

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ
Energetický ústav

Ing. Marek Baláš

ČIŠTĚNÍ ENERGOPLYNU KOVOVÝMI KATALYZÁTORY

zkrácená verze Ph.D. Thesis

Obor: Konstrukční a procesní inženýrství

Školitel: Doc. Ing. Zdeněk Skála, CSc.

Oponenti: Prof. Ing. Pavel Noskievič, CSc.

Doc. Ing. Viktor Kabát, CSc.

Datum obhajoby:

KLÍČOVÁ SLOVA

biomasa, zplyňování, dehet, čištění plynu, katalytické metody,

KEYWORDS

biomass, gasification, tar, gas cleaning, catalytic methods,

MÍSTO ULOŽENÍ PRÁCE

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav,
Odbor energetického inženýrství

© Marek Baláš, 2010

ISSN 1213-4198

ISBN 978-80-214-

OBSAH

OBSAH	3
1 ÚVOD	5
2 ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY	5
2.1 NEČISTOTY V PLYNU	7
2.2 POŽADAVKY NA ČISTOTU PLYNU.....	9
3 KATALYZÁTORY PRO ČIŠTĚNÍ PLYNU	9
3.1 KATALYTICKÉ DEGRADAČNÍ METODY.....	11
3.2 PROVOZNÍ PROBLÉMY A DEAKTIVACE NIKLOVÝCH KATALYZÁTORŮ	11
4 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ	12
5 METODIKA MĚŘENÍ A PRŮBĚH EXPERIMENTŮ	13
6 VÝSLEDKY EXPERIMENTÁLNÍ ČINNOSTI	15
6.1 ÚČINNOST ROZKLADU DEHTU	15
6.1.1 <i>KATALCO 46-3Q</i>	15
6.1.2 <i>ShiftMax 820</i>	17
6.1.3 <i>G1-80</i>	19
6.2 RYCHLOST DEAKTIVACE	21
6.3 SOUHRN VÝSLEDKŮ	22
7 ZÁVĚR	24
8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	26
9 CURICULUM VITAE	28
10 ABSTRACT	30

1 ÚVOD

V souladu s vývojem v Evropské unii je jedním z cílů energetické politiky České republiky rozvoj obnovitelných zdrojů energie (OZE) a větší využití alternativních paliv, zejména odpadů. 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. Při hodnocení efektivity každého zdroje hraje významnou roli skutečnost, do jaké míry je v průběhu roku využíván instalovaný výkon [1]. Nevýhodou většiny OZE je malý koeficient využitelnosti a jejich nespolehlivost při změně počasí, kdy může kdykoli dojít k výpadku dodávek energie. 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 výkyvům počasí, a u které určitou sezónnost můžeme vyrovnat logistikou zásobování.

Technologií pro využívání biomasy je celá řada, tato práce se zabývá 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, ruku v ruce s první ropnou krizí a k masivní instalaci větších zdrojů elektrické energie došlo během 80. a 90. let minulého století. V současné době jsou ve světě provozovány stovky jednotek malých a středních výkonů (do 15 MW_e) 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_e) 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 práce se zabývá snížením obsahu dehtu na úroveň přijatelnou pro koncová zařízení. Obsahuje rešerši o zplyňování biomasy a čištění plynu a praktickou část, ve které jsou shrnuty výsledky experimentů katalytického čištění plynu vzniklého při zplyňování biomasy v atmosférické fluidní vrstvě.

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

2 ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

Biomasa je definována jako veškerá organická hmota, která vzniká v živých organismech (živočišných či rostlinných) – jde tedy o veškerou živou přírodu. Z hlediska energetického využití jde v podmínkách České republiky většinou o dřevo (či jeho odpad), slámu a jiné zemědělské zbytky a exkrementy užitkových zvířat, či o energeticky využitelný komunální odpad atp.

Z vlastností biomasy sledujeme zejména její složení, výhřevnost, vlhkost a obsah nežádoucích látek a příměsí, které mohou proces negativně ovlivnit.

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

- termochemické přeměny biomasy – spalování, rychlá pyrolýza, zplyňování
- biochemické přeměny biomasy – alkoholové kvašení, metanové kvašení,
- fyzikální a chemické přeměny biomasy – mechanické (štípání, drcení, lisování, briketování, peletování, mletí, atd.), chemické (esterifikace surových bioolejů).

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

Zplyňování je termochemický proces probíhající za nedostatku kyslíku při vyšších teplotách. Hlavní reakce jsou uvedeny v Tab. 1. 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 [2]. Hlavními složkami plynu jsou CO, H₂ a CH₄. Teplo, které z procesu zplyňování odchází v plynu, 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 %.

Tab. 1 Přehled základních zplyňovacích reakcí [3,4]

Název reakce	rovnice	reakční teplo ΔH_r [kJ.mol ⁻¹]	
konverze uhlíku vodní parou	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	+131,3	rovnice 1
	$C + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	+90,2	rovnice 2
Boudouardova reakce	$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$	+172,4	rovnice 3
reakce vodního plynu	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	-42,1	rovnice 4
metanizační reakce	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	-74,8	rovnice 5
	$2CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + CO_2$	-247,3	rovnice 6
částečná oxidace	$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-110,5	rovnice 7
oxidační reakce	$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-393,5	rovnice 8
	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-576,3	rovnice 9
	$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-529,3	rovnice 10
	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-482,2	rovnice 11

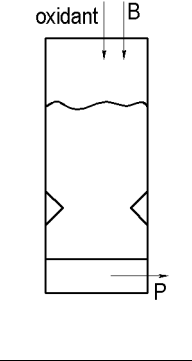
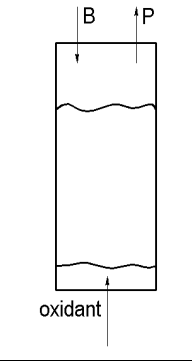
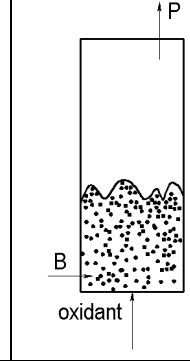
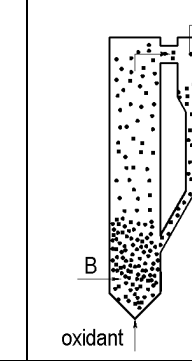
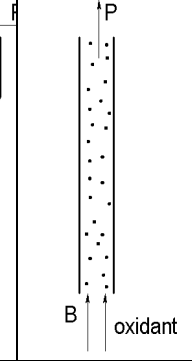
Do dnešního dne byla vyvinuta řada konstrukcí zplyňovacích zařízení. Některé koncepce se liší zásadně, u některých jde pouze o detailní odlišení. V zásadě je však lze rozdělit do tří skupin:

- s pevnou vrstvou lože v souproudeém, nebo protiproudeém uspořádání,
- s fluidní vrstvou, a to buď hustou, nebo bublající, anebo cirkulující,

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

Základní rozdíly ve výkonech, teplotách, požadavcích na palivo a čistotě plynu jsou v Tab. 2.

Tab. 2 Základní typy a charakteristiky zplyňovačů [5,6,7]

Typ	souproudý	protiproudý	stacionární	cirkulující	unášivý
					
skupina	pevná sesuvná vrstva		atmosférická fluidní vrstva		unášená vrstva
t_{max} (°C)	900 – 1200	700 – 900	< 900	< 900	< 1500
$t_{p,out}$ (°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

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

2.1 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 díky korozi, ucpávání přírodních cest a zadehtování pracovních ploch motorů a turbín, což může vést až k vážným poruchám provozovaného zařízení. Nečistoty obsažené v plynu jsou [8]:

- prach (tuhý úlet),
- alkalické sloučeniny,
- sloučeniny obsahující dusík,
- dehet.

Vzhledem k tomu, že se hlavní část práce zabývá odstraňováním dehtu z plynu, podíváme se na dehet podrobněji.

Dehet vzniká jako vedlejší produkt pyrolyzních reakcí, kde jeho hlavním zdrojem je prchavá hořlavina. Nejlépe je dehet popsán v Tar Protocolu [9], který jej definuje a pojednává o jeho složkách, vlastnostech, jímání a analýze. Obsah dehtu v plynu ze

zplyňování biomasy kolísá od 1 do 10 g.m_n⁻³ v závislosti na typu zplyňovače (viz. Tab. 2), teplotě v loži při zplyňování, teplotě a době setrvání plynu ve freeboardu a charakteristice paliva (granulometrie, vlhkosti, atp.) [10,11].

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

- Primární dehet – obsahuje přímé produkty pyrolýzy, vzniká nejvíce při 500 °C, při teplotách okolo 800 °C je jeho vznik minimální. Hlavním zdrojem je prchavá hořlavina, jedná se o termicky nestálý dehet, který při vyšší teplotě přechází na dehet sekundární.
- Sekundární dehet – vzniká v rozmezí teplot 500–1000 °C, maximum jeho koncentrace je při 750 °C, kdy se začíná přetvářet v dehet terciární.
- Terciární dehet – vzniká při teplotách nad 650 °C (max. 900 °C), s rostoucí molekulovou hmotností obsah jednotlivých složek dehtu klesá, avšak jejich stabilita je daleko vyšší.

Další možné rozdělení zavedla laboratoř ECN, která dehet rozdělila podle nejdůležitějších vlastností – teploty počátku kondenzace a rozpustnosti ve vodě. Toto rozdělení je uvedeno v Tab. 3. Kondenzace je důležitá zejména s respektováním nečistot při chlazení plynu nebo v čistících opatřeních. Tato klasifikace je vhodná zejména pro sekundární a terciární složky dehtu.

Tab. 3 Systém klasifikace složek dehtu se zaměřením na jejich vlastnosti [12]

Třída	charakteristika	příklady složek
1	složky nezjistitelné plynovou chromatografií – kondenzují při vysokých teplotách ve velmi nízké koncentraci	fragmenty biomasy, nejtěžší dehet (smůla)
2	heterocyklické sloučeniny – vykazují vysokou rozpustnost ve vodě, velice reaktivní	fenol, kresol, quinolin, pyridin
3	aromatické složky – lehké uhlovodíky, které jsou důležité z hlediska reakčního spojení dehtu, ale ne příliš z hlediska kondenzace a rozpustnosti, vysoce těkavé, nízký rosný bod, zůstávají v plynném stavu	toluen, xylen, etylbenzen, iden, 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, metyl-naftalen, etenyl-naftalen, acenafylen, acenaften, fluoren, fenantren,
5	těžké polyaromatické uhlovodíky (≥ 4 kruhové PAH) – tyto sloučeniny mají nejvyšší kondenzační teplotu, přes své malé zastoupení (do 10 %) velice ovlivňují rosný bod dehtu	fluoranten, pyren, cysen, benzo-antracen; benzo-fluoranten; benzo-pyren; perylen; indeno-pyren; dibenzo-antracen; benzo-perylen
6	sloučeniny zjistitelné GC, avšak neidentifikovatelné	neznámé

2.2 POŽADAVKY NA ČISTOTU PLYNU

Plyn generovaný ve zplyňovacích generátorech na biomasu má širokou škálu využití. Omezením použití plynu je jeho znečištění prachem, dehty atp. 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 nebývají 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 těchto požadovaných limitů je náročné na technologie. O požadavcích výrobců na kvalitu plynu souhrnně vypovídá Tab. 4.

Tab. 4 Požadavky na přípustný obsah nečistot pro energetická zařízení využívající energoplyn

Sloučenina	spalovací motor	spalovací turbína	palivové články
dehet	< 50 (100) mg.m ⁻³	< 5 mg.m ⁻³	< 1 mg.m ⁻³
prach	< 100 mg.m ⁻³	< 1 mg.m ⁻³	< 0,1 mg.m ⁻³
H ₂ S	< 700 mg.m ⁻³	< 1 ppm	< 60 ppb
HCl	< 100 mg.m ⁻³	< 0,5 ppm	< 10 ppb
alkálie (Na, k, Li)	-	< 1 ppm	n.d.

3 KATALYZÁTORY PRO ČIŠTĚNÍ PLYNU

Pro odstranění prachu existuje mnoho v praxi ověřených metod (cyklony, bariérové filtry, elektrostatické odlučovače, tkaninové filtry, mokré pračky atp.) – více v literatuře [13,14]. Stejně tak je i mnoho metod pro odstraňování dehtu (kondenzace a vypírka, organická rozpouštědla, filtry s aktivním uhlím, reforming aj.). Ale kombinace těchto dvou nečistot většinu zmiňovaných metod vylučuje. U starších zařízení je pro čištění plynu nejčastěji aplikována kombinace horkého cyclonu, mokrého elektrostatického filtru (nebo bariérového filtru) a mokré vypírky. Hlavní nevýhodou této cesty (hlavně mokré vypírky) je ztráta citelného tepla plynu a velké množství odpadní vody a energetická náročnost. U novějších zařízení se již začíná objevovat rozklad dehtu s využitím katalytických reakcí pro štěpení dehtu. Nejčastěji používanými katalyzátory jsou buď katalyzátory přírodní (dolomit, olivín, zeolit, kalcit) nebo katalyzátory na bázi kovu (Ni, Mn, Co apod.) [15]. Obě tyto varianty mají své výhody i nevýhody. Nekovové i kovové katalyzátory se používají pro redukci množství dehtu obsaženého v plynu v separátních reaktorech s pevným ložem, nekovové katalyzátory se také používají jako materiál do fluidních loží, kde působí jak na tvorbu dehtu, tak na ustálení fluidní vrstvy [16]. Nejčastěji využívaný nekovový (přírodní) katalyzátor je dolomit – uhličitan vápenato-hořečnatý.

Z průmyslových katalyzátorů lze pro redukci dehtu s výhodou využít katalyzátorů používaných v petrochemickém průmyslu pro reforming nafty a zemního plynu na syntetický plyn, pro odstraňování CO₂, získávání vodíku pro palivové články atp. Jejich výrobou se zabývá poměrně velké množství firem (Haldor Topsøe, BASF,

Johnson Matthey Catalysts atp.). Mezi nejrozšířenější katalyzátory patří tzv. nosičové katalyzátory, kdy se aktivní složka 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. V Tab. 5 je uvedeno porovnání katalytické aktivity pro jednoduché oxidační reakce vodíku a uhlovodíků.

Tab. 5 Porovnání katalytické aktivity [17]

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

Z katalyzátorů na kovové bázi je nejběžnější nikl nanesený na různých nosičích (Al₂O₃, SiO₂, MgAl₂O₄, zeolit). Katalyzátorům a jejich aplikaci pro čištění plynu od dehtu je věnovaná celá řada odborných publikací. Studie byly 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 redukovány nebo odstraněny a roste obsah H₂ a CO₂ v plynu. Některé studie také ukazují, že nikl redukuje množství NH₃ v plynu. Reformingové 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.

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 C₁ (CO, CO₂, CH₄).

Porovnání niklových a přírodních katalyzátorů:

- Vyšší aktivita – při aplikaci niklového katalyzátoru lze využít vyšší prostorové rychlosti, to umožňuje konstrukci kompaktnějšího reaktoru s nižšími ztrátami tepla do okolí, nižšími náklady atp.
- Nižší provozní teploty – jejich aktivita je vysoká i při teplotách pod 650 °C. Při této teplotě je možné odprášení provádět pomocí horkých keramických a koláčových filtrů nebo filtrů s pískovou náplní.
- Náchylnost k deaktivaci – slabinou průmyslově vyráběných katalyzátorů je deaktivace snižující účinnost i životnost katalyzátorů – více v kapitole 3.2.
- cena – cena kovových katalyzátorů je několikanásobně vyšší než u katalyzátorů přírodních.

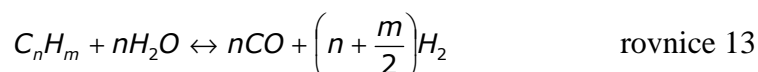
3.1 KATALYTICKÉ DEGRADAČNÍ METODY

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, CO₂ a H₂. Při procesu probíhají především následující chemické pochody [18]:

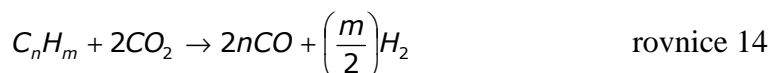
- Katalytické krakování – proces, při kterém jsou štěpeny vysokomolekulární látky. Mimo štěpných reakcí dochází také k izomeraci a dehydrogenaci. Příkladem mohou být aluminosilikátové katalyzátory, které pracují při teplotách 450–530 °C a tlacích 0,07–0,3 MPa. Na těchto katalyzátorech se usazuje koks,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



- Parní reforming – 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.



- Suchý reforming – je reakce uhlovodíků s CO₂. Reakce je endotermnější než reakce parního reformingu a pro dosažení obdobné účinnosti je třeba zajistit vyšší teplotu. Pro teploty pod 650 °C je tato reakce minimální. Dále na povrchu katalyzátoru probíhá reakce vodního plynu a metanizační reakce.



- 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, v redukční atmosféře vznikají saze, které se usazují na povrchu katalyzátorů a pevných plochách filtračního zařízení.



3.2 PROVOZNÍ PROBLÉMY A DEAKTIVACE NIKLOVÝCH KATALYZÁTORŮ

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

- Blokováním aktivních center katalyzátoru v důsledku zauhlíkování – tvorba uhlíku (koku) je nechtěný efekt reakcí na povrchu katalyzátoru. Na zauhlíkování se nejvíce podílí zpětná Boudouardova reakce a metanizační reakce a je také závislé na podílu PAH v dehtu (se vzrůstajícím počtem benzenových jader míra zauhlíkování roste). Při nižších teplotách převládá

tvorba podle exotermní zpětné Boudouardovy reakce, tvorba uhlíku z krakovacích reakcí převažuje při teplotách vyšších [19]. Známe několik typů uložení uhlíku: zapouzdřený (pod 400 °C), vousatý (vzniká nad 500 °C), pyrolytický (nad 650°C). Základy formování uhlíku a možnosti minimalizace jsou v literatuře [20,21]. 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.

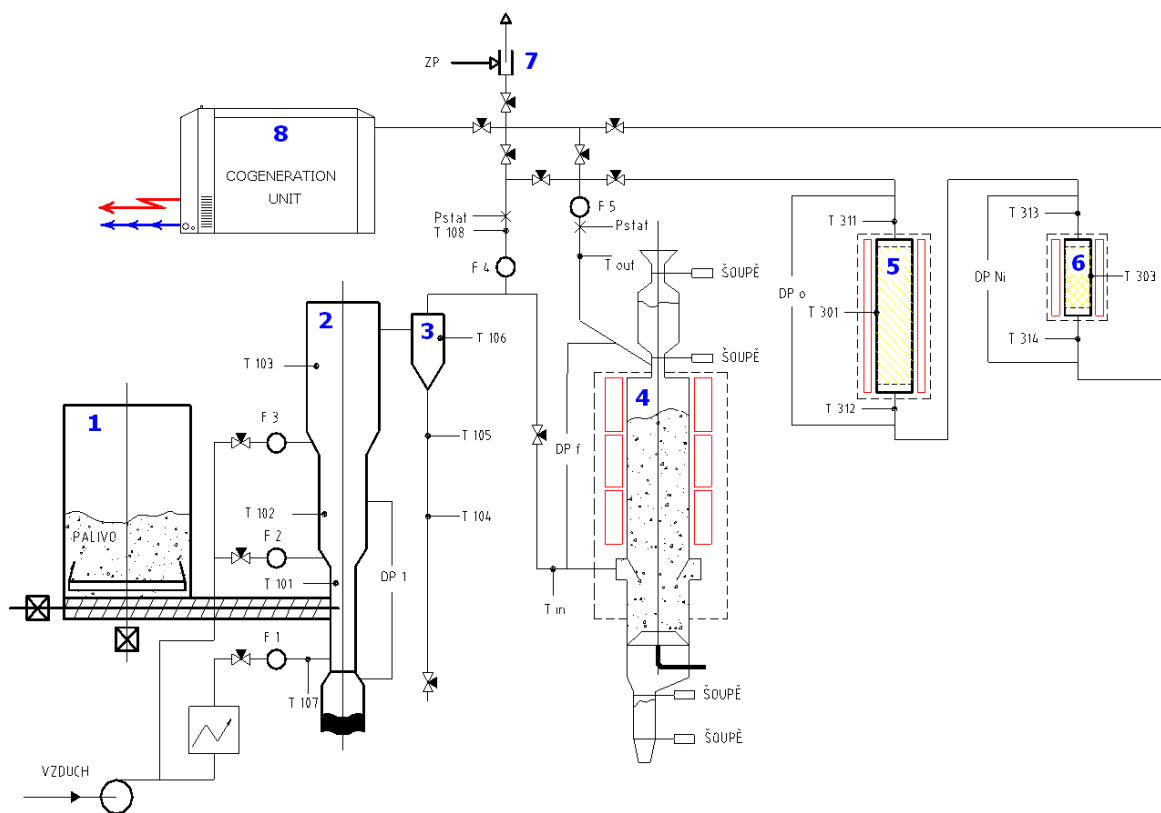
- Katalytickými jedy (H_2S) či látkami blokujícími porézní systém katalyzátoru (alkalické kovy, SiO_2) – katalytické jedy jsou látky, které velmi silně adsorbují na povrchu katalyzátoru a tím zabraňují přístupu žádoucích složek k aktivním centrům katalyzátoru. U kovových katalyzátorů mají účinky jedy sloučeniny prvků skupin Vb a VIb periodické soustavy prvků (S, As, Se, Te, Pb, Sb atp.) nebo sloučeniny obsahující nenasycené vazby. 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. 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.
- Nevratnými změnami systému nosič-katalyzátor – slinováním se zvětšuje velikost niklových krystalků, což má za následek zmenšování plochy povrchu a následně snižování aktivity katalyzátoru. Rychlost slinování niklových krystalků úzce souvisí s teplotou, morfologií povrchu, strukturou nosiče a podmínkami kalcinace a aktivace. Odolnost vůči slinování se zvyšuje vhodnou volbou nosiče s termicky rezistentní mikroporézní strukturou, kde jsou jednotlivé krystalky vzájemně separovány vhodným tvarem podkladu [22,23].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ZAŘÍZENÍ

Experimentální část sloužila k ověření teoretických poznatků v praxi. K realizaci experimentů bylo využito stávající poloprovozní zařízení Biofluid 100 postavené v laboratořích Energetického ústavu. Jde o atmosférický fluidní zplyňovač s bublinkující fluidní vrstvou na biomasu a tříděný odpad. Výkon jednotky v plynu je 100 kW. Zplyňovací medium je použit vzduch. Při běžném provozu je vygenerováno 33–35 $m_n^3 \cdot \text{hod}^{-1}$ surového plynu o spalném teple 4–7 $MJ \cdot m_n^{-3}$. Plyn obsahuje oxid uhelnatý (12–17 %), oxid uhličitý (15–20 %), vodík (9–14 %), metan (3–5 %), kyslík (do 0,3 %), další uhlovodíky (do 1 %), dusík, argon a stopové množství příměsí. Mimo plynných složek je v plynu přítomen tuhý nedopal (řádově 0,1–5 $g \cdot m_n^{-3}$) a dehet (do 10 $g \cdot m_n^{-3}$).

U stendu byl instalován horký katalytický filtr, který sloužil pro výzkum čištění dolomitem. Tato nádoba však byla pro zkoumání kovových katalyzátorů nevhodná, proto byla navržena nádoba nová. Nejprve byly katalyzátory vyzkoušeny v laboratorním filtru s omezeným průtokem plynu, poté byla navržena nová měřicí trať, vycházející ze zkušeností z malého filtru a znalostí získaných při literární rešerši. Trať ve výsledku zahrnovala původní nádobu horkého filtru pro čištění

plynu od prachu, ochranné lože pro jímání sírných sloučenin a vlastní filtr pro testování kovových katalyzátorů. Výsledná trať je na Obr. 1. Nové filtrační nádoby byly navrženy pro plný průtok plynu a byly osazeny elektrickými tělesy s regulací pro natápění filtrů při najíždění a pro regulaci pracovní teploty.



Obr. 1 Schéma zařízení Biofluid 100 včetně filtrů; 1-zásobník paliva, 2-zplyňovací reaktor, 3-cyklon, 4-horký katalytický filtr, 5-ochranný filtr, 6-niklový filtr, 7-hořák, 8-kogen. jednotka

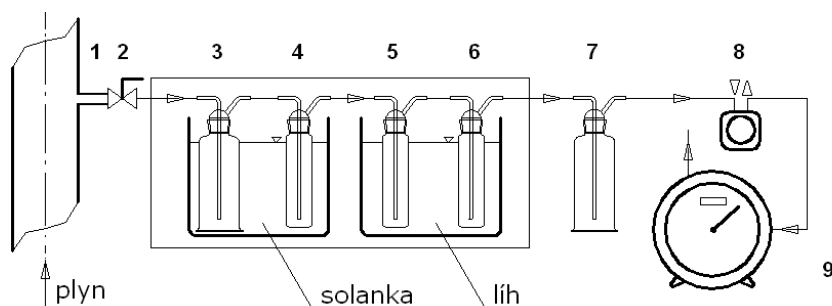
5 METODIKA MĚŘENÍ A PRŮBĚH EXPERIMENTŮ

Experimentální část disertační práce se zabývá praktickým výzkumem katalyzátorů. Pro tyto experimenty bylo nutné zvolit jednotnou metodu měření, odběru vzorků a jejich analýzy.

Hlavní měřenou veličinou je množství dehtu obsaženého v plynu. Dalším ukazatelem účinnosti katalyzátorů je změna koncentrace základních složek plynu – CO, CO₂, H₂ a uhlovodíků. Pro stanovení podmínek je pak nutno sledovat další fyzikální veličiny – teplotu, tlak, průtok plynu, množství dodávaného paliva, množství primárního vzduchu. Všechny měřené veličiny jsou zaznamenávány po celou dobu měření řídicím počítačem nebo datalogery.

Pro analýzu složení generovaného plynu lze v zásadě rozlišit on-line měření (CO₂, CO a O₂) a měření diskontinuální – odběrem do skleněných vzorkovnic a následný rozbor. 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.

Pro stanovení obsahu dehtu byla navržena odběrová trať i postup při odběru vzorků podle dokumentu známého jako Tar Protocol, který slouží coby univerzální směrnice pro odběr a analýzu vzorků dehtu a prachu [24]. Schéma upravené trati je na Obr. 2. 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 chlazeny ve studené lázni ze solanky (okolo $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), promývačky 5 a 6 jsou ponořeny v lihové lázni o teplotě $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po průchodu záložní filtrační promývačkou (7) a čerpadlem (8) vstupuje plyn do bubnového plynoměru (9), odkud vystupuje do atmosféry. Pro vyšší účinnost jímání jsou v promývačkách nasypány skleněné kuličky. Jako náplň promývaček byl použit aceton.



Obr. 2 Schéma trati pro odběr vzorků dehtu

Vzorky dehtu 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. Po odebrání potřebného množství byl aceton s jímáním dehtem slit do vzorkovnice, promývačky a skleněné kuličky propláchnuty acetonem (aceton přidán do vzorkovnice) a vzorek je uložen a odeslán k analýze na VŠCHT v Praze. Analýza obsahu dehtu v plynu byla prováděna pomocí plynové chromatografie s využitím hmotnostního spektrometru. V našem případě byl pro stanovení složení dehtu použit plynový chromatograf Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem Hewlett Packard MSD 5973.

Vlastní měření probíhala v několikadenních blocích. První den bylo nutné pro experimenty nachystat zplyňovací generátor a filtry (vyčištění, doplnění atd.), v dalších dnech pak probíhalo samotné měření. Experimenty byly jak časově, tak personálně náročné. Bylo při nich nutné zajistit stabilní chod zplyňovacího reaktoru, obměnu náplně horkého filtru, kontrolu chodu filtrů, on-line měření a odebírat jednorázové vzorky plynu a dehtu. Na měření se většinou podílelo 3–5 lidí. Postup měření by se dal ve stručnosti popsat takto. Po zapálení byl reaktor uveden do spalovacího režimu, aby se vyhřál. Po dosažení teplot nad $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ byl převeden do režimu zplyňování a plyn byl vpuštěn do filtrů, které mezitím byly na požadovanou teplotu vyhřívány elektricky. Kovový katalyzátor byl před použitím aktivován vodíkem. Po ustálení teplot v celém zařízení na požadované výši se přistoupilo k odběru vzorků. Po ukončení experimentu byly vzorky poslány na VŠCHT Praha k rozborům. Další práce spočívala ve vyhodnocení měření. Z každého měření byla vyhotovena zpráva popisující měření, shrnující výsledky a navrhuující opatření pro další měření.

6 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 množství protečeného plynu při konstantní teplotě

Pro provedení experimentů byly pořízeny tři vzorky katalyzátorů:

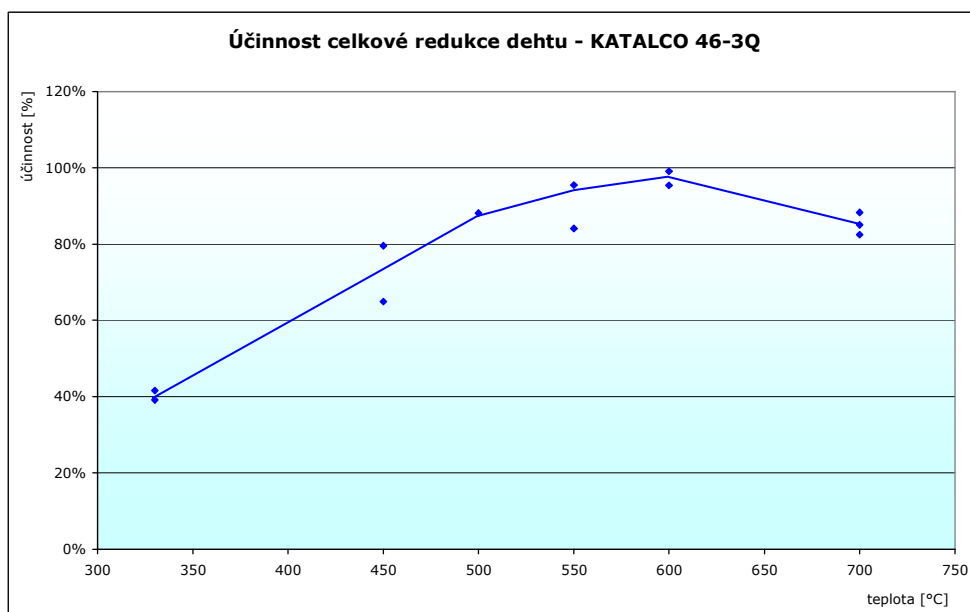
- G1-80, fy. BASF – jedná se o adiabatický pre-reformingový katalyzátor pro výrobu plynu z ropných produktů. Hlavní aktivní složkou katalyzátoru je oxid niklu. Další prvky jsou Cr_2O_3 , MgO , SiO (do 0,2 %). Pracovní teplota katalyzátoru je nad 510 °C.
- ShiftMax 820, fy. SÜD-CHEMIE – katalyzátor na bázi kobaltu (CoO 2–4 %) a molybdenu (MoO_3 11–13 %) na nosiči z Al_2O_3 . Další složkou je MnO (<5 %). Pracovní teplota je okolo 500 °C.
- KATALCO 46-3Q, fy. Johnson-Matthey Catalysts – pre-reformingový katalyzátor na bázi niklu na keramickém nosiči pro rozklad těžké nafty. Obsah niklu je 23 %, katalyzátor dále obsahuje promotor K_2O (do 7 %) proti usazování uhlíku a stopové množství ZrO_2 . Pracovní teplota je nad 400 °C.

6.1 ÚČINNOST ROZKLADU DEHTU

Účinnost rozkladu dehtu z plynu byla sledována na všech třech typech katalyzátorů. Z porovnání jednotlivých tříd dehtu vyplývá, že složky třetí třídy kondenzují pod teplotou 0 °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.

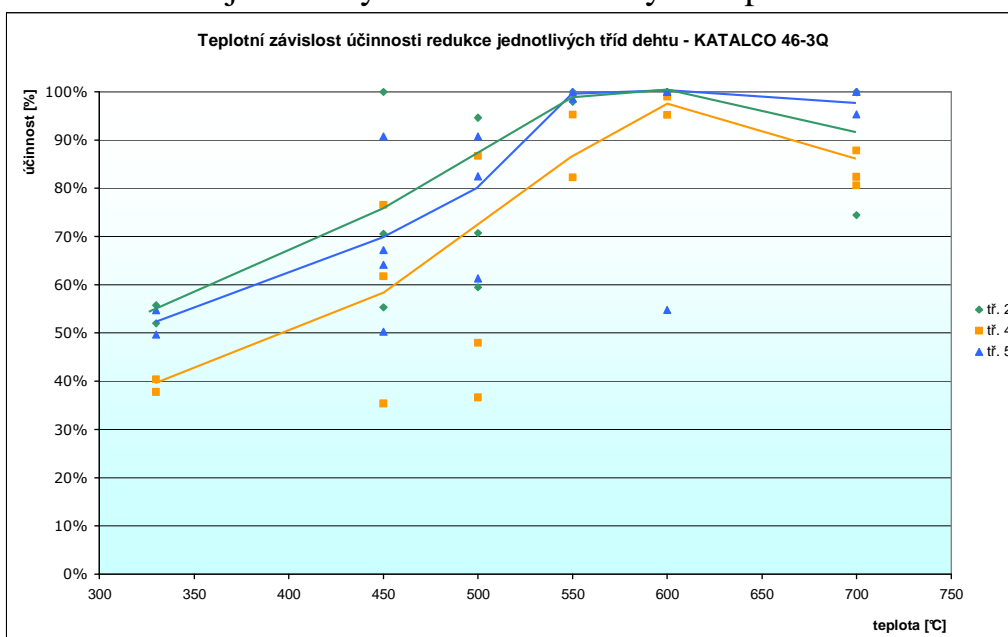
6.1.1 KATALCO 46-3Q

S katalyzátorem KATALCO 46-3Q bylo provedeno nejvíce experimentů. Jak je patrné z grafu na Obr. 3, 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.



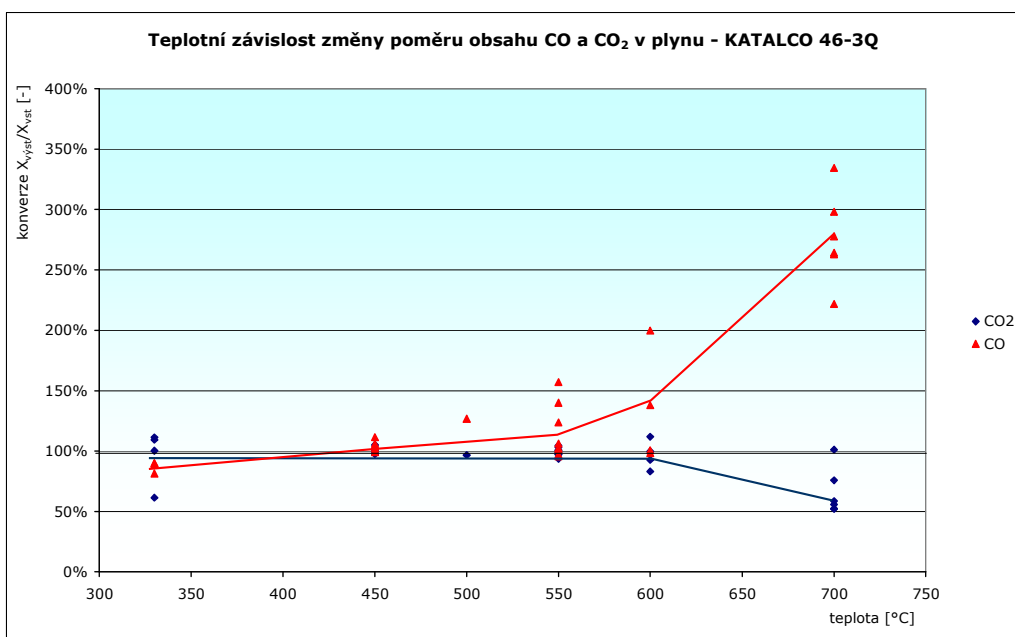
Obr. 3 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě

Na Obr. 4 je pak znázorněna účinnost odstraňování jednotlivých tříd složek dehtu. Z výsledků je patrné, že odstraňování tříd 2 a 5 probíhá s velkou účinností, ale třída 4 je redukována s nejnižší účinností. Z dalších výsledků je také patrné, že poměr účinností odstraňování jednotlivých tříd není závislý na teplotě.



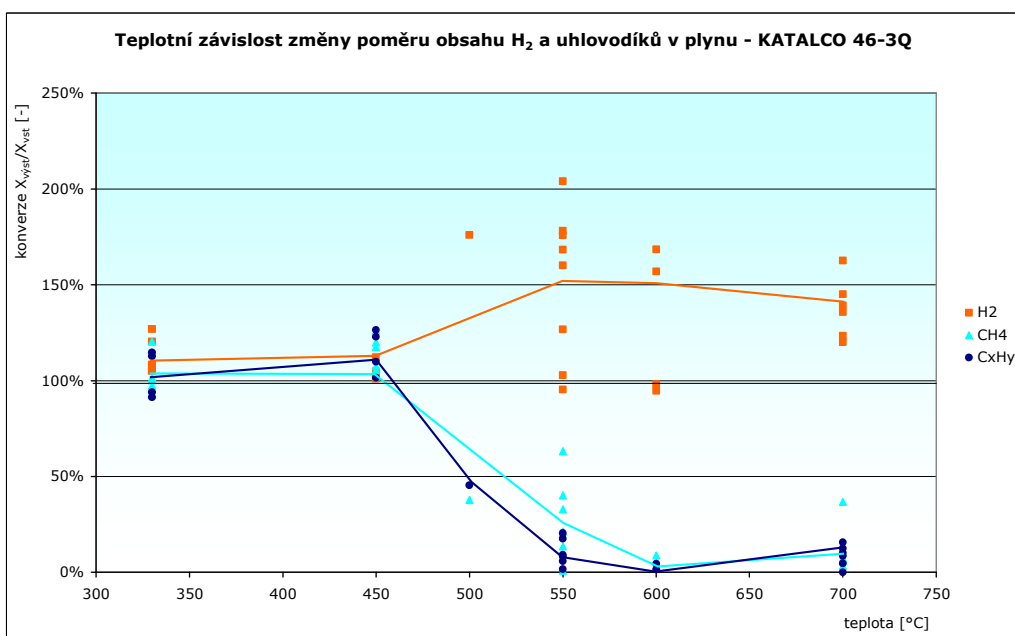
Obr. 4 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě

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 vypořizovat změny chování katalyzátoru. Zdárný průběh krakování dehtu se projevuje snižováním obsahu uhlovodíků v plynu a nárůstem podílu CO a H₂ v plynu. Následující grafy (Obr. 5 a Obr. 6) znázorňují změny nejdůležitějších složek plynu před a za filtrem.



Obr. 5 Závislost změny koncentrace CO a CO₂ v plynu na teplotě

Z grafů je patrné přibývání 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. 6.

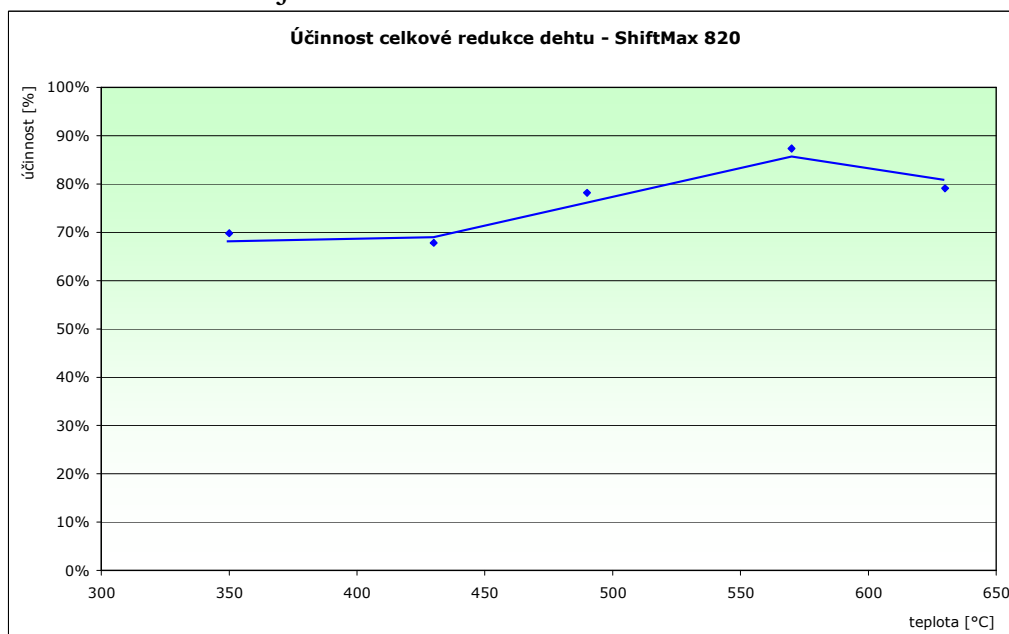


Obr. 6 Závislost změny koncentrace H₂ a uhlovodíků v plynu na teplotě

6.1.2 ShiftMax 820

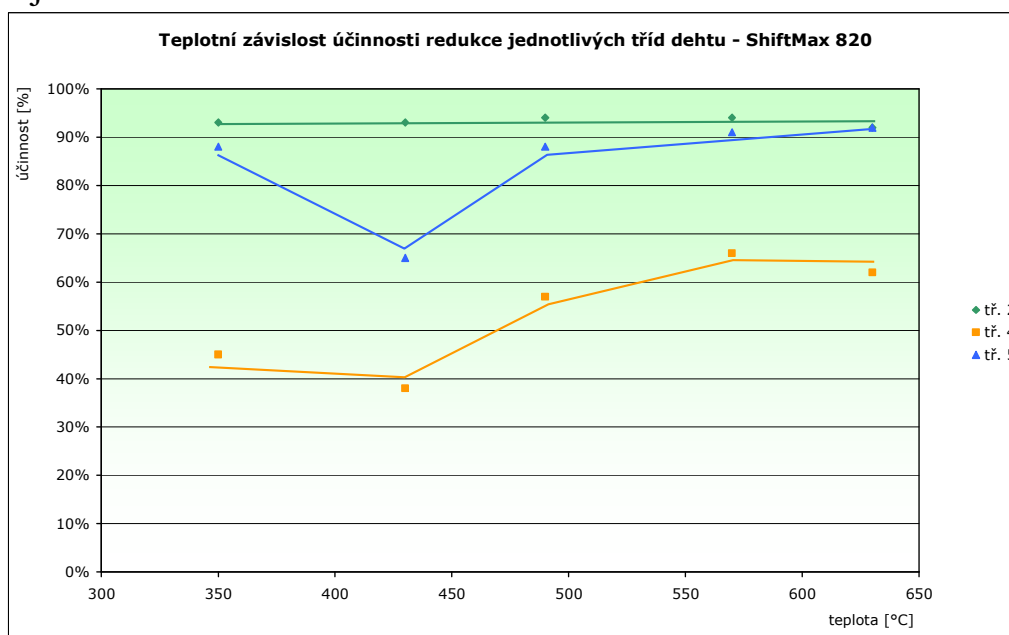
Aktivní složkou katalyzátoru ShiftMax 820 není nikl, jak tomu bylo u předchozího katalyzátoru, ale oxidy kobaltu a molybdenu. Experimenty proběhly při pěti teplotách pohybujících se v okolí inzerovaného pracovního bodu se zachováním ostatních podmínek konstantních. Pro jednotlivé teploty byly odebrány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

Jak je patrné z grafu na Obr. 7 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 %.

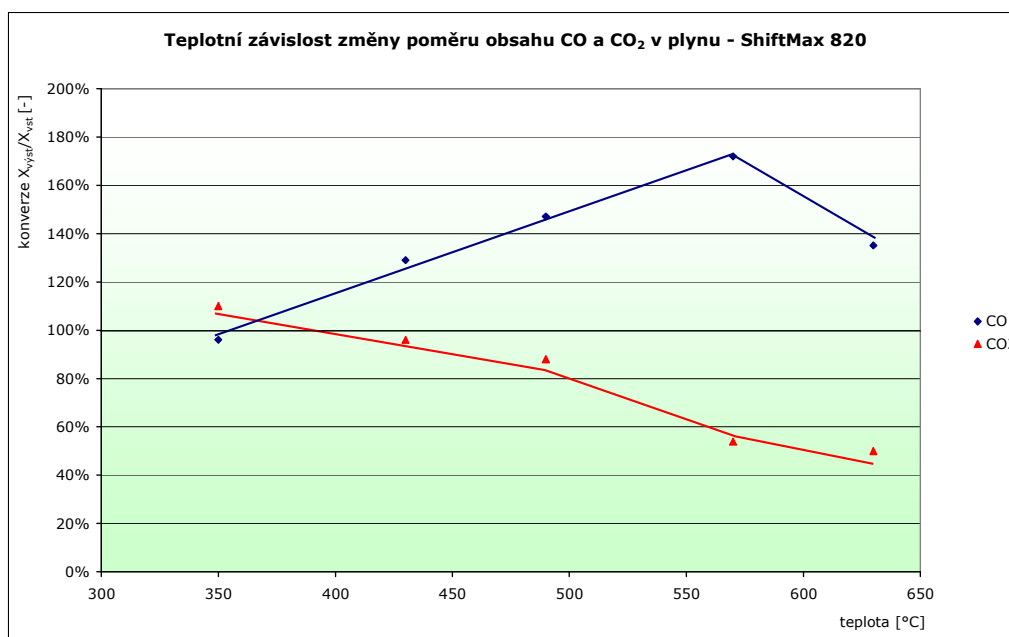


Obr. 7 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě

Podíváme-li se na porovnání redukce jednotlivých tříd dehtu na Obr. 8 uvidíme určitý rozdíl mezi průběhem redukce u ostatních 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 %.

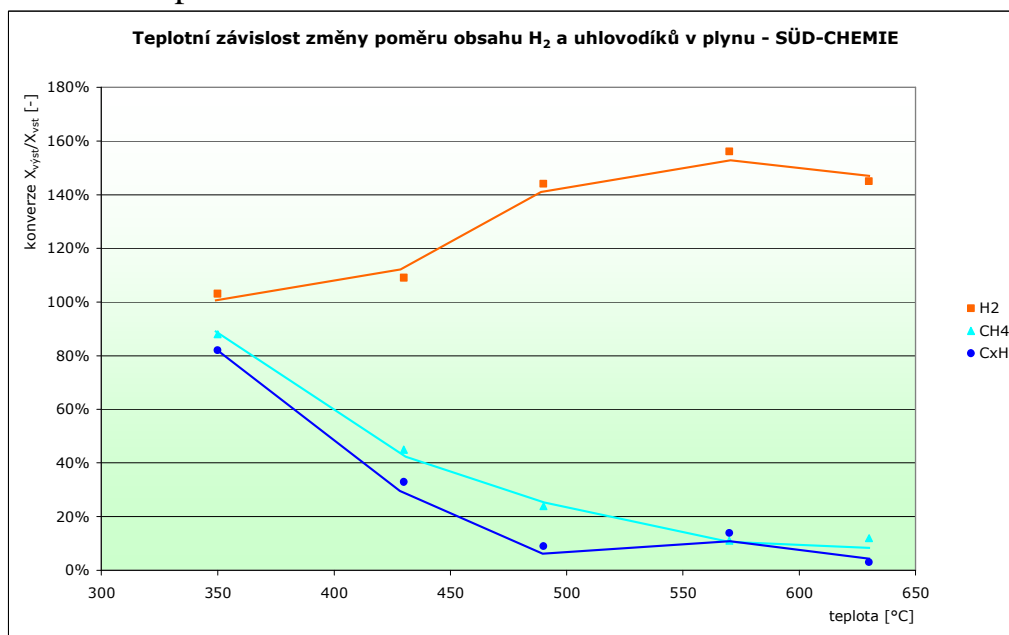


Obr. 8 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě



Obr. 9 Závislost změny koncentrace CO a CO₂ v plynu na teplotě

Aktivita katalyzátoru je patrná i ze změn složení plynu jak jsou znázorněny na Obr. 9 a Obr. 10. Konverze vodíku a oxidu uhelnatého se zvyšuje až do teploty 580 °C a dochází k poměrně silné redukci obsahu uhlovodíků.

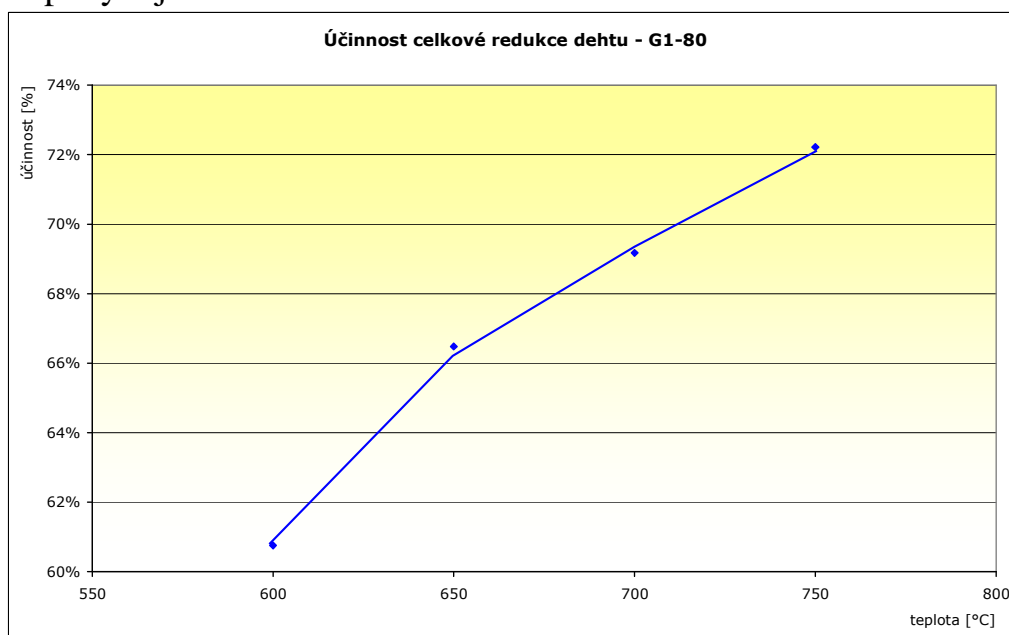


Obr. 10 Závislost změny koncentrace H₂ a uhlovodíků v plynu na teplotě; katalyzátor ShiftMax 820

6.1.3 G1-80

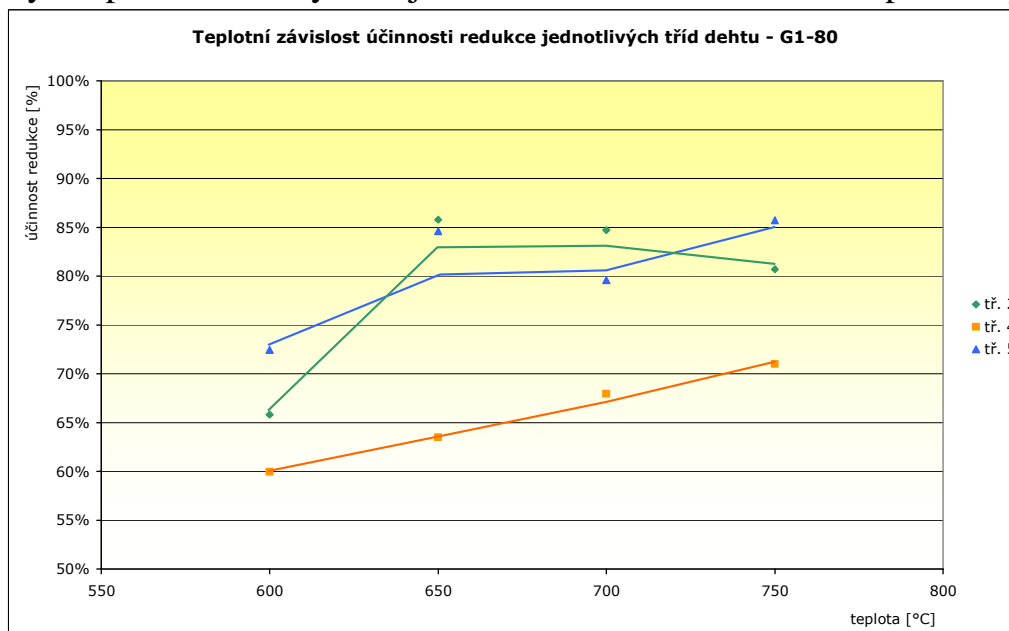
Na katalyzátoru G1-80 od firmy BASF byly experimenty provedeny až jako na posledním. Experimenty byly provedeny pro čtyři předem určené teploty 600, 650, 700 a 750 °C. Teploty vycházely z informací o katalyzátoru, které byly k dispozici. Teprve až po vyhodnocení výsledků vyplynulo, že optimální pracovní 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 čistící trati. Proto bylo od hlubšího zkoumání účinnosti těchto katalyzátorů při vyšších teplotách upuštěno. Na Obr. 11 je patrné, že účinnost redukce dehtu pro měřený teplotní interval se pohybuje mezi 60 a 75 %.

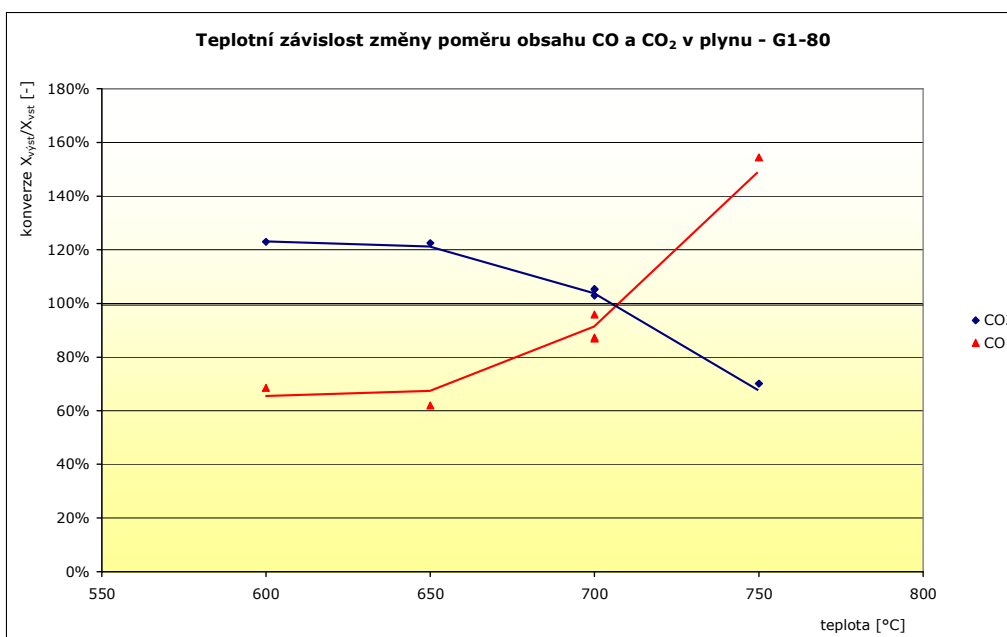


Obr. 11 Závislost celkové redukce dehtu na provozní teplotě

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. Z Obr. 12 je patrné, že účinnost odstraňování čtvrté třídy s teplotou roste výrazněji než účinnost redukce druhé a páté skupiny.

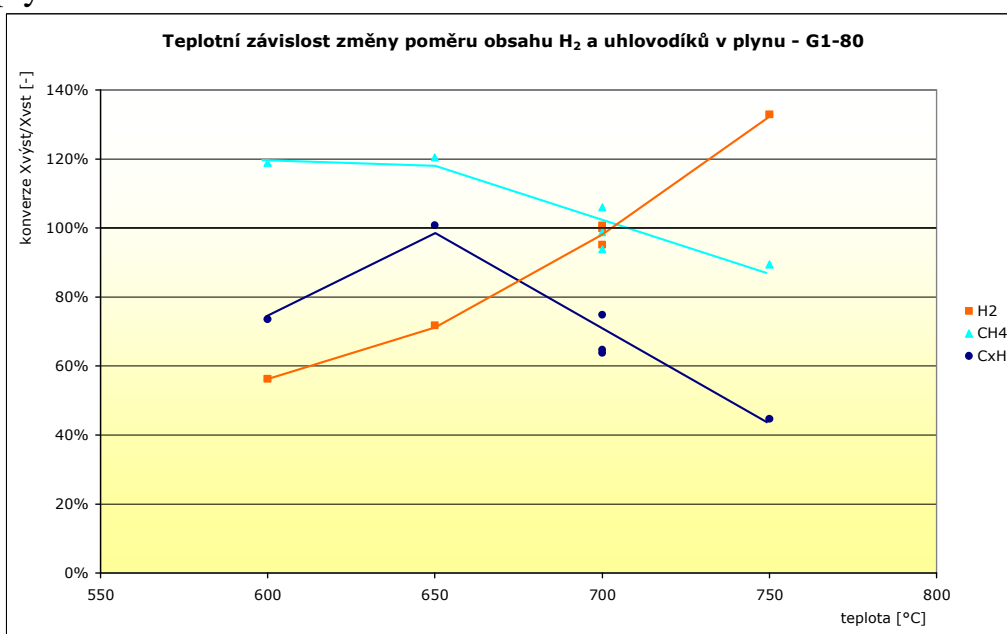


Obr. 12 Závislost redukce jednotlivých tříd dehtu na provozní teplotě



Obr. 13 Závislost změny koncentrace CO a CO₂ v plynu na teplotě

Nízká účinnost odstraňování dehtu je patrná i z relativního složení plynu na Obr. 13 a Obr. 14. 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. Z Obr. 13 je patrné, že při nižších teplotách dochází k metanizačním reakcím a tím k navyšování množství metanu a snižování podílu H₂ a CO v plynu.

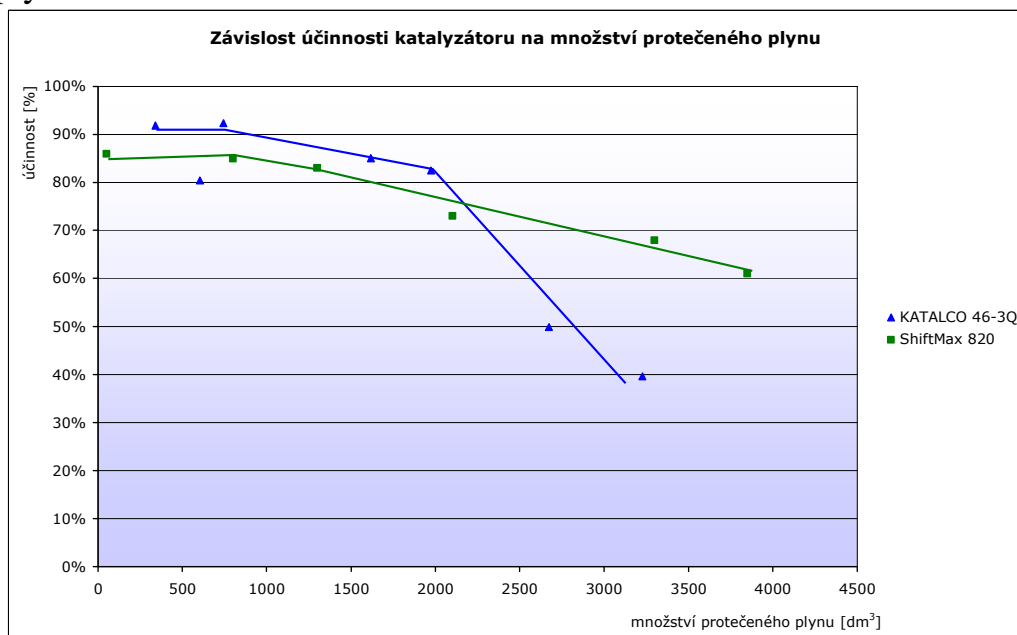


Obr. 14 Závislost změny koncentrace H₂ a uhlovodíků v plynu na teplotě

6.2 RYCHLOST DEAKTIVACE

Z literární rešerše vyplývá, že rychlost deaktivace katalyzátorů je jednou z jejich nejdůležitějších vlastností. Deaktivace katalyzátorů byla zkoumána u dvou katalyzátorů – ShiftMax 820 a KATALCO 46-3Q. Experimenty proběhly na

laboratorním filtru při teplotách odpovídajících maximální účinnosti obou katalyzátorů – 600 °C. Průtok plynu byl 5 l.hod⁻¹, 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.

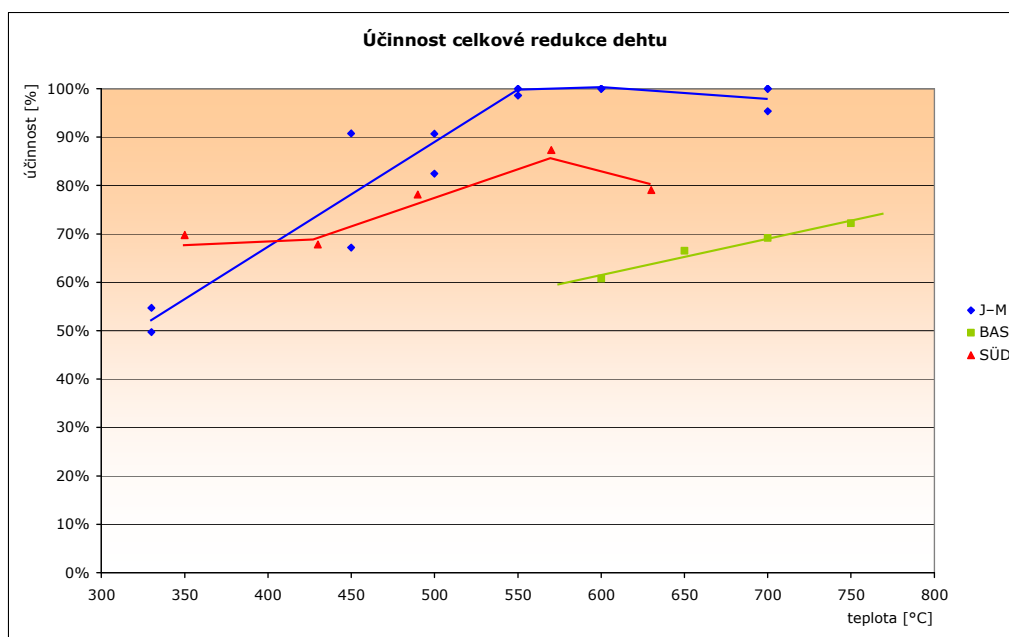


Obr. 15 Porovnání rychlosti deaktivace katalyzátorů; při t=600 °C

Výsledky experimentů jsou patrné především z grafu na Obr. 15. Ztráta aktivity je zde parná 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 ZrO₂, které má bránit tvorbě uhlíku na povrchu katalyzátoru, lze rychlost deaktivace přičítat spíše otravě katalyzátoru sloučeninami síry obsaženými v plynu. Pomalejší deaktivace katalyzátoru ShiftMax 820 je určitou kompenzací jeho nižší aktivity.

6.3 SOUHRN VÝSLEDKŮ

V grafu na Obr. 16 je vynesena závislost účinnosti odstranění dehtu pro všechny tři katalyzátory. Graf potvrzuje 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) radit spíše ke katalyzátorům reformingovým.



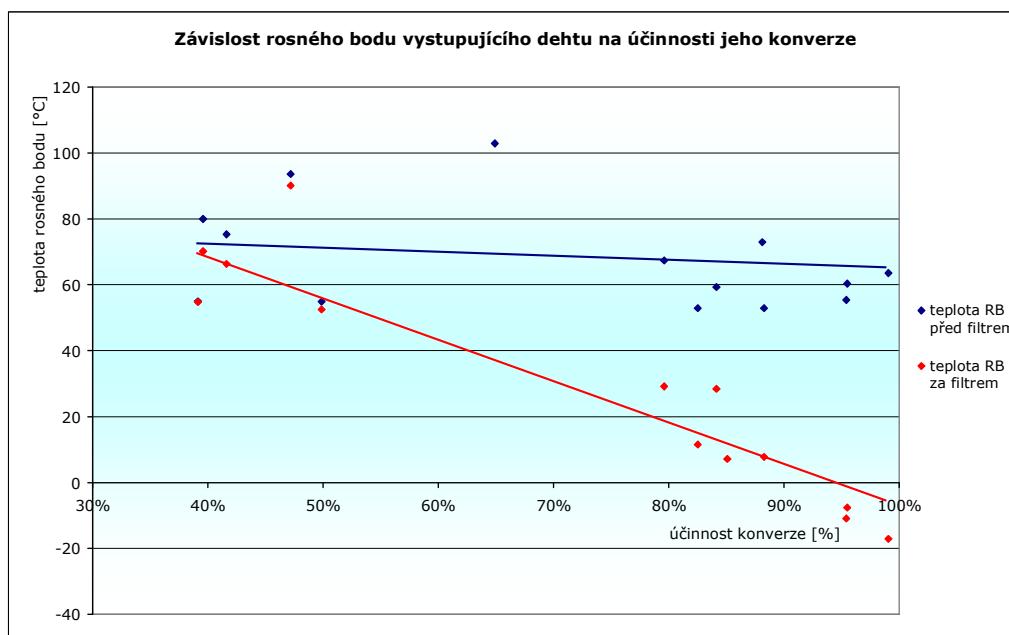
Obr. 16 Porovnání účinností odstraňování dehtu v závislosti na teplotě

Tab. 6 Souhrn množství dehtu pro jednotlivé katalyzátory

katalyzátor 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 ⁻³]											
suma tř. 2	145	67	3546	1331	195	40	102	1	37	0	40	2
suma tř. 4	1068	649	2404	1079	1060	501	766	80	652	16	896	146
suma tř. 5	38	18	275	114	61	16	17	0	11	0	86	1
suma DEHET	1178	700	4527	1890	1218	537	834	81	681	16	1002	148
katalyzátor G1-80												
Teplota [°C]	600		650		700		750					
vzorek	před	za	před	za	před	za	před	za				
	množství jednotlivých složek dehtu [mg.m ⁻³]											
suma tř. 2	67	23	66	9	62	10	111	21				
suma tř. 4	426	170	390	143	599	192	808	234				
suma tř. 5	14	4	30	5	24	5	37	5				
suma DEHET	473	186	453	152	653	201	901	250				
katalyzátor ShiftMax 820												
Teplota [°C]	350		430		490		570		630			
vzorek	před	za	před	za	před	za	před	za	před	za		
	množství jednotlivých složek dehtu [mg.m ⁻³]											
suma tř. 2	594	42	941	66	471	28	604	36	593	47		
suma tř. 4	854	470	739	458	542	233	268	91	749	285		
suma tř. 5	408	49	560	196	414	50	470	42	401	32		
suma DEHET	1856	560	2240	720	1426	311	1342	170	1743	364		

Při hodnocení účinnosti odstraňování dehtu byla vždy brána v potaz pouze výstupní koncentrace dehtu v plynu. Zde je jako hranice brána koncentrace 50 mg.m⁻³. V grafu na Obr. 17 je vynesena teplota rosného bodu dehtu v plynu

v závislosti na účinnosti jeho odstranění. Teploty rosného bodu byly spočítány dle aplikace na stránkách ECN [25], 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 postává do oblasti teplot pod 20 °C, což je běžná teplota okolí a při provozu by tudíž nemělo docházet ke kondenzaci dehtu. Toto zjištění má velký dopad na ekonomiku celého čištění. Dosud byl požadavek na maximální účinnost metody. Výsledky však ukazují, že účinnost může mít pouze 80–85 %, kdy je teplota rosného bodu pod 20 °C a nebude docházet ke kondenzaci dehtu na zařízeních.



Obr. 17 Závislost rosného bodu dehtu na účinnosti jeho konverze

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.

7 ZÁVĚR

Cílem práce byl výzkum čištění plynu kovovými 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. Výsledky práce se dají shrnout do následujících závěrů:

- 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 g.m_n^{-3} .

- Obsah dehtu a prachu v plynu je pro kogenerační jednotky nutné snížit pod hranici 50 mg.m_n^{-3} , pro ostatní zařízení i méně – viz. Tab. 4.
- Z metod možných pro čištění energoplynu jsou nejvhodnější katalytické metody, protože nesnižují energetickou hodnotu plynu a nejsou oproti čistému termickému rozkladu energeticky příliš náročné.
- Provedená rešerše ukázala nejvýhodnější pre-reformingové vícesložkové katalyzátory na bázi niklu a kobaltu.
- 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.

Teoretický rozbor byl ověřen řadou experimentů na zplyňovacím stendu Biofluid 100, který byl pro tyto účely upraven. Měřicí trať zahrnovala 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. Výsledná trať je na Obr. 1.

Výsledky experimentů a závěry z nich jsou obsaženy v kapitole 6. 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 $600 \text{ }^\circ\text{C}$ dosahoval celkové účinnosti 98 %. U tohoto katalyzátoru výsledná koncentrace byla pod požadovanými 50 mg.m_n^{-3} .
- Katalyzátor ShiftMax 820 má sice nižší účinnost (při teplotě $580 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 $800 \text{ }^\circ\text{C}$ 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 snazší 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, ukazují, že by vyčištěním plynu od síry a dalších katalytických jedů měla být věnována pozornost.

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.

8 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Noskovič, P. Obnovitelné zdroje energie v České republice. Možnosti energetického využití biomasy, sborník příspěvků semináře, Ostrava, 2005, ISBN 80-248-0834-X
- [2] 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
- [3] Klass, D.L. Biomass for Renewable Energy, Fuels, and Chemicals. Academic Press, 1998, London, UK, 651 str., ISBN 0-12-410950-0
- [4] Koutský, B. a kol. Zdroje a využití paliv. Skripta VŠCHT, Praha, 1996
- [5] Knoef, H. A. M. Overview of Small Scale Biomass Gasification, BTG – Netherlands. Proceedings of Expert Meeting „Pyrolysis and Gasification and Waste“ ed. by A.V. Bridgwater. CPL Press, 2003, ISBN 1-872691-77-3
- [6] Skoblja, S. a kol. Výroba energie z biomasy a odpadu. Sborník příspěvků ze semináře „Energie z biomasy“. VUT v Brně, 2003, ISBN 80-214-2543-1
- [7] Basu, P. Combustion and Gasification in Fluidised Bed. CRC Press 2006, 1. vyd, 470 s., ISBN 0-8493-3396-2
- [8] Stevens, D. J. Hot Gas Conditioning: Recent Progress With Larger-Scale Biomass Gasification Systems, Update and Summary of Recent Progress. NREL, Golden, USA, 2001 NREL/SR 510-29952
- [9] 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, (<http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V22-3Y0J95P-3/2/bb9078796862ce621fac3f15ac3c8187>)
- [10] 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
- [11] 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
- [12] ECN: Classification System. [online]. [cit. 2006-06-07]. Dostupné z WWW: <http://www.thersites.nl/classification.aspx>
- [13] Štorch, O. a kol. Čištění průmyslových plynů a exhalací odlučovači, 1974, SNTL, Praha, 310 str.
- [14] Vejvoda, J., Machač, P., Buryan, P. Technologie ochrany ovzduší a čištění odpadních plynů, skripta VŠCHT, 2002, Praha,
- [15] Maršák, J., Skoblja, S. Uplatnění katalyzátorů při odstraňování dehtu ze zplyňování biomasy. *Ch. listy* 96/2002, str. 813-820, Praha, ISSN 0009-2770
- [16] 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
- [17] Podklady pro výuku [online]. [cit. 2009-09-02]. Dostupné z WWW: <http://www.jergym.hiedu.cz/barva/r/hy.html>
- [18] 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
- [19] Shekhawat, D. et al Catalytic reforming of liquid hydrocarbon duele for fuel cell applications. *Catalysis* 19 (2006) 184-254
- [20] Trimm, D. L. Coke Formation and Minimization During Steam Reforming Reactions. *Catalysis Today* 37 (1997) 233÷238, Elsevier
- [21] Rostrup-Nielsen, J. R. Industrial Relevance of Coking. *Catalysis Today* 37 (1997) 225÷232, Elsevier
- [22] Bengaard, H. S. at al Steam Reforming and Graphite Formation on Ni Catalyst. *Journal of Catalysis* 209 (2002) p. 209
- [23] Kim, J. H., Suh, D. J., Pakk, T. J., Kim, K.L. Effect of Particle Size on Coking during CO₂ Reforming of CH₄ over Ni-alumina Aerosol Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 197 (2000), 191. Elsevier
- [24] 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
- [25] ECN: Simple model [Online] [cit. 2010-02-26] Dostupné z: <http://www.thersites.nl/simplemodel.aspx>

9 CURICULUM VITAE

Jméno a příjmení: Ing. Marek Baláš

Narozen: 29. 3. 1978 v Brně

Místo pobytu: V Aleji 31, Brno

Státní příslušnost: Česká Republika

Stav: ženatý

Vzdělání a pracovní zkušenosti:

2004–dosud: pracovník pro vědu a výzkum na VUT FSI v Brně

2003–dosud: doktorské studium na VUT FSI v Brně, obor Konstrukční a procesní inženýrství

1999–2003: magisterské studium na VUT FSI, obor Tepelné a jaderné energetické zařízení

1999–2002: magisterské studium na VUT FP, obor Řízení a ekonomika průmyslu

1996–1999: bakalářské studium na VUT FEI v Brně, odbor Silnoproudá elektrotechnika a energetika

1992–1996: studium na Střední průmyslové škole elektrotechnické v Brně

Ocenění:

1. místo ve studentské kategorii soutěže inovačních projektů o cenu HIGH-TECH 2006 Ostrava

Cena "Mladý energetik roku 2006" – soutěž při konferenci "Kotle a energetická zařízení 2006"

Diplom za vynikající umístění v kategorii „Konstrukce“ v soutěži vědecko-výzkumných prací doktorandů FSI 2005

Účast na projektech:

Spolupráce na grantu Energie z biomasy, GAČR 101/03/H064

Spolupráce na grantu Energetické parametry biomasy, GAČR 101/04/1278

Spolupráce na grantu Horký filtr na čištění plynu vyrobeného zplyňováním, Eureka OE 146

Spolupráce na grantu Výzkum čištění energoplynu, GAČR 101/06/0650

Spolupráce na grantu Termodynamická analýza procesů spalování a zplyňování biopaliv, GAČR 101/09/1469

Spolupráce na grantu Zplyňování biomasy a tříděného tuhého odpadu s výrobou tepla a elektrické energie pomocí turbosoustrojí, MPO ČR FI-IM5-159

Řešitel několika grantů Fondu vědy FSI

Jazykové znalosti:

anglický jazyk

Seznam nejdůležitějších publikací:

- BALÁŠ, M., LISÝ, M. Vliv vodní páry na proces zplyňování biomasy, In *Acta Metallurgica Slovaca* 1 (2005), Roč. 11, Košice, 2005, ISSN 1335-1532
- LISÝ, M., BALÁŠ, M., FAJMAN, M., SKÁLA, Z. Biopaliva. Perspektivní zdroj obnovitelné energie. In *Sborník přednášek, TOP 2006*, Častá – Papěrníčka, ISBN 80-227-2436-X
- SKOBLIA, S.; TENKRÁT, D.; VOSECKÝ, M.; POHOŘELÝ, M.; LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; PROKEŠ, O. Využití biomasy jako obnovitelného zdroje energie. In *Chemické listy*, Vol.100 (2006), ISSN 0009-2770
- LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J.; SKÁLA, Z. Kogenerace s fluidním zplyňováním biomasy a odpadů. In *All for Power*. 2008. 2(2). p. 13 - 16. ISSN 1802-8535.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- LISÝ, M.; BALÁŠ, M.; SKÁLA, Z.; JELÍNEK, M. Zplyňování biomasy a odpadů. *All for Power*. 2009. 3(2). p. 62 - 64. ISSN 1802-8535.
- 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.
- 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.
- LISÝ, M.; POSPÍŠIL, J.; BALÁŠ, M.; MOSKALÍK, J. Research into Biomass and Waste Gasification in Atmospheric Fluidized Bed. In *Energy problems and enviromental engineering - proceedings*. WSEAS. 2009. p. 363 - 368. ISBN 978-960-474-093-2.

10 ABSTRACT

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.

