho, jak se jejich ionty chovají v elektrickém nebo magnetickém poli. Síla na jednotkový náboj je konstantní, ale zrychlení je nepřímo úměrné hmotnosti, umožňuje proto i přesnou separaci izotopů. Metoda je však velmi energeticky náročná.



**Obr. 63** Princip hmotnostní spektrometrie

Hlavní součásti hmotnostních spektrometrů jsou (viz Obr. 63):<sup>130</sup>

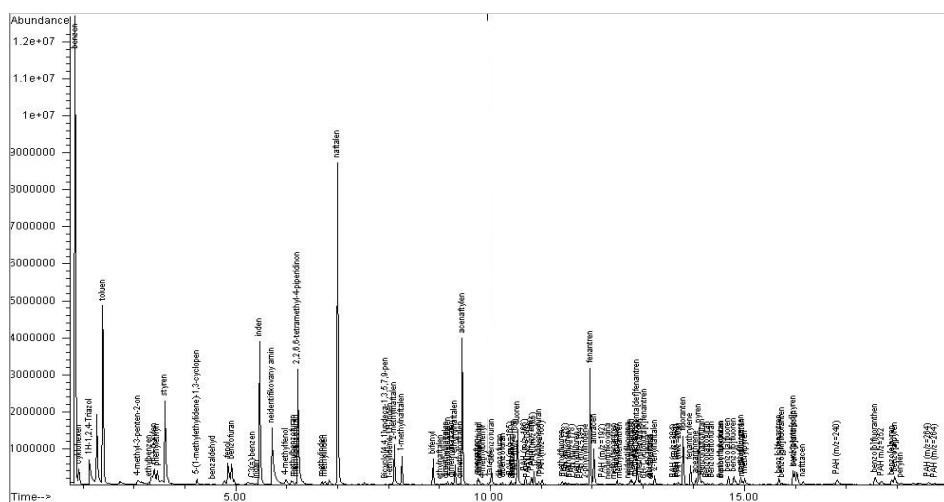
- Iontový zdroj – slouží k převedení neutrálních molekul analytu na nabitě částice (tzv. ionizace)
- Hmotnostní analyzátor – slouží k rozdělení iontů v plynné fázi za vysokého vakua podle poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ )
- Detektory – slouží k detekci iontů po jejich separaci podle  $m/z$  a k určení relativní intenzity jednotlivých iontů

Hmotnostního spektrometru se s výhodou využívá i v kombinaci s plynovou chromatografií (GC-MS).

V našem případě byl pro stanovení kvalitativního a kvantitativního složení dehtu použit plynový chromatograf Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem Hewlett Packard MSD 5973 umístěný na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší. Před stanovením složení a obsahu dehtu je vzorek upraven následujícím způsobem:

- filtrace vzorku na jemném papírovém filtru
- proplach přepravní baňky 20–25 ml čistého rozpouštědla
- proplach papírového filtru s prachem stejnou kapalinou
- změření celkového objemu získaného roztoku
- homogenizace roztoku
- odběr 1 ml kapaliny pro analýzu

Data z MS detektoru jsou zaznamenávána v režimu celkového iontového chromatogramu (TIC, Total Ion Chromatogram) v intervalu 10–400 absolutních atomových jednotek. Výsledné chromatografické záznamy jsou zpracovány a vyhodnoceny za pomoci softwaru ChemStation.<sup>91</sup>



**Obr. 64** Záznam signálu s GC-MS typického vzorku dehtu ze zplyňování biomasy.



**Obr. 65** Vzorek dehtu po vyjmutí z chladicí lázně



**Obr. 66** Vzorky dehtu odebrané 12.2.2008



**Obr. 67** Trať pro odběry vzorků dehtu



## 8 Experimentální zařízení

Experimentální část slouží k ověření teoretických poznatků. K realizaci experimentů bylo využito stávající poloprovozní zařízení Biofluid 100, postavené v laboratořích Energetického ústavu.

### 8.1 Výchozí stav

Zařízení Biofluid 100 je atmosférický zplyňovací generátor s bublinkovým fluidním ložem. Je postaven v těžkých laboratořích Energetického ústavu na VUT v Brně pro výzkumné účely. Byl uveden do provozu roku 2000. Zkoumal se zde vliv různých aspektů na fluidní vrstvu a složení energoplynu, dále pak problematika spojená se spalováním energoplynu a čištění plynu mokrou vypírkou. V současné době je dokončován výzkum vysokoteplotního čištění energoplynu pomocí dolomitového katalyzátoru. Zařízení bylo vyrobeno ve firmě ATEKO Hradec Králové, řídicí a měřicí systém kompletovala firma Energovýzkum Brno. Celkový pohled na zařízení je na Obr. 68.

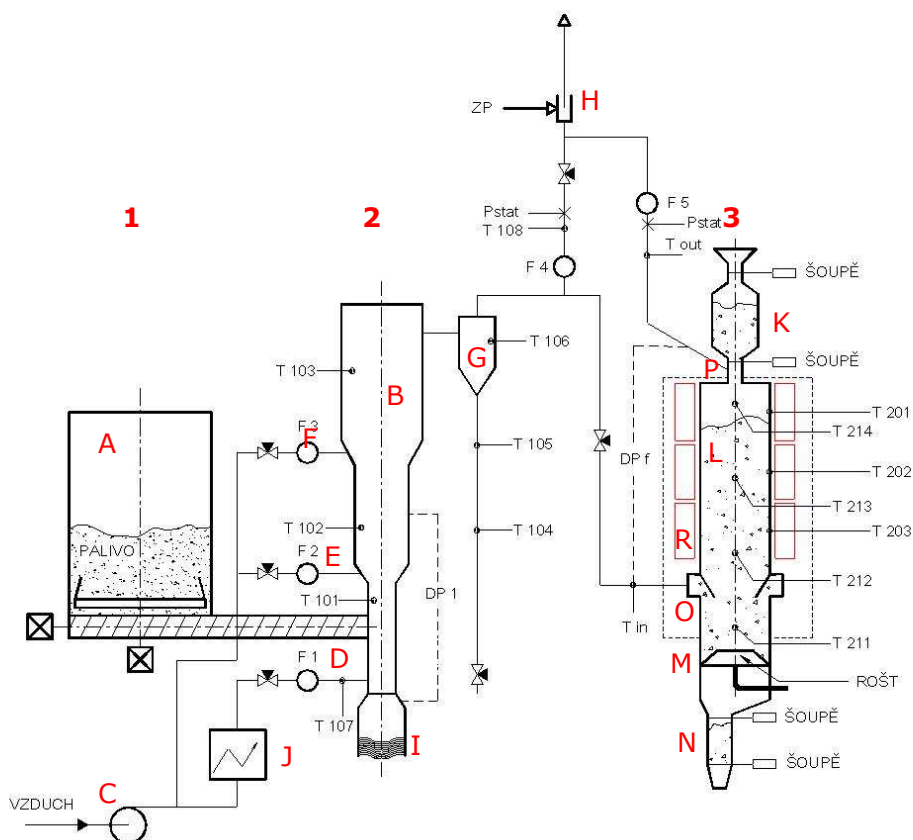


Obr. 68 Zařízení Biofluid 100

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

Parametry reaktoru projektované na plný výkon jsou:

výkon (v produkovaném plynu)	100 kW <sub>t</sub>
příkon (v palivu)	150 kW <sub>t</sub>
spotřeba dřeva	30 kg.h <sup>-1</sup>
průtok vzduchu	40 m <sub>n</sub> <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup>



**Obr. 69** Schéma zařízení Biofluid 100

1-zásobník paliva, 2-zplyňovací reaktor, 3-horký filtr; A-zásobník paliva, B-zplyňovací reaktor, C-dmychadlo, D-vstup primárního vzduchu, E-vstup sekundárního vzduchu, F-vstup terciárního vzduchu, G- cyklon, H-stabilizační hořák, I-zásobník popele, J-elektroohřívák vzduchu, K-zásobník čerstvého dolomitu, L-lože horkého filtru, M-rošt, N-zásobník pasivovaného dolomitu, O-vstup plynu do HF, P-výstup plynu z HF, R-topná tělesa

Na Obr. 69 je zjednodušené schéma experimentálního zařízení. Palivo je odebíráno ze zásobníku (A) opatřeného hrablem pro rozduřování klenby paliva a je podáváno šnekem poháněným motorem s frekvenčním měničem do reaktoru (B). Dmychadlo (C) vhání vzduch do reaktoru pod rošt, jakožto primární (D), a dále na dvou výškových úrovních jako sekundární (E) a terciární (F). Vyrobený plyn je zbaven úletu v cyklonu (G). Výstupní plyn je pak spalován na hořáku (H) vybaveném stabilizačním hořáčkem na zemní plyn a vlastním přívodem vzduchu. Popel z reaktoru se vypouští do nádoby (I). Aby bylo možno zkoumat vliv predehřevu vzduchu, je za dmychadlem zařazen elektroohříváč (J).

Pro čištění plynu pomocí přírodního katalyzátoru (dolomitu) byl v roce 2002 k zařízení připojen kontinuálně pracující horký filtr. Čerstvý dolomit je do filtru přiváděn z nádoby (K), na jejímž vstupu a výstupu jsou šoupátka. Filtr je válcová nádoba (L), na jejímž dně je rotační rošt (M) zajišťující vyhrnování pasivované náplně do odpadní nádoby (N), která je rovněž na vstupu i výstupu vybavena šoupátky. Plyn odebíraný za cyklonem se přivádí do spodní části reaktoru (O), proudí vzhůru katalytickým ložem a vystupuje z horní části reaktoru (P). Reaktor je vybaven elektrickým otápním (R) a možností přívodu vzduchu. Podrobný princip vysokoteplotního filtru byl již dříve popsán v publikacích.<sup>131</sup> Veškerá data z měření (teploty, tlaky, tlakové diference, frekvence atd.) jsou automaticky ukládány do připojeného PC měřícím softwarem XMEAS od firmy Energovýzkum. Interval jednotlivých záznamů je 10 sekund.

### 8.1.1 Složení a vlastnosti plynu

Na zařízení Biofluid 100 je při běžném provozu vygenerováno 33–35 m<sub>n</sub><sup>3</sup>.hod<sup>-1</sup> surového plynu. Spalné teplo plynu je 4–7 MJ.m<sub>n</sub><sup>-3</sup> a plyn obsahuje oxid uhelnatý, oxid uhličitý, vodík, metan, dusík, argon, kyslík, další uhlovodíky a stopové množství příměsí. Obvyklé složení plynu je uvedeno v Tab. 18. Mimo plynných složek je v plynu přítomen tuhý nedopal (řádově 0,1–5 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>) a dehet (do 10 g.m<sub>n</sub><sup>-3</sup>). V Tab. 19 je proveden výpočet hustoty plynu (je počítána pouze z majoritních složek).

**Tab. 18** Obvyklé složení energoplynu na zařízení Biofluid 100

	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	Ar	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>
Objemový podíl [%]	9–14	12–17	15–20	48–60	3–5	0,65	0,1–0,3	0,5–0,7	0,1–0,2

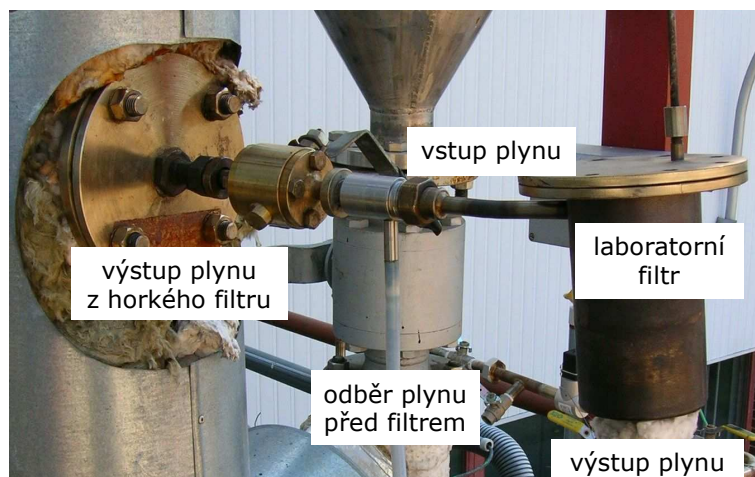
**Tab. 19** Výpočet hustoty energoplynu

	objemový podíl	hustota	hustota podílu složky
	%	kg.m <sup>-3</sup>	kg.m <sup>-3</sup>
H <sub>2</sub>	13,00	0,089	0,012
CO	15,00	1,25	0,188
CO <sub>2</sub>	18,00	1,97	0,355
N <sub>2</sub>	50,00	1,25	0,625
CH <sub>4</sub>	4,00	0,72	0,029
suma	100,00		1,207

## 8.2 Laboratorní filtr

Filtrační nádoba horkého filtru v původní trati, tak jak je naznačena na Obr. 69, byla vzhledem ke svým velkým rozměrům pro testování katalyzátorů na bázi niklu nevhodná. Proto bylo nutné navrhnout a vyrobit filtr nový. Během výpočtů, návrhů a výroby filtru bylo provedeno několik pilotních experimentů na malém filtračním zařízení. Tyto experimenty měly za cíl ověřit chování katalyzátorů a poznatky z měření byly podkladem při návrhu velkého filtru.

Malé filtrační zařízení (Obr. 70) umožňuje pracovat s náplní max. 300 g a při průtocích plynu do 10 l.min<sup>-1</sup>. Filtr byl vyroben z vysokoteplotní nerezové oceli AISI 321, osazen termočláanky typu K a instalován na výstupní potrubí z horkého filtru. Pro kontrolu provozní teploty byly do filtračního lože zasunuty čtyři termočláanky. Kvůli možnosti nastavení provozních teplot bylo na filtr nainstalováno keramické topné těleso o výkonu 2 kW. Celý filtr, včetně přívodního potrubí, byl pak zaizolován. Na tomto filtru pak proběhla měření se všemi třemi katalyzátory, aby se zjistilo jejich chování a účinnost při různých provozních teplotách. Na základě zkušeností z měření na malém filtru byl navržen filtr na plný průtok plynu.



**Obr. 70** Zapojení laboratorního filtru za stávající zařízení

### 8.3 Poloprovozní filtr

Pro testování katalyzátoru v plném provozu bylo nutno ke stávajícímu zařízení připojit filtr vyrobený přímo pro niklové katalyzátory. Úpravy vycházely z poznatků získaných při literární rešerši a ze zkušeností s provozem katalyzátorů na laboratorním filtru. Trať byla navržena tak, aby zajišťovala ochranu niklových katalyzátorů a umožnila nastavit různé operační podmínky pro ověřovací experimenty. Základní koncepce čistícího procesu se skládá ze zařízení na

- odstraňování prachu z plynu,
- odstraňování sloučenin síry z plynu,
- redukce dehtu na kovových katalyzátorech.

Pro odstraňování prachu byl použit stávající horký filtr. Jako náplně bylo místo běžně používaného dolomitu použito kamenného šterku o zrnitosti 4–8 mm. Filtr pracoval jako kontinuální s obměnou 1/100 náplně po cca 20–30 minutách. Z důvodu uchování teploty protékajícího plynu bylo využito i elektrického ohřevu filtru, a to na teploty okolo 600 °C.

Pro odstraňování složek síry bylo navrženo tzv. ochranné lože, jehož náplní mohou být oxidy železa nebo dolomit. Také toto lože bylo, aby nedocházelo ke kondenzaci dehtu, otápěno elektrickými topnými tělesy.

#### 8.3.1 Návrh poloprovozního filtru s katalyzátorem na bázi kovu

Z dříve uvedených poznatků vyplývají některé vstupní parametry měřicí trati. Doba zdržení plynu ve vrstvě katalyzátoru byla ve většině případů mezi 0,05 a 0,2 s, prostorová rychlost pro niklové katalyzátory od 3000 do 12 000  $\text{hod}^{-1}$  (extrémně až 170 000  $\text{hod}^{-1}$ ). Pracovní teplota katalyzátorů je od 400 do 800 °C a tlaková ztráta by měla být co nejmenší (do 2,5 kPa).

##### • Vstupní hodnoty plynu

Pro návrh existovalo jen velmi málo daných vstupních hodnot. Byl to průtok plynu (veškerý plyn, který je schopen projít přes stávající zařízení horkého filtru, aniž by fluidovala náplň tohoto filtru) a hustota plynu odpovídající jeho složení:

- hustota plynu  $\rho^{\text{pl}} = 1,207 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$
- průtok plynu  $V_n^{\text{pl}} = 25 \text{ m}_n^3\cdot\text{hod}^{-1}$

Dále bylo třeba určit teplotu plynu procházejícího filtrem. Vzhledem k tomu, že filtr byl navrhován jako univerzální jak pro pre-reformingové, tak pro reformingové katalyzátory, museli při návrhu filtru vzít v úvahu i vysoké provozní teploty reformingových katalyzátorů.

- teplota plynu byla zvolena  $t = 800 \text{ °C}$



• **Návrh rozměrů filtru**

Při návrhu hlavních rozměrů filtru se bralo v úvahu mnoho kriterií:

- rychlost proudění plynu filtrem
- tlaková ztráta
- prostorová rychlost dána množstvím katalyzátoru a průtokem plynu
- doba zdržení
- možnost výroby a rozměry topných těles, kterými je filtr osazen.

Právě z důvodu omezené variability průměru topných těles byl navržen průměr filtru.

- průměr filtru byl zvolen  $D = 0,125$  m.

průřez filtru 
$$F = \frac{\pi \cdot D^2}{4} = \frac{\pi \cdot 0,125^2}{4} = 0,0121m^2$$
 rovnice 74

- prostorová rychlost byla navržena na  $6\,000$   $hod^{-1}$ .

výška vrstvy filtru 
$$h = \frac{V_n^{pl}}{F \cdot SV} = \frac{25}{0,0121 \cdot 6000} = 0,344m$$
 rovnice 75

kde

*SV je prostorová rychlost [ $hod^{-1}$ ]*

Na základě výpočtu byla výška vrstvy upravena na  $h = 0,35$  m.

• **Rychlost plynu a doba zdržení**

reálný průtok plynu

$$V^{pl} = V_n^{pl} \cdot \frac{t + 273,15}{273,15} = 25 \cdot \frac{800 + 273,15}{273,15} = 98,22m^3 \cdot hod^{-1}$$
 rovnice 76

rychlost proudění (tzv. mimovrstvá rychlost)

$$w = \frac{V^{pl}}{F} = \frac{1}{3600} \cdot \frac{98,22}{0,0121} = 2,259m \cdot s^{-1}$$
 rovnice 77

doba zdržení pak je 
$$\tau = \frac{h}{w} = \frac{0,35}{1,544} = 0,155s$$
 rovnice 78

Doba zdržení  $0,15$  s vyhovuje předchozím požadavkům.

• **Tlaková ztráta filtru**

Exaktní popis proudění tekutiny v porézních nebo zrnitých materiálech je velmi složitý, a proto je třeba volit zjednodušený model, ve kterém je vrstva nahrazena soustavou  $n$  paralelně uspořádaných přímých trubek.<sup>132</sup> Vycházíme z představy, že všechny kanálky ve vrstvě jsou stejné, rovné a rovnoběžné s osou vrstvy. Mají tedy stejný průřez  $S_k$  a jejich délka se rovná délce vrstvy  $h$ .

Při odvozování tlakové ztráty se vychází z Bernoulliovy rovnice

$$\frac{p_1 - p_2}{\rho} + g \cdot (z_1 - z_2) = \frac{\Delta p}{\rho^{pl}} - gh = e_{dis}$$
 rovnice 79

kde

$p_1$  je tlak na vstupu [kPa]

$p_2$  je tlak na výstupu [kPa]

$g$  je gravitační zrychlení [ $m \cdot s^{-2}$ ]

$z_1$  je výška na vstupu [m]

$z_2$  je výška na výstupu [m]

$\Delta p$  je tlaková ztráta [kPa]  $\Delta p = p_1 - p_2$

$h$  je výška [m]  $h = z_1 - z_2$

$e_{dis}$  je měrná ztráta mechanické energie [ $J \cdot kg^{-1}$ ]

Měrnou ztrátu mechanické energie v kanálku lze vyjádřit vztahem pro trubku

$$e_{dis} = \lambda_{tr} \cdot \frac{h}{d_{ekv}} \cdot \frac{u_k^2}{2} \quad \text{rovnice 80}$$

kde

$\lambda_{tr}$  je součinitel tření [-]

$d_{ekv}$  je ekvivalentní průměr [m]

$u_k$  je mezerovitá rychlost [m.s<sup>-1</sup>]

Mezerovitost vrstvy  $\varepsilon$  lze získat dvěma způsoby – jak výpočtem, tak experimentální cestou. Mezerovitost byla počítána pro katalyzátor od firmy BASF, protože ten byl v době návrhu zařízení již na pracovišti.

$$\varepsilon = \frac{V - V'_\varepsilon}{V} = \frac{1,875 \times 10^{-7} - 0,982 \times 10^{-7}}{1,875 \times 10^{-7}} = 0,476 \quad \text{rovnice 81}$$

kde

$V$  je objem vrstvy [m<sup>3</sup>]

$V'_\varepsilon$  je objem částic ve vrstvě [m<sup>3</sup>]

Postup experimentálního určení mezerovitosti je následný.

- změříme objem a hmotnost jednoho válečku katalyzátoru
- naplníme odměrný válec katalyzátorem a zvážíme náplň
- na základě znalostí hmotnosti a objemu jedné částice a hmotnosti náplně vypočteme objem částic ve vrstvě  $V'_\varepsilon$
- experimentálně byla zjištěna mezerovitost  $\varepsilon = 0,45$
- experimentálně zjištěná mezerovitost byla použita v dalším výpočtu

Průřez kanálku je obecně nekruhový, proto se používá ekvivalentní průměr.

$$d_{ekv} = \frac{4S_k}{s_k} = \frac{4V_k}{A_k} = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{a} = 4 \cdot \frac{0,45}{660} = 2,73 \times 10^{-3} \text{ m} \quad \text{rovnice 82}$$

kde

$S_k$  je průřez kanálku [m<sup>2</sup>]

$s_k$  je obvod kanálku [m]

$V_k$  je objem kanálku [m<sup>3</sup>]

$A_k$  je povrch kanálku [m<sup>2</sup>]

$\varepsilon$  je mezerovitost vrstvy [-]

$a$  je hustota povrchu částic [m<sup>-1</sup>]

Mezerovitou rychlost  $u_k$  (střední rychlost tekutiny v mezerách) lze vyjádřit pomocí mimovrstvé rychlosti.

$$u_k = \frac{w}{\varepsilon} = \frac{2,259}{0,45} = 5,02 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad \text{rovnice 83}$$

hustota povrchu částic

$$a = \frac{A_\varepsilon}{V_\varepsilon} (1 - \varepsilon) = \frac{1,18 \times 10^{-4}}{9,82 \times 10^{-8}} (1 - 0,45) = 660 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3} \quad \text{rovnice 84}$$

kde

$A_\varepsilon$  je povrch částice [m<sup>2</sup>]

$V_\varepsilon$  je objem částice [m<sup>3</sup>]

objem částice

$$V_\varepsilon = \frac{\pi \cdot D_\varepsilon^2}{4} \cdot h_\varepsilon = \frac{\pi \cdot (5 \times 10^{-3})^2}{4} \cdot 5 \times 10^{-3} = 9,82 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \quad \text{rovnice 85}$$

kde

$D_\varepsilon$  je průměr částice [m]

$h_\varepsilon$  je výška částice [m]

povrch částice

$$A_{\xi} = 2 \cdot \frac{\pi \cdot D_{\xi}^2}{4} + \pi \cdot D_{\xi} \cdot h_{\xi} =$$

$$= 2 \cdot \frac{\pi \cdot (5 \times 10^{-3})^2}{4} + \pi \cdot 5 \times 10^{-3} \cdot 5 \times 10^{-3} = 1,178 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

rovnice 86

Pro výpočet součinitele tření  $\lambda$ , který je funkcí Reynoldsova kritéria, je v oblastech, kde není vyloučeno turbulentní proudění, doporučována Ergunova rovnice.<sup>133</sup>

$$\lambda_{tr} = \frac{A}{Re} + B = \frac{133}{108,843} \cdot 2,33 = 3,552$$

rovnice 87

kde

*A je parametr – doporučená hodnota parametru A=133*

*B je parametr – doporučená hodnota parametru B=2,33*

$$Re = \frac{d_{ekv} \cdot w}{\varepsilon \cdot \nu} = \frac{2,73 \times 10^{-3} \cdot 2,259}{0,45 \cdot 1,258 \times 10^{-4}} = 108,843$$

rovnice 88

kde

*$\nu$  je kinematická viskozita [ $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ]*

Tlakovou ztrátu vztaženou na jednotku délky pak spočítáme dosazením rovnice 80, rovnice 82 a rovnice 83 do rovnice 79 a následnou úpravou

$$\frac{\Delta p}{h} = \rho \cdot \left( \frac{1}{8} \cdot \frac{\lambda \cdot a}{\varepsilon^3} w^2 + g \right) =$$

$$= 0,391 \cdot \left( \frac{1}{8} \cdot \frac{3,552 \cdot 660}{0,45^3} \cdot 2,259^2 + 9,81 \right) = 6,422 \text{ kPa} \cdot \text{m}^{-1}$$

rovnice 89

Při známé výšce  $h = 0,3 \text{ m}$  pak můžeme vypočítat celkovou tlakovou ztrátu navrženého filtru

$$\Delta p = h \cdot \rho \cdot \left( \frac{1}{8} \cdot \frac{\lambda \cdot a}{\varepsilon^3} w^2 + g \right) =$$

$$= 0,35 \cdot 0,391 \cdot \left( \frac{1}{8} \cdot \frac{3,552 \cdot 660}{0,45^3} \cdot 2,259^2 + 9,81 \right) = 2,248 \text{ kPa}$$

rovnice 90

Všechny navržené parametry filtru splňují požadavky na dobu zdržení (nad 0,5 s) a na tlakovou ztrátu (do 2,5 kPa). Jak bylo psáno výše, jsou ve výpočtu použity parametry katalyzátoru od firmy BASF, po obdržení dalších zkoumaných katalyzátorů byly provedeny kontrolní výpočty doby zdržení a tlakové ztráty. Pro katalyzátor KATALCO 46-3Q je tlaková ztráta mírně nižší a doba zdržení stejná a pro katalyzátor ShiftMax 820 je tlaková ztráta vyšší (téměř 3 kPa) a doba zdržení kratší, nicméně vyhovující.

#### • Návrh elektroohřevu

Elektrické otápění filtrů slouží k nastavení různých provozních stavů při prováděných experimentech. Na reálném zařízení by elektroohřev velice snižoval účinnost zařízení, avšak pro experimenty je nutný. Při návrhu výkonu topidel bylo třeba vycházet z požadavků na teplo při ohřevu filtrační náplně na začátku experimentů a pokrytí ztrát filtru při provozu a dohřev vstupujícího plynu, který zchladl v přívodním potrubí s velkými tepelnými ztrátami.

Cílem provozního režimu je zajištění nastavené provozní teploty na konstantní hodnotě. Při provozním režimu je třeba přihřívat vstupující plyn a pokrývat ztráty sdílením tepla do okolí.

Tepelný výkon potřebný k ohřevu plynu

$$Q_{pl}^{pr} = V \cdot \rho^{pl} \cdot c_p^{pl} \cdot (t_{pr} - t_{vst}^{pl}) = 25 \cdot 1,2 \cdot 1,315 \cdot (800 - 400) = 15780 \text{ kJ.h}^{-1} = 4,383 \text{ kW} \quad \text{rovnice 91}$$

kde

$c_p^{pl}$  je měrná tepelná kapacita plynu [ $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$t_{vst}^{pl}$  je vstupní teplota plynu [ $^{\circ}\text{C}$ ], předpokládaná teplota je  $t_{vst}^{pl} = 400 \text{ }^{\circ}\text{C}$

$\rho^{pl}$  je hustota plynu [ $\text{kg.m}^{-3}$ ]

Stanovení měrné tepelné kapacity plynu je nutné stanovit pro střední teplotu plynu a pro konkrétní složení plynu.

$$c_p^{pl} = \sum_i w_i \cdot c_p^i \quad \text{rovnice 92}$$

kde

$c_p^i$  je měrná tepelná kapacita  $i$ -té složky plynu [ $\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$w_i$  je vstupní hmotnostní podíl  $i$ -té složky plynu

**Tab. 20** Měrná tepelná kapacita plynu pro  $t = 600 \text{ }^{\circ}\text{C}$  <sup>134</sup>

	objemový podíl	hmotnostní podíl $w_i$	měrná tepelná kapacita $c_p^i$	$w_i \times c_p^i$
	%	%	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	$\text{kJ.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
H <sub>2</sub>	9,00	0,65	14,783	0,095
CO	15,00	14,97	1,1572	0,173
CO <sub>2</sub>	18,00	28,22	1,1967	0,337
N <sub>2</sub>	54,00	53,88	1,1396	0,614
CH <sub>4</sub>	4,00	2,29	4,152	0,094
suma	100,00	100,00		1,315

Při výpočtu tepla potřebného k pokrytí ztrát filtru vycházíme z provozních předpokladů a hrubých rozměrů zařízení. Předpoklady jsou:

- zaizolovaný filtr bude válcového tvaru o průměru  $D = 0,6 \text{ m}$  a výšce  $L = 0,6 \text{ m}$ ,
- povrchová teplota je na základě zkušeností odhadnuta na  $t_{st} = 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,
- teplota a rychlost okolního vzduchu  $t_{ok} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $w_{vzd} = 1 \text{ m.s}^{-1}$ .

Pro výpočet tepelných ztrát je použit postup výpočtu pro přestup tepla při příčném obtékání válce. <sup>135</sup>

Reynoldsovo číslo

$$Re = \frac{w_{vzd} \cdot D}{\nu_{vzd}} = \frac{1 \cdot 0,6}{18 \times 10^{-6}} = 33333,33 \quad \text{rovnice 93}$$

kde

$\nu_{vzd}$  je kinematická viskozita okolního vzduchu [ $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ ]

$w_{vzd}$  je rychlost okolního vzduchu [ $\text{m.s}^{-1}$ ]

Nusseltovo číslo <sup>136</sup>

$$Nu = 0,21 \cdot Re^{0,62} \cdot Pr^{0,38} = 0,21 \cdot 33333,33^{0,62} \cdot 0,72^{0,38} = 118,08 \quad \text{rovnice 94}$$

kde

$Pr$  je Prandtlovo číslo pro okolní vzduch,  $Pr_{20^{\circ}\text{C}} = 0,72$  <sup>134</sup>

součinitel přestupu tepla

$$\alpha = Nu \cdot \frac{\lambda}{L} = 118,08 \cdot \frac{0,027}{0,6} = 5,31 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \quad \text{rovnice 95}$$

kde

$\lambda$  je tepelná vodivost okolního vzduchu [ $\text{kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ],  $\lambda_{20^\circ\text{C}} = 0,027 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  <sup>134</sup>  
 $L$  je výška filtru [m]

ztráty tepla do okolí

$$Q_{ztr} = \alpha \cdot S \cdot (t_{st} - t_{ok}) = 5,31 \cdot 1,13 \cdot (50 - 20) = 180,292 \text{ W} \quad \text{rovnice 96}$$

kde

$t_{st}$  je teplota stěny filtru [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $t_{ok}$  je teplota okolí [ $^\circ\text{C}$ ]

Celkový minimální výkon topidel pro provoz filtru

$$Q_{top} = Q_{pl}^{pr} + Q_{ztr} = 4383,33 + 180,29 = 4563,63 \text{ W} \quad \text{rovnice 97}$$

Celkový výkon těles potřebný pro provoz filtru musí být nejméně 4,56 kW.

Cílem předehřevu náplně je relativně rychlé ohřátí na maximální požadovanou provozní teplotu, která je 800  $^\circ\text{C}$ .

Objem náplně

$$V_{Ni} = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h = \frac{\pi \cdot 0,15^2}{4} \cdot 0,3 = 5,30 \times 10^{-3} \text{ m}^3 \quad \text{rovnice 98}$$

hmotnost náplně

$$m_{Ni} = V_{Ni} \cdot \rho_{Ni}^{syp} = 5,30 \times 10^{-3} \cdot 1100 = 5,83 \text{ kg} \quad \text{rovnice 99}$$

kde

$\rho_{Ni}^{syp}$  je sypaná hmotnost filtrační náplně [ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

Teplu potřebné k ohřevu katalyzátoru

$$Q_{Ni}^{ohř} = m_{Ni} \cdot c_p^{Ni} (t_{pr} - t_{ok}) = 5,83 \cdot 0,46 \cdot (800 - 20) = 1930,90 \text{ kJ} \quad \text{rovnice 100}$$

kde

$c_p^{Ni}$  je měrná tepelná kapacita katalyzátoru [ $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ]  
 $t_{pr}$  je provozní teplota [ $^\circ\text{C}$ ]  
 $t_{ok}$  je teplota okolí [ $^\circ\text{C}$ ]

Potřebný elektrický výkon topidel je závislý na délce ohřevu. Měl-li by se filtr i s náplní ohřát za 1 hodinu bylo by potřeba otáčení o výkonu

$$Q_{ohř} = \frac{Q_{Ni}^{ohř}}{3600} = \frac{1930,9}{3600} = 0,54 \text{ kW} \quad \text{rovnice 101}$$

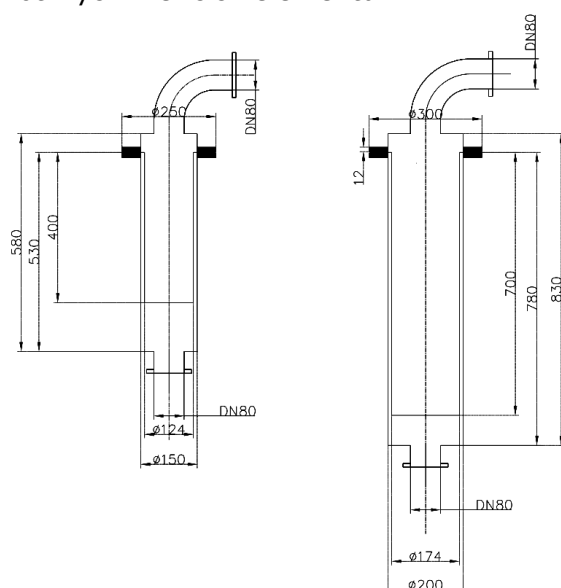
Pro návrh elektroohřevu jsou tedy rozhodující hodnoty pro provoz filtru, tedy požadovaný výkon nejméně 4,6 kW.

### 8.3.2 Realizace

Topná tělesa pro ohřev filtru byla objednána u firmy KNTL. Byla objednána dvě půlkruhová tělesa HAS 200/500/115 o výkonu 2,5 kW. Topidla jsou ovládána z rozvodného panelu, který je umístěn nad filtry, požadovaná teplota je nastavovaná manuálně, regulace topidel je řízena teplotním čidlem umístěným na stěně filtru.

Na základě výpočtu byly navrženy rozměry filtrační nádoby. Nádoba byla navržena jako dvouplášťová s vnitřním vyjímatelným košem pro samotnou filtrační náplň. Vyjímatelný koš slouží ke snadné výměně náplně. Vstup plynu do filtru byl zvolen shora, aby se zamezilo případné fluidizaci náplně ve filtru (tvary i hustota katalyzátorů jsou velice rozdílné). Adekvátně pro niklový filtr byl navržen i filtr ochranného lože, jen rozměry tohoto lože (z důvodu nutné větší prostorové rychlosti) jsou o cca 1/3 větší. Po

instalaci na celém zařízení proběhla funkční zkouška, při které byla ověřována těsnost zařízení a funkčnost jednotlivých měřících elementů.

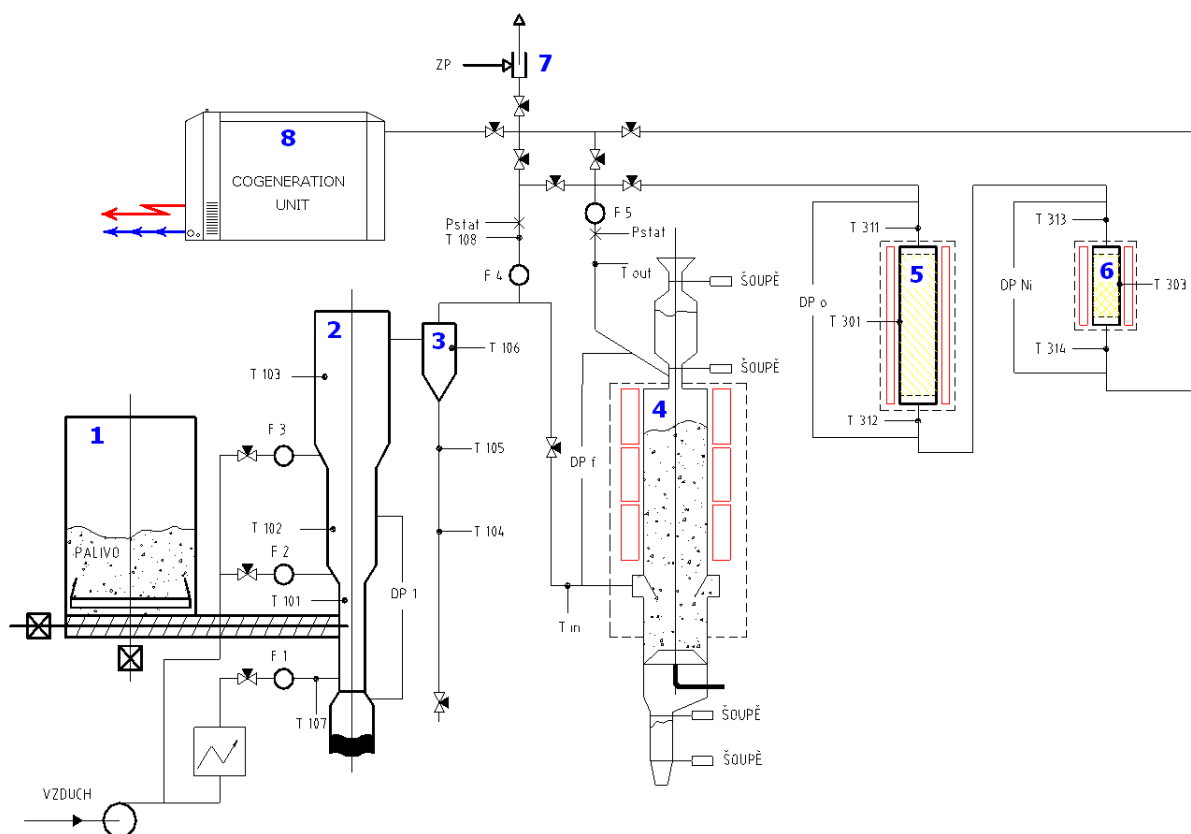


**Obr. 71** Návrh Ni filtru a filtru pro ochranné lože

Podle návrhu pak byly vyrobeny nádoby ochranného lože a lože pro niklový katalyzátor. Jako materiálu byla použita vysokoteplotní nerez 17 255. Nádoby byly připojeny ke stávajícímu zařízení, osazeny topnými tělesy a měřícími elementy. Teplota se měří na vstupu a výstupu z filtrační nádoby, na stěně filtrační nádoby (pro regulaci ohřevu) a ve filtru. Dále je měřena tlaková diference každé nádoby. Poté byly obě nádoby zaizolovány tepelnou izolací Sibral a oplechovány proti přístupu vody. Reálné rozměry filtru jsou přibližně stejné jako rozměry, které byly zvoleny na počátku výpočtu. Výsledné schéma je na Obr. 73.



**Obr. 72** Instalace filtrů



**Obr. 73** Celkové schéma zařízení Biofluid 100 včetně čistících filtrů

1-zásobník paliva, 2-zplyňovací reaktor, 3-cyklon, 4-horký filtr, 5-ochranný filtr, 6-niklový filtr, 7-hořák, 8-kogenerační jednotka

### 8.4 Popis použitých měřících přístrojů

Pro měření bylo použito velké množství měřících zařízení a přístrojů.

- promývačky: promývačka podle Drechslera s NZ 45/40 – 250 ml, trubice rovná (průměr 8/5 mm), lože ze skleněných kuliček o průměru 5 mm, objem volně sypaných skleněných kuliček cca 140 ml objem prací kapaliny 130 ml
- filtrační promývačka č. 4: promývačka podle Drechslera NZ 29/32 – 250 ml, trubice rovná (průměr 8/5 mm), náplň – voda, jádro nástavce vyplněno filtračním materiálem z buničité vaty
- mini-membránová vývěva a kompresor od fy LABOPORT – typ N 811 KT.18, maximální průtok při atmosférickém tlaku  $\sim 11,5 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$ , maximální dosažitelný podtlak při nulovém průtoku  $\sim 0,29 \text{ bar}$ , abs. podtlak 0,6 bar odpovídá cca průtoku  $2,7 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$
- membránové čerpadlo pro korozivní plyny od fy KOVOVÝROBA František Novotný – typ M 401, maximální průtok při nulovém tlaku  $\sim 6 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$ , maximální dosažitelný podtlak při nulovém průtoku  $\sim 0,41 \text{ bar}$ , abs. podtlak 0,6 bar odpovídá cca průtoku  $1,8 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$
- bubnový laboratorní plynoměr od fy SPEKTRUM Skuteč, s.r.o. – typ PI 0,5, měřicí rozsah: 0,83 až  $12,5 \text{ l}_n \cdot \text{min}^{-1}$ , největší dovolená chyba v celém rozsahu měření:  $\pm 0,5 \%$
- digitální záznamový teploměr od fy Comet System, s.r.o. – typ COMMETER D0321, termočlánky typu K (NiCr-Ni) – označení GD 700, měřicí rozsah:  $-65$  až  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , přesnost měření (bez sond):  $\pm (0,1 \%$  z měřené hodnoty  $+0,4 \text{ }^\circ\text{C})$

- digitální teploměr-vlhkoměr od fy GREISINGER electronic – typ GFTH 95, teplotní snímač Pt 1000 1/3 DIN, měřicí rozsah: -20 až + 70 °C, rozlišení: 0,1 °C přesnost měření: ± (0,5 % z měřené hodnoty + 0,1 °C)
- digitální barometr od fy GREISINGER electronic – typ GPB 2300, měřicí rozsah: 0 až 1300 mbar (hPa), rozlišení: 1 mbar (hPa), přesnost měření: ± 0,25 % FS hystereze a linearita při 25 °C
- Infralyt 5000 od fy Junkalor – měřené veličiny: plyny CO (0–15 %<sub>obj</sub>), CO<sub>2</sub> (0–20 %<sub>obj</sub>), HC (0–20 %<sub>obj</sub>) a O<sub>2</sub> (0–15 %<sub>obj</sub>), hustota směsi, maximální provozní teplota 50 °C



**Obr. 74** On-line analyzátor plynu Infralyt 5000

- Chromatograf GC6890 plus od fy PerkinElmer – analýza komponent CO, CO<sub>2</sub>, C1-C6, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> s dvoukolonovým systémem a s automatickým přepínáním komor, nosný plyn He, maximální průtok 1 ml.min<sup>-1</sup>, maximální provozní teplota 120 °C

**Tab. 21** Charakteristika kolon chromatografu GC6890 plus

Packed column	Náplňová kolona 3", HP Haysep Q 80/100 mesh, $t_{\max}$ 250 °C
Column 1	Kapilární kolona Supelco Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (KCl) 0,530 mm x 50m 4 μm $t_{\max}$ 200 °C
Column 2	Kapilární kolona HP Pora Plot Q 0,53 mm x30 m 40 μm $t_{\max}$ 280 °C
Column 3	Kapilární kolona HP MolSieves 5A 0,53 mm x30 m 50 μm $t_{\max}$ 280 °C



**Obr. 75** Chromatograf GC6890 plus



## 9 Použité katalyzátory

Podle základních požadavků kladených na metodu uvedených v kapitole 5 a podkladů získaných vypracováním rešerše o katalyzátorech, byly určeny hlavní vlastnosti katalyzátorů, podle kterých byl mapován trh.

Základní požadavky byly:

- pracovní teplota 450–600 °C,
- vysoká aktivita,
- odolnost vůči síře a dalším katalytickým jedům.

Původním kritériem při výběru katalyzátorů byly jejich vlastnosti. Při průzkumu trhu byly vybrány především pre-reformingové niklové katalyzátory, které byly i poptány. V této fázi však nastal problém, protože ne všechny firmy byly ochotny dát či prodat vzorek jejich výrobku pro účely výzkumu. Hlavním argumentem byla obava, že bude poškozeno jméno firmy. Takto vypadlo několik poptávaných katalyzátorů firmy Haldor Topsøe.

Zdarma byly získány Ni katalyzátory firmy BASF a Johnson-Matthey Catalysts, které na základě smluv dodaly dva litry vzorku. Jako třetí katalyzátor byl, po konzultacích s obchodním zástupcem, vybrán katalyzátor na bázi kobaltu a molybdenu od firmy SÜD-CHEMIE.

### 9.1 Popis katalyzátorů

Kapitola shrnuje známé údaje o katalyzátorech použitých k experimentům. Informace jsou velice stručné, protože firmy ve smlouvách zakázaly jakékoli zkoumání dodaných vzorků a informace v data sheetech a manuálech jsou velice stručné a neúplné.

- **G1-80, BASF**

Jedná se o adiabatický pre-reformingový katalyzátor pro výrobu plynu z ropných produktů. Hlavní aktivní složkou katalyzátoru je oxid niklu. Další prvky jsou  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}$  (do 0,2 %). Pracovní teplota katalyzátoru je nad 510 °C. Katalyzátor má tvar válečku o průměru 4,8 mm a výšce 4,8 mm a jeho hustota je 1000–1100  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$

- **ShiftMax 820, SÜD- CHEMIE**

Katalyzátor na bázi kobaltu ( $\text{CoO}$  2–4 %) a molybdenu ( $\text{MoO}_3$  11–13 %) na nosiči z  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Další složkou je  $\text{MnO}$  (<5 %). Katalyzátor má tvar modrých válečků o průměru 3,2 mm a různých délkách. Hustota je 650–750  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ . Pracovní teplota je okolo 500 °C.

- **KATALCO 46-3Q, Johnson-Matthey Catalysts**

Pre-reformingový katalyzátor na bázi niklu na keramickém nosiči pro rozklad těžké nafty. Obsah niklu je 23 %, katalyzátor dále obsahuje promotor  $\text{K}_2\text{O}$  (do 7 %) proti usazování uhlíku a stopové množství  $\text{ZrO}_2$ . Katalyzátor má tvar válečku (průměr 16 mm, výška 15 mm) děrovaného čtyřmi dírami o průměru 3,2 mm. Hustota katalyzátoru se pohybuje v rozmezí 950–1050  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , pracovní teplota nad 400 °C.



a)



b)



c)

**Obr. 76** Katalyzátory a) G1-80, b) ShiftMax 820, c) KATALCO 46-3Q

## 10 Vlastní měření

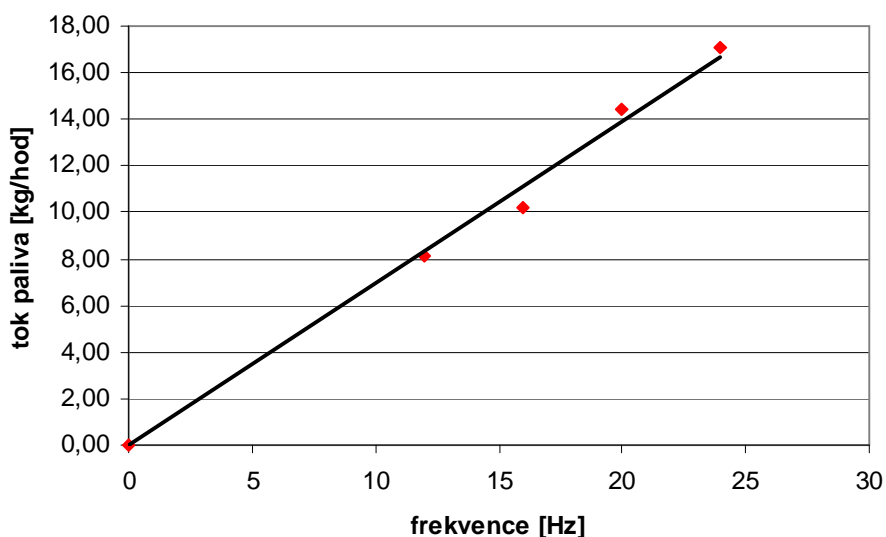
Vlastní měření probíhala většinou jako dvoudenní nebo vícedenní bloky. První den bylo nutné pro experimenty nachystat zplyňovací generátor a filtry, v dalších dnech pak probíhalo samotné měření. Celému tomuto bloku samozřejmě předcházelo vyjasnění si cílů měření, tzn. za jakým cílem se měření koná, co se bude měřit, nastavení provozních podmínek atp. To vedlo k zefektivnění práce při samotném měření.

### 10.1 Příprava měření

Den před samotným měřením probíhaly přípravy zařízení, bylo nutno celé zařízení vyčistit od prachu, ze svodové trubky od cyklonu odstranit polokoks, sundat rošt a odstranit (někdy napečené) zbytky fluidní vrstvy z předchozího měření.

- **Palivo**

Dále bylo nutné doplnit do zásobníku palivo. Pro většinu paliva bylo nutné provést podávací zkoušku, aby se ověřilo dávkování paliva šnekovým podavačem. U podávací zkoušky se měřila závislost množství paliva dodaného do reaktoru na frekvenci šneku a kontroloval se sklon paliva k zaklenbování v zásobníku a zapěchování ve šneku. Během experimentů se jako nejvhodnější palivo ukázala klasická štěpka, především schopností vytvořit stabilní fluidní vrstvu, která zabránila většímu kolísání zplyňovacího procesu. Odpady z nábytkářského průmyslu (piliny, hobliny) jsou příliš suché, rychle vyhoří a k vytvoření potřebné vrstvy nedojde. To je potřeba kompenzovat dodáváním inertního materiálu, což ale znamená komplikace při měření.



**Obr. 77** Ukázka závislosti množství podávaného paliva na frekvenci šneku pro smrkovou štěpku

- **Filtry**

Také u horkého filtru bylo nutné vyměnit jeho náplň a vyčistit vstupní potrubí. Výměna náplně spočívala v jejím vyroštování a dosypání cca 60-80 litrů dolomitu či štěrku horní násypkou. Pro uspíšení měření byla připravena i náplň ochranného lože a niklového filtru. Díky vestavěným košům byla výměna katalyzátoru poměrně snadnou záležitostí.

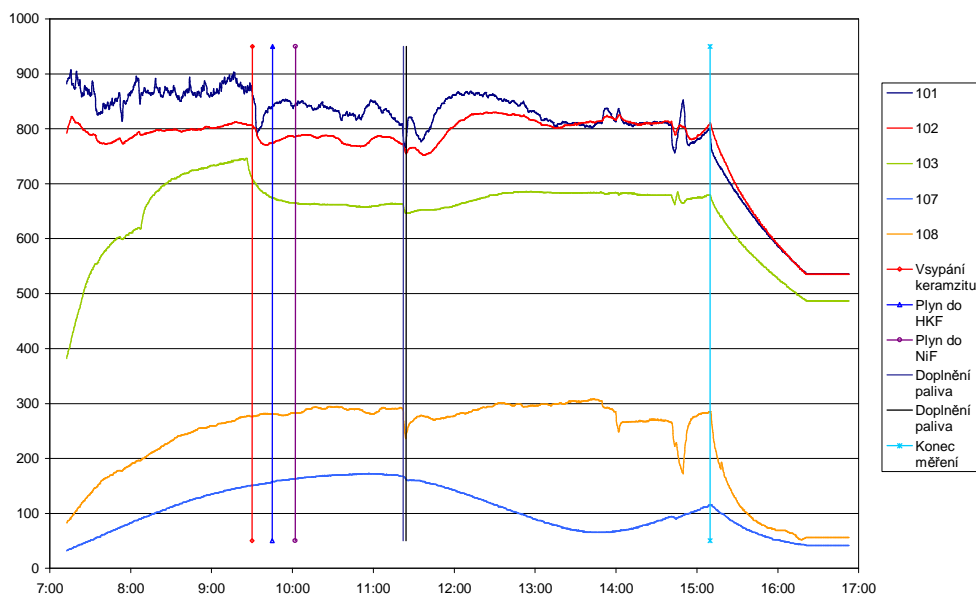
### 10.2 Průběh experimentů

Experimenty byly jak časově, tak personálně náročné. Bylo při nich nutné zajistit stabilní chod zplyňovacího reaktoru, obměňovat náplň horkého filtru, kontrolovat chod filtrů a on-line měření a odebírat jednorázové vzorky plynu a dehtu. Na měření se většinou podílelo 3–5 lidí. Měření trvalo od cca 6:00, kdy se zahájily přípravy k zapálení zplyňovacího generátoru, do 16–19 hodiny podle situace. Následující popis vychází

z konkrétního měření 25. 10. 2007 a lze jej použít jako obecný popis průběhu experimentu.

### • Režim reaktoru

Generátor byl po zapálení v 6:20 pozvolna (kvůli různým teplotním dilatacím) nahříván na provozní teplotu 850 °C. Jako palivo bylo nejdříve použito hoblin a pilin (z předchozího měření) později byla dosypána dřevní štěpka, jež vytvořila hustou fluidní vrstvu (Obr. 79) a teploty byly stabilní (viz Obr. 78). Generátor pracoval nejprve ve spalovacím režimu (množství primárního vzduchu cca 30 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, s minimálním množstvím paliva), teprve po překročení teploty ve fluidním loži (101) nad 750 °C se přešlo do zplyňovacího režimu (primární vzduch 23 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, terciální vzduch 3 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>, množství paliva kolem 12 kg.h<sup>-1</sup>). Během experimentu byly pro vyšší stabilitu fluidní vrstvy do reaktoru nasypány cca 4 litry keramzitu.

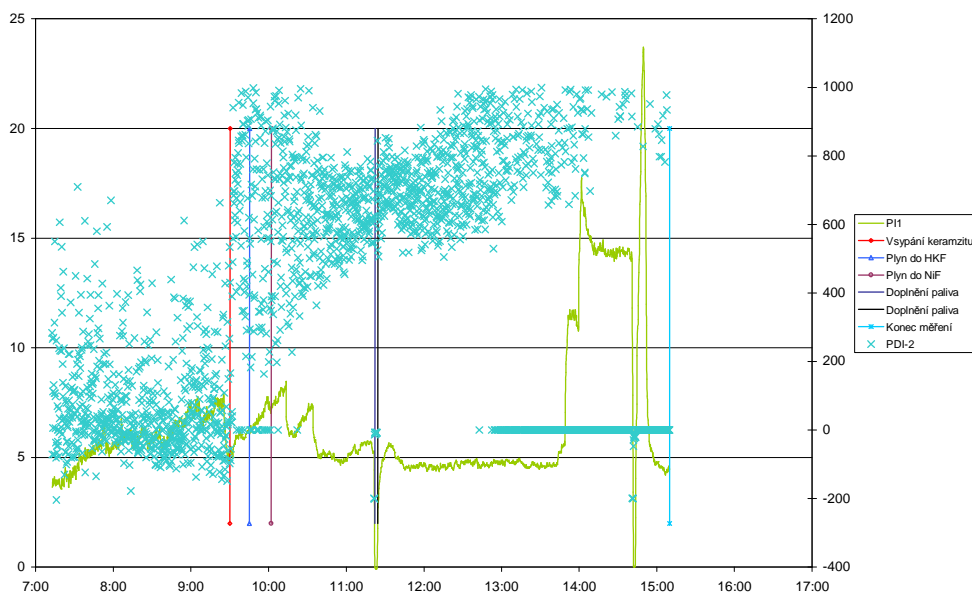


**Obr. 78** Graf průběhu teplot v reaktoru

Těsně před zahájením samotného měření na katalyzátoru bylo zařízení na krátký čas odstaveno z důvodu doplnění paliva, aby později nedošlo během odběrů. Množství primárního vzduchu bylo konstantní po celou dobu měření (23 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), terciální vzduch byl vypnut. Ten bývá zapnut pouze při prohřívání generátoru – pomocí částečné oxidace plynu se vyhřívá horní část reaktoru.

Teploty byly regulovány mezi 820 °C až 850 °C. Regulace teplot se při konstantním množství vzduchu prováděla změnou frekvence šneku přivádějícího palivo do fluidního reaktoru. Frekvence podávacího šneku byla pro piliny a hobliny okolo 22 Hz, pro štěpku pak 11 Hz.

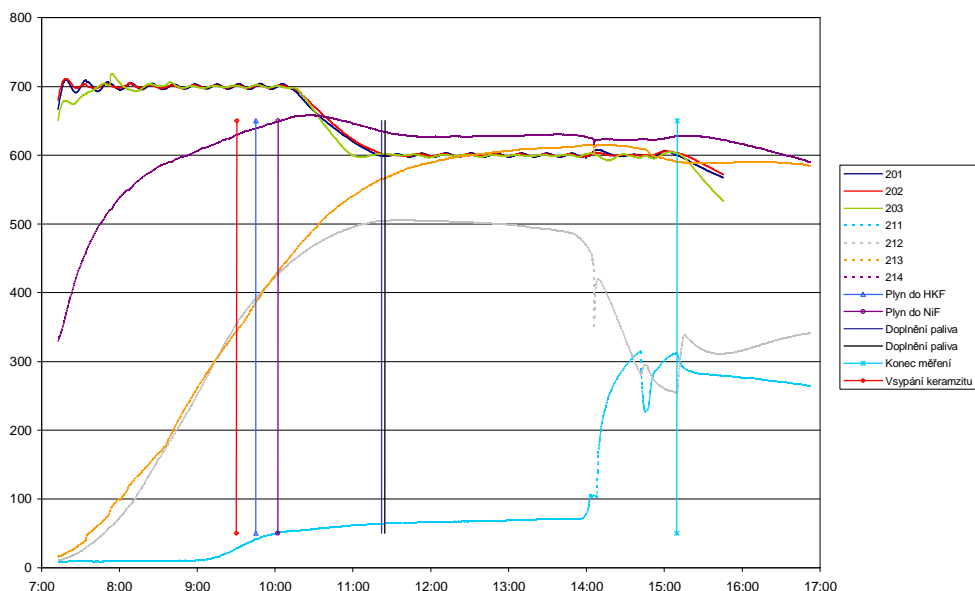
Od zapálení generátoru byl plyn puštěn na fakil, kde byl (za pomoci stabilizačního hořáku na zemní plyn) spálen. Jak je patrné z grafů, v 9:50 byl plyn puštěn do horkého filtru a cca v 10:00 pak do filtru s niklovým katalyzátorem. Samotné odběry plynu a dehtu proběhly od 11:30 (dosypání paliva) do ukončení experimentu (15:10).



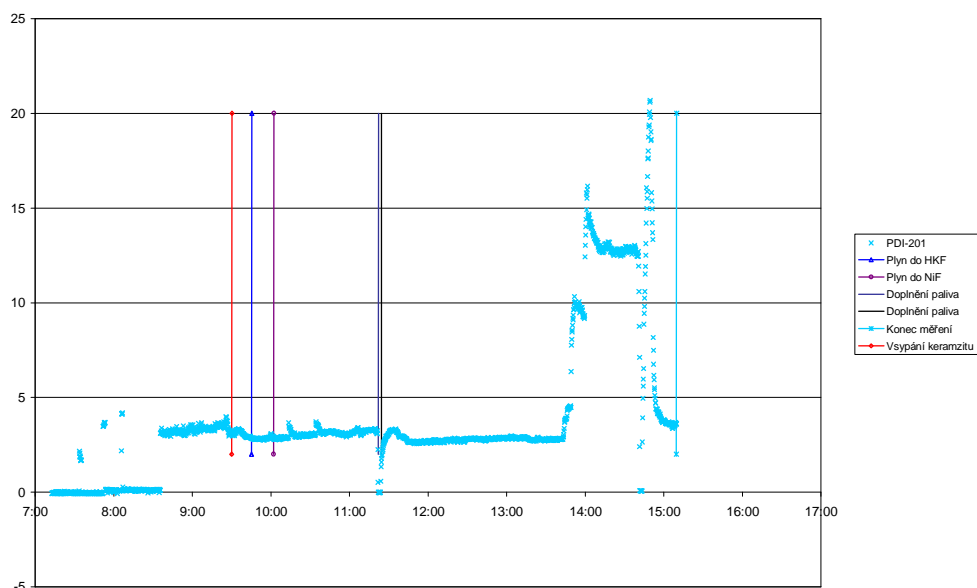
**Obr. 79** Graf průběhů tlaků v reaktoru

• **Režim horkého filtru**

Otápění horkého filtru (HF) bylo zapnuto ihned po příchodu do laboratoří v 6:00. Teploty na stěnách HF byly zpočátku nastaveny na 700 °C a po prohřátí HF (10:10) byly sníženy na 600 °C, aby ve filtru nedocházelo ke kondenzování dehtu ani k jeho výraznějšímu štěpení. Dolomit již byl kalcinován, proto nebylo nutno jej profukovat vzduchem pro snižování parciálního tlaku  $CO_2$ , přesto však bylo při zahřívání několik krátkodobých profouknutí provedeno. Náplň HF byl dolomit z dolu Horní Lánov, HF byl naplněn ze 70 % (cca 80 litrů z možných 110 litrů). Průběh teplot na stěně i v ose HF je patrný z Obr. 80. Z průběhu teplot i tlakové ztráty je patrný stabilní provoz až na jednu část způsobenou zřejmě vznikem filtračního koláče. Umístění termočláneků pro sledování jednotlivých teplot je patrné z Obr. 69.



**Obr. 80** Graf průběhu teplot v HF



**Obr. 81** Graf průběhu tlakové ztráty HF

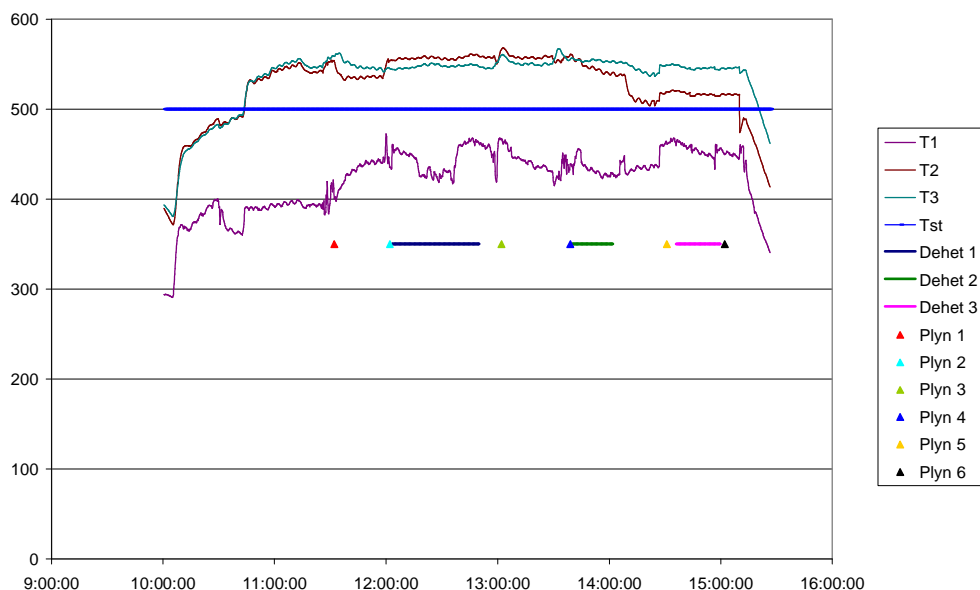
• **Režim filtru s kovovým katalyzátorem**

Topení filtru s kovovým katalyzátorem (NiF) bylo zapnuto v 9:45 a plyn byl do NiF puštěn v 10:02. Teplota na stěně byla nastavena na požadovanou teplotu (500 °C). Teplota v Ni loži byla sledována termočlánky umístěnými na vstupu, uprostřed a na výstupu filtru. Při zahřívání na provozní teplotu byl filtr profukován dusíkem (cca 3 l.min<sup>-1</sup>), aby se náplň prohřívala rovnoměrně a byla zaručena inertní atmosféra. Jak již bylo psáno dříve, je třeba katalyzátor před jeho použitím aktivovat vodíkem nebo vodní parou. Po dosažení provozní teploty byl filtr profukován směsí dusíku a vodíku v poměru 4:1 po dobu 20 minut. Teprve poté byl do filtru vpuštěn plyn a po stabilizaci teplot bylo přistoupeno k samotnému měření. Průběh teplot a čas jednotlivých odběrů je patrný z Obr. 82.

Experiment byl ukončen v 15:10 a poté byl filtr cca 30 minut profukován 5 l.min<sup>-1</sup> dusíku až do vychladnutí náplně filtru pod 100 °C.

Několikrát mezi jednotlivými odběry byla měřena tlaková ztráta NiF. Velikost tlakové ztráty se pohybovala od 0,9 do 1,35 kPa a neměla s časem vzrůstající frekvenci (filtr se nezanášel).

Během experimentu bylo odebráno 6 vzorků plynu do skleněných vzorkovnic a 3 vzorky dehtu. Dále bylo měřeno on-line složení čistého plynu Infralytem, ze kterého jsou vypovídající složky CO a CO<sub>2</sub>.



**Obr. 82** Graf teplot v NiF;

T1 – teplota na vstupu do filtru, T2 – teplota v loži, T3 – teplota na výstupu z filtru

### 10.3 Zpracování výsledků

Po ukončení experimentu byly u všech vzorků překontrolovány popisky a uzávěry, vzorky byly následně zabaleny do pevných krabic a poslány na VŠCHT Praha k rozborům.

Další práce spočívala ve vyhodnocení měření. Z každého měření byla vyhotovena zpráva popisující postup měření, shrnující výsledky rozborů vzorků plynu a dehtu a navrhuující opatření pro další měření. Příklad takové zprávy je v přílohách. K vyhotovení zprávy bylo třeba nejdříve zpracovat data, která byla po dobu měření ukládána pomocí programu XMEAS do PC. Popis experimentu ve zprávě je dělen podle režimů funkčních celků – tedy reaktor, horký filtr, Ni filtr. Pro každý tento celek byly vytvořeny grafy důležitých veličin a byl vyhotoven krátký popis. Součástí zprávy byly i výsledky z on-line měření složení plynu. Složení a komentář rozborů dehtu a plynu byly do zprávy vloženy až po jejich obdržení. To však někdy trvalo až 9 měsíců a tím byly další práce náročnější – někdy musely být experimenty prováděny bez znalostí předchozích výsledků. Příklad obdržených výsledků plynu a dehtu jsou v příloze. Závěr zprávy se zpravidla zabýval návrhy změn a zlepšení pro další experimenty (jiný režim, úprava v metodiky odběru atp.).

## 11 Výsledky experimentální činnosti

V této kapitole je provedeno vyhodnocení experimentů, které byly v rámci disertační práce uskutečněny. Při experimentech byla sledována:

- aktivita rozkladu dehtu v plynu v závislosti na provozní teplotě,
- rychlost deaktivace katalyzátorů v závislosti na průtoku plynu při konstantní teplotě.

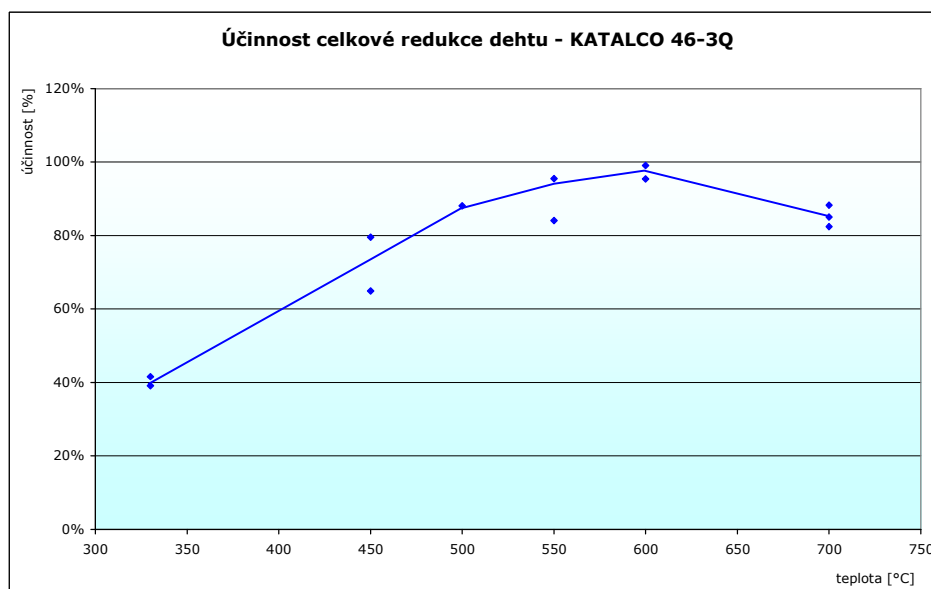
Většina zkoušek byla provedena pro všechny tři typy katalyzátorů, jak byly popsány v kapitole 9.1. Podmínky všech experimentů byly v rámci možností stejné, je však nutné zdůraznit, že v případě používaného experimentálního stendu se nejedná o malé laboratorní zařízení s možností nastavit přesně všechny parametry. Bylo používáno podobné palivo, průtok vzduchu byl nastavován na  $23 \text{ m}_n^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , byla dodržována konstantní prostorová rychlost, horký filtr pracoval ve stejném režimu (teplota, obměna náplně). Přesto se jednotlivé měření od sebe lišily v parametrech, které nebylo možno ovlivnit (klimatické podmínky, vlhkost paliva a tlak v generátoru plynu a z toho plynoucí přesné složení plynu atp.). Koncentrace jednotlivých složek plynu a dehtu na vstupu nebyla konstantní, proto je většina výsledků udávána v relativní změně výstupu oproti vstupu.

### 11.1 Účinnost rozkladu dehtu

Účinnost rozkladu dehtu z plynu byla sledována na všech třech typech katalyzátorů. Z porovnání jednotlivých tříd dehtu vyplývá (na základě Obr. 26), že složky třetí třídy kondenzují pod teplotou  $0 \text{ }^\circ\text{C}$ , proto nejsou tyto složky z hlediska využitelnosti plynu pro koncové zařízení nebezpečné a není třeba se na jejich odstranění zaměřovat. Proto složky dehtu patřící do 3. třídy nejsou v následujících výsledcích zahrnuty. Při sledování celkové účinnosti jsou v grafech zahrnuty jen hodnoty 2., 4. a 5. třídy složek dehtu. Byla tedy sledována změna celkového množství dehtu, účinnost konverze dehtu pro jednotlivé třídy a změny složení plynu. Pro každou teplotu bylo odebráno několik vzorků plynu i dehtu, aby se eliminovala možná náhodná chyba vznikající při odběru vzorku, přepravě a jeho zpracování.

#### 11.1.1 KATALCO 46-3Q

S katalyzátorem KATALCO 46-3Q bylo provedeno nejvíce experimentů. Bylo tomu tak proto, že se podle konzultací s výrobcem jevil jako nejvhodnější a tohoto katalyzátoru bylo největší množství.

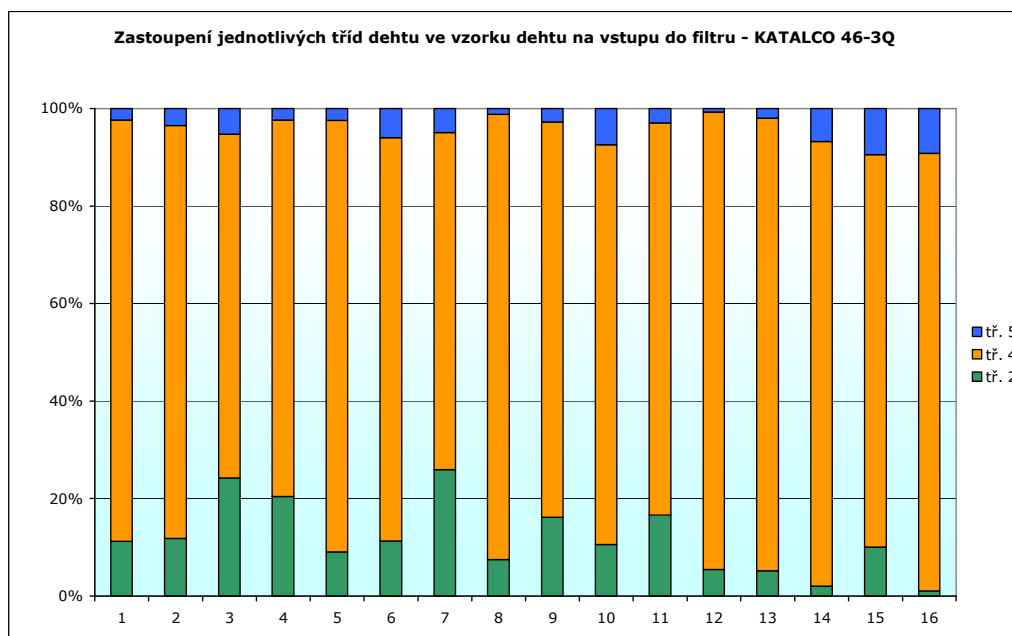


Obr. 83 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě



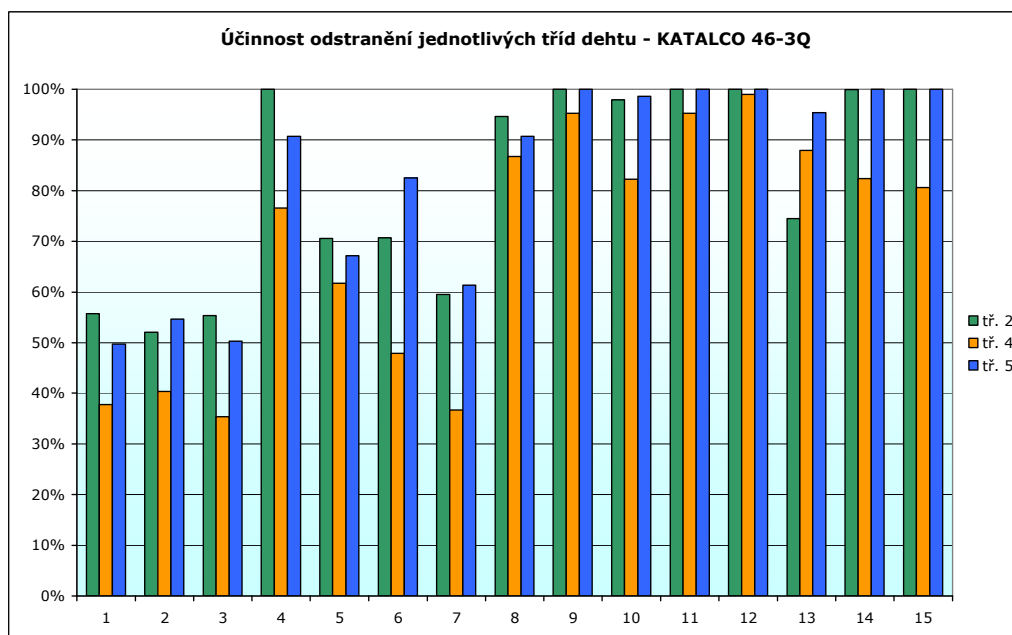
Základním ukazatelem je celková účinnost redukce dehtu obsaženého v plynu. Jak je patrné z grafu na Obr. 83, optimální provozní teplota pro katalyzátor KATALCO 46-3Q je okolo 600 °C, kdy účinnost odstranění dehtu činila více jak 98 %. Následný pokles účinnosti byl nejspíše zapříčiněn počínající deaktivací katalyzátoru slinováním.

V odebraných vzorcích dehtu byly stanoveny látky druhé až páté třídy dehtu – viz klasifikace dehtu dle ECN v Tab. 8. Degradace užité hodnoty plynu dehtem spočívá především v kondenzaci dehtu na stěnách zařízení vedoucí k jeho zanesení a ucpání.



**Obr. 84** Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku plynu vstupujícího do filtru

Na Obr. 84 je uvedeno procentní zastoupení jednotlivých sledovaných tříd dehtu v odebraných vzorcích plynu vstupujícího do filtru. Z grafu je patrné, že zcela dominantními jsou složky čtvrté třídy.

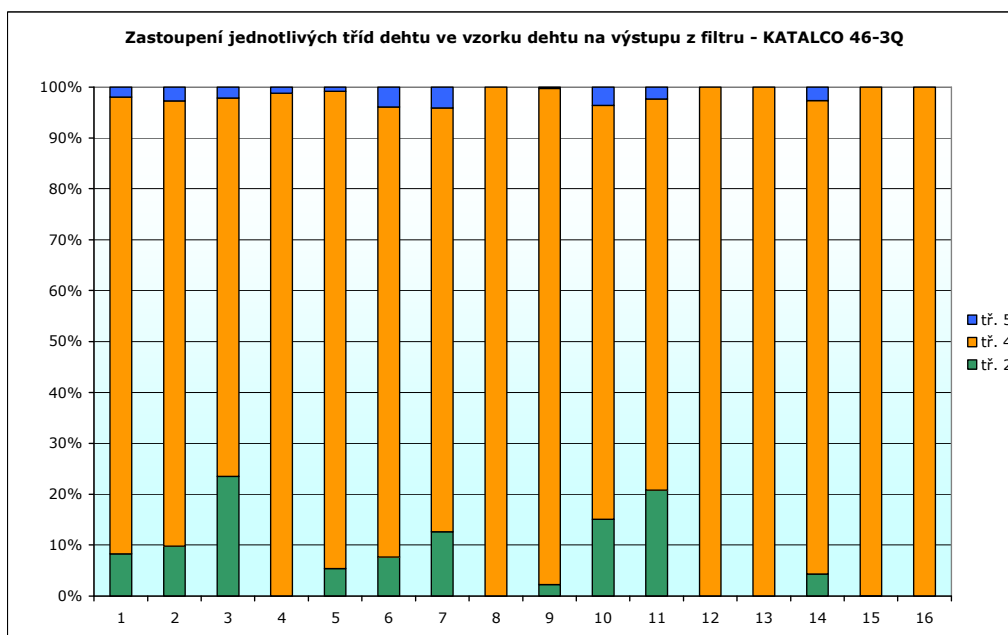


**Obr. 85** Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN

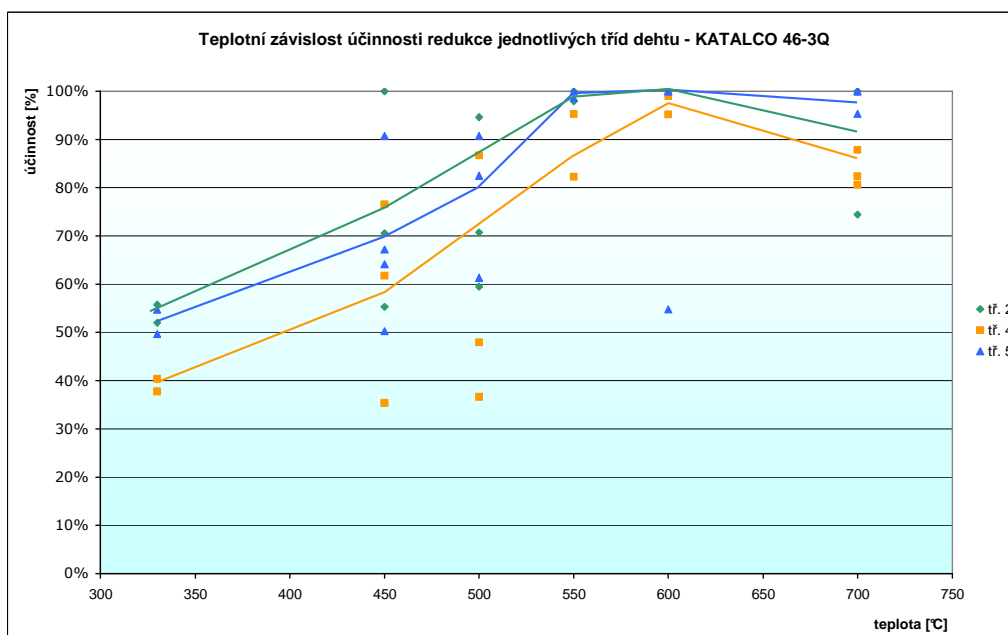
Na Obr. 85 je pak znázorněna účinnost odstraňování jednotlivých tříd složek dehtu ve vzorcích. Z výsledků je patrné, že odstraňování tříd 2 a 5 probíhá s velkou účinností,



ale třída 4 je redukována s nejnižší účinností. Z toho také vyplývá výsledný poměr jednotlivých tříd dehtu v plynu za NIF (viz Obr. 86). Průměrné zastoupení třídy 2 je 6,87 %, pro třídu 5 je to 1,62 % a třída 4 je zastoupena 91,51 %.



**Obr. 86** Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku vyčištěného plynu za filtrem



**Obr. 87** Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě

V grafu na Obr. 87 se opět potvrzuje nižší účinnost odstraňování čtvrté třídy složek dehtu, tentokrát v závislosti na teplotě. Z grafu je také patrné, že poměr účinností odstraňování jednotlivých tříd není na teplotě závislý.

Tab. 22 Průměrné hodnoty složek dehtu pro jednotlivé teploty; KATALCO 46-3Q

Teplota [°C]		330		450		500		550		600		700	
vzorek		před	za	před	za	před	za	před	za	před	za	před	za
		množství jednotlivých složek dehtu [mg.m <sup>-3</sup> ]											
složky dehtu 3. třídy	benzen	3650	2396	4556	2601	2071	822	3774	572	3865	202	2616	853
	toluen	1369	913	1915	1188	814	314	1171	227	1036	174	1633	436
	m+p+o-xylen+ethylbenzen+p henylethyln	198	103	237	128	137	63	67	10	40	4	609	60
	styren	202	121	503	264	227	68	202	13	131	4	631	32
	C3-benzen suma (nas+nenas)	85	66	481	163	44	11	52	1	18	0	112	2
	ostatní 1	1	1	25	30	4	0	0	11	1	5	3	22
	BTX suma	5504	3600	7717	4374	3296	1279	5267	833	5091	389	5604	1404
	2. třída	kyslikate suma	72	34	1773	665	97	20	51	1	19	0	20
	fenol	24	2	806	376	52	5	17	0	8	0	3	0
	methylfenoly	2	0	506	107	0	0	1	0	0	0	0	0
	dibenzofurany*	46	30	436	165	45	15	33	1	10	0	3	1
	dusikate	1	1	25	17	0	0	0	0	1	0	14	0
	suma tř. 2	145	67	3546	1331	195	40	102	1	37	0	40	2
skupina složek dehtu 4. třídy	inden+indan	171	87	366	177	67	16	67	4	18	0	102	4
	naftalen	537	354	775	411	504	254	438	58	424	14	554	125
	methylnaftaleny	122	74	303	131	133	63	89	8	59	1	147	11
	alkylnaftaleny (Alkyl >=C2)	33	20	105	57	47	19	17	2	11	0	16	0
	bifenyl	27	18	62	25	59	32	38	3	49	0	33	2
	acenaftylen	77	32	252	89	111	55	44	1	20	0	21	3
	acenaften	22	21	50	19	31	10	6	0	3	0	15	1
	fluoren	19	11	84	28	20	12	6	1	3	0	3	0
	PAH o m/z=165,166	6	3	83	34	10	3	3	0	1	0	2	0
	fenantren	31	18	146	45	44	22	29	3	36	0	2	0
	antracen	8	5	43	15	15	10	18	2	16	0	1	0
	methylfenatreny+4H- Cyclopenta[def]fenant ren	7	2	67	24	7	2	5	0	5	0	0	0
	fenylnaftaleny	2	2	15	6	4	1	2	0	2	0	0	0
	fluoranthen2	6	3	53	18	8	2	4	0	4	0	0	0
suma tř. 4	1068	649	2404	1079	1060	501	766	80	652	16	896	146	
skup. složek dehtu 5. třídy	pyren3	6	3	46	19	8	2	4	0	4	0	0	0
	benzfluoreny	0	0	7	3	1	0	0	0	0	0	0	0
	methylfluoranten+me thylpyren	0	0	16	6	0	0	0	0	0	0	0	0
	PAH o 4 kruzich (m/z=226,228)	2	0	19	7	2	0	0	0	0	0	0	0
	PAH o 5 kruzich (m/z=252)	0	0	7	2	0	0	0	0	0	0	0	0
	PAH o 6 kruzich (m/z=276)	0	0	2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	ostatní latky (DEHET)	30	15	178	76	49	13	13	0	6	0	85	1
	suma tř. 5	38	18	275	114	61	16	17	0	11	0	86	1
suma DEHET (třídy 2, 4 a 5)	1178	700	4527	1890	1218	537	834	81	681	16	1002	148	

V Tab. 22 jsou výsledky množství jednotlivých složek dehtu pro měřené teploty. Pro každou teplotu se jedná o průměrné hodnoty z 2-3 vzorků. Z hodnot celkového množství dehtu je patrné, že při nejvyšší účinnosti je množství výsledného dehtu 16 mg.m<sup>-3</sup> - což je hluboko pod hranicí 50 mg.m<sup>-3</sup> požadovanou výrobcí koncových zařízení.

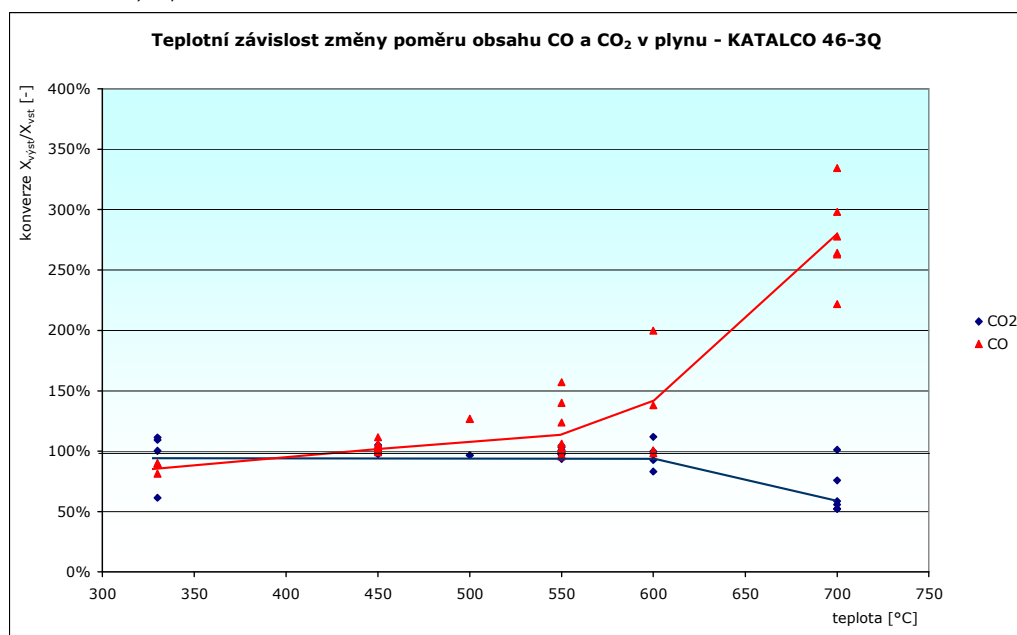
Jak již bylo psáno výše, během experimentů byly odebírány nejen vzorky dehtu, ale i vzorky plynu. Hlavní cíl práce je sice zaměřen na redukci dehtu, ale změna složení plynu je dobrým a hlavně rychlým ukazatelem změny chování katalyzátoru. Sledováním změn ve složení plynu je možné vypočítat změny chování katalyzátoru. Zdravý průběh krakování dehtu se projevuje snižováním obsahu uhlovodíků v plynu a nárůstem podílu CO a H<sub>2</sub> v plynu. Následující grafy (Obr. 88 a Obr. 89) znázorňují změny nejdůležitějších složek plynu za a před filtrem. Konverze je počítána podle rovnice 102.

stupeň konverze složek plynu 
$$X_j = \frac{X_{i,výstupní}}{X_{i,vstupní}} \cdot 100[\%] \quad \text{rovnice 102}$$

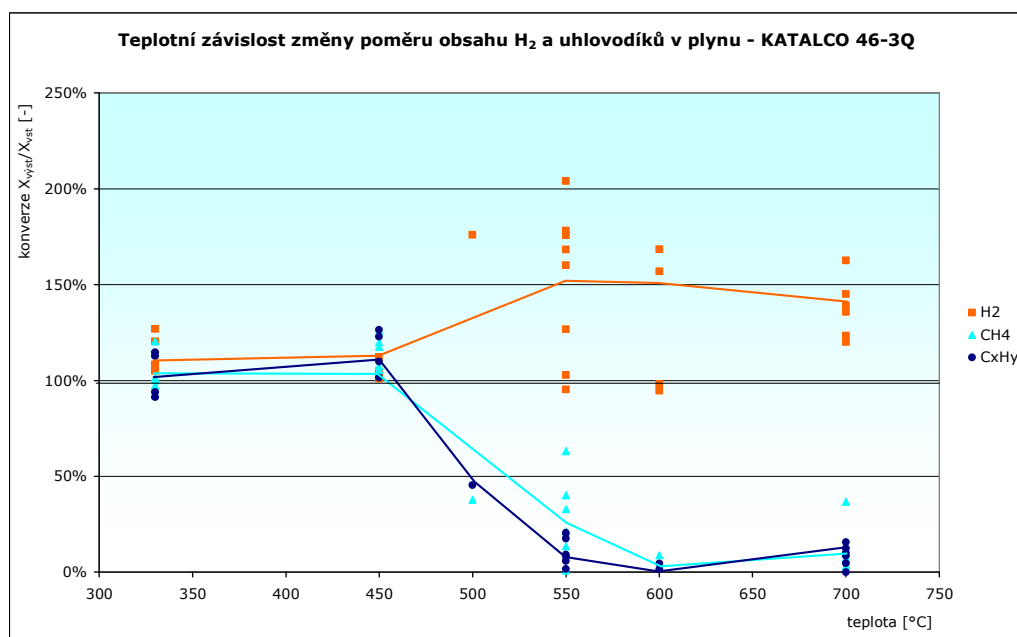
kde

$X_{i,vstupní}$  je koncentrace  $i$ -té složky plynu na vstupu [-]

$X_{i,výstupní}$  je koncentrace  $i$ -té složky plynu na výstupu [-]



**Obr. 88** Závislost změny koncentrace CO a CO<sub>2</sub> v plynu na teplotě



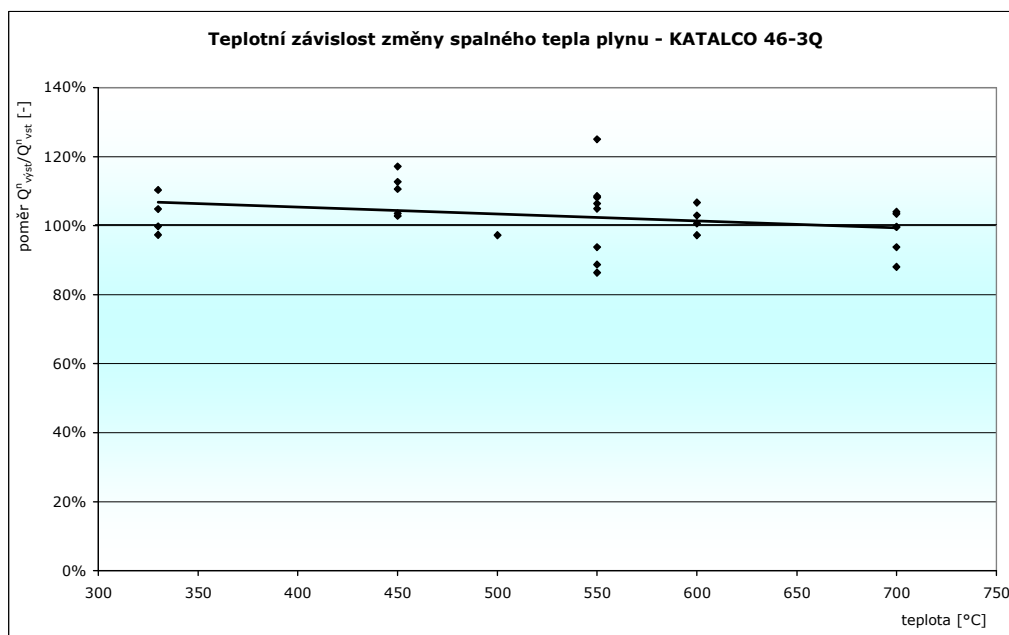
**Obr. 89** Závislost změny koncentrace H<sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě

Z grafů je patrné zvyšování obsahu vodíku a CO a úbytek uhlovodíků se zvyšující se provozní teplotou filtru až do teploty 600 °C a následný pokles nad touto teplotou. To je zřejmé především z grafu na Obr. 89.

**Tab. 23** Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty; katalyzátor KATALCO 46-3Q

Teplota	330		450		500		550		600		700	
vzorek	Před	Za	Před	Za	Před	Za	Před	Za	Před	Za	Před	Za
zastoupení jednotlivých složek plynu [%]												
CO <sub>2</sub>	18,17	17,41	16,79	16,93	22,30	21,52	17,62	17,53	17,77	17,21	10,30	6,93
H <sub>2</sub>	13,01	14,88	14,99	15,65	9,01	15,84	13,95	20,74	14,38	17,69	19,78	27,11
CO	10,39	9,11	13,31	13,92	4,97	6,30	7,73	8,80	8,65	10,63	5,99	16,57
CH <sub>4</sub>	2,45	2,55	2,80	3,25	2,39	0,90	1,99	0,54	1,88	1,00	3,84	0,47
N <sub>2</sub>	54,35	54,42	50,32	48,22	59,49	54,36	57,19	51,15	55,68	52,21	57,65	48,21
Ar	0,67	0,65	0,59	0,58	0,70	0,67	0,70	0,60	0,67	0,62	0,69	0,57
ethan	0,09	0,10	0,11	0,15	0,071	0,031	0,07	0,03	0,06	0,03	0,18	0,01
ostatní C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,17	0,17	0,29	0,35	0,193	0,088	0,13	0,05	0,10	0,03	0,31	0,03
spalné teplo [MJ.m <sup>-3</sup> ]	4,70	4,84	5,65	6,20	3,61	3,51	4,05	4,12	4,15	4,28	6,00	5,87

Z grafu na Obr. 90 je patrné, že po průchodu plynu filtrem s niklovým katalyzátorem se mírně zvyšuje jeho spalné teplo. Spalné teplo se zvyšuje díky zvyšování koncentrací H<sub>2</sub> a CO v plynu rozkladem dehtu (dehet nebyl při výpočtu spalného tepla brán v potaz). Se zvyšující se teplotou se spalné teplo vystupujícího plynu snižuje.

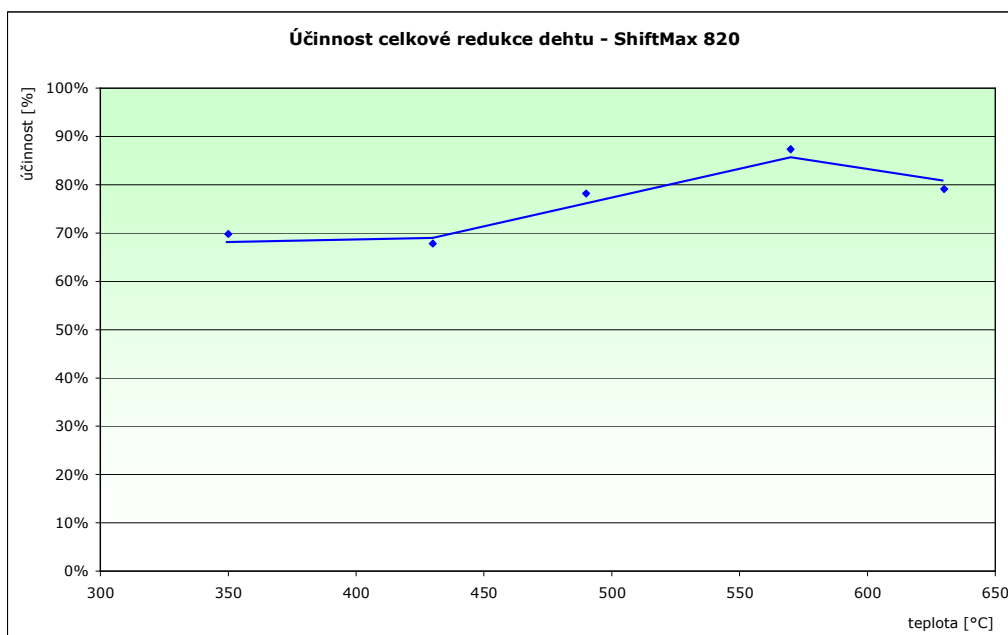


**Obr. 90** Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě

### 11.1.2 ShiftMax 820

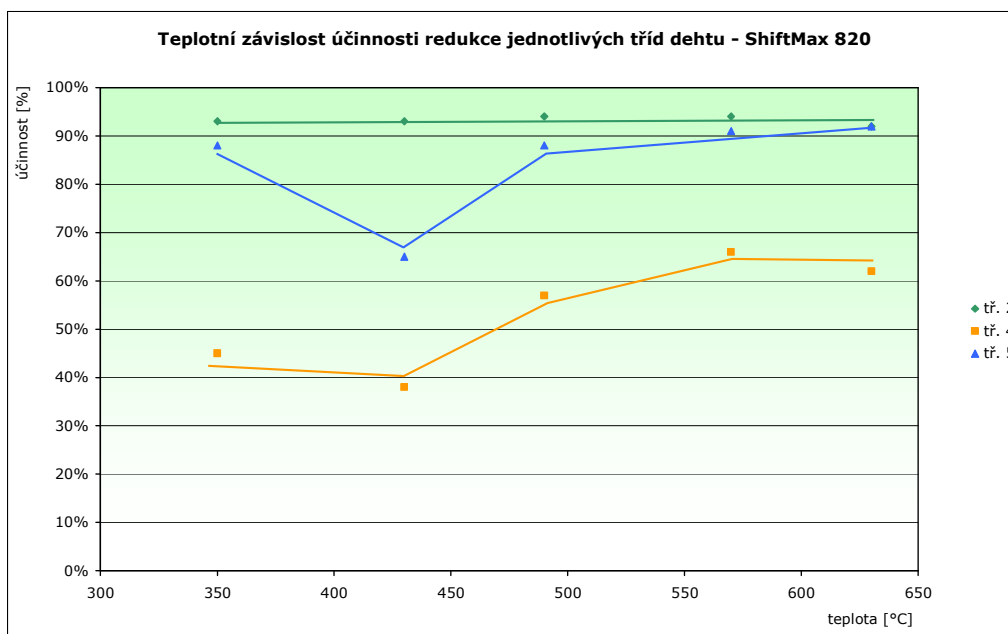
Aktivní složkou katalyzátoru ShiftMax 820 není nikl jak tomu bylo u předchozího katalyzátoru, ale oxidy kobaltu a molybdenu. Experimenty proběhly při pěti teplotách pohybujících se v okolí inzerovaného pracovního bodu. Pro jednotlivé teploty byly odebrány vždy 2-3 vzorky dehtu a 3-6 vzorků plynu. V grafech jsou zobrazeny průměrné hodnoty.

Jak je patrné z grafu na Obr. 91 je nejvyšší aktivita, podobně jako u katalyzátoru KATALCO 46-3Q v okolí teploty 580 °C. Aktivita je však celkově nižší – účinnost odstranění dehtu nedosahuje ani 90 %.

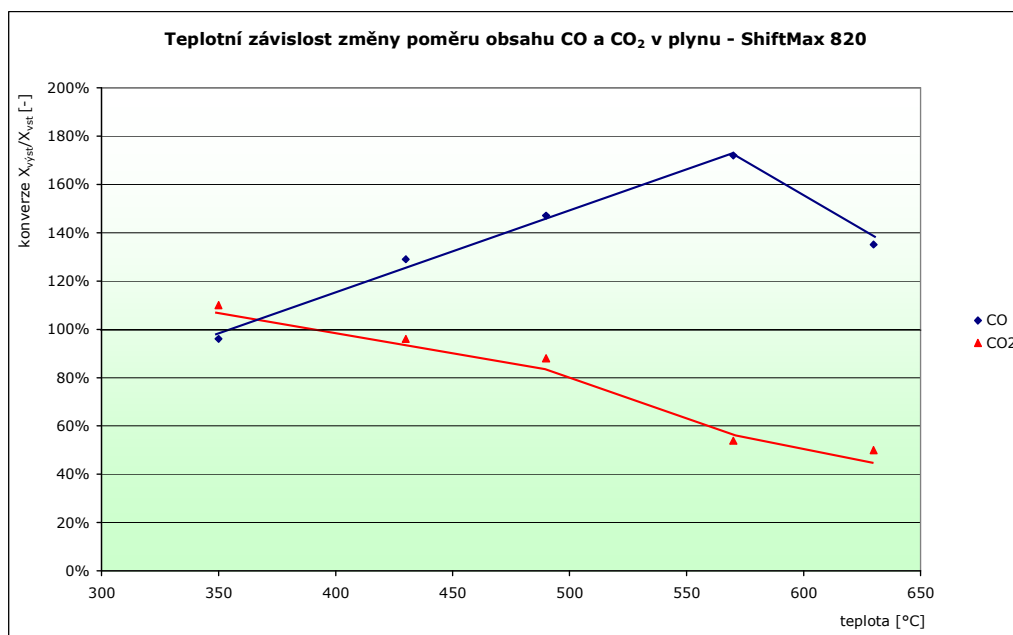


**Obr. 91** Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě

Podíváme-li se na porovnání redukce jednotlivých tříd dehtu na Obr. 92 uvidíme určitý rozdíl mezi průběhem redukce u předchozích katalyzátorů a katalyzátoru ShiftMax 820. Ten redukuje třídu dva s vysokou účinností v celém teplotním rozsahu a, až na zakolísání u teploty 430 °C, také konverze 5. třídy je relativně vysoká a stabilní. Nicméně slabinou zůstává konverze 4. třídy složek dehtu. Ta je na teplotě velice závislá a ani při teplotě 580 °C, kdy je celková konverze nejvyšší, nepřesahuje 70 %.

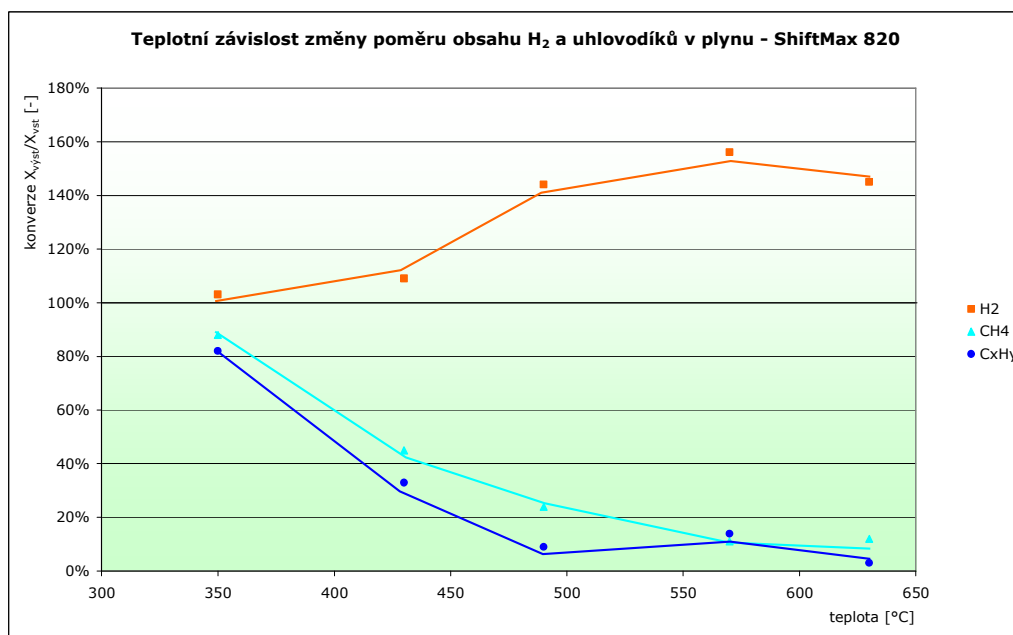


**Obr. 92** Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě



**Obr. 93** Závislost změny koncentrace CO a CO<sub>2</sub> v plynu na teplotě

Aktivita katalyzátoru je patrná i ze změn složení plynu jak jsou znázorněny na Obr. 93 a Obr. 94. Konverze vodíku a oxidu uhelnatého se zvyšuje až do teploty 580 °C a dochází k poměrně silné redukci obsahu uhlovodíků.

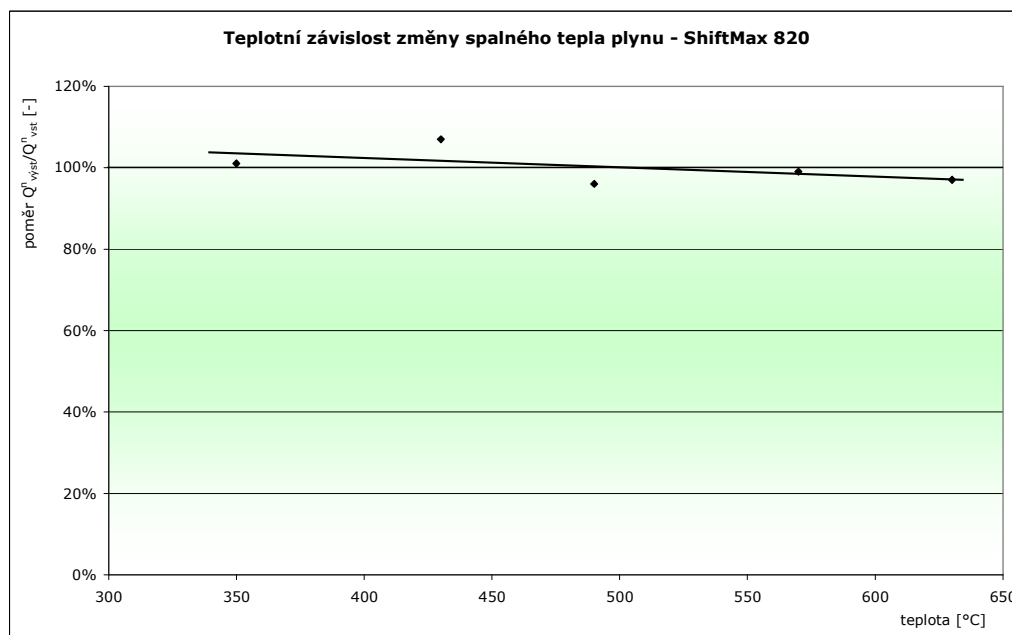


**Obr. 94** Závislost změny koncentrace H<sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě; katalyzátor ShiftMax 820

**Tab. 24** Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty; ShiftMax 820

Teplota	350		430		490		570		630	
	před	za	před	za	před	za	před	za	před	za
	zastoupení jednotlivých složek plynu [%]									
CO <sub>2</sub>	16,69	17,19	15,12	16,48	12,63	18,19	3,08	4,81	3,59	5,21
H <sub>2</sub>	15,98	15,34	13,93	17,96	14,73	21,66	17,36	29,87	20,78	28,05
CO	13,58	14,94	15,90	15,26	9,03	7,95	27,16	14,66	28,86	14,43
CH <sub>4</sub>	4,55	4,00	7,16	3,22	0,67	0,16	1,06	0,12	1,94	0,23
N <sub>2</sub>	48,64	45,81	47,34	45,32	61,79	51,41	50,04	49,92	43,57	51,36
Ar	0,55	0,54	0,55	0,54	0,59	0,61	0,58	0,59	0,62	0,61
ostatní C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,01	0,01	0,01	0,00	0,56	0,05	0,71	0,10	0,63	0,02
spalné teplo [MJ.m <sup>-3</sup> ]	7,12	7,19	6,03	6,45	4,39	4,21	4,94	4,89	5,28	5,12

Z grafu na Obr. 95 je patrné, že průchodem plynu filtrem s kobalt-molybdenovým katalyzátorem se u nižších teplot mírně zvyšuje jeho spalné teplo. U teploty 580 °C, kdy byla naměřena maximální účinnost katalyzátoru, je ale spalné teplo na výstupu z filtru nižší než na vstupu.

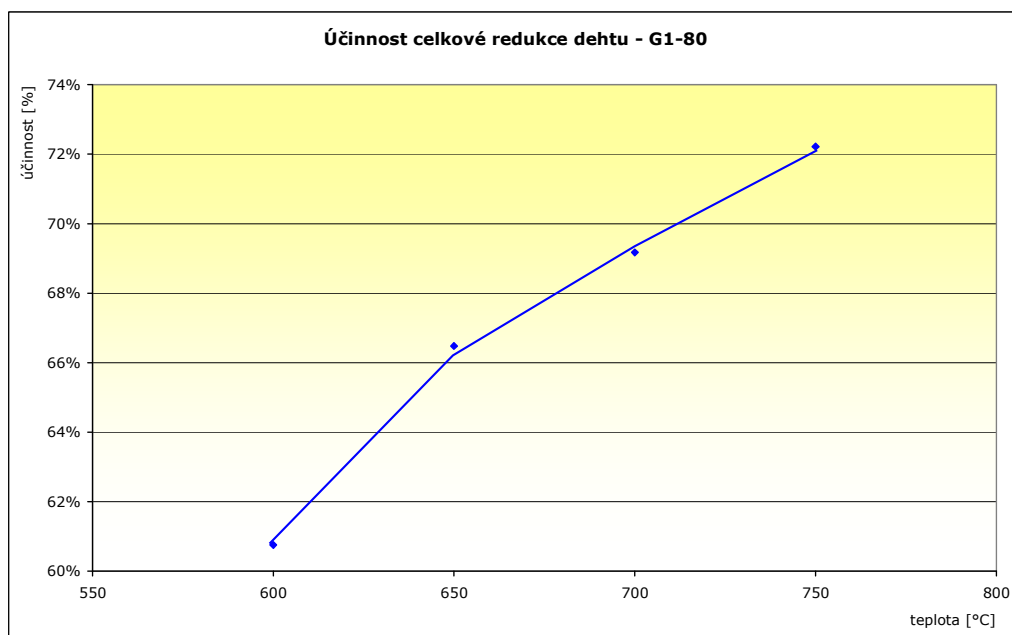


**Obr. 95** Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě

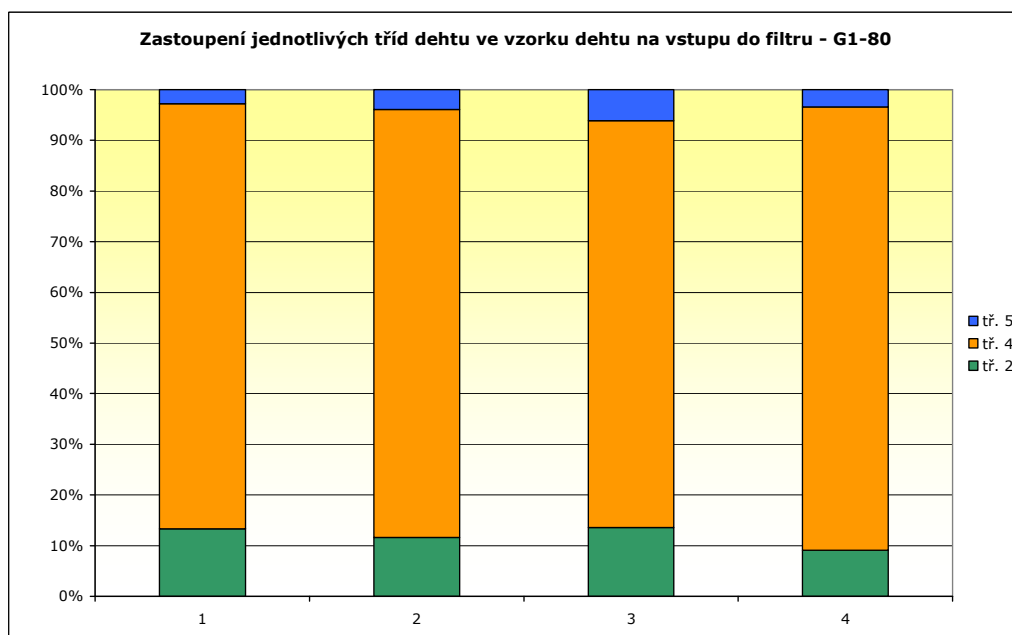
### 11.1.3 G1-80

Na katalyzátoru G1-80 od firmy BASF byly experimenty provedeny až jako na posledním. Experimenty byly provedeny pro čtyři předem určené teploty 600, 650, 700 a 750 °C. Teploty vycházely z informací o katalyzátoru, které byly k dispozici. Teprve až po vyhodnocení výsledků vyplynulo, že optimální pracovní teplota je zřejmě vyšší než 750 °C. Teplotní oblast nad 700 °C nespadá do námi navrhované pracovní oblasti – filtr používající katalyzátor s pracovní teplotou nad 700 °C by musel být přehříván a to by zvyšovalo energetické nároky na provoz čisticí trati. Proto bylo od hlubšího zkoumání účinnosti těchto katalyzátorů při vyšších teplotách upuštěno.

Na Obr. 96 je patrné, že účinnost redukce dehtu pro měřený teplotní interval se pohybuje mezi 60 a 75 %. V tomto grafu i v grafech následujících jsou pro jednotlivé teploty uvedeny průměrné hodnoty obsahu dehtu.



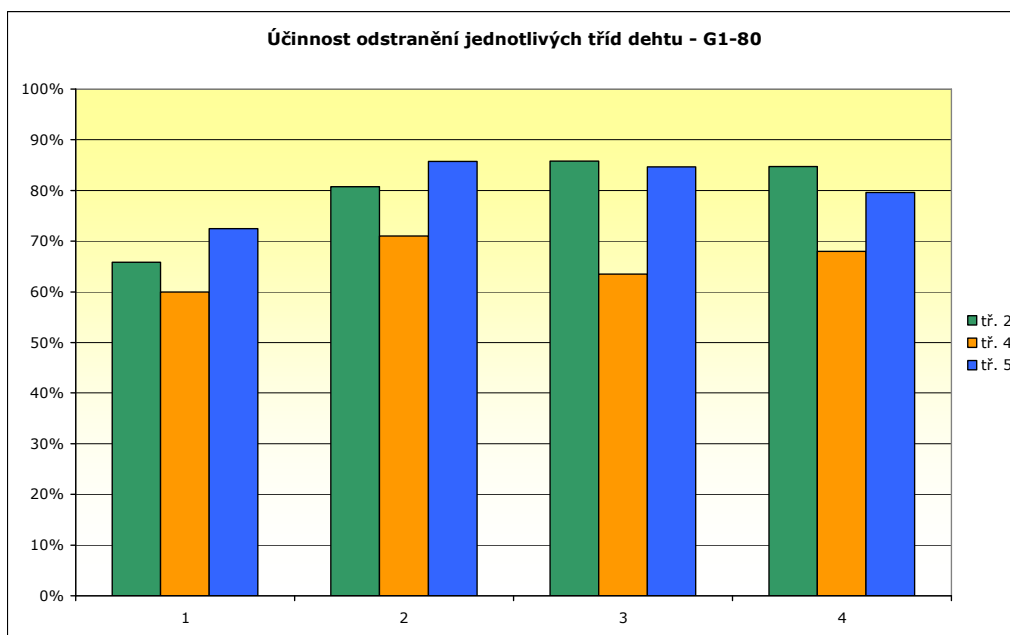
**Obr. 96** Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě



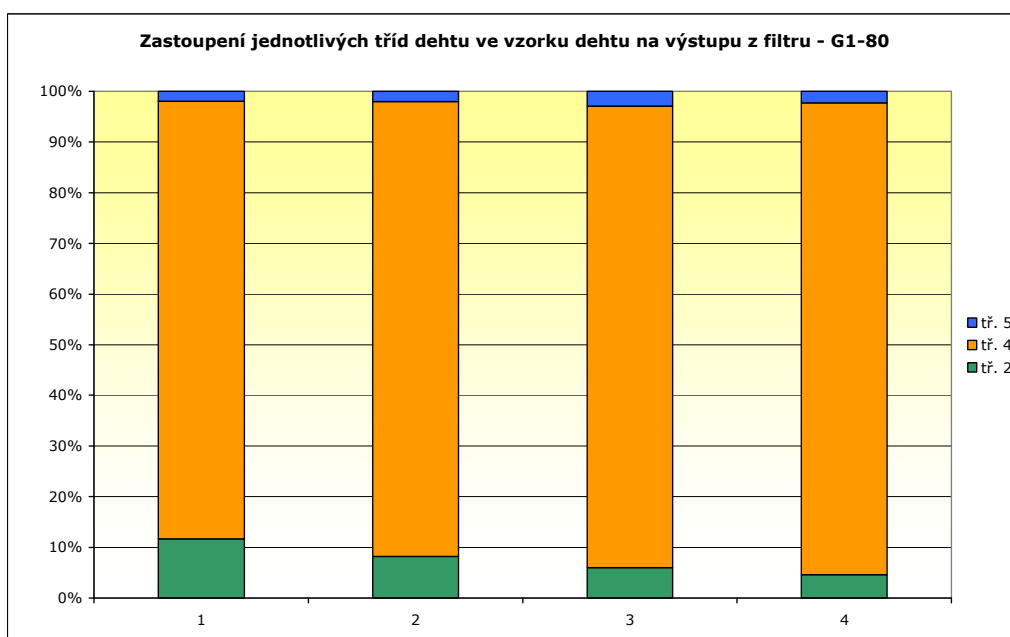
**Obr. 97** Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku plynu vstupujícího do filtru

Konverze různých tříd složek dehtu je obdobná jako u katalyzátoru KATALCO 46-3Q. Dominantní zastoupení v surovém plynu má třída 4. Účinnost odstraňování této třídy je také nejnižší, takže ve vystupujícím plynu čtvrtá třída zahrnuje 90,1 % všech složek dehtu (2. třída je obsažena 7,6 % a 5. třída 2,3 %). Z Obr. 100 je patrné, že účinnost odstraňování čtvrté třídy s teplotou roste výrazněji než účinnost redukce druhé a páté skupiny.

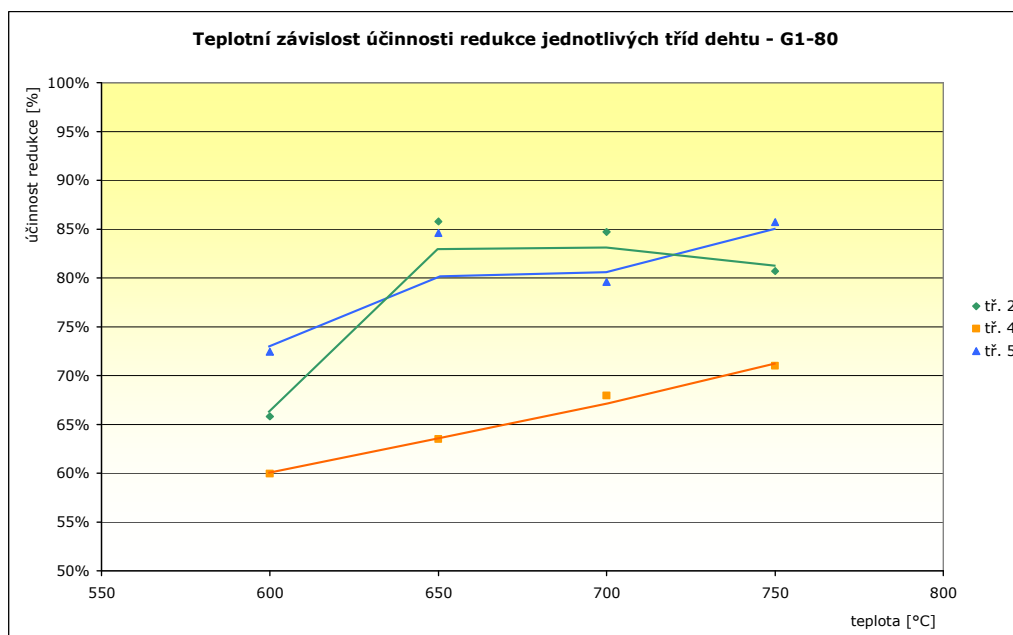




**Obr. 98** Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN



**Obr. 99** Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku vyištěného plynu za filtrem



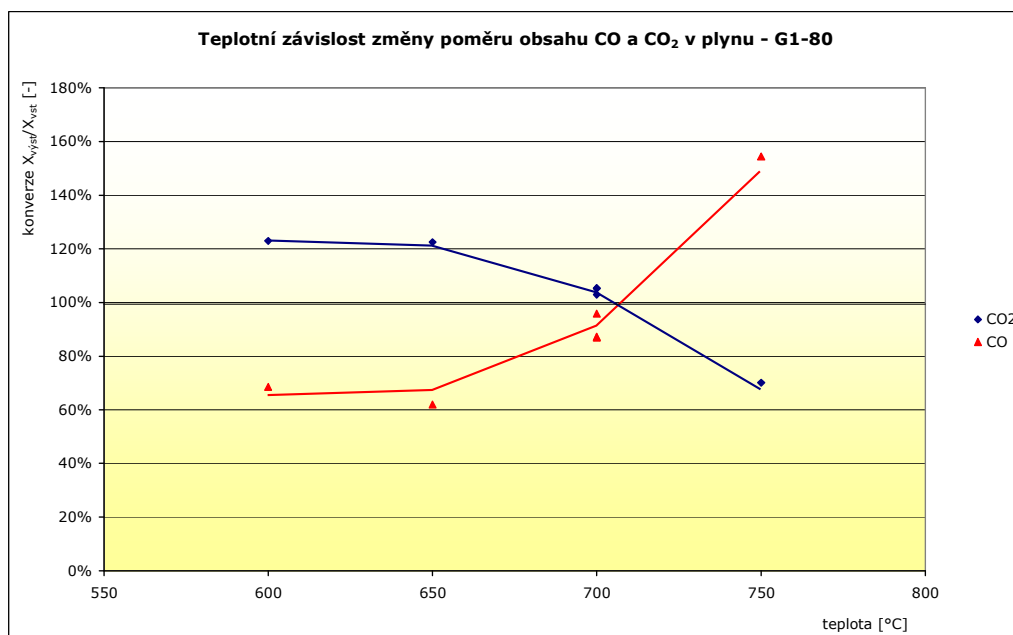
**Obr. 100** Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě

Tab. 25 udává průměrné hodnoty složek dehtu naměřených při provozování filtru s katalyzátorem G1-80. Nízká účinnost tohoto katalyzátoru v měřeném teplotním intervalu je patrná z celkové sumy dehtu, a to i přes nízké vstupní koncentrace.

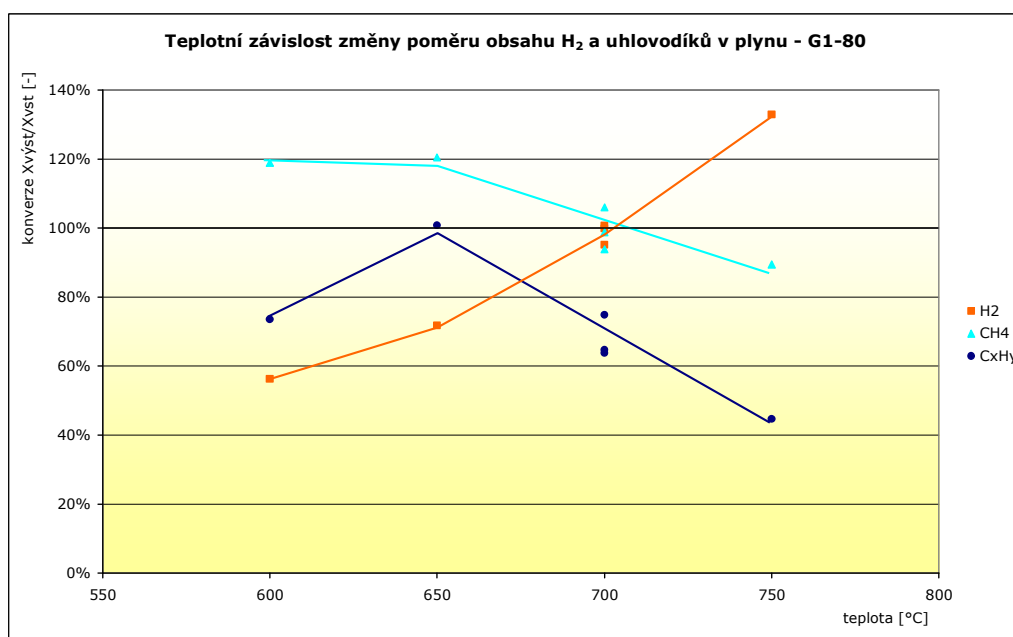
**Tab. 25** Průměrné hodnoty složek dehtu pro jednotlivé teploty, katalyzátor G1–80

Teplota [°C]		600		650		700		750	
vzorek		před	za	před	za	před	za	před	za
		množství jednotlivých složek dehtu [mg.m <sup>-3</sup> ]							
složky 3. třídy	benzen	3319	1446	2491	949	2553	1075	2967	1400
	toluen	683	249	650	196	637	250	892	244
	m+p+o-xylen+ethylbenzen+phenylethyn	44	13	59	12	58	21	73	12
	styren	70	20	85	26	84	27	153	29
	C3-benzen suma (nas+nenas)	32	2	52	3	74	9	122	6
	ostatní 1	0	0	1	0	1	0	4	0
	suma BTX	4148	1730	3338	1186	3407	1382	4210	1692
2. třída	kyslikate suma	34	12	33	5	31	5	55	11
	fenol	8	4	6	1	6	0	12	1
	methylfenoly	0	0	1	0	0	0	2	0
	dibenzofurany*	26	8	25	3	24	5	39	10
	dusikate	0	0	1	0	1	0	2	0
	suma tř. 2	67	23	66	9	62	10	111	21
skupina složek dehtu 4. třídy	inden+indan	22	4	30	6	64	16	88	8
	naftalen	220	105	181	92	267	105	382	148
	methylnaftaleny	49	14	57	10	65	18	104	16
	alkylnaftaleny (Alkyl >=C2)	4	0	11	0	24	3	23	0
	bifenyl	20	5	13	9	26	9	48	19
	acenaftylen	20	6	24	7	41	15	47	10
	acenaften	14	1	13	0	20	1	23	0
	fluoren	11	2	9	1	13	3	15	3
	PAH o m/z=165,166	7	5	5	1	10	2	10	1
	fenantren	31	17	24	10	34	10	39	15
	antracen	18	4	10	3	12	5	10	6
	methylfenatreny+4H-Cyclopenta[def]fenantren	3	2	7	0	9	2	11	1
	fenylnaftaleny	2	2	2	1	4	1	2	1
	fluoranthen2	4	3	5	3	9	3	7	5
	suma tř. 4	426	170	390	143	599	192	808	234
složky dehtu 5. třídy	pyren3	3	3	4	2	8	2	6	4
	benzfluoreny	0	0	1	0	1	0	0	0
	methylfluoranten+methylpyren	0	0	0	0	0	0	0	0
	PAH o 4 kruzích (m/z=226,228)	0	0	0	0	3	0	1	0
	PAH o 5 kruzích (m/z=252)	0	0	0	0	0	0	0	0
	PAH o 6 kruzích (m/z=276)	0	0	0	0	0	0	0	0
	ostatní latky (DEHET)	11	1	24	3	11	2	30	1
	suma tř. 5	14	4	30	5	24	5	37	5
suma DEHET (třídy 2, 4 a 5)	473	186	453	152	653	201	901	250	

Nízká účinnost odstraňování dehtu je patrná i z relativního složení plynu na Obr. 100 a Obr. 101. Při nízkých teplotách dochází dokonce ke snížení obsahu hořlavých složek plynu. Z obou grafů je patrné, že katalyzátor začíná řádně pracovat až při teplotách nad 700 °C.



**Obr. 101** Závislost změny koncentrace CO a CO<sub>2</sub> v plynu na teplotě



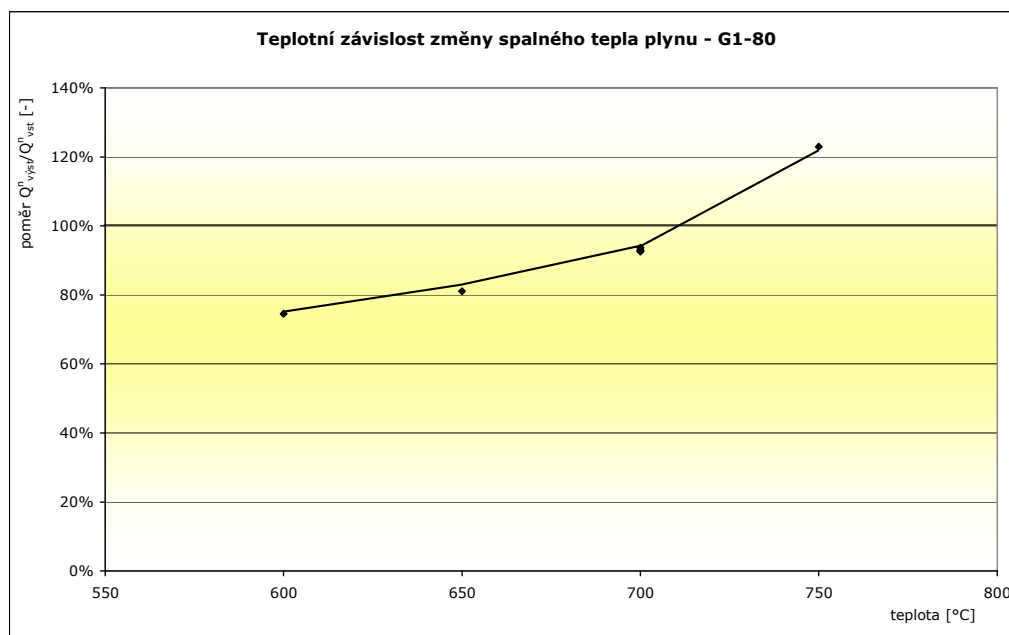
**Obr. 102** Závislost změny koncentrace H<sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě

Z Tab. 26 i z Obr. 101 je patrné, že při nižších teplotách dochází k metanizačním reakcím, a tím k navyšování množství metanu a snižování podílu H<sub>2</sub> a CO v plynu.

**Tab. 26** Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty, katalyzátor G1-80

Teplota	600		650		700		750	
vzorek	před	za	před	za	před	za	před	za
	zastoupení jednotlivých složek plynu [%]							
CO <sub>2</sub>	20,10	24,70	19,45	23,82	19,69	20,58	19,43	13,61
H <sub>2</sub>	14,16	7,97	14,12	10,14	14,99	14,78	13,39	17,80
CO	7,78	5,34	7,48	4,64	7,77	6,98	8,08	12,48
CH <sub>4</sub>	1,90	2,26	1,57	1,89	1,78	1,78	1,39	1,24
N <sub>2</sub>	54,44	58,26	56,01	58,14	54,26	54,58	56,57	54,07
Ar	0,64	0,70	0,66	0,68	0,64	0,65	0,67	0,64
ethan	0,08	0,09	0,06	0,09	0,08	0,10	0,04	0,06
ostatní C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	0,16	0,12	0,12	0,12	0,16	0,11	0,07	0,03
spalné teplo [MJ.m <sup>-3</sup> ]	4,27	3,18	3,92	3,17	4,27	3,97	3,64	4,48

Průběh změny spalného tepla plynu na Obr. 103 koresponduje s předchozími poznámkami o složení plynu, tzn. při teplotách pod 700 °C dochází k výraznému poklesu spalného tepla na výstupu z filtru způsobeného snížením koncentrace H<sub>2</sub> a CO v plynu. Teprve až při teplotách nad 700 °C dochází k jevu obdobnému jako u KATALCO 46-3Q, tedy ke zvýšení spalného tepla.

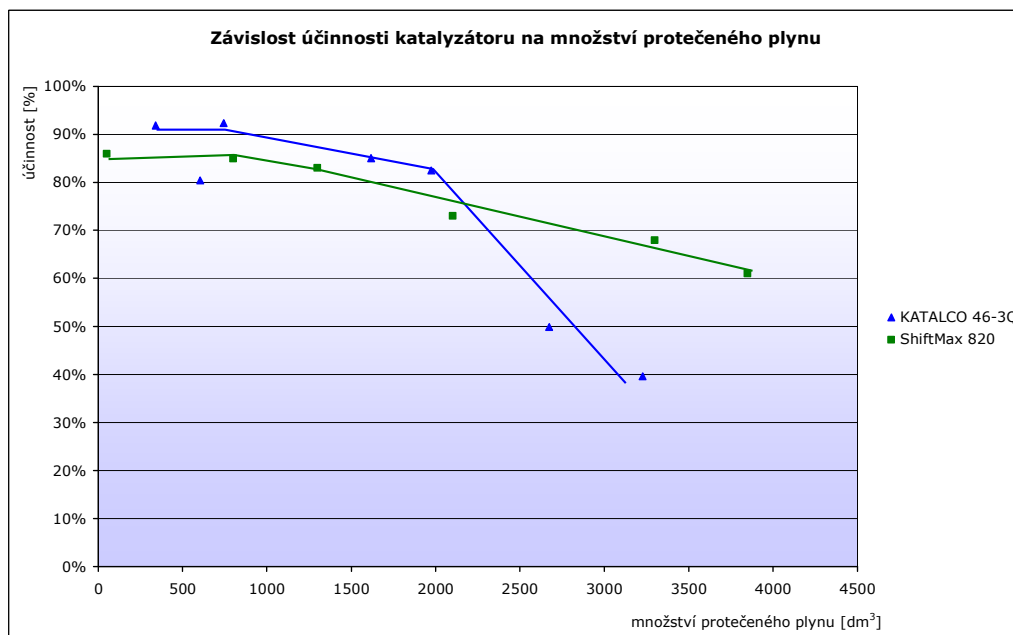
**Obr. 103** Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě

## 11.2 Rychlost deaktivace

Z literární rešerše vyplývá, že rychlost deaktivace katalyzátorů je jednou z jejich nejdůležitějších vlastností. Deaktivace má přímý dopad na ekonomickou stránku využívání kovových katalyzátorů pro štěpení dehtu, protože cena katalyzátoru je velice vysoká a jeho častá obměna by příliš zvedala provozní náklady.

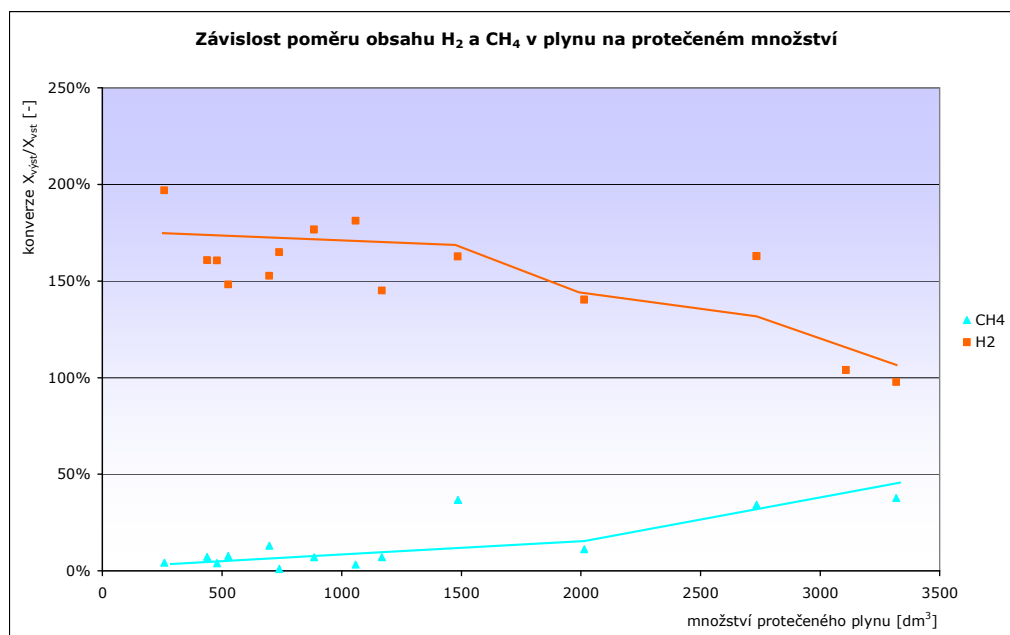
Deaktivace katalyzátorů byla zkoumána u dvou katalyzátorů – ShiftMax 820 a KATALCO 46-3Q. Původní záměr byl zkoumat pouze katalyzátor KATALCO 46-3Q, ale vzhledem k nízké aktivitě katalyzátoru ShiftMax 820, byla rychlost deaktivace zkoumána i na něm.

Experimenty proběhly na malém filtru při teplotách odpovídajících maximální účinnosti obou katalyzátorů – 600 °C. Průtok plynu byl 5 l.hod<sup>-1</sup>, náplň filtru 0,2 litru, průtok plynu byl kontinuálně měřen bubnovým plynoměrem. Experimenty na každém katalyzátoru probíhaly několik dní a byly při nich odebírány jak vzorky dehtu, tak vzorky plynu.



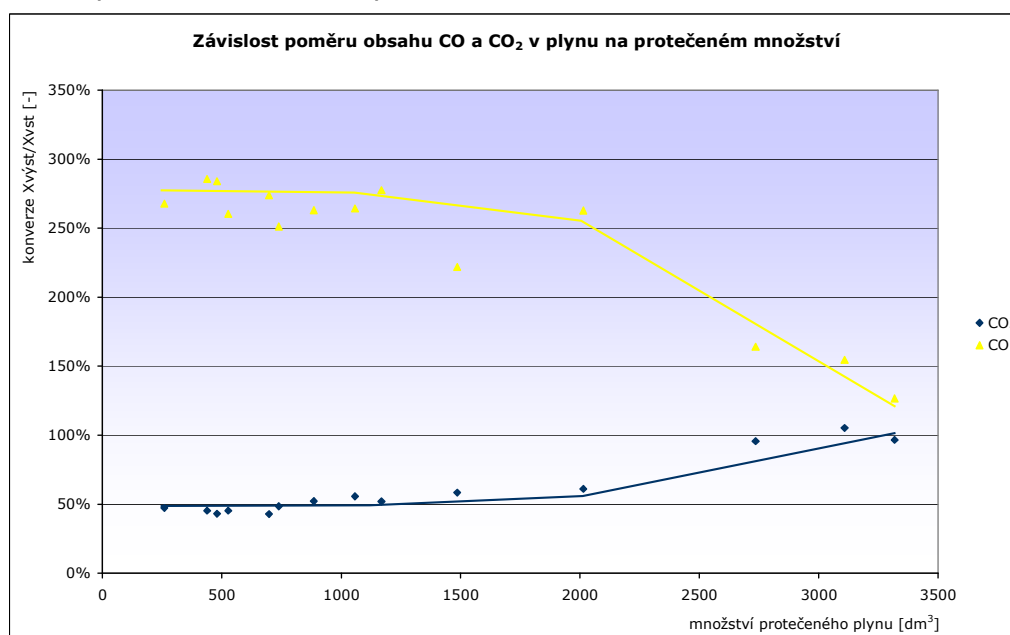
**Obr. 104** Porovnání rychlosti deaktivace katalyzátorů; katalyzátory KATALCO 46-3Q a ShiftMax 820, při  $t=600$  °C

Výsledky experimentů jsou patrné především z grafu na Obr. 104. Ztráta aktivity se zde projevuje snižováním účinnosti redukce dehtu. U katalyzátoru KATALCO 46-3Q je patrná poměrně rychlá deaktivace, u kobalt-molybdenového katalyzátoru ShiftMax 820 je patrná deaktivace pomalejší. Vzhledem k tomu, že katalyzátor KATALCO 46-3Q obsahuje  $ZrO_2$ , které má bránit tvorbě uhlíku na povrchu katalyzátoru, lze rychlost deaktivace přičítat spíše otravě katalyzátoru sloučeninami síry obsaženými v plynu, přestože plyn procházel ochranným ložem s oxidy železa. Pomalejší deaktivace katalyzátoru ShiftMax 820 je určitou kompenzací jeho nižší aktivity.



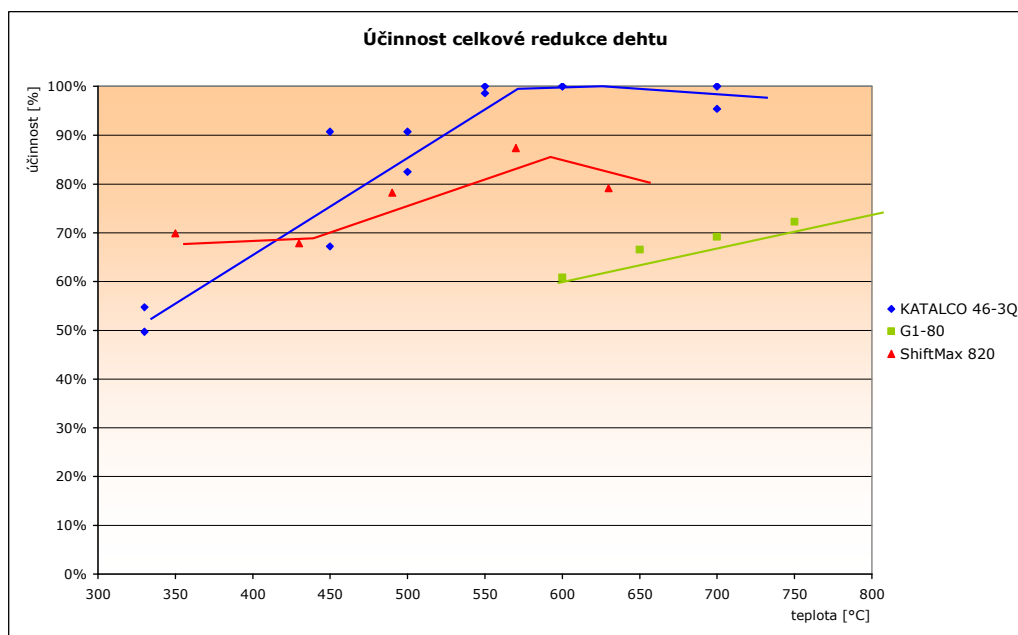
**Obr. 105** Změna poměrů obsahu H<sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu v závislosti na deaktivaci katalyzátoru; t=600 °C

Deaktivace katalyzátoru je patrná také z intenzity změn složení plynu. Podle grafu na Obr. 42 je průvodním jevem deaktivace snížení obsahu vodíku a zvyšující se zastoupení oxidu uhličitého v plynu na úkor oxidu uhelnatého. Na Obr. 105 a Obr. 106 je zřejmý pokles změny všech sledovaných složek se snižující se aktivitou – pro názornost jsou zde pouze hodnoty naměřené na katalyzátoru KATALCO 46-3Q při 600 °C.



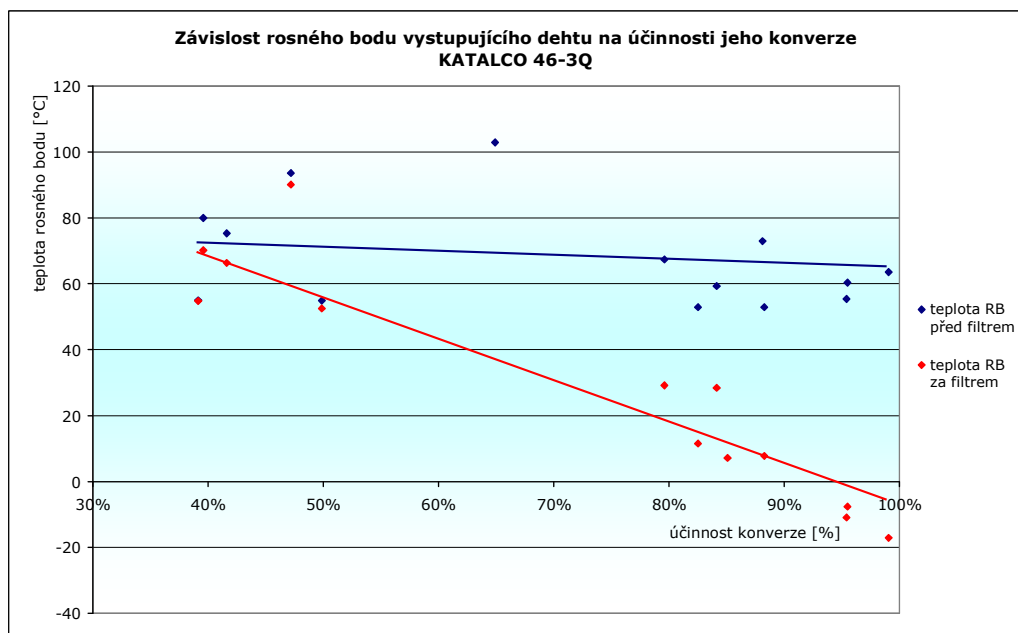
**Obr. 106** Změna poměrů obsahu CO a CO<sub>2</sub> v plynu v závislosti na deaktivaci katalyzátoru; t=600 °C

### 11.3 Souhrn výsledků



**Obr. 107** Porovnání účinností odstraňování dehtu v závislosti na teplotě

- V grafu na Obr. 107 je vynesena závislost účinnosti odstranění dehtu pro všechny tři katalyzátory. Graf stvrzuje předchozí výsledky. Je z něj patrná vyšší účinnost katalyzátoru KATALCO 46-3Q téměř v celém sledovaném teplotním intervalu. Naproti tomu katalyzátor G1-80 je pro dané podmínky nejméně vhodný. Na základě výsledků lze říci, že pre-reformingové katalyzátory, tzn. katalyzátory pracující za nižších teplot, jsou pouze dva z měřených katalyzátorů – KATALCO 46-3Q a ShiftMax 820. Katalyzátor G1-80 lze podle pracovních teplot (oproti informacím od výrobce) řadit spíše ke katalyzátorům reformingovým.



**Obr. 108** Závislost rosného bodu dehtu na účinnosti jeho konverze

- Při hodnocení účinnosti odstraňování dehtu byla vždy brána v potaz pouze výstupní koncentrace dehtu v plynu. Zde je jako hranice brána koncentrace  $50 \text{ mg} \cdot \text{m}_n^{-3}$ . V grafu na Obr. 108 je vynesena teplota rosného bodu dehtu v plynu v závislosti



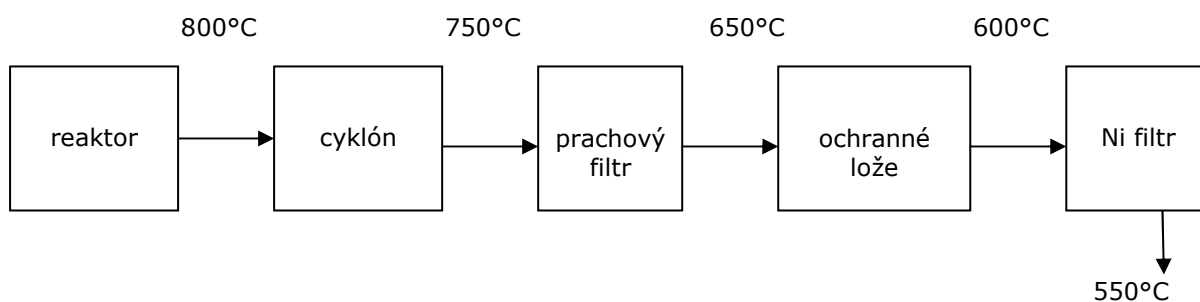
na účinnosti jeho odstranění. Teploty rosného bodu byly spočítány dle aplikace na stránkách ECN,<sup>137</sup> kam byly dosazeny konkrétní hodnoty složení analyzovaných vzorků. Z grafu plyne, že teplota rosného bodu se snižuje nikoli s jeho koncentrací, ale s účinností redukce. Je to dáno rozdílnou účinností odstranění různých tříd složek dehtu, kdy nejvyšší rosný bod mají složky zařazené do páté třídy, u které se u všech vzorků projevila nejvyšší redukce. Při účinnosti cca 80 % se rosný bod dostává do oblasti teplot pod 20 °C, což je běžná teplota okolí a při provozu by tudíž nemělo docházet ke kondenzaci dehtu.

- Z tabulek Tab. 22 a Tab. 25 plyne, že účinnost katalyzátorů je závislá především na teplotě a ostatních operačních podmínkách a není závislá na vstupní koncentraci dehtu. Z toho lze soudit, že navržená prostorová rychlost je optimální, možná mírně předimenzovaná.

## 12 Ekonomické zhodnocení procesu

Tato kapitola pojednává o ekonomických aspektech použití kovových katalyzátorů pro čištění plynu ze zplyňování biomasy pro další energetické účely. Proces je nutné posoudit jak z hlediska nákladů na pořízení a provoz katalytického filtru, tak i z hlediska nutnosti nákladů na pořízení ochranného předřazeného zařízení a z hlediska přínosu pro využití plynu.

- Při posuzování přínosu čištění energoplynu se vycházelo z nároků na čistotu plynu koncovými zařízeními. Surový plyn s obsahem dehtu a prachu lze bez obtíží využít pouze přímým spálením ve spalovací komoře teplovodního kotle, což ale není velkým přínosem – většinu zplyňovaného paliva bychom byli schopni spálit a využít na výrobu tepla přímo, bez zplyňovacího mezistupně. Pro výrobu elektrické energie (příp. KVET) je třeba plyn upravit. Upravený plyn pak lze využít v kogenerační jednotce a vyrobit elektrickou energii, která je ceněná více než teplo.
- Hlavním negativním aspektem ekonomické bilance zařízení je cena katalyzátoru. Na rozdíl od přírodních katalyzátorů, u kterých se cena pohybuje cca ve stovkách korun za tunu, je cena průmyslových kovových katalyzátorů několikanásobně vyšší. Přesné ceny katalyzátorů nám výrobci neposkytli, ale katalyzátor ShiftMax 820, který byl jako jediný zakoupen, stál 1000 € za kilogram. Reálná cena pro odběr katalyzátoru komerčním zařízením by zřejmě byla nižší, ale i tak jde o podstatnou nákladovou položku. Přírodní katalyzátory však mají daleko nižší aktivitu, pracují při vyšších teplotách, častěji se obměňují a musí projít kalcinací při vysokých teplotách.
- Provoz průmyslových katalyzátorů je oproti ceně pořízení poměrně levný. Filtrační nádoba sice musí být mít zajištěné dodatečné vytápění, ale to by při průmyslové aplikaci mělo sloužit pouze k ohřevu filtru a filtrační náplně při najíždění zařízení do provozu. Po ustálení provozu a teplot plynu v jednotlivých částech zařízení by teplota plynu na vstupu do filtru měla dosahovat optimálních provozních teplot pre-reformingových katalyzátorů a filtr by nemělo být nutné dohřívat. V případě zařízení Biofluid 100 tomu tak není, ale to je dáno tím, že se jedná o nekompaktní experimentální zařízení. Různá filtrační zařízení byla instalována nezávisle na sobě a plyn prochází dlouhou trasou, kde chladne vlivem ztrát tepla do okolí. Předpoklad teplot v jednotlivých místech průmyslové aplikace je na Obr. 109.

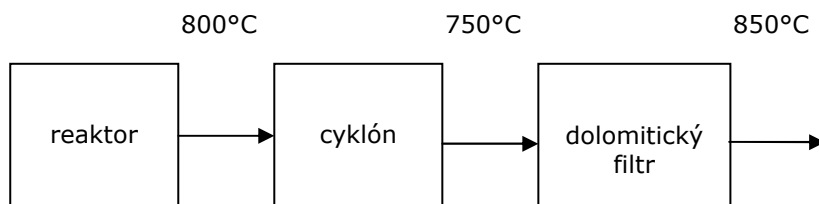


**Obr. 109** Předpokládané teploty ve zplyňovacím zařízení s čištěním plynu kovovými katalyzátory

- Jak již bylo napsáno dříve, další výhodou katalytických metod je to, že jejich aplikací nedochází k maření fyzického tepla plynu, jako např. u vypírek.
- Náklady na provoz kovových katalyzátorů jsou zvýšené nutností ochrany před prachem a katalytickými jedy. Tyto náklady lze dělit na náklady spojené s výstavbou zařízení, nákupem náplně, vyhřívání při najíždění filtru.
- Posledním ze sledovaných aspektů ekonomiky použití katalyzátorů je změna výhřevnosti plynu. Oproti používání mokřých vypírek či podobných absorpčních a adsorpčních metod zde nedochází k odstraňování dehtu z plynu, ale k jeho

rozkladu, což má vesměs pozitivní dopad na výhřevnost plynu. Jak je patrné z grafů na Obr. 90, Obr. 103 a Obr. 95, u všech třech katalyzátorů dochází průchodem plynu filtračním ložem k mírnému navýšení spalného tepla plynu. Navýšení spalného tepla je sice mírné, ale přínosem je již fakt, že nedochází k jeho snižování.

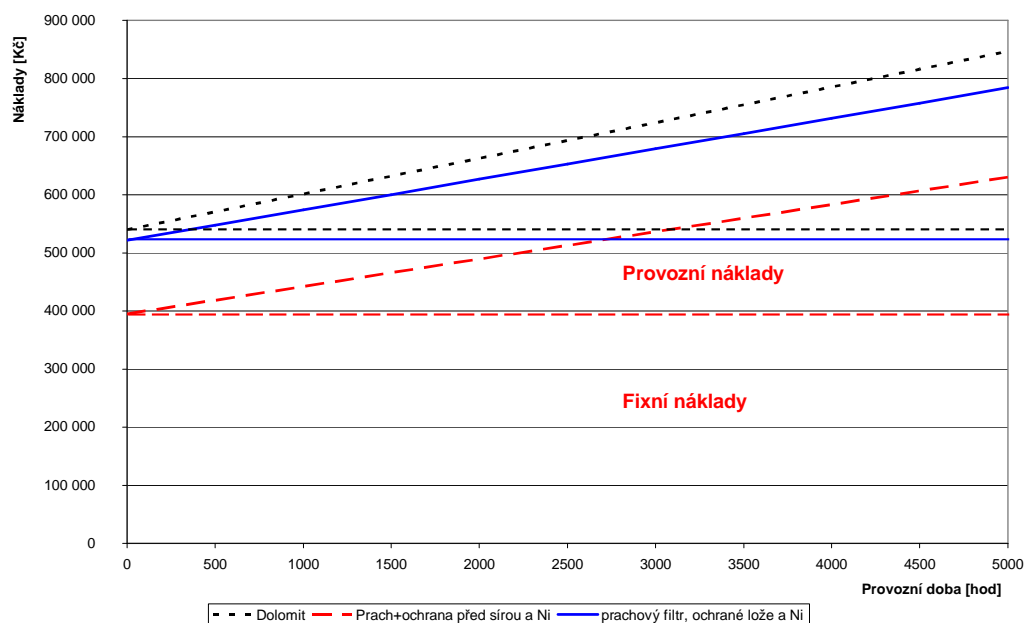
Z ekonomických důvodů je žádoucí, aby byl obsah dehtu a dalších nečistot minimalizován již v rámci primárních opatření při generování plynu ve zplyňovacím reaktoru. Sníží se tak nutnost předčištění plynu před katalytickým filtrem i nároky na samotný katalyzátor. Tím by bylo možno dosáhnout vyšší prostorové rychlosti (méně katalyzátoru) a nižší rychlosti deaktivace katalyzátoru (výměna náplně v delších intervalech).



**Obr. 110** Předpokládané teploty ve zplyňovacím zařízení s čištěním plynu pomocí dolomitu

Pořizovací a provozní náklady na pořízení čistící trati pro přírodní a kovový katalyzátor by se pro obecné zařízení daly zhodnotit takto:

- pořizovací náklady – zařízení na dolomit je robustní s potřebou kontinuálního odvodu kontaminovaného dolomitu a přívodu a kalcinace dolomitu nového. Z důvodu kalcinace je třeba celý filtr natápět na vysoké teploty a právě způsob ohřevu (odpadní teplo, elektřina, zemní plyn) ovlivní jak náklady na pořízení, tak náklady na následný provoz. Filtr s kovovými katalyzátory nebude tak robustní a, vzhledem k životnosti katalyzátoru, nevyžaduje kontinuální obměnu, ale celá trať musí navíc obsahovat filtry pro předčištění plynu od prachu a sloučenin síry. Také je nasnadě úvaha o nutnosti výstavby dvou filtrů, aby jeden byl v provozu zatímco v druhém probíhá výměna deaktivovaného katalyzátoru.
- provozní náklady – pro vyčíslení provozních nákladů je hlavní neznámou nakládání s použitým katalyzátorem. Zde jsou možné tři cesty:
  - následné využití – to se jeví reálné pouze pro dolomit (například dávkování pasivovaného dolomitu do lože fluidního kotle), u kovových katalyzátorů není nic takového možné. Následné využití katalyzátoru by provozní náklady snižovalo.
  - odstranění katalyzátoru jako odpadu – s dolomitem by se dalo nakládat jako s běžným odpadem (skládka), katalyzátory jsou však odpad nebezpečný (nutná chemická nebo termická likvidace). Náklady na jednotku jsou určitě vyšší u kovových katalyzátorů, ale dolomitu je na jednotku výkonu cca 500–1000× více, takže by náklady byly podobné.
  - regenerace katalyzátoru – dolomit lze regenerovat vypálením usazeného dehtu a prachu z katalyzátoru, kovové katalyzátory se regenerují proplachováním vodní parou nebo vodíkem za teplot okolo 600 °C. Obě cesty vyžadují provozování dalšího zařízení, předpoklad je, že regenerace kovových katalyzátorů je dražší. Náklady na regeneraci by ale měly být nižší než náklady na odstranění odpadu a nákup katalyzátoru nového. U dolomitu by se regenerace zřejmě nevyplatila.



**Obr. 111** Zobrazení pořizovacích a provozních nákladů

V rámci disertační práce byla snaha o vytvoření podrobné kalkulace vstupních a provozních nákladů čistící trati a její porovnání s čistící trati s využitím dolomitu. V kalkulaci se však objevilo množství neznámých, že pro obecné zařízení kalkulaci nebylo možné provést. Pro aplikaci velice podobnou použité na stendu Biofluid 100 (nerezové nádoby s elektrickým otápním) by porovnání nákladů na výstavbu a provoz dolomitického a niklového filtru bylo takové, jaké je patrné z Obr. 111.

Fixní náklady jsou spojené s pořízením samotné nádoby a elektrického otápním včetně regulace, náklady na služby spojené s instalací zařízení, náklady na pořízení a aktivaci první náplně a náklady na najíždění (za předpokladu kontinuálního provozu). V provozních nákladech jsou zahrnuty výdaje na otápním filtru (je-li potřeba), na obměňování náplně a výdaje na zneškodňování deaktivovaného katalyzátoru (za předpokladu jeho odstraňování). Na Obr. 111 jsou zobrazeny varianty pro dolomitický katalyzátor (viz Obr. 110), pro čistící trať jak je naznačena na Obr. 109 (prachový filtr a ochranné lože samostatně) a pro situaci, kdy funkci ochrany před prachem a katalytickými jedy zajišťuje jedno zařízení.

Z výše uvedených předpokladů vyplývá, že náklady na pořízení a provoz obou variant budou velice podobné, ale přesné posouzení závisí na návrhu konkrétní aplikace. Celkový přínos čištění plynu je dán už faktem, že umožňuje využití biomasy pro KVET. Konkrétní ekonomická bilance závisí na konkrétní technologii a na místních podmínkách.

## 13 Závěr

Cílem práce byl výzkum čištění plynu ze zplyňování biomasy katalyzátory pro jeho energetické využití. Dílčími cíly bylo provedení teoretické rešerše a následné experimentální ověření závěrů rešerše na reálném zplyňovacím zařízení. Požadavek na čistotu plynu vychází od výrobců koncových zařízení, podle kterých je surový plyn obsahující dehet a další nečistoty bez úprav pro výrobu elektrické energie a tepla nepoužitelný.

První část práce je věnována literární rešerši. Hlavní důraz je zde kladen na proces zplyňování a na nečistoty obsažené v generovaném plynu. Zvláštní pozornost je zde věnována dehtu, jeho vzniku, jeho vlastnostem a dopadu jeho přítomnosti na využití plynu v následných zařízeních. Při rozboru jednotlivých možných aplikací se potvrdila nutnost snížení obsahu dehtu na hodnoty řádově desítek  $\text{mg}\cdot\text{m}_n^{-3}$  (podle typu aplikace plynu).

- Z rešerše i zkušeností nabytých na odborných konferencích i z vlastních poznatků vyplývá, že míra znečištění generovaného plynu dehtem je velice vysoká – běžně dosahuje až  $10\text{ g}\cdot\text{m}_n^{-3}$ .
- Obsah dehtu a prachu v plynu je pro kogenerační jednotky nutné snížit pod hranici  $50\text{ mg}\cdot\text{m}_n^{-3}$ , pro ostatní zařízení i méně – viz. Tab. 9.

Dále jsou rozebrány možné metody čištění plynu a je zkoumán jejich vliv na čistotu plynu a na celkovou účinnost cyklu. Metody lze v zásadě rozdělit na dvě skupiny. Metody odstraňující dehet z plynu. Tyto metody pracují na principu adsorpce, absorpce a separace a důsledkem snížení dehtu pod požadovanou hranici je i snížení energetické hodnoty plynu. Požadavkům na účinnost a efektivitu procesu lépe vyhovují metody založené na principu rozkladu dehtu. Samotný termický rozklad je však příliš energeticky náročný, a proto je vhodné redukovat dehty za přítomnosti katalyzátoru.

- Z metod možných pro čištění energoplynu jsou nejvhodnější katalytické metody, protože nesnižují energetickou hodnotu plynu a nejsou oproti čistému termickému rozkladu energeticky příliš náročné.

Z obecného principu katalýzy vyplývá její závislost zejména na teplotě a tlaku procesu, koncentraci reagujících látek, přiblížení k rovnováze, povaze reagujících látek, homogenitě a velikosti částic, vlastnostech a množství katalyzátoru. Tyto parametry byly sledovány i při rozboru možností aplikace konkrétních katalyzátorů pro čištění plynu generovaného ze zplyňování biomasy. Navíc byla brána v potaz dostupnost katalyzátoru a jeho životnost, což má přímý dopad na ekonomiku metody. V zásadě lze použít dva typy katalyzátorů: přírodní a průmyslově vyráběné. Přírodní katalyzátory jsou levné, dostupné, ale mají malou aktivitu a vysokou provozní teplotu ( $800\text{--}850\text{ }^\circ\text{C}$ ). Pre-reformingové kovové katalyzátory jsou oproti tomu velice drahé, ale vzhledem k jejich vysoké aktivitě lze pro čištění plynu použít zlomkové množství a pracovní teplota je poloviční ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ).

- Provedená rešerše ukázala nejvýhodnější pre-reformingové vícesložkové katalyzátory na bázi niklu a kobaltu.

Pro testování chování katalyzátorů při redukci dehtu obsažených v energoplynu byl zvolen atmosférický fluidní zplyňovač Biofluid 100. Pilotní projekty na katalyzátorech byly provedeny na laboratorním filtru s možností průtoku přibližně  $5\text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ . Výsledky těchto měření, týkající se především měřicího režimu, možnosti nastavování pracovních podmínek, práce s katalyzátory, měření důležitých veličin a odběrů vzorku, sloužili jako podklad při návrhu velké filtrační tratě. Následně byla navržena měřicí metoda zohledňující specifika zplyňování a dehtu, vycházející ze získaných zkušeností i z podkladů zahraničních výzkumných center.

Další práce byly zaměřeny na návrh filtrační trati pro testování katalyzátorů při plném výkonu zařízení. Detailní zkoumání chování katalyzátorů při aplikacích reformingu dehtu ze zplyňování biomasy ukazuje, že na životnost a deaktivaci katalyzátorů mají přímý vliv zanášení prachem a uhlíkem, otrava katalytickými jedy a slinování.

- Před vstupem do filtru s niklovým ložem je nutné plyn vyčistit od prachu a katalytických jedů (v našem případě zejména sloučenin síry).
- Katalyzátor je třeba provozovat v určitém teplotním rozsahu, aby nedošlo k zauhlíkování a slinování krystalků katalyzátorů.

Trať zahrnuje filtr pro odstraňování prachu, filtr s ochranným ložem pro odstranění katalytických jedů a vlastní filtr s kovovým katalyzátorem pro redukci dehtu. Stávající filtr sloužící doposud pro výzkum aplikace dolomitu byl využit jako bariérový filtr, další dvě filtrační nádoby byly navrženy, vyrobeny a nainstalovány na Biofluid 100. Pro snadnou regulaci teploty byly filtry osazeny elektrickými topnými tělesy s regulací pomocí termočlánku. Po funkčních zkouškách byly provedeny testy vybraných katalyzátorů. Podrobný postup experimentů je v kapitole 10. Výsledná trať je na Obr. 73.

Výsledky experimentů a závěry z nich jsou obsaženy v kapitole 11. Byly testovány 3 katalyzátory – pre-reformingový katalyzátor na bázi niklu KATALCO 46-3Q, pre-reformingový katalyzátor na bázi kobaltu a molybdenu ShiftMax 820, reformingový katalyzátor na bázi niklu G1-80. Katalyzátory byly zkoumány z hlediska aktivity jednotlivých katalyzátorů ke štěpení dehtu v závislosti na teplotě a z hlediska rychlosti deaktivace katalyzátorů. Výsledky byly vyhodnocovány z množství a složení dehtu a také ze změny koncentrace jednotlivých složek plynu ( $H_2$ , CO,  $CO_2$  a  $CH_4$ ). Výsledky by se stručně daly shrnout takto:

- Katalyzátor s nejvyšší aktivitou v daném teplotním rozsahu je KATALCO 46-3Q, při teplotách okolo 600 °C dosahoval celkové účinnosti 98 %. U tohoto katalyzátoru výsledná koncentrace byla pod požadovanými 50  $mg \cdot m_n^{-3}$ .
- Katalyzátor ShiftMax 820 má sice nižší účinnost (při teplotě 580 °C cca 87 %), ale ze sledování rychlosti deaktivace vyplynulo, že tento katalyzátor je v podmínkách našeho zařízení odolnější.
- Katalyzátor G1-80 byl v daném teplotním rozsahu nejméně aktivním. Podle průběhu jeho aktivity jde o katalyzátor reformingový s pracovní teplotou nad 800 °C a tudíž pro naši aplikaci nevhodný.

V závěru je pak uvedeno stručné ekonomické zhodnocení dané problematiky, kde jsou zhodnoceny přínosy čištění energoplynu a porovnány náklady spojené s použitím kovových a přírodních materiálů.

- Toto hodnocení ukazuje, že náklady na pořízení a provoz obou variant katalyzátorů budou velice podobné, ale přesné posouzení závisí na návrhu konkrétní aplikace. Celkový přínos čištění plynu je dán už faktem, že umožňuje využití biomasy pro KVET. Konkrétní ekonomická bilance závisí na konkrétní technologii a na místních podmínkách.

Z průběhu experimentů a z dosažených výsledků a jejich důkladného prostudování vyplývá několik doporučení pro další vývoj:

- Vodní pára – přidávání vodní páry do procesu zplyňování zvýší intenzitu dominantní reakce parního reformingu, a tím podpoří vyšší účinnost redukce dehtu v širším teplotním rozsahu. Dotace vodní páry bude mít příznivý vliv i na zvýšení výhřevnosti generovaného plynu.
- Opatření proti deaktivaci – rychlost deaktivace obou sledovaných katalyzátorů a její dopady na ekonomickou stránku procesu ukazuje, že by vyčištění plynu od síry a dalších katalytických jedů měla být věnována zvláštní pozornost. Teoretické možnosti byly popsány v kapitole 6.7. Vyzkoušení jednotlivých metod však bylo nad rámec této práce.

Obsah práce odpovídá původnímu zadání. Jejím hlavním přínosem je ověření možnosti využití průmyslových katalyzátorů na bázi niklu, kobaltu a molybdenu pro čištění energoplynu generovaného procesem fluidního zplyňování biomasy. Závěrem je konstatování, že dané katalyzátory jsou při dodržení přísných provozních parametrů vhodné k této aplikaci a jsou využitelné k rozvoji technologií pro výrobu elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie.

## 14 Seznam zkratek a symbolů

### • seznam zkratek

ECN	Energy research Centre of the Netherlands
ELB	energetická lesní biomasa
EÚ	Energetický ústav
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
KVET	kombinovaná výroba elektrické energie a tepla
LHV	výhřevnost plynu
LTO	lehký topný olej
MS	hmotnostní spektrometrie
n.d.	není definován
NZ	normovaný zábrus
ORC	organický Ranklin-Clausiův cyklus
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
PTFE	Polytetrafluorethylen
H <sub>2</sub> O/C	poměr vodní páry ku uhlíku

### • seznam symbolů

a	m <sup>-1</sup>	hustota povrchu částic
a <sub>r</sub>	-	relativní podíl aktivního povrchu z celkového povrchu katalyzátoru
A	-	parametr
A	-	frekvenční faktor
A <sub>č</sub>	m <sup>2</sup>	povrch částice
A <sub>k</sub>	m <sup>2</sup>	povrch kanálku
B		parametr
c <sub>p</sub> <sup>i</sup>	kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	měrná tepelná kapacita i-té složky plynu
c <sub>p</sub> <sup>Ni</sup>	kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	měrná tepelná kapacita katalyzátoru
c <sub>p</sub> <sup>pl</sup>	kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup>	měrná tepelná kapacita plynu
D <sub>č</sub>	m	průměr částice
d <sub>ekv</sub>	m	ekvivalentní průměr
e <sub>dis</sub>	J.kg <sup>-1</sup>	měrná ztráta mechanické energie
E <sub>a</sub>	kJ.mol <sup>-1</sup>	aktivační energie
F	m <sup>2</sup>	průřez filtru
g	m.s <sup>-2</sup>	gravitační zrychlení
h	m	výška
h <sub>č</sub>	m	výška částice
ΔH <sub>r</sub>	kJ.mol <sup>-1</sup>	reakční teplo
k <sub>s</sub>	-	specifická aktivita vztažená na jednotku aktivního povrchu katalyzátoru
L	m	výška filtru
m <sub>Ni</sub>	kg	hmotnost filtrační náplně
n <sub>A</sub>	mol	počet molů klíčové složky

Nu	-	Nuseltovo číslo
$O_v$	-	celkový specifický povrch vztážený na jednotku objemu katalyzátoru
$p_1$	kPa	tlak na vstupu
$p_2$	kPa	tlak na výstupu
Pr	-	Prandtlovo číslo
$Q_{Ni}^{ohř}$	W	tepelný výkon potřebný k ohřevu katalyzátoru
$Q_{pl}^{pr}$	W	tepelný výkon potřebný k ohřevu plynu
$Q_{top}$	W	minimální výkon topidel
$Q_{ztr}$	W	ztráty tepla do okolí
r	-	reakční konstanty
R	$J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	univerzální plynová konstanta
$s_k$	m	obvod kanálku
$S_k$	$m^2$	průřez kanálku
$S_{kat}$	$m^2 \cdot kg$	specifický povrch katalyzátoru
SV	$h^{-1}$	prostorová rychlost
$t_{ok}$	$^{\circ}C$	teplota okolí
$t_{pr}$	$^{\circ}C$	provozní teplota
$t_{st}$	$^{\circ}C$	teplota stěny filtru
$t_{vst}^{pl}$	$^{\circ}C$	vstupní teplota plynu
T	K	teplota
$u_k$	$m \cdot s^{-1}$	mezerovitá rychlost
V	$m^3$	objem vrstvy
$V_{\check{c}}$	$m^3$	objem částice
$V_{\check{c}}'$	$m^3$	objem částic ve vrstvě
$V_k$	$m^3$	objem kanálku
$V_n^{pl}$	$m_n^3 \cdot hod^{-1}$	průtok plynu za normálních podmínek
$V_{Ni}$	$m^3$	objem filtrační náplně
$V^{pl}$	$m^3 \cdot hod^{-1}$	reálný průtok plynu
w	$m \cdot s^{-1}$	mimovrstvá rychlost plynu
$w_i$	-	vstupní hmotnostní podíl i-té složky plynu
$w_{vzd}$	$m \cdot s^{-1}$	rychlost okolního vzduchu
W	kg	množství katalyzátoru
$X_{vstupni}$	-	koncentrace složky plynu na vstupu
$X_{výstupni}$	-	koncentrace složky plynu na výstupu
$z_1$	m	výška na vstupu
$z_2$	m	výška na výstupu
$\Delta p$	kPa	tlaková ztráta
$\alpha$	$K^{-1}$	teplotní součinitel
$\epsilon$	-	mezerovitost vrstvy
$\lambda_{tř}$	-	součinitel tření
$\lambda$	$kW \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	tepelná vodivost okolního vzduchu
$\nu$	$m^2 \cdot s^{-1}$	kinematická viskozita
$\nu_{vzd}$	$m^2 \cdot s^{-1}$	kinematická viskozita okolního vzduchu
$\rho_{Ni}^{syp}$	$kg \cdot m^{-3}$	sypná hmotnost filtrační náplně
$\rho^{pl}$	$kg \cdot m^{-3}$	hustota plynu



$\tau$	s	doba zdržení
$\tau_r$	s	reakční doba
$\phi$	-	stupeň využitelnosti

• **ostatní**

stechiometrické konstanty používané v rovnicích chemických reakcí

$m, n, p, q, x, y$

\*

aktivní centrum katalyzátoru

$m_n^3$

metr kubický za normálních podmínek

## 15 Seznam obrázků

Obr. 1 Neobnovitelné a obnovitelné zdroje energie .....	4
Obr. 2 Přehled termických přeměn biomasy a jejich produktů .....	8
Obr. 3 Výsledné produkty pyrolýzy .....	8
Obr. 4 Výroba elektrické energie a tepla ve zplyňovací kogenerační jednotce .....	10
Obr. 5 Schéma bioplynové stanice s kontinuálním systémem .....	11
Obr. 6 Schéma esterifikace .....	11
Obr. 7 Výhřevnost jako funkce obsahu vody <sup>13,18</sup> .....	13
Obr. 8 Závislost výhřevnosti plynu na vlhkosti zplyňované biomasy .....	14
Obr. 9 Příklad štěpky .....	15
Obr. 10 Mobilní štěpkovač na dřevní biomasu.....	15
Obr. 11 Příklady dřevních pelet a briket ze slámy .....	16
Obr. 12 Schéma zplyňování .....	17
Obr. 13 Model zplyňování .....	17
Obr. 14 Rovnováha reakcí v závislosti na teplotě <sup>24</sup> .....	19
Obr. 15 Teoretická závislost složení plynu ze zplyňování biomasy vzduchem na zplyňovacím poměru <sup>22</sup> .....	21
Obr. 16 Vliv zplyňovacího poměru na výhřevnost a výtěžnost plynu (gas yield) .....	22
Obr. 17 Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty Boudouardovy reakce <sup>53</sup> .....	22
Obr. 18 Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty při reakci vodního plynu <sup>53</sup> .....	23
Obr. 19 Vliv teploty (a) a tlaku (b) na produkty metanizační reakce <sup>53</sup> .....	23
Obr. 20 Vliv zplyňovací teploty na parametry a kvalitu vyráběného plynu <sup>55</sup> .....	23
Obr. 21 Postup vzniku dehtových sloučenin .....	27
Obr. 22 Graf závislosti složení dehtu a rosného bodu na zplyňovací teplotě <sup>40</sup> .....	28
Obr. 23 Graf závislosti složení dehtu a rosného bodu na vlhkosti paliva <sup>40</sup> .....	28
Obr. 24 Vznik druhů dehtu jako funkce teploty .....	29
Obr. 25 Závislost teploty rosného bodu na zastoupení jednotlivých složek dehtu .....	30
Obr. 26 Rosný bod jednotlivých tříd dehtu v závislosti na jejich koncentraci .....	30
Obr. 27 Aplikace plynu v paroplyn. cyklu .....	30
Obr. 28 Aplikace plynu ve spal. motoru .....	31
Obr. 29 Aplikace plynu v parním kotli.....	31
Obr. 30 Typický výkon různých zplyňovacích generátorů .....	34
Obr. 31 Typy zplyňovacích generátorů s pevným ložem .....	35
Obr. 32 Typy zplyňovacích generátorů s fluidním ložem <sup>60</sup> .....	36
Obr. 33 Typy adsorpčních izoterm při adsorpci par <sup>132</sup> .....	40
Obr. 34 Adsorpční izotermy rozpouštědel na aktivním uhlí (vzduch 25 °C) .....	41
Obr. 35 Závislost termické konverze naftalenu na reakční teplotě <sup>32</sup> .....	43
Obr. 36 Závislost katalytické konverze naftalenu na reakční teplotě <sup>32</sup> .....	43
Obr. 37 Energetický diagram katalyzované a nekatalyzované reakce .....	46
Obr. 38 Závislost reakční rychlosti na průměru zrna.....	47
Obr. 39 Schéma oblasti pracovních teplot katalyzátoru .....	48
Obr. 40 Porovnání konverze dehtu na olivínu a dolomitu <sup>40</sup> .....	50
Obr. 41 Tvary průmyslových katalyzátorů.....	52
Obr. 42 Produkce plynu během katalytického parního reformingu frakcí bio-oleje použitím katalyzátoru Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>92</sup> .....	55
Obr. 43 Schéma procesu vzniku vousatého uhlíku na niklové částici .....	56
Obr. 44 Tvorba uhlíkatých úsad pro různé uhlovodíky .....	57
Obr. 45 Snímky elektronového mikroskopu .....	58
Obr. 46 Schéma deaktivace katalyzátoru sírou .....	58
Obr. 47 Závislost katalytické konverze naftalenu na množství H <sub>2</sub> S v plynu <sup>32</sup> .....	59
Obr. 48 Efekt poměru H <sub>2</sub> O/C na aktivitu Ni katalyzátoru .....	60
Obr. 49 Zobrazení slinování katalyzátorů.....	60
Obr. 50 Rychlost slinování niklového katalyzátoru v čase <sup>94</sup> .....	61
Obr. 51 Vliv teploty a poměru H <sub>2</sub> O/C a na tvorbu uhlíkatých usazenin <sup>91</sup> .....	62
Obr. 52 Závislost tvorby uhlíku na povrchu katalyzátoru na teplotě a poměru H <sub>2</sub> O/C <sup>104</sup> 62	

Obr. 53 Charakteristika tuhých sorbentů .....	63
Obr. 54 Adsorpce H <sub>2</sub> S na oxidu zinku <sup>116</sup> .....	64
Obr. 55 Rovnovážná koncentrace H <sub>2</sub> S v závislosti na teplotě a obsahu vodní páry v plynu .....	65
Obr. 56 Obsah CO a CO <sub>2</sub> na výstupu z NiF - 12. 6. 2007 .....	67
Obr. 57 Schéma GC HP 6890 použitého pro stanovení složení plynu ze zplyňování.....	67
Obr. 58 Provádění odběrů plynu .....	67
Obr. 59 Chromatografický záznam signálu s FID (uhlovodíky) a TCD (permanent. plyny) .....	68
Obr. 60 Vzorky plynu z měření 23.10.2007 .....	69
Obr. 61 Odběrová trať dle Tar Protokolu <sup>128</sup> .....	69
Obr. 62 Schéma trati pro odběr vzorků dehtu.....	70
Obr. 63 Princip hmotnostní spektrometrie.....	71
Obr. 64 Záznam signálu s GC-MS typického vzorku dehtu ze zplyňování biomasy. ....	72
Obr. 65 Vzorek dehtu po vyjmutí z chladicí lázně.....	72
Obr. 66 Vzorky dehtu odebrané 12.2.2008 .....	72
Obr. 67 Trať pro odběry vzorků dehtu .....	72
Obr. 68 Zařízení Biofluid 100.....	73
Obr. 69 Schéma zařízení Biofluid 100.....	74
Obr. 70 Zapojení laboratorního filtru za stávající zařízení.....	76
Obr. 71 Návrh Ni filtru a filtru pro ochranné lože .....	82
Obr. 72 Instalace filtrů .....	82
Obr. 73 Celkové schéma zařízení Biofluid 100 včetně čistících filtrů.....	83
Obr. 74 On-line analyzátor plynu Infralyt 5000.....	84
Obr. 75 Chromatograf GC6890 plus .....	84
Obr. 76 Katalyzátory a) G1-80, b) ShiftMax 820, c) KATALCO 46-3Q .....	85
Obr. 77 Ukázka závislosti množství podávaného paliva na frekvenci šneku pro smrkovou štěpku.....	86
Obr. 78 Graf průběhu teplot v reaktoru .....	87
Obr. 79 Graf průběhů tlaků v reaktoru .....	88
Obr. 80 Graf průběhu teplot v HF .....	88
Obr. 81 Graf průběhu tlakové ztráty HF.....	89
Obr. 82 Graf teplot v NiF; .....	90
Obr. 83 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě .....	91
Obr. 84 Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku plynu vstupujícího do filtru .....	92
Obr. 85 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN .....	92
Obr. 86 Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku vyčištěného plynu za filtrem .....	93
Obr. 87 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě .....	93
Obr. 88 Závislost změny koncentrace CO a CO <sub>2</sub> v plynu na teplotě .....	95
Obr. 89 Závislost změny koncentrace H <sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě .....	95
Obr. 90 Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě.....	96
Obr. 91 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě .....	97
Obr. 92 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě .....	97
Obr. 93 Závislost změny koncentrace CO a CO <sub>2</sub> v plynu na teplotě .....	98
Obr. 94 Závislost změny koncentrace H <sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě; katalyzátor ShiftMax 820.....	98
Obr. 95 Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě.....	99
Obr. 96 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě .....	100
Obr. 97 Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku plynu vstupujícího do filtru .....	100
Obr. 98 Účinnost odstranění dehtu jednotlivých tříd dle členění ECN .....	101
Obr. 99 Zastoupení jednotlivých tříd dehtu ve vzorku vyčištěného plynu za filtrem .....	101
Obr. 100 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě .....	102
Obr. 101 Závislost změny koncentrace CO a CO <sub>2</sub> v plynu na teplotě.....	104
Obr. 102 Závislost změny koncentrace H <sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu na teplotě.....	104
Obr. 103 Závislost změny spalného tepla plynu na teplotě.....	105
Obr. 104 Porovnání rychlosti deaktivace katalyzátorů; katalyzátory KATALCO 46-3Q a ShiftMax 820, při t=600 °C .....	106

Obr. 105 Změna poměrů obsahu H <sub>2</sub> a uhlovodíků v plynu v závislosti na deaktivaci katalyzátoru; t=600 °C .....	107
Obr. 106 Změna poměrů obsahu CO a CO <sub>2</sub> v plynu v závislosti na deaktivaci katalyzátoru; t=600 °C .....	107
Obr. 107 Porovnání účinností odstraňování dehtu v závislosti na teplotě.....	108
Obr. 108 Závislost rosného bodu dehtu na účinnosti jeho konverze .....	108
Obr. 109 Předpokládané teploty ve zplyňovacím zařízení s čištěním plynu kovovými katalyzátory.....	110
Obr. 110 Předpokládané teploty ve zplyňovacím zařízení s čištěním plynu pomocí dolomitu.....	111
Obr. 111 Zobrazení pořizovacích a provozních nákladů.....	112

## 16 Seznam tabulek

Tab. 1 Množství energeticky využitelné biomasy v České republice a odhad na roky 2010-2020 .....	6
Tab. 2 Složení některých druhů biomasy <sup>1</sup> .....	12
Tab. 3 Vliv některých prvků na charakteristiky popele .....	13
Tab. 4 Průměrné zastoupení hořlaviny, vody a popele v dřevní hmotě .....	14
Tab. 5 Porovnání nároků jednotlivých typů zplyňovačů na palivo .....	14
Tab. 6 Závislost rovnovážných konstant reakce vodního plynu, Boudouardovy reakce a metanizační reakce na teplotě <sup>53</sup> .....	19
Tab. 7 Přehled základních zplyňovacích reakcí ' .....	20
Tab. 8 Systém klasifikace složek dehtu se zaměřením na jejich vlastnosti ' .....	29
Tab. 9 Požadavky na přípustný obsah nečistot pro energetická zařízení využívající energoplyn .....	32
Tab. 10 Souhrn elektrické účinnosti a poměrných investic u vybraných technologií na zpracování biomasy ' .....	32
Tab. 11 Charakteristické hodnoty vybraných technologií kombinované výroby elektrické energie a tepla .....	32
Tab. 12 Základní typy a charakteristiky zplyňovačů;'' .....	33
Tab. 13 Zbytkový obsah dehtu v plynu po čištění při vstupní koncentraci 500 mg.m <sub>n</sub> <sup>-3</sup> .....	38
Tab. 14 Přibližná účinnost odstraňování dehtu metodou mokré vypírky .....	39
Tab. 15 Porovnání katalytické aktivity .....	51
Tab. 16 Přehled podmínek tvorby a vlastností uhlíkatých úsad <sup>94</sup> .....	57
Tab. 17 Přehled detektorů pro plynovou chromatografii .....	68
Tab. 18 Obvyklé složení energoplynu na zařízení Biofluid 100.....	75
Tab. 19 Výpočet hustoty energoplynu .....	75
Tab. 20 Měrná tepelná kapacita plynu pro t = 600 °C .....	80
Tab. 21 Charakteristika kolon chromatografu GC6890 plus .....	84
Tab. 22 Průměrné hodnoty složek dehtu pro jednotlivé teploty; KATALCO 46-3Q.....	94
Tab. 23 Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty; katalyzátor KATALCO 46-3Q .....	96
Tab. 24 Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty; ShiftMax 820.....	99
Tab. 25 Průměrné hodnoty složek dehtu pro jednotlivé teploty, katalyzátor G1-80 .....	103
Tab. 26 Průměrné hodnoty složek plynu pro jednotlivé teploty, katalyzátor G1-80 .....	105

## 17 Vlastní publikační činnost

1. BALÁŠ, M., KUBÍČEK, J., LISÝ, M. *Měření vlhkosti v energoplynu*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy II“, str. 7 – 13, Ostrava, 8. 6. 2004, ISBN 80-248-0638-X
2. BALÁŠ, M., LISÝ, M. *Použití universální metody pro měření vlhkosti energoplynu*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy III“, Brno, 1. – 2. 12. 2004, ISBN 80-214-2805-5
3. LISÝ, M., BALÁŠ, M. *Odstraňování dehtů z energoplynu dávkováním aditiva do fluidního lože*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy III“, Brno, 1. – 2. 12. 2004, ISBN 80-214-2805-5
4. LISÝ, M., KUBÍČEK, J., BALÁŠ, M. *Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění plynu produkovaného při zplyňování biomasy*. Sborník přednášek konference Kotle a energetická zařízení 2005, Brno, 2005, ISSN 1801-306
5. LISÝ, M., BALÁŠ, M., OCHRANA, L. *Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění syn plynu*. Sborník příspěvků ze semináře Možnosti energetického využití Biomasy, str. 54 – 64, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
6. BALÁŠ, M., LISÝ, M. *Vliv vodní páry na proces zplyňování biomasy*, Acta Metallurgica Slovaca 1/2005, Roč. 11, Košice, 2005, ISSN 1335-1532
7. LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L. *Provozní podmínky vysokoteplotního katalytického filtru*, Energie z biomasy IV, sborník příspěvků ze semináře. Brno, 2005, ISBN 80-214-3067-2
8. KOHOUT, P., BALÁŠ, M. *Snižování tvorby dehtů při zplyňování biomasy dávkováním inertních materiálů do fluidního lože*, Energie z biomasy IV, sborník příspěvků ze semináře. Brno, 2005, ISBN 80-214-3067-2
9. LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., SKÁLA, Z. *Energetické parametry biomasy*, Energie z biomasy IV, sborník příspěvků ze semináře. Brno, 2005, ISBN 80-214-3067-2
10. LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, MARTINEC, J., P., OCHRANA, L. *Perspektivní postupy čištění syntézního plynu ze zplyňování biomasy*, CHISA 2005, Praha, 2005, ISBN 80-86059-42-1
11. LISÝ, M., BALÁŠ, M., OCHRANA, L., CHRZ, V., DITTRICH, M., KOUTSKÝ, B., MALECHA, J., SKOBLJA, S. *Biomass Gasification and Gas Cleaning: Combined Utilization of In-situ Catalyst and Continually Working Filter for Complete Gas Cleaning*, Paříž, 2005, ISBN 88-89407-07-7
12. LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., SKÁLA, Z. *Fluidní zplyňování vybraných druhů biomasy*, Sborník přednášek konference Kotle a energetická zařízení 2006, Brno, 2006, ISSN 1801-1306
13. CHRZ, V., BRÁDLER, O., NAJSER, J., LISÝ, M., BALÁŠ, M. *Čištění energoplynu vyrobeného zplyňováním alternativních paliv na horkém filtru se sesuvným ložem*. Sborník přednášek, Vykurovanie 2006, Tatrenské Maliare, ISBN 80-89216-06-4
14. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLJA, S. *Použití katalyzátorů na bázi kovu pro čištění energoplynu*. Sborník přednášek, TOP 2006, Častá – Papěrníčka, ISBN 80-227-2436-X
15. LISÝ, M., BALÁŠ, M., FAJMAN, M., SKÁLA, Z. *Biopaliva. Perspektivní zdroj obnovitelné energie*. Sborník přednášek, TOP 2006, Častá – Papěrníčka, ISBN 80-227-2436-X
16. BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z.; LISÝ, M.; FAJMAN, M. *Impact of Biomass Energy Parameters on Atmospheric Fluid Bed Gasification*, World Renewable Energy Congress IX, Florence, 2006, ISBN 0-08-045056-3
17. KOHOUT, P.; BALÁŠ, M. *Is Energy Distribution Fair Enough Around the World*, World Renewable Energy Congress IX, World Renewable Energy Congress IX, Florence, 2006, ISBN 0-08-045056-3

18. LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLIA, KOUTSKÝ, B. *Utilising of Continually Working Filter for Syngas Cleaning*, World Renewable Energy Congress IX, World Renewable Energy Congress IX, Florence, 2006, ISBN 0-08-045056-3
19. SKOBLIA, S.; TENKRÁT, D.; VOSECKÝ, M.; POHOŘELÝ, M.; LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; PROKEŠ, O. *VYUŽITÍ biomasy jako obnovitelného zdroje energie*. Chemické listy, Vol.100 (2006), ISSN 0009-2770
20. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; P.; ŠÉN, H.; OCHRANA, L. *Deaktivace kovových katalyzátorů*, sborník přednášek, Energie z biomasy V, 2006, VUT v Brně, FSI, ISBN 80-214-3310-8
21. BALÁŠ, M.; ŠÉN, H. *Negativní vlivy energetického využití biomasy - emise*, sborník přednášek, Energie z biomasy V, 2006, VUT v Brně, FSI, ISBN 80-214-3310-8
22. BALÁŠ, M.; KOHOUT, P.; LISÝ, M., OCHRANA, L.; SKÁLA, Z. *Současné výsledky zplyňování na standu BIOFLUID 100*, Sborník konference Kotle 2007, Brno, ISSN 1801-1306
23. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLIA S. *Katalytické čištění energoplynu*, Sborník Energie z biomasy VI, Ostrava, červen 2007, ISBN 978-80-248-1535-0
24. LISÝ, M., BALÁŠ, M., FAJMAN, M., SKÁLA, Z. *Zplyňování nedřevní biomasy*, Sborník Energie z biomasy VI, Ostrava, červen 2007, ISBN 978-80-248-1535-0
25. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., SKOBLIA S., OCHRANA, L. *Used nickel catalyst for biomass gas cleaning*, Conference 2nd International Freiberg Conference on IGCC & Xtl Technologies, květen 2007, Freiberg, Německo
26. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLIA S. *Biomass gasification gas cleaning way catalytic reduction*, Conference 15th European Biomass Conference and Exhibition, květen 2007, Berlín, Německo
27. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLIA S. *Čištění energoplynu niklovými katalyzátory*, Zborník 10. mezinárodnej vědecké konference Energeticke premeny v priemysle Energeticke, červen 2007, Tatranská Štrba, Slovensko, ISSN 1335-1532
28. KOHOUT, P., OCHRANA, L., BALÁŠ, M., LISÝ M., PAVLŮ, J. *Úpravy energoplynu pro použití v kogenerační jednotce*, Zborník 10. mezinárodnej vědecké konference Energeticke premeny v priemysle Energeticke, červen 2007, Tatranská Štrba, Slovensko, ISSN 1335-1532
29. BALÁŠ, M., LISÝ, M., KOHOUT, P., OCHRANA, L., SKOBLIA, S. *Katalytické čištění energoplynu*, sborník přednášek, Energie z biomasy VI, 2007, VEC Ostrava ISBN 978-80-248-1535-0
30. BALÁŠ, M. *Emise produkované při energetickém využití biomasy*, Zborník prednašok 13. ročníku medzinarodnej konferencie TOP 2007, červen 2007, Senec, Slovensko, ISBN 978-80-227-2693-1
31. SKÁLA, Z., OCHRANA, L., LISÝ, M., BALÁŠ, M., KOHOUT, P., SKOBLIA, S. *Research into Biomass and Waste Gasification in Atmospheric Fluidized Bed*. Sborník 20th World Energy Congress, říjen 2007, Řím, Itálie, <http://www.worldenergy.org/documents/congresspapers/P000657.pdf>
32. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. *Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů*. *All for Power*. 2008. 2(2). p. 13 - 16. ISSN 1802-8535.
33. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. *Gas from Biomass Gasification in Cogeneration*. In *New Aspects of Heat Transfer, Thermal Engineering and Environment*. 1. Athens, Greece, WSEAS Press. 2008. p. 126 - 131. ISBN 978-960-6766-97-8.
34. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. *Biomass Gasification: Gas for Cogeneration Unit*. *WSEAS e-journal Energy and Environment*. 2008. 1(4). p. 203 - 210. ISSN 1790-5095.

35. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J. Čištění plynů ze zplyňování biomasy pro kogenerační jednotku. In *Technika ochrany prostředí - TOP 2008*. Bratislava, Technická univerzita Bratislava. 2008. p. 29 - 34. ISBN 978-80-227-2896-6.
36. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J.; SKOBLIA, S.; SKÁLA, Z. Biomass Gasification - Gas Cleaning for Cogeneration Unit. In *16th European Biomass Conference & Exhibition*. 1. Florencie, ETA - Florence. 2008. p. 190 - 195. ISBN 88-89407-58-1.
37. LISÝ, M.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Biomass Gasification and Cogeneration. In *16th European Biomass Conference & Exhibition*. 1. Florencie, ETA - Florence. 2008. p. 843 - 849. ISBN 88-89407-58-1.
38. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z. Fluidní zplyňování biomasy a kogenerace. In *Energetika a biomasa 2008*. 1. Praha. 2008. p. 59 - 68.
39. LISÝ, M.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P. Možnosti fluidního zplyňování biomasy pro kogeneraci. In *Energie z biomasy VII*. 1. Brno, VUT Brno. 2007. p. 89 - 96. ISBN 978-80-214-3542-1.
40. MOSKALÍK, J.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M. Stébelniny a jejich zplyňování. In *Technika ochrany prostředí TOP 2008 - zborník prednášok*. 1. Bratislava, Vydavateľstvo STU. 2008. p. 395 - 400. ISBN 978-80-227-2896-6.
41. MOSKALÍK, J.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; BOGDÁLEK, J. Tavení popele z biomasy. In *Energie z biomasy IX - Sborník příspěvků ze semináře*. 1. Brno, FSI VUT. 2008. p. 96 - 100. ISBN 978-80-214-3803-3.
42. MOSKALÍK, J.; LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; BOGDÁLEK, J. Energetické využívání stébelnin. In *Energie z biomasy VII, Sborník příspěvků*. 1. Ostrava, VŠB-TUO Výzkumné energetické centrum. 2008. p. 31 - 35. ISBN 978-80-248-1829-0.
43. LISÝ, M.; SKÁLA, Z.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Možnosti kogenerace s turbosoustrojí při zplyňování biomasy. In *Energie z biomasy IX*. 1. Brno, VUT v Brně. 2008. p. 74 - 78. ISBN 978-80-214-3803-3.
44. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; KOHOUT, P.; SKÁLA, Z. Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů. In *3T - Teplo, Technika, Teplárenství*. Hradec Králové, Teplárenské sdružení ČR. 2009. p. 8 - 13. ISSN 1210-6003.
45. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; SKÁLA, Z. Čištění plynu ze zplyňování biomasy. In *ERIN 2009, Sborník příspěvků*. Ostrava, 2009, ISBN 978-80-248-1982-2
46. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; SKÁLA, Z. Horký dolomitický reaktor při čištění plynu ze zplyňování. In *ERIN 2009, Sborník příspěvků*. Ostrava, 2009, ISBN 978-80-248-1982-2
47. MOSKALÍK, J.; LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; Bogdálek, J. Termické zplyňování stébelnin a jejich vlastnosti. In *ERIN 2009, Sborník příspěvků*. Ostrava, 2009, ISBN 978-80-248-1982-2
48. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; POSPÍŠIL, J. Atmospheric Fluidized Bed Biomass and Waste Gasification. *WSEAS Transactions on Power Systems*. 2009. 4(5). p. 157 - 165. ISSN 1790-5060.
49. POSPÍŠIL, J.; BALÁŠ, M.; BAXANT, M.; FORTELNÝ, Z. Working Characteristics of Small-scale Absorption Unit with Two cylinder Design. *WSEAS Transactions on Power Systems*. 2009. 3(4). p. 77 - 86. ISSN 1790-5060.
50. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; SKÁLA, Z.; JELÍNEK, M. Zplyňování biomasy a odpadů. *All for Power*. 2009. 3(2). p. 62 - 64. ISSN 1802-8535.
51. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; SKÁLA, Z.; JELÍNEK, M. Zplyňování biomasy a tříděného komunálního odpadů s kogenerací pomocí turbosoustrojí. In *Kotle a energetická zařízení 2009*. Brno, ASOCIACE VÝZKUMNÝCH ORGANIZACÍ. 2009. p. 1 - 7.
52. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; SKÁLA, Z. *Gas Detarring Following Biomass Gasification*. In 3rd International Freiberg Conference on IGCC and Xtl Technologies - papers. London, IEA Clean Coal Centre. 2009. p. 1 - 12. ISBN 978-92-9029-467-2.
53. POSPÍŠIL, J.; BALÁŠ, M.; CHROBOCZEK, L.; FORTELNÝ, Z. One stage absorption cooling cycle with falling film smooth tube bundles. In *Energy Problems and*



- Environmental Engineering* - Proceedings. 2009. Ateny, Řecko, WSEAS. 2009. p. 358 - 362. ISBN 978-960-474-093-2.
54. MOSKALÍK, J.; BOGDÁLEK, J.; BALÁŠ, M.; LISÝ, M. POPEL Z BIOMASY - SPÉKÁNÍ. In *Energetika a biomasa 2009* - Sborník příspěvků. Praha, ČVUT v Praze. 2009. p. 56 - 61. ISBN 978-80-01-04295-3.
55. LISÝ, M.; POSPÍŠIL, J.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Research into Biomass and Waste Gasification in Atmospheric Fluidized Bed. In *Energy problems and environmental engineering* - proceedings. WSEAS. 2009. p. 363 - 368. ISBN 978-960-474-093-2.
56. BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; BOGDÁLEK, J. Měření vlhkosti biomasy. In *Energie z biomasy X*. 1. Brno, VUT v Brně. 2009. p. 6 - 11. ISBN 978-80-214-4027-2.
57. LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. Kogenerace s horkovzdušnou turbínou s využitím zplyňování biomasy a odpadů. *Acta Metallurgica Slovaca*. 2009. 15(1). p. 174 - 180. ISSN 1335-1532.
58. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. Kontinuální měření vlhkosti biomasy. *Energetika a biomasa 2010*, Praha 2010, ISBN 978-80-01-04523-7
59. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; SKÁLA, Z.; Pospíšil, J. Kovové katalyzátory – cesta k čistému plynu ze zplyňování biomasy, *ERIN 2010, sborník přednášek*, Plzeň 2010, ISBN 978-80-7043-866-3
60. BALÁŠ, M.; LISÝ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. Kontinuální měření vlhkosti biomasy. *ERIN 2010, sborník přednášek*, Plzeň 2010, ISBN 978-80-7043-866-3
61. MOSKALÍK, J.; BALÁŠ, M.; ŠKVAŘIL, J.; BOGDÁLEK, J. Problematika měření vlastností tuhých paliv. *ERIN 2010, sborník přednášek*, Plzeň 2010, ISBN 978-80-7043-866-3

## 18 Seznam použité literatury

---

- <sup>1</sup> Noskievič, P. a kol. *Biomasa a její energetické využití*. Vysoká škola báňská – TU Ostrava, Ostrava, 1996, ISBN 80-7078-367-2
- <sup>2</sup> Státní energetická koncepce, Praha, 2004
- <sup>3</sup> Aitken, D. W. *Transitioning to a Renewable Energy Future*. White Paper, ISES,
- <sup>4</sup> Noskievič, P. *Obnovitelné zdroje energie v České republice*. Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků semináře, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
- <sup>5</sup> Energ, spol. s r. o. *Využití biomasy*. [online] [cit. 2006-03-01]. Dostupné z WWW: <http://www.energ.cz/index.phtml?polozka=13>
- <sup>6</sup> Sladký, V., Trnobranský, K. *Energie biomasy. Ekowatt* [online]. [cit. 2007-06-02] Dostupné z WWW: <http://www.ekowatt.cz/library/infolisty/infolisty1999/biomasa.php3>
- <sup>7</sup> Nikl, M. Zdroje energeticky využitelné dendromasy v LH <http://lesprace.silvarium.cz/content/view/1036/>
- <sup>8</sup> Petříková, V. *Biomasa - obnovitelný zdroj energie*. Biom.cz [online]. 2001-11-16 [cit. 2006-06-02]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=48073>>. ISSN: 1801-2655
- <sup>9</sup> Skreiberg, Ø. *Thermochemical biomass conversion and processes (Co)–combustion, pyrolysis and gasification*. Prezentace, Course: Energy Systems in Developing Countries [online]. 2005-07-21 [cit. 2007-06-21]. Dostupné z WWW: [http://folk.ntnu.no/lekangso/kurs2005/presentations/Day 4-6\\_Bio-Energy/4\\_Skreiberg\\_combustion.pdf](http://folk.ntnu.no/lekangso/kurs2005/presentations/Day 4-6_Bio-Energy/4_Skreiberg_combustion.pdf)
- <sup>10</sup> Staf, M. *Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva*. Biom.cz [online]. 2005-01-12 [cit. 2008-03-28]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=217754>>. ISSN: 1801-2655
- <sup>11</sup> Ochrana L., Skála Z., Dvořák P., Kubíček J., Najser, J. *Gasification of Solid Waste and Biomass*, VGB PowerTech, 2004, vol. 84, no. 6, p. 70-74. ISSN 1435-3199
- <sup>12</sup> Najser, J. *Přehled technologií na energetické využití biomasy*. Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků semináře, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
- <sup>13</sup> Pázral, E., Kára, J., Kotková, J., Svobodová, V. *Kombinované energetické systémy s využitím obnovitelných zdrojů energie*, Česká energetická agentura, Praha, 1997.
- <sup>14</sup> Kogenerace [online]. [cit. 2009-06-22]. Dostupné z WWW: <http://www.motorgas.cz/index.php?lang=0&disp=kogenerace>
- <sup>15</sup> Ochodek, T. *Biomasa jako zdroj energie*. Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků semináře, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
- <sup>16</sup> Juchelková, D., Koppe, K. *Využívání biomasy*. Monografie. ISBN 80-7329-035-9
- <sup>17</sup> Lisý, M., Baláš, M., Kohout, P., Skála, Z. *Fluidní zplyňování vybraných druhů biomasy*, Sborník přednášek konference Kotle a energetická zařízení 2006, Brno, 2006, ISSN 1801-1306
- <sup>18</sup> Raen, spol. s r.o. Zpráva pro ČEA: *Využití biomasy v obcích*.
- <sup>19</sup> Skála, Z., Ochodek, T. *Energetické parametry biomasy*. VUT Brno, 2007, ISBN 978-80-214-3493-6
- <sup>20</sup> Moudrý, J., Kalinová, J., Cejla, I. *Výzkum možností nepotravinářské zemědělské produkce v jihočeském kraji*. [Případová studie]. České Budějovice, ZF JU, 107 s.
- <sup>21</sup> Jandačka, J., Malcho, M. *Biomasa jako zdroj energie*. Žilina, 2007, ISBN 978-80-969164-4-6
- <sup>22</sup> Reed T.B. *Biomass gasification - Principles and technology*. New Jersey, USA: Noyes Data Corp., 1981, 401 p.

- <sup>23</sup> Uniqueness of IISc Biomass gasification technology [online]. [cit. 2006-06-07]. Dostupné z WWW: <http://cgpl.iisc.ernet.in/site/LinkClick.aspx?fileticket=Hu47u5s5uCo%3D&tabid=36&mid=414>
- <sup>24</sup> Knoef, H.A.M. Handbook of biomass gasification, Biomass Technology Group BV, Netherlands, 2005, ISBN 90-810068-1-9
- <sup>25</sup> Chrz V. *Zplyňování dřevního odpadu pro náhradu ušlechtilých paliv a pro výrobu elektrické energie*. ČEA, 1997.
- <sup>26</sup> Hofman, Ch., van der Burget, M. Gasification. Elsevier 2003, ISBN 0-7506-7707-4
- <sup>27</sup> Klass, D.L. *Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals*. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0
- <sup>28</sup> Koutský, B. a kol. *Zdroje a využití paliv*. Skripta VŠCHT, Praha, 1996
- <sup>29</sup> Rapagna, S. et al. *Steam-gasification of biomass in fluidized-bed of olivine particles*. Biomass & Bioenergy 19, 2000, 187-197, ISBN 0961-9534
- <sup>30</sup> Kurkela, E., Ståhlberg, P. *Air Gasification of Peat Fluidized-bed Reactor. I. Carbon Conversion, gas yields and tar formation*. Fuel Processing Technology 31, 1992, 1-21
- <sup>31</sup> Stevens, D. J. *Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems, Update and Summary of Recent Progress*. National Renewable Energy Laboratory, Golden, USA, 2001 NREL/SR 510-29952
- <sup>32</sup> Depner, H., Jess, A. Kinetics of nickel-catalyzed purification of tarry fuel gases from gasification and pyrolysis of solid fuel. Fuel 78 (1999), pages 1369-1377, ISSN 0016-2361, DOI: 10.1016/S0016-2361(99)00067-8. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3B-3X7V4F3-1/2/da8f9ab9dcdeedf025204984c5fd8833>)
- <sup>33</sup> Kurkela, E. Biomass gasification technologies for advanced power systems and syngases – Status and Present R&D activities at VTT. In proceedings *National Flame Days*, 2008, Tampere
- <sup>34</sup> Simell, P. et al. Provisional protocol for the sampling and analysis of tar and particulates in the gas from large-scale biomass gasifiers. Version 1998, *Biomass and Bioenergy*, Volume 18, Issue 1, January 2000, Pages 19-38, ISSN 0961-9534, DOI: 10.1016/S0961-9534(99)00064-1. (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V22-3Y0J95P-3/2/bb9078796862ce621fac3f15ac3c8187>)
- <sup>35</sup> Neft, J. P. A. et al. *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Energy project ERK6-Ct199-2002 [www.tarweb.net](http://www.tarweb.net)
- <sup>36</sup> Coll, R., Salvado, J., Farriol, X., Montané, D. *Steam Reforming Model Compounds of Biomass Gasification Tars: Conversion at Different Operating Conditions and Tendency towards Coke Formation*. Fuel Processing Technology 74, 19-31, 2001, Elsevier
- <sup>37</sup> Kurkela, E., Ståhlberg, P., Laatikainen, J., Simell, P. *Development of Simplified IGCC-Processes for Biofuels: Supporting Gasification Research at VTT*. Bioresource Technology 46 (1993) No.1-2, p. 34
- <sup>38</sup> Kurkela, E. *Formation and removal of biomass-derived contaminants in fluidized-bed gasification processes*. Espoo 1996, Technical research centre of Finland, VTT publications 287
- <sup>39</sup> Elliott, D. C. *Relation of Reaction Time and Temperature to Chemical Composition of Pyrolysis Oil*, in E. J. Sotter and T. A. Milne, eds., *Pyrolysis Oils from Biomass: Producing, Analyzing, and Upgrading*, ACS Symposium Series, 376, p. 55
- <sup>40</sup> Kiel, J. H. A. et al. *Primary measures to reduce tar formation in fluidized-bed biomass gasifiers*. publikace ECN-C-04-014; March, 2004; 108 pag
- <sup>41</sup> Fjellerup, J. et al. *Formation, Decomposition and Cracking of Biomass Tars in Gasification*. 2005, Technical university of Denmark, ISBN 87-7475-326-6

- <sup>42</sup> Evans, R. J.; Milne, T. A. Chemistry of Tar formation in the Thermochemical Conversion of Biomass. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*; Bridgwater, A. V., Boocock, D. G., Eds.; Blackie Academic: London, U.K., 1997; Vol. 2, pp 803-816.
- <sup>43</sup> Bergman, P.C.A., van Paasen, S.V.B., Boerrgter, H. *The Novel „OLGA“ Technology for Complete Tar Removal from Biomass Producer Gas, ECN – Netherlands*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 38. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- <sup>44</sup> ECN: *Classification Systém*. [online]. [cit. 2006-06-07]. Dostupné z WWW: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- <sup>45</sup> ECN: *Tar Dewpoint*, [online]. [cit. 2009-01-30]. Dostupné z WWW: <http://www.thersites.nl/tardewpoint.aspx>
- <sup>46</sup> Kubiček, J. *Mokré čištění energoplynu před jeho využitím ve spalovacím motoru*. Doktorská disertační práce, 2006, VUT Brno.
- <sup>47</sup> Rajvanshi, A. K. *Biomass Gasification* in the book entitled *Alternative Energy in Agriculture* Published by CRC Press, U.S.A., Vol. II, (Ed. Yogi Goswami), June 1986. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z WWW: <http://nariphaltan.virtualave.net/gasbook.pdf>
- <sup>48</sup> Sims, R. E. H. *The Brilliance of Bioenergy: In Business and in Practice*. Earthscan London 2002, ISBN:1-902916-28-X
- <sup>49</sup> Simbolotti, G. *Biomass nad Power Generation and CHP*. IEA 2007 [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z WWW: <http://www.iea.org/Textbase/techno/essentials3.pdf>
- <sup>50</sup> *Micro and Small-scale CHP from biomass (<300 kW<sub>e</sub>)*. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z WWW: [http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/DENSY/en/Dokumenttiarkisto/Viestinta\\_ja\\_aktivointi/Julkaisut/OPET-RES/TechnologyPaper2\\_chp\\_70404.pdf](http://akseli.tekes.fi/opencms/opencms/OhjelmaPortaali/ohjelmat/DENSY/en/Dokumenttiarkisto/Viestinta_ja_aktivointi/Julkaisut/OPET-RES/TechnologyPaper2_chp_70404.pdf)
- <sup>51</sup> Knoef, H. A. M. *Overview of Small Scale Biomass Gasification, BTG – Netherlands*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 35. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- <sup>52</sup> Skoblja, S. a kol. *Výroba energie z biomasy a odpadu*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy“, str. 89 – 98. VUT v Brně, 2003, ISBN 80-214-2543-1
- <sup>53</sup> Basu, P. *Combustion and Gasification in Fluidised Bed*. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2
- <sup>54</sup> Hallgren A. *Improved technologies for the gasification of energy crops*. Publishable Final Report (TPS AB), European Commission JOULE III Programme, Project no. JOR3-CT97-0125.
- <sup>55</sup> Rensfelt E. Atmospheric CFB gasification – the Greve plant and beyond. In *Biomass Gasification and Pyrolysis*. Berkshire, UK: CPL Press, 1997, p. 139-159.
- <sup>56</sup> Waldheim L., Morris M. Biomass power generation: Sugar cane bagasse and trash. *Progress in thermochemical biomass conversion*, 17-22 Sep. 2000. Tyrol, Austria. 10 p.
- <sup>57</sup> Rezaiyan, J., Cheremisinoff, N. P. *Gasification Technologies: A Primer for Engineers and Scientists*. CRC Press, Boca Raton, USA, ISBN 0-8247-2247-7
- <sup>58</sup> Waldheim, L., Carpentieri, E. *Update on the Progress of the Brazilian Wood BIG-GT Demonstration Project*. Special Biomass Session, ASME Turbo Expo 98,
- <sup>59</sup> Altmann, E., Kellett, P. *Thermal Wood Gasification, status report*. Irish Energy Centre, Ireland, 1999
- <sup>60</sup> Olofsson, I., Nordin, A., Söderlind, U. *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and Systems Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels*. University of Umeå, Sweden, 2005 ISSN 1653-0551

- <sup>61</sup> Maniatis, K. *Progress in Biomass Gasification: An Overview*. [online]. [cit. 2008-06-17]. Dostupné z WWW: [http://ec.europa.eu/energy/res/sectors/doc/bioenergy/km\\_tyrol\\_tony.pdf](http://ec.europa.eu/energy/res/sectors/doc/bioenergy/km_tyrol_tony.pdf)
- <sup>62</sup> Alakangas E., Flyktman M. Biomass CHP technologies – Future COGEN. VTT Energy, Report 7/2001, 54 p.
- <sup>63</sup> Dinkelbach L Thermochemical conversion of willow from short rotation forestry. ECN Biomass, ECN-C-00-028, February 2000, 21 p.
- <sup>64</sup> Skála Z. Možnosti zplyňování biomasy pro energetické účely. *Seminář Velký Karlov*, 15.11.2001, Ekologická nadace ENVIPTIMUM. 6 str.6
- <sup>65</sup> Štorch, O. a kol. *Čištění průmyslových plynů a exhalací odlučovači*, 1974, SNTL, Praha, 310 str.
- <sup>66</sup> Vejvoda, J., Machač, P., Buryan, P. Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů, *skripta VŠCHT, 2002, Praha*,
- <sup>67</sup> Maršák, J., Skoblja, S. *Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy*. Chemické listy 96/2002, str. 813-820, Praha, ISSN 0009-2770
- <sup>68</sup> Dayton, D. *A Review of Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction*. Milestone Completion Report. 2002, National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado, USA, NREL/TP-510-32815
- <sup>69</sup> Kleinhappel, M. *Gas Cleaning in Biomass Gasification Plants, TU Graz – Austria*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 56. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- <sup>70</sup> Najser, J. Zplyňování dřeva pro kogeneraci. Doktorská disertační práce, Ostrava 2008,
- <sup>71</sup> Neeft, J.P.A., Knoef, H.A.M., Ondaji, P. *Behavior of Tars in Biomass Gasification*. 1999, Available from MHP Management Services, Netherlands
- <sup>72</sup> Aktivní uhlí [online]. [cit. 2009-06-20]. Dostupné z WWW: <http://web.telecom.cz/silcarbon/>
- <sup>73</sup> Riedl, R., Veselý, V. *Technologie paliv*, SNTL Praha, 1962
- <sup>74</sup> Bridgwater, A. V. *The Technical and Economic Feasibility of Biomass Gasification for Power Generation*. Energy Research Group, Aston University, Birmingham, (1995) Fuel Vol.74 –No. 5
- <sup>75</sup> Pan., Y. G., Roca, X., Velo, E., Puigjaner, L. *Removal of tar by secondary air fluidised bed gasification of residual biomass and coal*. Fuel 78 (1999) 1703-1709
- <sup>76</sup> Zaorálková, Z. *Didaktika reakční kinetiky*. Diplomová práce. Brno, MU Přírodovědecká fakulta, 2000 [online] 2000-05-04. [cit. 2006-06-07]. Dostupné z WWW: [http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Zdena/reakcni\\_kinetika/10.html](http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Zdena/reakcni_kinetika/10.html)
- <sup>77</sup> Lisý, M. *Možnosti degradace vysokých uhlovodíků, vznikajících při zplyňování biomasy, pomocí dávkování vápence do reaktoru*, Acta Mechanica Slovaca, SjF TU Košice, (2004) ISSN 1335-2393
- <sup>78</sup> Milne, T. A., Abatzoglou, N., Evans, R.J. *Biomass Gasifier „Tars“: Their Nature, Formation, and Conversation*. National Renewable Energy Laboratory–Colorado, (1998), NREL/TPR-570-25357
- <sup>79</sup> Dvořák, P. Odstraňování nežádoucích látek v energoplynu ze zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě. Disertační práce, VUT v Brně, 2007.
- <sup>80</sup> Hofbauer, H. a kol. *Biomass CHP Plant Güssing – A Success Story, TU Vienna, Biomass Kraftwerk Güssing – Austria*. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ edited by A.V. Bridgwater, chapter 54. CPL Press, (2003), ISBN 1-872691-77-3

- <sup>81</sup> Bartovská, L. *Chemická kinetika* [online]. Version 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2008 [cit. 2010-03-05]. P. 147. Available from [www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-670-8/pages-img/147.html>](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-670-8/pages-img/147.html). ISBN 978-80-7080-670-8
- <sup>82</sup> Horák, J. *Technická heterogenní katalýza*. Skripta VŠCHT. SNTL Praha 1972, 1. vydání, 222 stran
- <sup>83</sup> Moore, W.J. *Fyzikální chemie*. SNTL Praha 1982, 1. vydání, 976 stran
- <sup>84</sup> Sutton, D., Kelleher, B., Ross, J.R.H. *Review of literature on catalysts for biomass gasification*. Fuel Processing Technology 73(2001) 155-173
- <sup>85</sup> E-rocks, Velká Británie, *Dolomite* [online]. [cit. 2006-05-02]. Dostupné z WWW: <http://webmineral.com/data/Dolomite.shtml>
- <sup>86</sup> Lisý, M. *Čištění energoplynu z biomasy v katalytickém vysokoteplotním filtru*. Doktorská disertační práce, VUT v Brně, FSI, Brno 2009
- <sup>87</sup> Hartman, M., Svoboda, K., Trnka, O., Veselý, V. *Reakce vápenatých a hořčnatých materiálů při vysokoteplotním odsiřování spalin a energetického plynu*. Chemické listy 96/2002, str. 77-783, Praha, ISSN 0009-2770
- <sup>88</sup> Lisý, M., Baláš, M., Ochrana, L. *Současné výsledky a perspektivy katalytického čištění synplynu*. Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků ze semináře, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
- <sup>89</sup> Podklady pro výuku [online]. [cit. 2009-09-02]. Dostupné z WWW: <http://www.jergym.hiedu.cz/barva/r/hy.html>
- <sup>90</sup> Wang, W., Padban, N., Ye, Z., Andersson, A., Bjerle, I.: *Kinetics of Amonia Decomposition in Hot Gas Clening*. Industrial & Engineering Chemistry Research 1999, 38, 4175-4182. American Chemical Society Publications,
- <sup>91</sup> Skoblia, S. *Úprava složení plynu ze zplyňování biomasy*. Doktorská disertační práce, VŠCHT, Praha 2004
- <sup>92</sup> Garcia, L., French, R., Czernik, S., Chronet, E. *Catalytic Steam Reforming of Bio-oils for the Production of Hydrogrn: Effect of Catalyst Composition*. Applied Catalysis A: General 201 (2000), 225-239.
- <sup>93</sup> Ross, J. R. H., Steel, M. C. F., Zeni-Isfahani, A. *Evidence for the Participation of Surface Nickel Aluminate Sites in the Steam Reforming of Methane over Nickel/alumina Catalysts*. Journal Catalyst 52 (1978) 280÷290, Elsevier
- <sup>94</sup> Rostrup-Nielsen, J. R. *Catalytic Steam Reforming*. Catalysis – Science and Technology, Springer-Verlag, Berlin, 1984, ISBN 3-540-12665-1
- <sup>95</sup> Garcia, X., Huttingen, K.J. Steam gasification of naphthalene. Wissenschaft & Technik, Vol. 43, (7/8) s. 273, 1990
- <sup>96</sup> Li, C., Suzuki, K. Tar property, analysis reforming mechanism and model for biomass gasification – An overview. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews 13* (2009), str. 594-604. ISSN 1364-0321
- <sup>97</sup> Mojahedi, W., Bacham, R. *The Fate Sodium and Potassium in Pressurized Fluidized-bed Combustion and Gasification*. Journal of the Institute of Energy 62, 198-196, 1989
- <sup>98</sup> Overend, R. *Biomass Gasification: the enabling technology*. Renewable Energy World Sept\_Oct 2000, ([www.jxj.com/magsandj/rew](http://www.jxj.com/magsandj/rew)).
- <sup>99</sup> Shekhawat, D. et al Catalytic reforming of liquid hydrocarbon duele for fuel cell applications. Catalysis 19 (2006) 184-254
- <sup>100</sup> Trimm, D. L. *Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reactions*. Catalysis Today 37 (1997) 233÷238, Elsevier
- <sup>101</sup> Rostrup-Nielsen, J. R. *Industrial Relevance of Coking*. Catalysis Today 37 (1997) 225÷232, Elsevier

- <sup>102</sup> Munch, B., Elholm, P., Stenseng, M. From Science to Proven Technology. Development of new Topsoe Prereforming Catalyst AR-401. Haldor Topsøe A/S, 2007
- <sup>103</sup> Zhang, Y., Draelants, D. J., Engelen, K., Baron, G. V. Improvement of Sulphur Resistance of a Nickel-modified Catalytic Filter for Tar Removal from Biomass Gasification Gas. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 78, 265-268, 2003. ISSN 1097-4660, Online ISSN: 0268-2575
- <sup>104</sup> Christensen, T.S. Adiabatic prereforming of hydrocarbons – an important step in syntax production. *Applied Catalysis A: General* 128 (1996) 285-309
- <sup>105</sup> Srinakruang, J., Sato, K., Vitidsant T., Fujimoto, K. Highly efficient sulfur and coking resistance catalysts for tar gasification with steam [Online] [cit. 2010-02-02] Dostupné z: <http://www.energy-based.nrct.go.th/Article/Ts-3%20highly%20efficient%20sulfur%20and%20coking%20resistance%20catalysts%20for%20tar%20gasification%20with%20steam.pdf>
- <sup>106</sup> Bengaard, H. S. at al Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalyst. *Journal of Catalysis* 209 (2002) p. 209
- <sup>107</sup> Kim, J. H., Suh, D. J., Pakk, T. J., Kim, K.L. Effect of Particle Size on Coking during CO<sub>2</sub> Reforming of CH<sub>4</sub> over Ni-alumina Aerosol Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 197 (2000), 191. Elsevier
- <sup>108</sup> Chen, I., Shiue, D.W. Resistivity to Sulfur of Nickel-alumina Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 1391-1396, 1988
- <sup>109</sup> Wang, S., Lu, G. Q. Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B: Environmental* 19 (1998) 267÷277, Elsevier
- <sup>110</sup> Ross, J. R. H. Use of thermal analysis techniques in research on methanation catalysts. *Analytical Proceedings* 22 (1985) 236 – 244,
- <sup>111</sup> Tavares, M.T., Alstrup, I., Bernardo, C.A.A. Coking and decoking dutiny methanation and methane decomposition on Ni-Cu supported catalysts. *Materiále and Corrosion* 50 (1999) 681-685
- <sup>112</sup> Trimm, D.L. Catalysts for the kontrol of cooking dutiny steam reforming. *Catalysis Today* 49 (1999) 3-10
- <sup>113</sup> Choudhary, V.R., Uphade, B.S., Mamman, A.S. Simultaneous steam and CO<sub>2</sub> reforming of methane to syngas over NiO/MgO/SA-5205 in presence and absence of oxygen. *Applied Catalysis A: General* 168 (1998) 33÷46, Elsevier
- <sup>114</sup> Yi, K., B.: Ceria-Zirconia Oxide Hight Temperature Desulfurization Sorbent. [A Disertattion Submitted], Graduate Faculty of the Louisiana State University, 2004
- <sup>115</sup> Hartman, M., Svoboda, K., Trnka, O., Veselý, V. Odsiřování horkého generátorového plynu tuhými sorbenty. *Chemické Listy*, 93(1999), 99.
- <sup>116</sup> Solich, M., Skoblja, S., Koutský, B., Malecha, J. Možnosti vysokoteplotního odstraňování sulfanu při zplyňování biomasy a alternativních paliv. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy III“, Brno, 2004, ISBN 80-214-2805-8
- <sup>117</sup> Bland, W. F., Davidson, R. L. *Petroleum Processing Hanbook*. 1. vydání, New York, 1967
- <sup>118</sup> Khol, A. L., Riesenfeld, F. C. *Gas Purification*, 4. vydání, Gulf Publishing Copany, Houston, Texas, 1985
- <sup>119</sup> Horikawa, M. S. Purificacao de Biogas – Remocao de H<sub>2</sub>S. Dissertsation work, PEQ, Universidade Estadual de Maringa, Brazil, 2001
- <sup>120</sup> Westmoreland, P. R., Harrison, D.P. Evaluation of Candidate Solids for High-Temperature Desulfurization of Low-BTU Gases. *Environmental Science and Technology* 10 (7), 1976, s. 659-661.

- <sup>121</sup> Krejča, P. *Infračervené analyzátory plynů Teledyne*. In CHEMagazín č.1,. roč XVIII, 2008 ISSN 1210-7409 [www.chemmagazin.cz/Texty/CHXVIII\\_1\\_cl2.pdf](http://www.chemmagazin.cz/Texty/CHXVIII_1_cl2.pdf)
- <sup>122</sup> Plynová chromatografie [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z WWW: [www.chemi.muni.cz/~literak/uvod.pdf](http://www.chemi.muni.cz/~literak/uvod.pdf)
- <sup>123</sup> Bartušek, M., Pazourek, J. *Základy metod analytické chemie* [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z WWW: <http://www.chemi.muni.cz/~analytika/>
- <sup>124</sup> Zachař, P., Sýkora, D. *Plynová chromatografie*, [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z WWW: [www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach2/GC.pdf)
- <sup>125</sup> Kabeš, K. *Průmyslové analyzátory složení plynů – přehled trhu*, Automatizace, 2005, vol. 48, no. 11, ISSN 0005-125X
- <sup>126</sup> Vávrová, J. *Plynová chromatografie*, [online]. [cit. 2010-01-12]. Dostupné z WWW: <http://ciselniky.dasta.stapro.cz/hypertext/200540/hypertext/BOAJAOH.htm>
- <sup>127</sup> Vojáček, A. *Principy analyzátorů plynů*, [online]. [cit. 2010-01-12]. Dostupné z WWW: [http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy\\_analyzatoru\\_plynu.htm](http://jonatan.spse.pilsedu.cz/~mazanec/principy_analyzatoru_plynu.htm)
- <sup>128</sup> Van Paasen, S.V.B et al.: *Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases*. Final report documenting the guideline, R&D work and dissemination. 2002, ECN-C-02-090
- <sup>129</sup> ECN, TarWeb.net The international standard for tar and particle measurement in biomass producergas [online]. [cit. 2006-05-02]. Dostupné z WWW: <<http://www.tarweb.net>>.
- <sup>130</sup> Vávrová, J. *Hmotnostní spektrometrie*, [online]. [cit. 2010-01-17]. Dostupné z WWW: [http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD\\_DS3/hypertext/JVATE.htm](http://ciselniky.dasta.mzcr.cz/CD_DS3/hypertext/JVATE.htm)
- <sup>131</sup> Baláš M., Lisý M., Kohout P., Ochrana L. *Provozní podmínky vysokoteplotního katalytického filtru*. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy IV“, Brno, 2005, ISBN 80-214-3067-2
- <sup>132</sup> Míka, V. *Základy chemického inženýrství*. SNTL, Praha 1981, 2. vyd., 869 s.
- <sup>133</sup> Hasal, P., Schreiber, I., Šnita. D. *Chemické inženýrství I*. Skripta VŠCHT, 2007, 2. vydání, 350 stran, ISBN 978-80-7080-002-7
- <sup>134</sup> Polesný, B. a kol. *Termodynamická data pro výpočet tepelných a jaderných energetických zařízení*. Skripta VUT, Brno 1990, 213 stran, ISBN 80-214-0160-5
- <sup>135</sup> Jícha, M. *Přenos tepla a látky*, Skripta VUT, Brno 2001, 160 stran, ISBN 80-214-2029-4
- <sup>136</sup> Kolat, P. *Přenos tepla a hmoty*, Skripta VŠB, Ostrava 1990, 360 stran,
- <sup>137</sup> ECN, Simple model [Online] [cit. 2010-02-26] Dostupné z: <http://www.thersites.nl/simplemodel.aspx>



## **Seznam příloh**

- Příloha 1**      **Příklad výsledků plynu z 23.10.2007**
- Příloha 2**      **Příklad výsledků dehtu z 27.5.2008**
- Příloha 3**      **Zpráva z měření 13. 2. 2007**
- Příloha 4**      **Závislost rovnovážného stupně odsíření tuhými sorbenty na teplotě**

Čištění energoplynu kovovými katalyzátory

## Příklad výsledků plynu z 23.10.2007

2007\_10\_23 vzorek plynu z VUT BRNO z 23.10.2007

cislo\_vzorku

datum	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07	23.10.07
cas	12:00	12:00	13:55	13:55	14:45	14:35	15:55	15:55	16:30	15:30	16:30
vzorek	P1	z1	P2	Z2	P3	Z3	P3	Z4	P5	Z5	Z6
sloucenina, %	pred	za	pred	Za	pred	za	pred	za	pred	za	za
O2 ve vzorku*	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,09	0,10	0,10	0,09	20,57	1,18
CO2	17,62	17,19	15,96	16,27	16,35	16,48	17,05	16,90	16,97	6,32	17,81
H2	14,93	15,34	14,69	14,92	17,14	17,96	14,52	14,67	13,66	0,00	15,33
CO	13,40	14,94	13,77	13,66	14,40	15,26	11,76	12,23	13,24	0,36	13,50
CH4	3,41	4,00	2,20	2,37	2,69	3,22	2,57	2,71	3,15	1,01	3,97
N2	48,28	45,81	51,98	51,31	47,89	45,32	52,50	51,81	50,97	57,37	46,83
Ar**	0,57	0,54	0,61	0,61	0,57	0,54	0,62	0,61	0,60	34,59	0,60
ethan	0,166	0,224	0,065	0,072	0,105	0,137	0,098	0,109	0,125	0,035	0,219
ethylen	1,099	1,306	0,577	0,630	0,697	0,869	0,679	0,738	0,876	0,051	1,218
acetylen	0,158	0,164	0,023	0,022	0,013	0,015	0,030	0,030	0,144	0,000	0,142
propan	0,008	0,012	0,001	0,001	0,002	0,003	0,002	0,003	0,004	0,000	0,008
propen	0,103	0,151	0,019	0,021	0,030	0,041	0,032	0,036	0,050	0,005	0,100
buthany	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,3-butadien	0,042	0,059	0,007	0,008	0,009	0,012	0,011	0,012	0,019	0,003	0,035
propin	0,013	0,016	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,007	0,000	0,010
1-buten-3-in	0,013	0,016	0,002	0,002	0,002	0,003	0,003	0,003	0,007	0,000	0,010
cyklopentadien	0,021	0,029	0,003	0,003	0,003	0,004	0,003	0,003	0,009	0,000	0,016
benzen	0,133	0,154	0,079	0,086	0,084	0,107	0,106	0,104	0,139	0,199	0,157
toluen	0,026	0,036	0,012	0,013	0,014	0,020	0,017	0,017	0,024	0,050	0,028
ostatni	0,009	0,011	0,000	0,005	0,007	0,002	0,003	0,003	0,004	0,000	0,010
suma	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
spalne teplo, MJ/m <sup>3</sup>	6,38	7,19	5,10	5,25	5,82	6,45	5,15	5,33	5,79	0,93	6,78

\* obsah kyslíku ve vzorku před normalizací

\*\* hodnota je vypočítána s hmotnostní bilancí vstupujícího a vystupujícího plynu



## Příklad výsledků dehtu z 27.5.2008

popis/začatek odberu	10:40- 11:06	12:15- 12:35	13:10- 13:40	13:50- 14:30	10:47- 11:06	12:15- 12:25	13:10- 13:40	13:50- 14:30
Objem acetonu, ml	184	140	180	152	205	139	170	136
místo odberu:	P1	P2	P3	P4	Z1	Z2	Z3	Z4
<i>benzen</i>	1604	1233	1778	1989	1832	1392	1893	2000
<i>toluen</i>	420	281	440	380	405	347	533	425
<i>m+p+o-xylen+ethylbenzen+phenylethyn</i>	21	23	35	27	23	30	42	30
<i>styren</i>	48	43	68	57	56	59	81	69
<i>C3-benzen summa (nas+nenas)</i>	10	15	18	16	7	15	32	31
<i>ostatní<sup>1</sup></i>	0	0	1	1	1	1	0	0
<b>BTX summa</b>	<b>2103</b>	<b>1596</b>	<b>2339</b>	<b>2471</b>	<b>2325</b>	<b>1844</b>	<b>2580</b>	<b>2556</b>
<b>kyslíkate summa</b>	<b>37</b>	<b>42</b>	<b>50</b>	<b>24</b>	<b>20</b>	<b>40</b>	<b>52</b>	<b>46</b>
<i>fenol</i>	21	30	25	8	6	21	22	19
<i>methylfenoly</i>	1	2	0	1	0	1	8	1
<i>dibenzofurany*</i>	15	11	24	16	13	18	22	26
<i>dusíkate</i>	0	0	1	0	1	1	0	0
<i>inden+indan</i>	28	22	53	69	28	36	63	78
<i>naftalen</i>	132	78	163	262	129	137	182	297
<i>methylnaftaleny</i>	23	18	38	39	23	27	44	47
<i>alkylnaftaleny (Alkyl &gt;=C2)</i>	13	5	17	21	5	9	14	11
<i>bifenyly</i>	8	6	10	13	8	8	11	15
<i>acenaftylen</i>	20	13	27	46	16	19	24	44
<i>acenaften</i>	5	4	11	23	4	6	10	22
<i>fluoren</i>	5	3	9	13	2	4	4	8
<i>PAH o M/Z=165,166</i>	5	2	7	8	1	2	2	2
<i>fenantren</i>	23	13	35	29	4	8	4	4
<i>antracen</i>	8	5	11	11	2	4	3	2
<i>methylfenantreny+4H-Cyclopenta[def]fenantren</i>	4	3	10	8	0	1	1	0
<i>fenylnaftaleny</i>	2	2	4	3	0	0	1	0
<i>fluoranthen<sup>2</sup></i>	3	3	7	6	0	0	1	0
<i>pyren<sup>3</sup></i>	3	3	6	6	0	1	1	0
<i>benzfluoreny</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>methylfluoranten+methylpyren</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>PAH o 4 kruzich** (m/z=226,228)</i>	1	0	1	1	0	0	0	0
<i>PAH o 5 kruzich*** (m/z=252)</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>PAH o 6 kruzich**** (m/z=276)</i>	0	0	0	0	0	0	0	0
<i>ostatní latky (DEHET)</i>	9	9	12	10	5	10	10	10
<b>summa DEHET (mimo BTX)</b>	<b>330,3</b>	<b>232,2</b>	<b>469,4</b>	<b>591,6</b>	<b>246,0</b>	<b>314,7</b>	<b>425,8</b>	<b>587,0</b>

<sup>1</sup> do této kategorie jsou zahrnuty ostatní latky ze skupiny BTX a alkylbenzenu

<sup>2</sup> společně s **fluorantem** je zahrnut i **fenantrylen** Mr=202, elující z GC kolony těsně za ním

<sup>3</sup> společně s **pyrenem** je zahrnut i **aceantrylen** Mr=202, elující z GC kolony těsně před ním

\* benzofuran, dibenzofurany, methylbenzofurany, naftobenzofurany

\*\* benzo[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

© Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VSCHT Praha, by Skoblja, 15.12.2008



## Zpráva z měření 13. 2. 2007

**Cíl měření:** Ověření použití Ni katalyzátorů pro čištění dehtu – 3. měření

**Datum měření:** 13. 2. 2007

**Vypracoval:** Ing. Marek Baláš

**Spolupracovali:** Ing. Martin Lisý, Ing. Přemysl Kohout, Ing. Jaroslav Pavlů,  
Ing. Pavel Šumpela

**Počet stran:** 9

---

### 1 Cíl měření

Cílem měření bylo pokračování v určování rychlosti deaktivace niklových katalyzátorů při jejich použití k čištění energoplynu od dehtu.

### 2 Katalyzátor

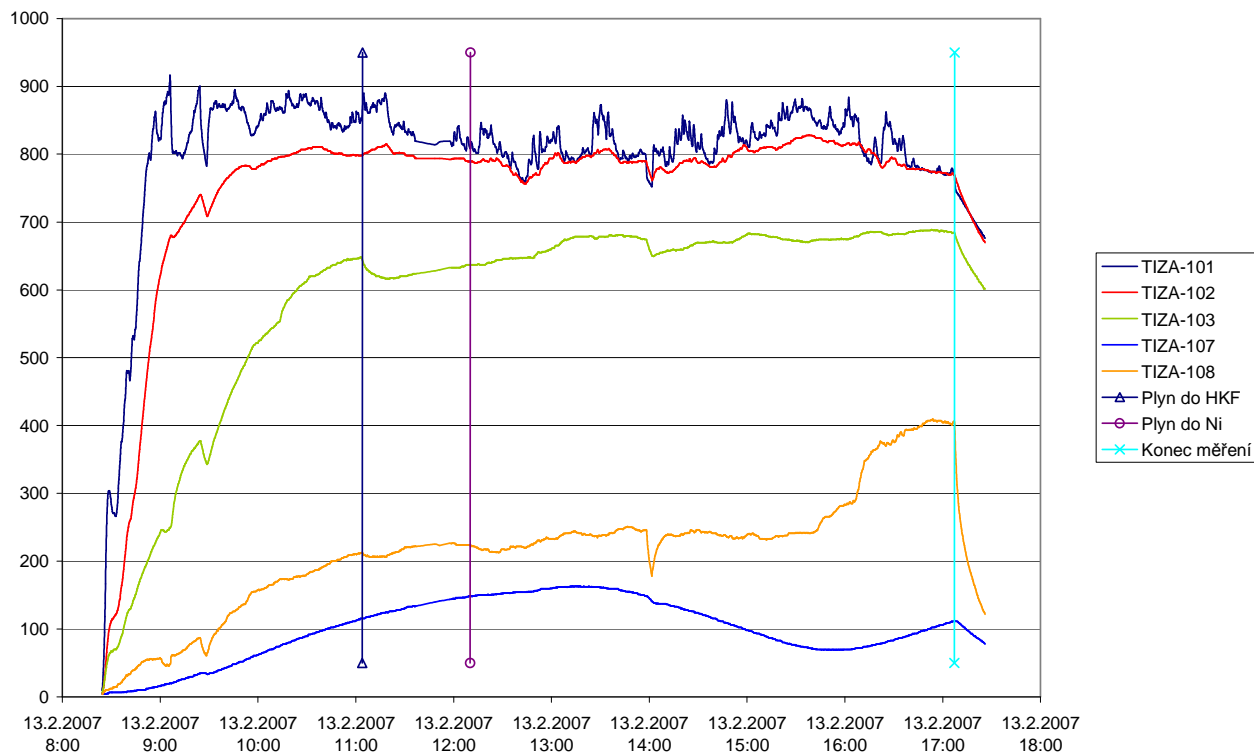
Byl použit katalyzátor firmy Johnson Mathey 46-3Q, použitý již při posledním měření 5.12.2006 (bylo přerušeno poruchou na zařízení). Během měření 6.12.2006 proteklo katalyzátorem již 200 l plynu. Popis katalyzátoru je ve zprávě 2006/01 z 11.10.2006.

### 3 Průběh experimentu

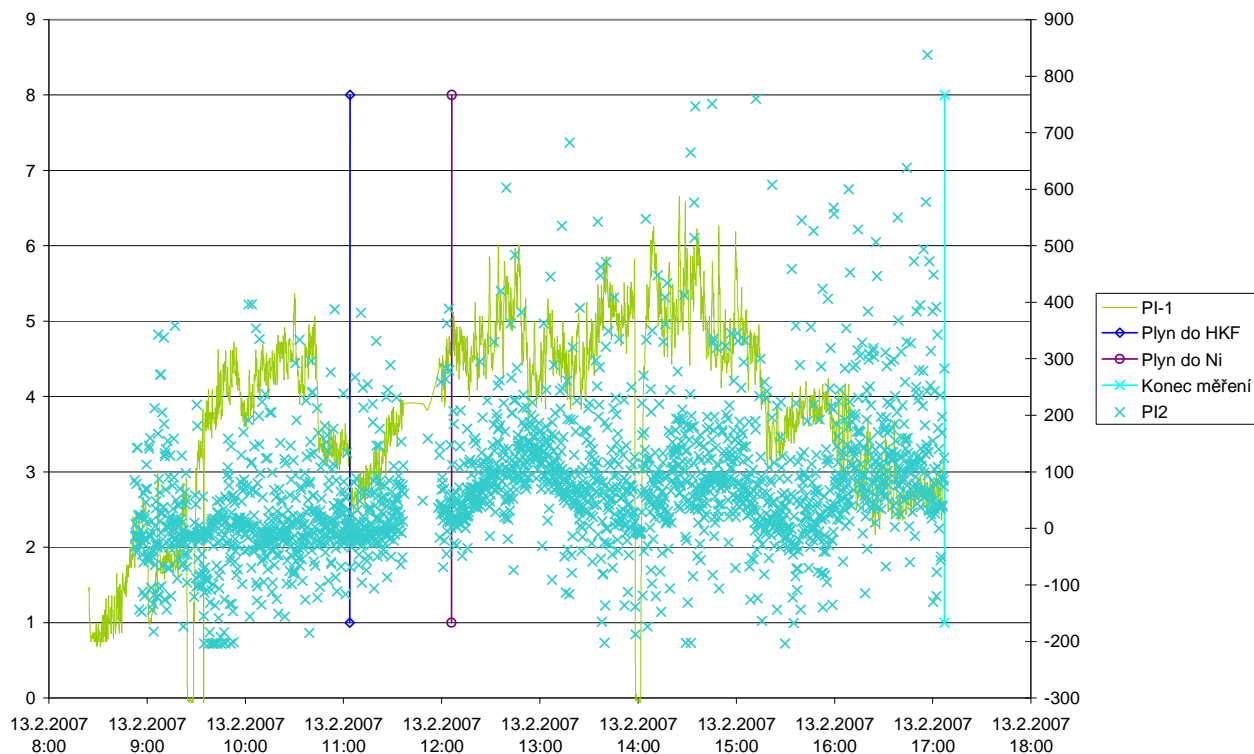
Generátor byl zapálen v 7:45, po ustálení provozu (v 11:03) byl plyn puštěn do HKF, ve 12:10 byl pak plyn puštěn do filtru s niklovým katalyzátorem (NiF). Měření bylo ukončeno v 17:10 a katalyzátorem proteklo 1300 l plynu. Během měření byl otestován nový měřicí software firmy Energovýzkum – X-ASIST. Schéma měřicí trati nebylo oproti minulým měřením změněno, tzn. plyn do NiF byl odebírán za HKF.

#### 3.1 Režim zplyňovacího generátoru

Generátor by po zapálení v 7:45 nahřát na provozní teplotu 850 °C. Jako palivo bylo použito hoblin a pilin, které však vytvářeli velmi nestabilní a málo zahuštěnou fluidní vrstvu (viz Obr. 2), což mělo za následek kolísání teplot v poměrně velkém rozsahu. I přes tento nedostatek byly teploty regulovány mezi 800 °C a 850 °C. Průměrná frekvence podávacího šneku byla okolo 16 Hz. Množství primárního vzduchu bylo 21 m<sup>3</sup><sub>n</sub>/hod. Dalším nedostatkem je poměrně nízký tlak v reaktoru (viz Obr. 1).



Obr. 1 Graf průběhu teplot v reaktoru



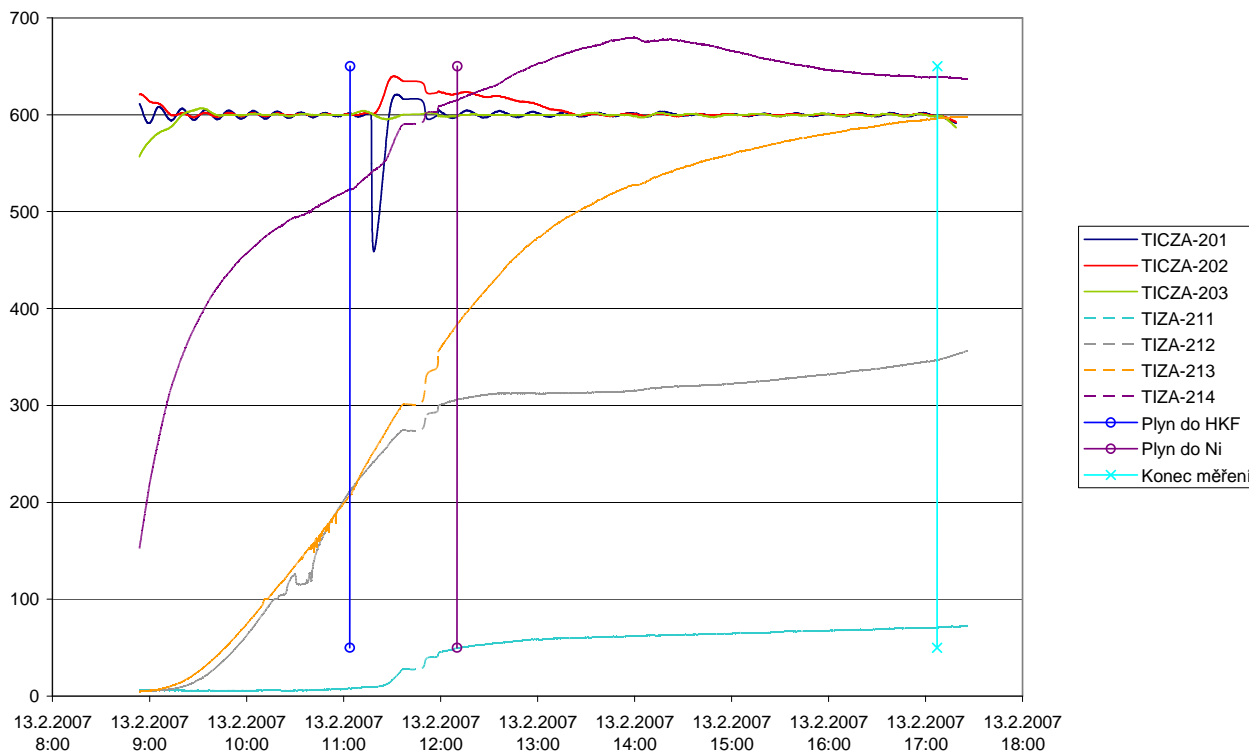
Obr. 2 Graf průběhů tlaků v reaktoru

### 3.2 Režim horkého filtru

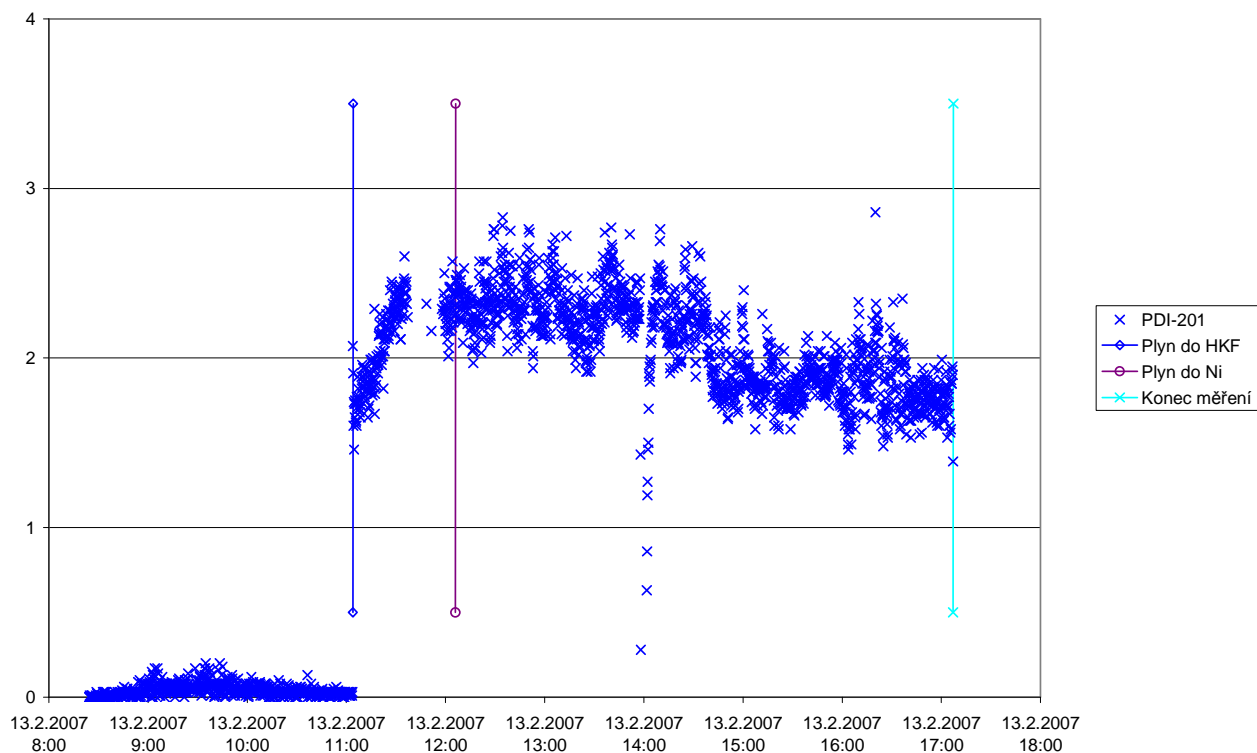
Protože HKF slouží jako ochranné lože pouze k odstraňování prachu, byly teploty na stěnách nastaveny na 600 °C, aby v něm nedocházelo ke kondenzování dehtu. Filtr byl zapnut v 7:35. Dolomit již byl kalcinován a proto nebylo nutno jej profukovat vzduchem. Náplň HKF byl dolomit



z dolu Horní Lánov. V 11:20 byl dosypán 1 kbelík dolomitu, takže v době experimentu bylo množství náplně 7 kbelíků (7/10 maximální náplně). Experiment proběhl bez obměny dolomitu, protože podle průběhu tlakové ztráty (viz Obr. 4) nebylo třeba dolomit vyhrnovat. Průběh teplot na stěně i v ose HKF je patrný z Obr. 3.



**Obr. 3 Graf průběhu teplot v HKF**

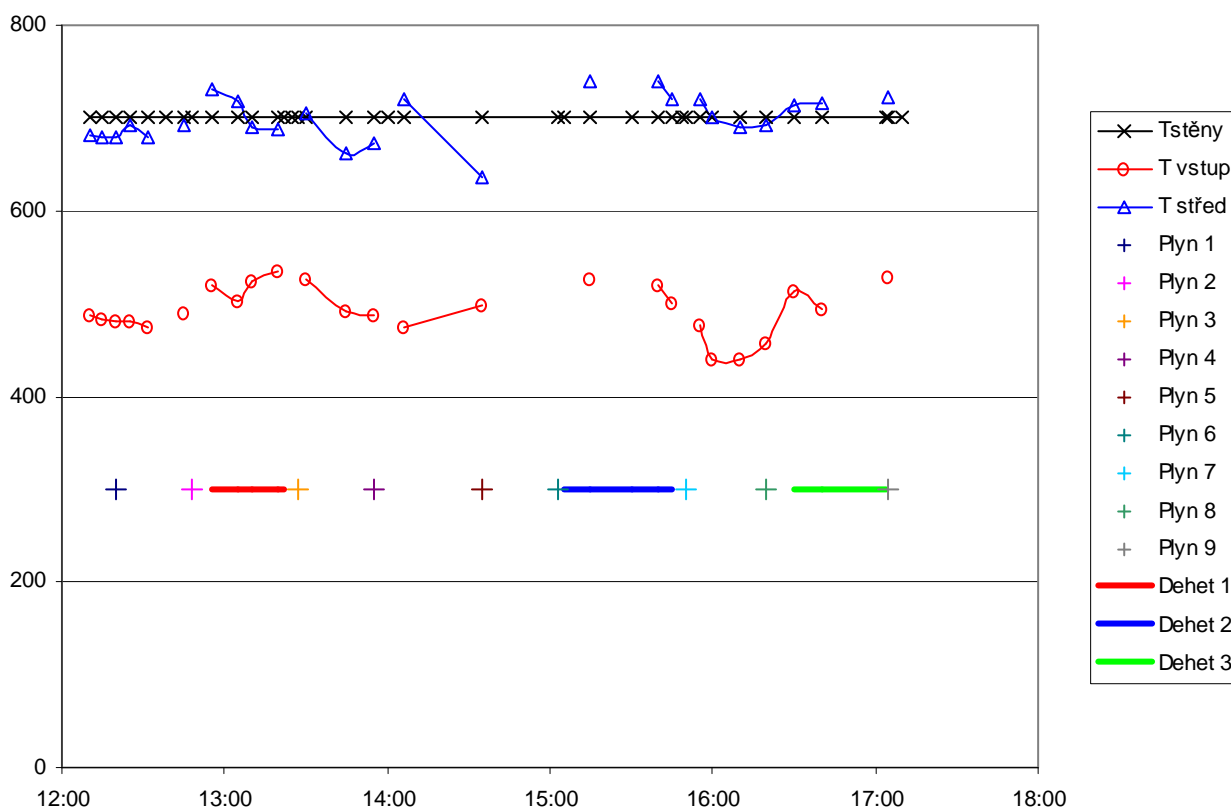


**Obr. 4 Graf průběhu tlakové ztráty HKF**

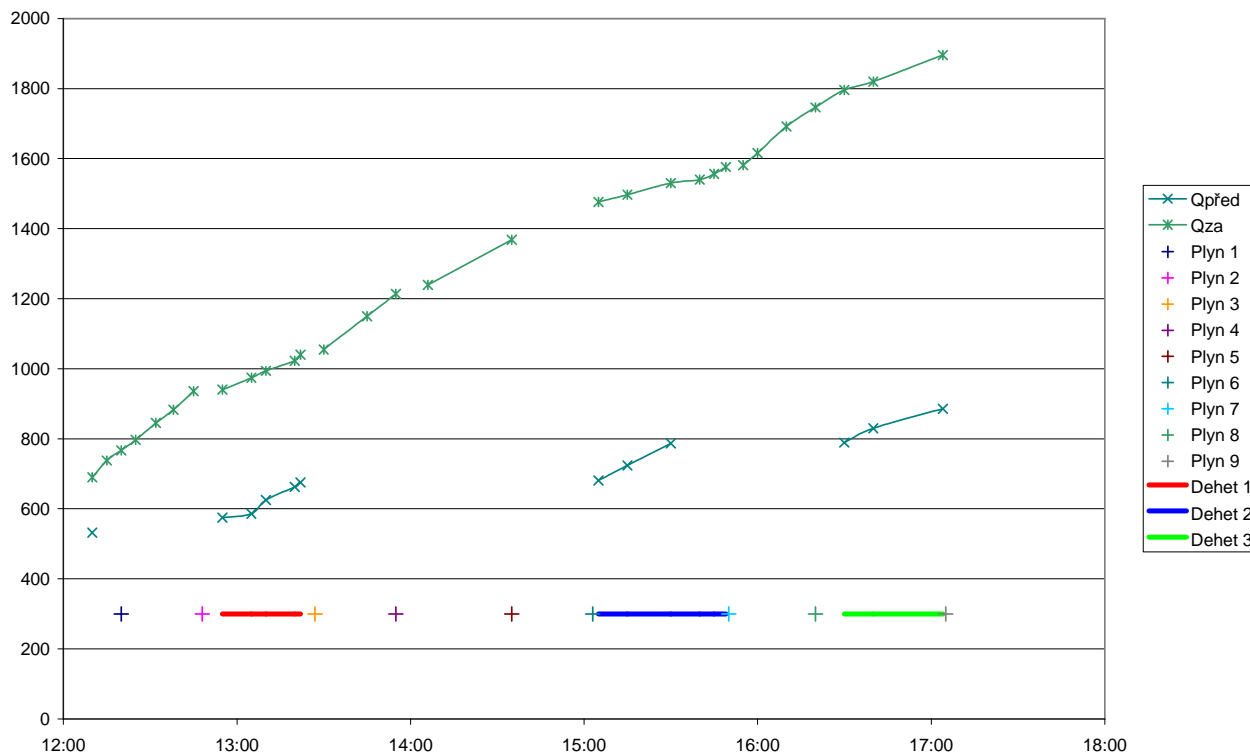
### 3.3 Režim Ni filtru

Náplň NiF byla již jednou použita a proto nebylo nutno katalyzátor aktivovat vodíkem, ale i přesto po ohřátí katalyzátoru na provozní teplotu (při profukování 2 l/min dusíku) byl před samotným pokusem profouknut směsí 4 l/min dusíku a 2 l/min vodíku (cca 10 minut). Topení NiF bylo zapnuto v 10:00 a plyn byl do NiF puštěn v 12:05. Teploty na stěně byly nastaveny na 700 °C. Teplota v Ni loži byla sledována čtyřmi termočlánky umístěnými v různých výškách. Vzhledem k poruchám teploměrů se musí teploty brát s rezervou. V Obr. 5 jsou zobrazeny teploty plynu na vstupu do NiF a teplota v polovině lože. Lze konstatovat, že teplota v loži se pohybovala od 500 °C do 700 °C.

Experiment byl ukončen v 17:05 a poté byl filtr cca 30 minut profukován 5 l/min dusíku. Během experimentu bylo odebráno 9 vzorků plynu do skleněných vzorkovnic a 3 vzorky dehtu (dehet je jímán do organického roztoku podle tzv. "Tar Protocolu"). Vzorky byly zaslány na analýzu na VŠCHT v Praze. Vzorky byly odebírány vždy před a za NiF. Dále bylo měřeno on-line složení plynu Infralytem, ze kterého jsou vypovídající složky CO a CO<sub>2</sub>. Měření bylo převážně prováděno na čistém plynu, dvakrát byl přeměřen plyn před NiF. Tlaková ztráta NiF nebyla měřena.



Obr. 5 Graf teplot v NiF



Obr. 6 Kumulativní průtok plynu

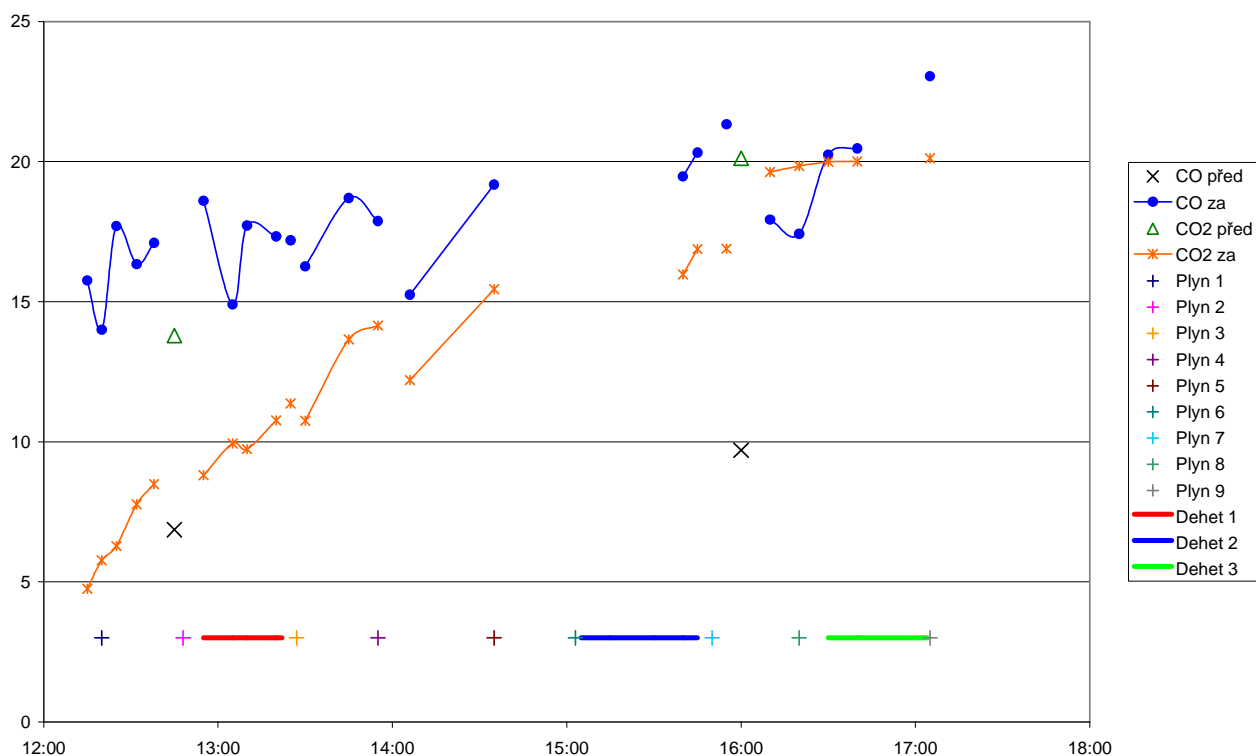


Obr. 7 Měřicí trať

## 4 Výsledky

Výstupem z měření jsou tři druhy výsledků. Jednak (spíše orientační) měření on-line složek CO a CO<sub>2</sub>, dále tak složení plynu jímáné do skleněných vzorkovnic a množství a složení dehtu před a za NiF.

Ze složení plynu snímaného on-line (viz Obr. 8) je patrný vzestupný trend jak CO tak CO<sub>2</sub>. Podíváme-li se však i na vstupní hodnoty těchto plynů, které jsou zapsány z ověřovacích měření, je stejný trend patrný i ze vstupní koncentrace. Po přepočtení lze konstatovat, že během experimentu nedošlo ke změně koncentrace CO a CO<sub>2</sub>.



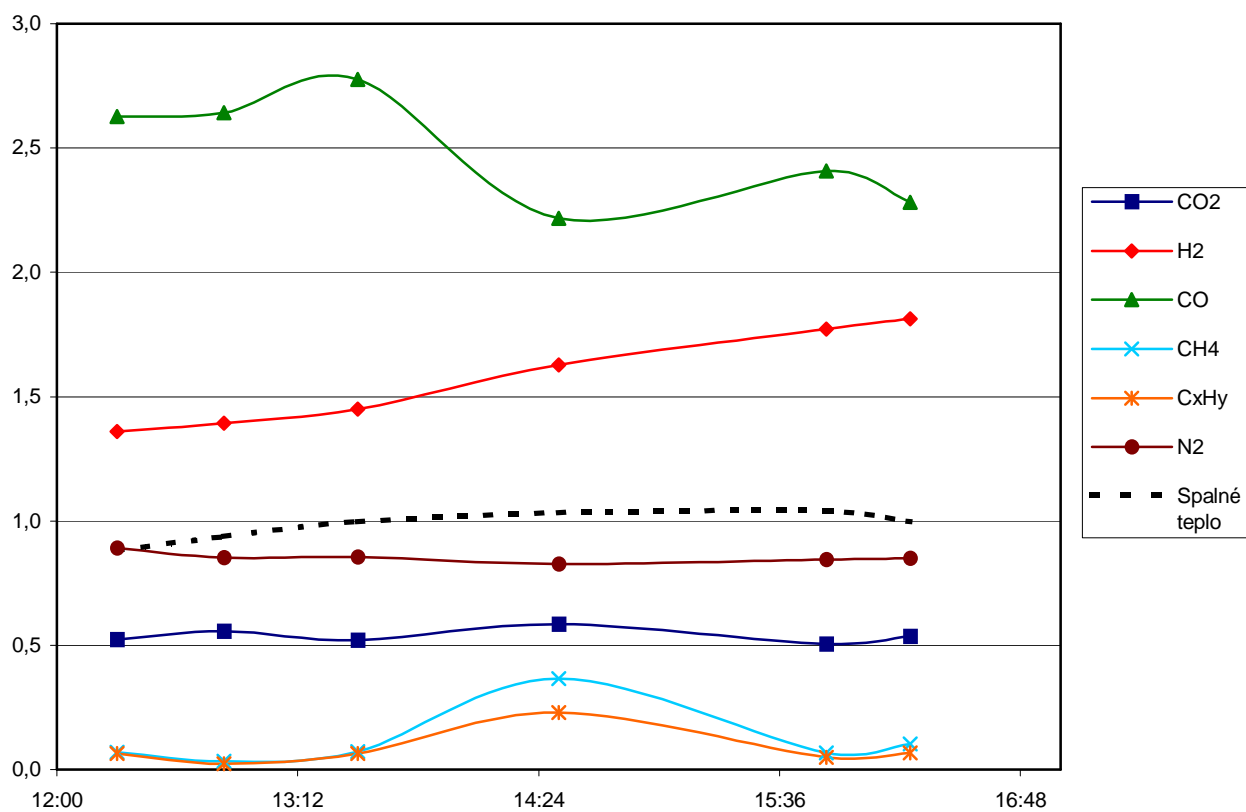
**Obr. 8** Složení plynu z on-line měření

Jak již bylo napsáno výše, byly odebrány vzorky plynu do skleněných vzorkovnic. Bylo odebráno 9 vzorků před a 9 vzorků za NiF. Několik vzorů bylo znehodnoceno vysokým obsahem kyslíku, takže použitelných je 6 vzorků – viz Tab. 1. Vzhledem tomu, že vstupní koncentrace jednotlivých složek plynu není konstantní, lepší obrázek o průběhu práce katalyzátoru vyplývá z grafu na Obr. 9, kde jsou zachyceny poměry výstupní koncentrace složky plynu ku vstupní.

Z Obr. 9 a Tab. 1 vyplývá, že k deaktivaci katalyzátoru nedochází – vzniká stále více vodíku a koncentrace CO klesá. Oproti tomu v Tab. 2 je patrný pokles účinnosti odstraňování dehtu.

**Tab. 1** Tabulka složení plynu z jednorázových měření

Čas	12:18	12:50	13:30	14:30	15:50	16:15						
CO <sub>2</sub>	7,29	3,81	8,62	4,81	10,02	5,21	13,12	7,67	17,00	8,60	21,44	11,49
H <sub>2</sub>	21,30	28,94	21,45	29,87	19,34	28,05	16,94	27,56	13,80	24,45	13,12	23,78
CO	4,75	12,49	5,55	14,66	5,20	14,43	7,23	16,03	8,17	19,68	9,69	22,09
CH <sub>4</sub>	3,85	0,27	3,52	0,12	3,24	0,23	4,08	1,50	3,72	0,25	4,17	0,43
C <sub>x</sub> H <sub>y</sub>	1,75	0,112	1,61	0,037	1,46	0,095	1,96	0,449	1,61	0,078	1,99	0,134
N <sub>2</sub>	60,35	53,74	58,55	49,92	60,02	51,36	55,95	46,24	54,85	46,39	48,88	41,59
Spalné teplo	6,24	5,50	6,13	5,74	5,60	5,59	6,32	6,53	5,56	5,78	6,13	6,11



Obr. 9 Graf složení plynu v poměru Xvýt/Xvst



Obr. 10 Odebraný vzorek dehtu

Tab. 2 Množství a složení dehtu

popis/začátek odběru	12:55-13:25		15:10-15:40		16:30-17:00	
objem plynu,l	100,0	100,0	105,0	100,0	97,0	100,0
Objem acetonu, ml	156	144	168	154	164	173
krátké označení	P1	Z1	P2	Z2	P3	Z3
benzen	2505	655	2683	855	2659	1048
toluen	1618	398	1541	362	1739	549
m+p+o-xylen+ethylbenzen+phenylethyn	679	68	471	35	676	77
styren	582	28	637	20	675	49
C3-benzen summa (nas+nenas)	61	4	116	0	160	1
ostatní <sup>1</sup>	2	21	2	25	4	19
<b>BTX summa</b>	<b>5447</b>	<b>1174</b>	<b>5451</b>	<b>1296</b>	<b>5913</b>	<b>1743</b>
<b>kyslikate summa</b>	<b>11</b>	<b>3</b>	<b>42</b>	<b>0</b>	<b>6</b>	<b>0</b>
fenol	6	0	2	0	0	0
methylfenoly	0	0	0	0	0	0
dibenzofurany*	2	2	1	0	6	0
dusikate	4	1	40	0	0	0
inden+indan	140	5	72	2	94	5
naftalen	657	109	392	101	613	163
methylnaftaleny	132	5	135	11	175	18
alkylnaftaleny (Alkyl >=C2)	17	0	13	0	17	0
bifenyly	24	0	28	1	46	5
acenaftylen	10	1	20	2	34	4
acenaften	8	1	13	2	23	1
fluoren	3	0	1	0	5	0
PAH o M/Z=165,166	2	0	1	0	3	0
fenantren	2	0	1	0	2	0
antracen	1	0	1	0	1	0
methylfenatreny+4H-Cyclopenta[def]fenantren	0	0	0	0	0	0
fenylnaftaleny	0	0	0	0	0	0
fluoranthen <sup>2</sup>	1	0	0	0	1	0
pyren <sup>3</sup>	1	0	0	0	1	0
benzfluoreny	0	0	0	0	0	0
methylfluoranten+methylpyren	0	0	0	0	0	0
PAH o 4 kruzich** (m/z=226,228)	0	0	0	0	0	0
PAH o 5 kruzich*** (m/z=252)	0	0	0	0	0	0
PAH o 6 kruzich**** (m/z=276)	0	0	0	0	0	0
ostatní latky (DEHET)	73	3	80	0	103	0
<b>Suma Dehet (mimo BTX a fenoly)</b>	<b>1081,0</b>	<b>126,8</b>	<b>800,6</b>	<b>119,5</b>	<b>1123,8</b>	<b>196,6</b>
<b>Účinnost odstranění dehtu</b>	<b>88,27 %</b>		<b>85,07 %</b>		<b>82,51 %</b>	

## 5 Závěr

Ze složení plynu, výhřevnosti a množství dehtu je zřejmé, že použití niklových katalyzátorů je dobrou cestou k vyčištění plynu. Ve složení plynu je patrné navýšení obsahu  $H_2$  a CO v plynu a výrazný pokles uhlovodíků. Dále je patrný jen mírný pokles výhřevnosti.

Množství dehtu bylo redukováno s účinností 88 %, 85 % a 83 %. Odpověď na otázku, zda jde o trend či náhodný výkyv je předmětem dalšího zkoumání. Je docela možné, že teplota 700 °C je pro tento druh katalyzátoru vysoká a dochází k rychlé deaktivaci.

## 6 Vyplývající opatření

**Štěpka** – opět se potvrdilo, že optimální palivo pro Biofluid je dřevní štěpka. Proto by bylo vhodné pro příští měření zajistit toto palivo namísto směsi hoblin a pilin.

**Teploměry** – pro zkoumání účinnosti a deaktivace Ni katalyzátoru je zcela nutné znát co nejpřesněji rozložení teplotního pole uvnitř NiF. Proto bez plně funkčních teploměrů nelze provést podrobné a přesné měření.

**Štěrk** – Pokud je náplň HKF dolomit, musíme snížit teplotu v HKF na minimum, aby nedocházelo ke štěpení dehtu na dolomitu a tím ke snižování vstupní koncentrace do NiF. Na druhou stranu nesmíme snížit teplotu příliš, aby v HKF nedocházelo ke kondenzaci dehtu. Proto by bylo dobré nahradit dolomit štěrkem, aby se zachovala funkce HKF jako prachového filtru, ale nedocházelo ke štěpení dehtu i při teplotách okolo 700 °C.

**Tlaková ztráta** – nebyla měřena tlaková ztráta NiF – příště by bylo dobré v pravidelných intervalech měřit – intervaly  $\frac{3}{4}$  až 1 hodina

Dne 29. března 2010 v 12:03

Vypracoval: Ing. Marek Baláš





