

## ALOTERMNÍ FLUIDNÍ ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

Michael Pohorelý<sup>a,b</sup> (pohorely@icpf.cas.cz, pohorelm@vscht.cz), Michal Jeremiáš<sup>a,b</sup>, Sergej Skoblia<sup>c</sup>, Martin Vosecký<sup>a</sup>, Petra Kameníková<sup>a</sup>, Michal Šyc<sup>a</sup>, Markéta Tošnarová<sup>a</sup>, Miroslav Punčochář<sup>a</sup>, Karel Svoboda<sup>a</sup>

<sup>a)</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6

<sup>b)</sup> Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>c)</sup> Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6.

*Biomasa je jedním z nejperspektivnějších obnovitelných zdrojů energie v podmínkách České republiky. Zplyňování biomasy a využití vyrobeného plynu v plynovém motoru napojeném na generátor je velmi nadějnou technologií pro přeměnu energie lignocelulózové biomasy na elektřinu. Příspěvek popisuje experiment, při kterém byla zplyňována dřevní biomasa v atmosférickém fluidním generátoru za alotermních podmínek. Byl sledován vliv teploty reaktoru a vliv materiálu fluidního lože (písek, vápenec) na složení plynu a na jeho výtěžek. Byl prokázán příznivý katalytický vliv vápence ve fluidním loži na složení a výtěžek plynu. Jako optimální teplota pro zplyňování s vápencem ve fluidním loži byla z hlediska kvality vyrobeného plynu stanovena teplota přibližně 830 °C.*

Došlo 1. 12. 09, přijato 23. 12. 09

### 1. Úvod

Česká republika se jako členský stát Evropské unie zavázala v souladu se směrnicí 2001/77/ES ke zvýšení podílu výroby elektrické energie z obnovitelných zdrojů energie (OZE) na 8 % do r. 2010. Biomasa má v podmínkách ČR pravděpodobně největší potenciál přispět ke splnění tohoto cíle. V r. 2007 byl podíl elektřiny z OZE na celkové hrubé spotřebě elektřiny 4,7 % a podíl biomasy 1,34 % [1–2].

Z hlediska praktického využití biomasy a její transformace na elektrickou energii je výhodná přeměna biomasy na plyné nebo kapalné palivo. Toho lze dosáhnout pomocí biochemických, chemických nebo termochemických procesů. Termochemické procesy (pyrolýza, zplyňování) mají oproti výše zmíněným způsobům několik výhod: vyšší rychlost přeměny, vyšší účinnost a možnost zpracovávat ligno-celulózové materiály [3].

Zplyňování biomasy je v současnosti slibně se rozvíjející technologií s několika v Evropě fungujícími komerčními jednotkami [4]. Pro získání plynu o větší výhřevnosti a se širším spektrem použití je výhodné provozovat proces alotermně (nepřímě). Technologie alotermního zplyňování je použita např. ve zplyňovací jednotce v Güssingu [5], v procesu SilvaGas a MILENA [6]. Provoz autotermních fluidních zplyňovacích generátorů, které by produkovaly plyn o výhřevnosti vodního plynu, naráží stále ještě na technické problémy spojené s produkcí čistého kyslíku, či vzduchu obohaceného kyslíkem na cca 90 % a více.

#### 1.1. Zplyňování biomasy

Zplyňování je termochemická přeměna pevného či kapalného paliva s cílem dosáhnout co největší konverze na výhřevný energetický plyn. Tato přeměna probíhá v důsledku působení vysoké teploty a zplyňovacího média, kterým je většinou vzduch, ale může jím být i pára, čistý kyslík či oxid uhličitý. Produktem je plyn

obsahující výhřevné složky ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  a další minoritní sloučeniny), doprovodné složky ( $CO_2$ ,  $N_2$ ) a znečišťující složky (dehet, prach a další). Jejich zastoupení záleží na použitém palivu, technologii a podmínkách procesu (zplyňovací poměr, teplota, tlak, materiál fluidního lože).

Výhodou zplyňování biomasy je převedení pevného paliva s velkým měrným objemem na plyné palivo s možností spalování v tepelných strojích a možnost použití kogenerace s vyšším teplotním modulem, což vede ke snížení investičních a provozních nákladů na jednotku elektrického výkonu [6–9].

V současnosti převažující aplikací vyrobeného plynu je jeho spálení v plynovém motoru (v kogenerační jednotce). Řádově náročnější na obsah dehtů v plynu je plynová turbína. Po dostatečném zvládnutí technologie čištění plynu bude možná i jeho aplikace ve vysokoteplotních palivových článcích, čímž vzroste i účinnost výroby elektrické energie.

Plyn ze zplyňování může být využit také jako surovina pro výrobu různých produktů, např.  $H_2$ ,  $CO$ , hnojiv a dalších chemikálií nebo pro produkci alternativních paliv pomocí Fischer-Tropschovy syntézy (benzín, nafta, apod.) [2, 5–6].

##### 1.1.1 Autotermní a alotermní zplyňování

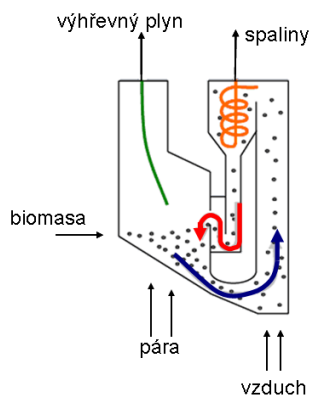
Zplyňování je v souhrnu endotermní proces, tudíž pro jeho průběh musí být přiváděno teplo. Teplo může být do procesu dodáváno buď částečným spálením suroviny přímo v reaktoru (autotermní – přímé zplyňování), anebo musí být zajištěn jeho přísun zvenku (alotermní – nepřímé zplyňování).

Výhodou alotermního zplyňování je produkce syntetického plynu s větší výhřevností (až  $14 \text{ MJ/m}^3$ ) a širšími možnostmi využití, nevýhodou je složitější zařízení (nutnost zajistit přístup tepla). Přísun tepla bývá zajištěn především zplyňovacího média, otopem stěn, nebo přenosem tepla materiálem fluidní vrstvy (např. pískem)

přímo do reaktoru [6, 9–11]. Při alotermním zplyňování bývá jako zplyňovací médium používána vodní pára, případně směs vodní páry a oxidu uhličitého [12].

### 1.1.2 Zplyňovací generátory

Pozornost v tomto textu bude zaměřena na reaktory s fluidním ložem. Tyto reaktory jsou naplněny pevným materiálem, který je udržován ve vznosu průtokem plynu. Materiálem fluidní vrstvy bývá většinou křemenný písek, nebo materiál katalyticky aktivní jako je vápenec, olivín, dolomit a jiné. Výhodou reaktorů s fluidním ložem je rychlé promíchávání, rovnoměrná distribuce tepla, vhodná doba zdržení a hlavně schopnost zpracovávat různé druhy paliva. Palivová variabilita je při zplyňování biomasy velice důležitá, protože je prakticky obtížné zajistit přísun paliva o konstantních vlastnostech. Fluidní reaktory mohou být dále děleny na reaktory se stacionární fluidní vrstvou a s cirkulující fluidní vrstvou [6, 8–9].



Obr. 1. Reaktor FICFB [13].

Zajímavý koncept zplyňovacího alotermního generátoru byl vyvinut na technické univerzitě ve Vídni a následně aplikován na demonstračním zařízení v Güssingu o palivovém příkonu 8 MW<sub>t</sub>. Jedná se o tzv. reaktor s rychle cirkulující vnitřní fluidní vrstvou (anglická zkratka FICFB). Reaktor je rozdělen na dvě části: zplyňovací a spalovací (Obr. 1). Přenos tepla ze spalovacího do zplyňovacího prostoru je zajištěn rychlou vnitřní cirkulací fluidní vrstvy a přestupem tepla přes společnou teplosměnnou stěnu [5–6, 13].

### 1.1.3 Vliv teploty na kvalitu plynu

Obecně se snižující se teplotou je proces zplyňování ekonomičtější a naopak se zvyšující se teplotou vzrůstá kvalita plynu z hlediska jeho využití v plynových motorech. Z literatury vyplývá, že optimální teplota pro zplyňování biomasy ve fluidním loži se pohybuje kolem 800 °C [13–14].

S rostoucí teplotou roste výtěžek plynu, snižuje se obsah dehtů v plynu, roste obsah H<sub>2</sub>, klesá obsah CO<sub>2</sub> a obsah CH<sub>4</sub> je konstantní, či má klesající trend. Obsah CO v plynu závisí na aktuálních reakčních podmínkách a s rostoucí teplotou může jeho obsah stoupat, klesat, či

zůstávat konstantní. Z minoritních sloučenin obsah etylenu klesá a obsah acetyleny má vzrůstající trend [13, 15–18].

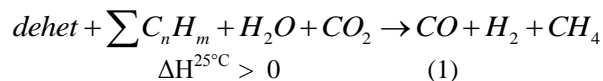
### 1.1.4 Vliv materiálu fluidní vrstvy na kvalitu plynu

Na materiál fluidního lože jsou kladeny následující požadavky:

- Musí být dobře fluidovatelný.
- Měl by být odolný proti otěru.
- Měl by být odolný proti sintraci.
- Měl by katalyticky ovlivňovat složení a výtěžek generátorového plynu směrem k žádoucím složkám.

Nejpoužívanějším materiálem fluidního lože je křemenný písek, respektive jeho směs s popelem. Křemenný písek má velmi dobré mechanické vlastnosti, ale nemá aktivní katalytický účinek na proces zplyňovací. Jako materiál fluidní vrstvy se dále užívají olivíny (surové, kalcinované, impregnované), kalcinované vápenec, dolomity, kalcity a magnetity, andezity, zeolity, vypálené jílové materiály (keramzit), polokoks (koks), a samozřejmě vždy přítomný popel.

Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 800–900 °C. Hlavní katalytický účinek spočívá v částečné přeměně dehtů na permanentní plyny reformingovými a krakovacími reakcemi, zvýšení výtěžku plynu a zvýšení koncentrace vodíku v plynu. Celkovou reakci probíhající na katalyzátoru je možno popsat rovnicí (1) [9, 15, 19].



Katalytické odstraňování nežádoucích složek přímo ve fluidním loži je označováno jako primární opatření. Dočišťování plynu po výstupu z reaktoru pak jako sekundární opatření [18, 20].

### Vápenec a dolomit

Vápenec (CaCO<sub>3</sub>) je často používaný jako sekundární materiál fluidní vrstvy z důvodu jeho katalytického účinku na proces zplyňování. Jeho vliv byl popsán v literatuře [15, 21–22]. Výhodou je jeho dostupnost, cena a aktivita jen o málo nižší než v případě dolomitu.

Dolomit je minerál o obecném vzorci Mg·CO<sub>3</sub>·CaCO<sub>3</sub> (v různých poměrech) s příměsí malých množství dalších minerálů (SiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Dolomit má podobné katalytické vlastnosti jako vápenec. Aktivita dolomitu vzrůstá se vzrůstajícím obsahem železa a nevykazuje jednoznačnou závislost na poměru Ca/Mg. Bylo s ním provedeno mnoho experimentů a je bohatě popsán např. v literatuře [9, 15, 19, 21–22].

Hlavním problémem při použití dolomitu či vápenec je jejich křehkost a náchylnost k otírání. To má za následek velký únos částic do produkovaného plynu a nutnost jeho důkladného odprášení [15, 21–22].

Při kalcinaci přecházejí uhličitany na oxidy (MgO, CaO), které jsou více katalyticky aktivní než původní uhličitany. Kalcinovaný vápenec i dolomit ztrácejí svou účinnost, pokud je parciální tlak CO<sub>2</sub> větší než rovno-

vážený tlak při rozkladu  $\text{CaCO}_3$ . Zvýšení zplyňovacího tlaku musí být tedy doprovázeno i vzrůstem teploty [21].

#### Olivín

Olivín je minerál o obecném vzorci  $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$  s proměnlivým podílem hořčíku a železa. Obsahuje obvykle i příměsi manganu, niklu, vápníku či zinku. Po kalcinaci má katalytické účinky na rozklad dehtů o trochu nižší než kalcinovaný dolomit, ale mnohem lepší mechanické vlastnosti i za vysokých teplot (odolnost proti otěru). Olivín musí být před použitím kalcinován např. při teplotě nad  $900\text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 100 hodin. [5, 11, 15]. Nevýhodou olivínu je jeho nerovnoměrný geografický výskyt a sporný vliv na životní prostředí [14].

Pro střední Evropu se jako nejvhodnější materiál fluidní vrstvy jeví kalcinovaný vápenec ve směsi s křemenným pískem. Vápenec zajišťuje směsi dostatečnou katalytickou aktivitu, zatímco písek zvyšuje mechanickou stabilitu směsi.

## 2. Cíle práce

Cílem této práce bylo vyhodnotit vliv základních operačních parametrů na složení generátorového plynu v průběhu alotermního zplyňování parou ve fluidním loži. Hlavními sledovanými parametry byly:

- Vliv teploty reaktoru.
- Katalytický vliv vápence ve fluidním loži.

## 3. Experimentální část

### 3.1. Popis použitých materiálů

#### 1.1.5 Chemické vlastnosti

Jako reprezentativní biomasa byla vybrána dřevěná drť od firmy J.Rettenmaier & Söhne GmbH + CO, typ LIGNOCEL HBK 750–2000 (dnešní obchodní název – Räuchergold HBK 750–2000), která je používána jako palivo při uzení. Jedná se o tvrdé listnaté dřevo – odkůrovaná směs dubu a buku. Hrubý a elementární rozbor paliva je uveden v Tab. 1.

Jako materiál fluidní vrstvy byl použit čížkovický vápenec od firmy Lafarge Cement, a.s. a jako referenční materiál fluidní vrstvy byl vybrán křemenný písek. Elementární složení těchto materiálů bylo získáno rentgenovou fluorescenční analýzou (XRF) na spektrometru ARL 9400 XP vyrobeném firmou THERMO ARL. Elementární rozbor je uveden v Tab. 2 s prvky vyjádřenými ve formě oxidů.

Navíc bylo provedeno stanovení krystalové fáze rentgenovou difrakční analýzou (XRD) na difraktometru X'Pert PRO vyrobeném firmou PANalytical. Zjištěné krystalové fáze jsou spolu s jejich semikvantitativním obsahem uvedeny v Tab. 3.

**Tab. 1** Hrubý a elementární rozbor biomasy.

| Materiál                    | Dřevěná drť |
|-----------------------------|-------------|
| Vlhkost (hm. %)             | 9,40        |
| Popel (hm. %)               | 0,90        |
| Celková hořlavina (hm. %)   | 89,70       |
| Prchavá hořlavina (hm. %)   | 75,94       |
| Neprchavá hořlavina (hm. %) | 13,76       |
| Spalné teplo (MJ/kg)        | 17,21       |
| Výhřevnost (MJ/kg)          | 15,73       |
| Uhlík (hm. %)               | 44,85       |
| Kyslík (hm. %)              | 38,80       |
| Vodík (hm. %)               | 5,52        |
| Dusík (hm. %)               | 0,54        |
| Síra (hm. %)                | <0,01       |
| Chlor (hm. %)               | <0,01       |

**Tab. 2.** Elementární složení vápence a písku změřené XRF analýzou.

| Prvek*                         | vápenec | písek |
|--------------------------------|---------|-------|
| CaO                            | 66,69   | 0,03  |
| MgO                            | 0,88    | 0,03  |
| SiO <sub>2</sub>               | 19,94   | 98,48 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 7,73    | 1,38  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,55    | 0,03  |
| K <sub>2</sub> O               | 1,37    | PMD** |
| MnO                            | 0,05    | PMD   |
| TiO <sub>2</sub>               | 0,40    | 0,02  |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | 0,14    | PMD   |

\* prvky jsou vyjádřeny ve formě oxidů

\*\* PMD = pod mezí detekce

**Tab. 3.** Minerály zjištěné XRD analýzou.

| Minerál  | Vápenec              | Písek                |
|----------|----------------------|----------------------|
|          | Semikvantita (hm. %) | Semikvantita (hm. %) |
| Vápenec  | 76                   | xxx                  |
| Muskovit | 13                   | xxx                  |
| Křemen   | 11                   | 100                  |

### 3.2. Fyzikální vlastnosti materiálů

V Tab. 4 jsou uvedeny fyzikální vlastnosti materiálů fluidní vrstvy a paliva. Vápenec je zde popsán jak v kalcinované tak v nekalcinované formě, ale do generátoru byl dávkován pouze v kalcinované formě.

### 3.3. Experimentální zařízení

Experimenty byly provedeny na atmosférickém fluidním generátoru, který je vyobrazen na Obr. 2. Toto zařízení je zevrubně popsáno v literatuře [7].

**Tab. 4.** Fyzikální vlastnosti materiálů fluidní vrstvy a paliva.

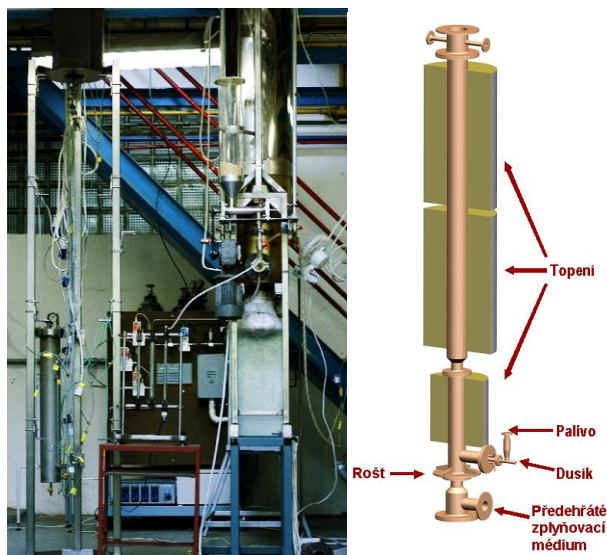
| Materiál<br>Kalcinace  | Písek       | Vápenec     |             | Dřevěná drť |
|--|-------------|-------------|-------------|-------------|
|  | -           | surový      | kalcinovaný | -           |
| Velikost částic (mm)   | 0,25 - 0,50 | 0,25 - 0,50 | 0,25 - 0,50 | 0,25 - 2,00 |
| Střední velikost částic (mm)                                   | 0,375       | 0,375       | 0,375       | 1,125       |
| Skutečná hustota (kg/m <sup>3</sup> )                          | 2530        | 2695        | 2853        | 1421        |
| Zdánlivá hustota (kg/m <sup>3</sup> )                          | 2530        | 1992        | 1084        | 644         |
| Porozita částice (%)   | 0%          | 26%         | 62%         | 55%         |
| Mezerovitost vrstvy (%)  | 45%         | 42%         | 34%         | 56%         |
| Sypná váha (kg/m <sup>3</sup> )                                | 1400        | 1147        | 711         | 283         |
| Vnitřní specifický povrch S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g) | xxx         | 8,6         | 3,7         | xxx         |
| Povrch mezopórů S <sub>mezo</sub> (m <sup>2</sup> /g)          | xxx         | 4,9         | 2,1         | xxx         |
| Objem mikropórů V <sub>mikro</sub> (ml/g)                      | xxx         | 1,8         | 0,9         | xxx         |
| Prahová rychlost fluidace* (m/s)                               | 0,18        | 0,08        | 0,07        | 0,40        |

\*stanovena při 20°C a 101,325 kPa

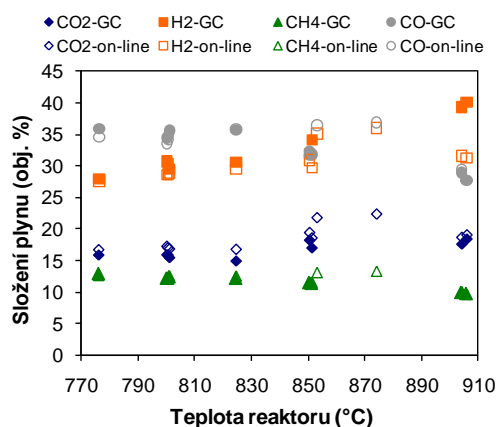
### 3.4. Analýza generátorového plynu

Generátorový plyn byl analyzován jak on-line tak off-line. On-line analýza umožňuje sledování a kontrolu procesu a data z off-line analýzy jsou použita pro detailní studie generátorového plynu. Vlastnosti plynu byly přepočítávány na nulový obsah vody a dusíku v plynu.

On-line analýza je zajišťována analyzátory NDIR (CO, CO<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>) a TCD (H<sub>2</sub>) a off-line analýza byla prováděna na plynovém chromatografu HP 6890 na Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší na VŠCHT Praha. Analyzátory jsou detailněji popsány v literatuře [7].

**Obr. 2.** Experimentální zařízení.

Na Obr. 3 je ukázka porovnání on-line a off-line analýzy z výsledků naměřených při jednom ze zplyňovacích experimentů popsaných dále.

**Obr. 3.** Porovnání výsledků on-line a off-line analýzy generátorového plynu.

### 3.5. Podmínky experimentů

Podmínky experimentů jsou shrnuty v Tab. 5. Hmotnostní poměr pára/biomasa byl zvolen cca. 1, což je poměr aplikovaný například na zařízení v Güssingu.

**Tab. 5.** Podmínky experimentů.

| Materiál fluidního lože                            | Písek            | Vápenec          |
|--|------------------|------------------|
| Zplyňovací médium                                  | H <sub>2</sub> O | H <sub>2</sub> O |
| Dávkování paliva (g/h)                             | 1242             | 1396             |
| Zplyňovací médium*                                 |                  |                  |
| Celkový průtok (m <sup>3</sup> /h):                | 2,3              |                  |
| pára (m <sup>3</sup> /h) / pára (g/h)              | 1,335/1000       |                  |
| N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /h)                 | 1                |                  |
| Pneumatické dávkování*                             |                  |                  |
| Objemový průtok N <sub>2</sub> (m <sup>3</sup> /h) | 1,6              |                  |
| Poměr pára/biomasa (kg/kg)                         | 1,02             | 0,92             |
| Objem fluidního lože (ml)                          | 1500             |                  |
| Hmotnost fluidního lože (g)                        | 2100             | 1112             |

\* při 25°C a 101,325 kPa

### 3.6. Základní pojmy

Výtěžek plynu je výtěžek suchého plynu vztažený k hmotnostnímu průtoku suchého paliva.

$$\text{výtěžek}_{\text{plynu}} = \frac{V_{\text{suchý\_plyn\_bez\_inertu}}}{m_{\text{suché\_palivo}}} \quad (2)$$

Poměr pára/biomasa je počítán dle následující rovnice:

$$\frac{\text{pára}}{\text{biomasa}} = \frac{m_{\text{voda\_v\_palivu}} + m_{\text{voda\_v\_páře}}}{m_{\text{suché\_palivo}}} \quad (3)$$

Výtěžek dehtu vztažený k suché biomase je vyjádřen v  $\text{mg kg}^{-1}$  suché biomasy dle následující rovnice:

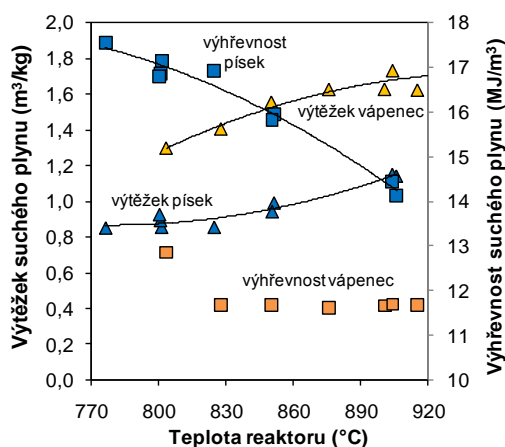
$$c_{\text{dehet}} = c_{\text{dehet\_v\_suchém\_plynu}} \cdot \text{výtěžek}_{\text{plynu\_s\_inertem}} \quad (4)$$

Měřené a vypočtené hodnoty jsou vztaženy na  $p=101,325 \text{ kPa}$  a  $t = 25 \text{ °C}$ .

## 4. Výsledky a diskuze

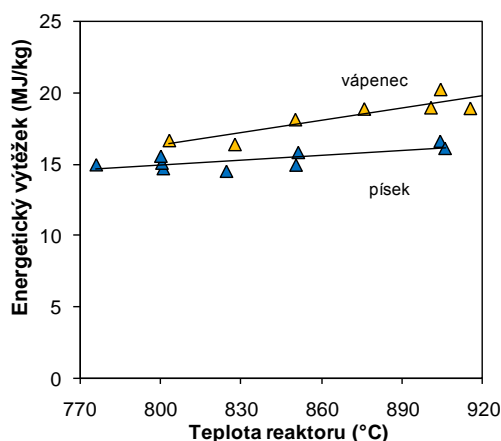
### 4.1. Výhřevnost a výtěžek plynu

Na Obr. 4 je popsán vliv teploty reaktoru na výtěžek a výhřevnost plynu s pískem a vápencem ve fluidním loži. S rostoucí teplotou rostl výtěžek plynu a klesala jeho výhřevnost díky posouvání rovnováhy endotermních rozkladných reakcí směrem k produktům s nižší výhřevností. Generátorový plyn s vápencem ve fluidním loži vykazoval vyšší výtěžek a nižší výhřevnost plynu než generátorový plyn s pískem ve fluidním loži. Výhřevnost plynu u vápence poklesla v rozmezí teplot 800–830 °C a dále zůstávala konstantní.



Obr. 4. Vliv teploty reaktoru na výhřevnost a výtěžek generátorového plynu za použití písku a vápence ve fluidní vrstvě.

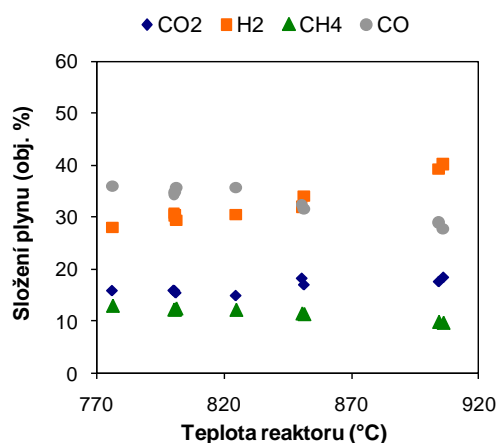
Vynásobením výhřevnosti  $[\text{MJ/m}^3]$  a výtěžku  $[\text{m}^3/\text{kg}]$  dostaneme energii v plynu vztaženou na jednotku hmotnosti suchého paliva  $[\text{MJ/kg}]$  (Obr. 5). Vidíme, že bylo dosaženo vyššího energetického zisku na jednotku hmotnosti biomasy za použití vápence ve fluidním loži oproti písku ve fluidním loži. Z toho se dá usuzovat na vyšší účinnost zplyňovacího procesu za použití vápence ve fluidním loži.



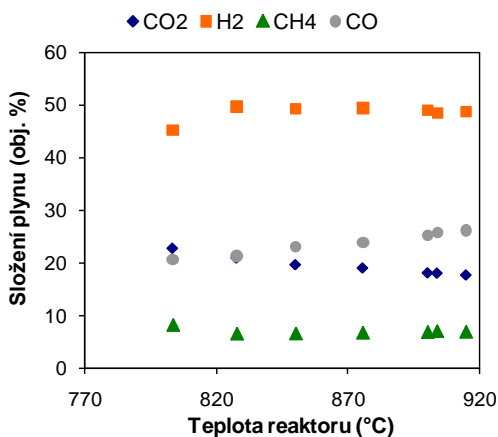
Obr. 5. Vliv teploty reaktoru na energetický zisk ze suché biomasy za použití písku a vápence ve fluidní vrstvě.

### 4.2. Složení plynu

Vliv teploty na obsah majoritních sloučenin je ilustrován pro písek na Obr. 6 a pro vápence ve fluidní vrstvě na Obr. 7.



Obr. 6. Vliv teploty reaktoru na obsah majoritních složek v plynu za použití písku ve fluidním loži.

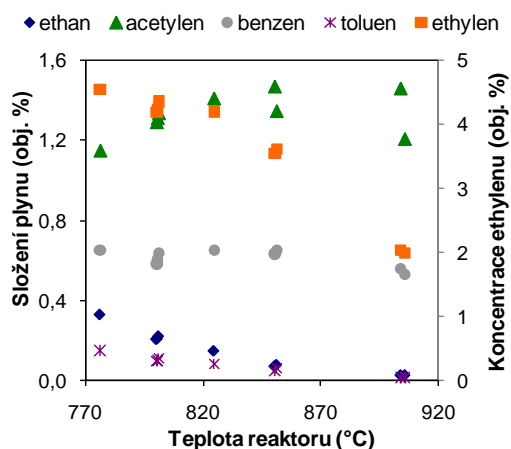


Obr. 7. Vliv teploty reaktoru na obsah majoritních složek v plynu za použití vápence ve fluidním loži.

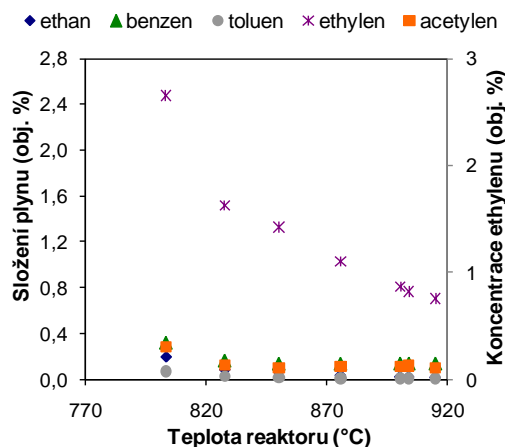
Při užití písku jako fluidní vrstvy s rostoucí teplotou významně stoupala koncentrace  $H_2$  a slabě  $CO_2$ , silně klesala koncentrace  $CO$  a obsah  $CH_4$  se měnil nevýrazně.

Za použití vápence ve fluidní vrstvě je vidět výrazně vyšší zastoupení  $H_2$  a o něco nižší obsah  $CO$  a  $CH_4$ . Majoritní složky plynu za použití vápence ve fluidní vrstvě nevykazovaly tak významnou závislost na teplotě reaktoru jako při použití písku. S rostoucí teplotou v intervalu  $800\text{--}830\text{ }^\circ\text{C}$  mírně vzrostla koncentrace  $H_2$  a mírně klesla koncentrace  $CH_4$ . V celém měřeném intervalu se mírně měnilo zastoupení  $CO$  a  $CO_2$ .

Na Obr. 8 je závislost koncentrace vybraných minoritních sloučenin na teplotě reaktoru za použití písku jako materiálu fluidní vrstvy a na Obr. 9 za použití vápence ve fluidní vrstvě.



**Obr. 8.** Vliv teploty reaktoru na obsah minoritních složek v plynu za použití písku ve fluidním loži.

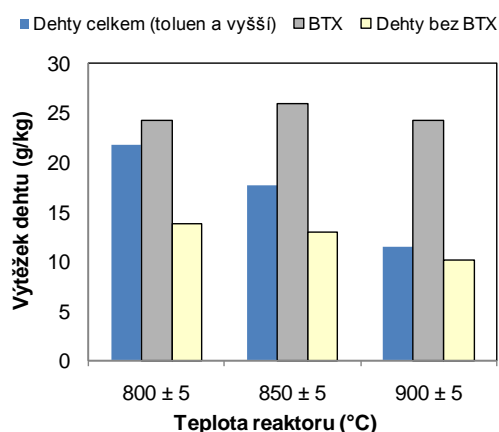


**Obr. 9.** Vliv teploty reaktoru na obsah minoritních složek v plynu za použití vápence ve fluidním loži.

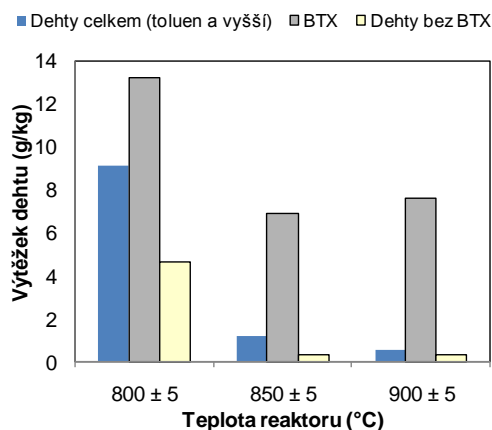
Za použití písku klesala koncentrace ethylenu, ethanu a toluenu. Oproti tomu slabě rostla koncentrace termodynamicky stabilního acetylenu a koncentrace termodynamicky stabilního benzenu zůstávala konstantní.

Za použití vápence je patrné výrazně nižší zastoupení minoritních sloučenin v plynu než za použití písku. S rostoucí teplotou pak dále klesala koncentrace ethylenu, ethanu a toluenu a koncentrace acetylenu a benzenu zůstávala konstantní.

V plynu byly stanovovány i dehty. V grafech na Obr. 10 a Obr. 11 jsou složky dehtu rozděleny do tří skupin. První skupinou jsou dehty dle definice v tzv. tar protokolu [23], tedy sloučeniny o molekulové hmotnosti toluenu a vyšší. Druhou uvedenou skupinou vyšších uhlovodíků je skupina BTX (benzen, toluen, xyleny atd.). Sloučeniny skupiny BTX obvykle nezpůsobují problémy v aplikaci plynu do plynových motorů, a proto jejich zařazení mezi dehty není jednoznačné. Dále je tedy uvedena i skupina dehtů bez BTX, která v plynových motorech způsobuje obtíže.



**Obr. 10.** Vliv teploty reaktoru na výtěžek dehtu za použití písku ve fluidním loži.



**Obr. 11.** Vliv teploty reaktoru na výtěžek dehtu za použití vápence ve fluidním loži.

Za použití písku ve fluidním loži s rostoucí teplotou klesal obsah celkových dehtů a dehtů bez BTX. Obsah BTX zůstával konstantní.

Za použití vápence ve fluidním loži bylo pozorováno výrazné snížení výtěžku dehtu i BTX oproti použi-



tí písku. S rostoucí teplotou byl pozorován významný pokles obsahu dehtů jak definovaných dle Tar protokolu, tak i bez BTX. Výtěžek BTX klesal hlavně v teplotním intervalu 800 až 850 °C.

Změny ve složení plynu s rostoucí teplotou reaktoru je možné v souladu s Le Chatelierovým principem vysvětlit zvyšováním významu endotermních reakcí. Jedná se hlavně o heterogenní reakce vodního plynu a parního reformingu methanu, uhlovodíků, tj. i dehtů, jejichž hlavním produktem je vodík.

Rozdílné složení plynu za použití vápence ve fluidním loži je dáno jeho katalytickou aktivitou, tedy podpořením rozkladných reakcí dehtů, minoritních sloučenin a metanu.

## 5. Závěr

V experimentálním zplyňovacím generátoru s tryskající fluidní vrstvou byla zplyňována dřevěná drť vodní parou. Byl zkoumán vliv teploty reaktoru v rozmezí 780–920 °C a vliv materiálu fluidní vrstvy na proces zplyňování.

S rostoucí teplotou rostl výtěžek plynu a klesala jeho výhřevnost díky posouvání rovnováhy endotermních rozkladných reakcí směrem k produktům s nižší výhřevností.

Vliv teploty reaktoru na koncentraci majoritních sloučenin, minoritních sloučenin a dehtů vykázal u sledovaných materiálů fluidní vrstvy rozdílný účinek.

Za použití písku s rostoucí teplotou reaktoru rostlo zastoupení vodíku v plynu a snižoval se obsah metanu i minoritních sloučenin s výjimkou acetyleny a benzenu. Také klesala koncentrace dehtů.

Při nahrazení písku ve fluidní vrstvě reaktoru vápencem byl pozorován znatelný nárůst koncentrace vodíku v plynu, snížení koncentrace minoritních sloučenin a významný pokles koncentrace dehtů a to jak definovaných v Tar protokolu tak i bez BTX. Při zplyňování s vápencem ve fluidní vrstvě generátorový plyn nevykazoval tak významnou závislost na teplotě reaktoru jako při zplyňování s pískem ve fluidní vrstvě.

Použití vápence ve fluidním loži ovlivňuje kladně kvalitu generátorového plynu vzhledem k jeho využití v plynových motorech. Na základě zjištěných poznatků je možné jako optimální teplotu generátoru s čížkovickým vápencem ve fluidní vrstvě navrhnout teplotu okolo 830 °C.

## Poděkování

Tato práce vznikla díky finanční podpoře Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, na základě dvou projektů: WARMES č. 2B08048 a MSM č. 6046137304.

Tato práce byla prezentována na konferenci Chemie energetických oběhů 7 (CHEO), která se konala 9. a 10. 9. 2008 v Praze.

## Literatura

1. Obnovitelné zdroje energie v roce 2007 (výsledky statistického zjišťování). Dostupné z <http://www.mpo.cz/dokument49291.html> (27.11.09).
2. Skoblia S., Tenkrát D., Vosecký M., Pohořelý M., Lisý M., Balaš M., Prokeš O.: Využití biomasy jako obnovitelného zdroje energie. Chem. Listy 100, 34 (2006).
3. Bridgewater A.V.: The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation. Fuel 74 (5), 631 (1995).
4. Hofbauer H., Knoef H.: Success stories of biomass gasification, Handbook Biomass Gasification, BTG (2005).
5. Rauch R. et al.: Steam gasification of biomass at CHP Plant Guessing – status of the demonstration plant, 2nd World Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome (2004). Dostupné z <http://members.aon.at/biomasse/> (27.11.09).
6. Boerrigter H., Rauch R.: Review of applications of gases from biomass gasification, Handbook Biomass Gasification, BTG (2005).
7. Pohořelý M., Vosecký M., Hejdová P., Punčochář M., Skoblia S., Staf M., Vošta J., Koutský B., Svoboda K.: Gasification of Coal and PET in Fluidized Bed Reactor. Fuel 85, 2458 (2006).
8. Koutský B.: Výroba topných plynů z obnovitelných zdrojů zplyňováním. Sborník příspěvků I. konference absolventů kurzů ČZV Plynárenství (2003).
9. Pecho J., Schildhauer T.J., Sturzenegger M., Biollaz S., Wokaun A.: Reactive bed materials for improved biomass gasification in a circulating fluidised bed reactor. Chemical Engineering Science 63, 2465 (2008).
10. Jeremiáš M., Pohořelý M., Vosecký M., Skoblia S., Kameníková P., Svoboda K., Punčochář M.: Vliv reakční teploty na složení plynu z fluidního zplyňování biomasy vodní parou. Energie z biomasy VII, Brno. Sborník příspěvků, str. 65 (2007).
11. Jeremiáš M., Pohořelý M., Vosecký M., Skoblia S., Kameníková P., Svoboda K., Punčochář M.: Vliv teploty na výtěžek vodního plynu při fluidním zplyňování biomasy. Energetika a biomasa, Praha, Sborník přednášek z konference, 135 (2008).
12. Jeremiáš M., Pohořelý M., Vosecký M., Skoblia S., Kameníková P., Svoboda K., Punčochář M.: Experimental Study of Fluidized-Bed Biomass Gasification with CO<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O Mixtures on Limestone and Silica Sand. Fourth International Conference on Clean Coal Technologies CCT2009, Dresden, Německo (2009).
13. Hofbauer H., Rauch R.: Stoichiometric Water Consumption of Steam Gasification by the FICFB-Gasification Process, Progress in Thermochemical Biomass Conversion, Innsbruck (2000). Dostupné z <http://members.aon.at/biomasse/> (27.11.09).
14. Internetové stránky firmy Repotec dostupné na: [www.repotec.at](http://www.repotec.at), staženo (17.09.08).

15. Rapagnà S., Jand N., Kiennemann A., Foscolo P.U.: Steam-gasification of biomass in fluidised-bed of olivine particles, *Biomass and Bioenergy* 19, 187 (2000).
16. Turn S., Kinoshita C., Zhang Z., Ishimura D. and Zhou J.: An experimental investigation of hydrogen production from biomass gasification, *Int. J. Hydrogen Energy* 23, 641 (1998).
17. Lv P.M., Xiong Z.H., Chang J., Wu C.Z., Chen Y., Zhu J.X.: An experimental study on biomass air-steam gasification in fluidized bed, *Bioresource Technology* 95 (2004).
18. Vosecký M., Pohořelý M., Kameníková P., Skoblja S., Punčochář M., Koutský B.: Effects of Bed Materials on Gas Quality at Gasification of Biomass and Plastic Waste in the Atmospheric Fluidized-bed Reactor. 2nd International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg (2007).
19. Maršák J., Skoblja S.: Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy. *Chem. Listy* 96, 813 (2002).
20. Kameníková P., Skoblja S., Vosecký M., Pohořelý M., Punčochář M., Koutský B.: Application of New Methods for Fast Tar Determination. 2nd International Freiberg Conference on IGCC & XtL Technologies, Freiberg (2007).
21. Simell P.: Catalytic hot gas cleaning of gasification gas. *Doktorská disertační práce*. Technical research centre of Finland (1997).
22. Delgado J., Aznar M., Corella J.: Calcined Dolomite, Magnesite and Calcite for cleaning hot gas from a fluidized bed biomass gasified with steam: Live and usefulness. *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 3637 (1996).
23. Neeft J. P. A., Knoef H. A. M., Zielke U., Sjöström K., Hasler P., Simell P. A. et al.: Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gases, Energy Project ERK6-CT1999-2002. Dostupné z [www.tarweb.net](http://www.tarweb.net) (27.11.09) .

*Michael Pohořelý<sup>a,b</sup> (pohorely@icpf.cas.cz), Michal Jeremiáš<sup>a,b</sup>, Sergej Skoblja<sup>c</sup>, Martin Vosecký<sup>a</sup>, Petra Kameníková<sup>a</sup>, Michal Šyc<sup>a</sup>, Markéta Tošnarová<sup>a</sup>, Miroslav Punčochář<sup>a</sup>, Karel Svoboda<sup>a</sup>*

*<sup>a)</sup> Institute of Chemical Process Fundamentals of the ASCR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6.*

*<sup>b)</sup> Department of Power Engineering, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6.*

*<sup>c)</sup> Department of Gas Technology, Coking Chemistry and Air Protection, Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6.*

### ***Allothermal Fluidized Bed Biomass Gasification***

Biomass has the potential to become the key renewable source of electrical energy in the Czech Republic. Presently, the gasification in conjunction with gas motor is the most viable technology for the transformation of ligno-cellulosic biomass to electrical energy.

A wood chips fuel was gasified in the experimental atmospheric fluidized bed reactor. The influence of reactor temperature and material of the fluidized bed on gas composition and gas yield was studied. Calcite as a material of the fluidized bed was found to have positive catalytic effect on gas composition and gas yield. Optimum temperature for the in-bed use of calcite was proposed to be around 830 °C.