

VYUŽITIE SUPERKRITICKEJ VODY PRE SPRACOVANIE ORGANICKÝCH MATERIÁLOV

MATÚŠ GAJDOŠ a MICHAL VARCHOLA

*Strojnícka fakulta STU, Ústav chemických a hydraulických strojov a zariadení, Nám. slobody 17, 812 31 Bratislava 1
matus.gajdos@stuba.sk, michal.varchola@stuba.sk*

Došlo 31.10.12, prepracované 2.5.13, prijaté 9.5.13.

Kľúčové slová: superkritická oxidácia, superkritická gazifikácia, autotermálny reforming, biomasa

Obsah

1. Úvod
2. Superkritická voda
3. Rozpustnosť v prostredí SCW
4. Metódy spracovania
 - 4.1. Superkritická oxidácia
 - 4.2. Superkritická gazifikácia
 - 4.3. Nové prístupy
5. Separácia plyných produktov
6. Záver

1. Úvod

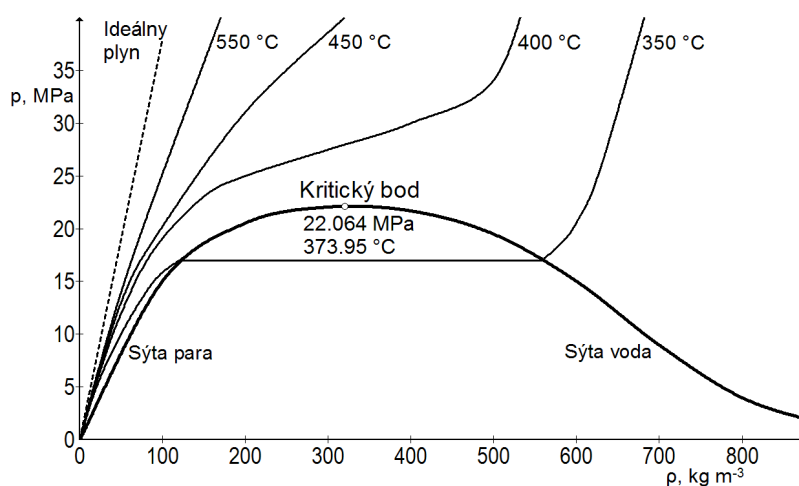
Voda za bežných podmienok je dobrým rozpúšťadlom anorganických látok, ale jej schopnosť rozpúšťať organické látky je veľmi obmedzená. Táto vlastnosť sa však

mení, ak jej tlak aj teplota presiahnu hodnoty tzv. kritického bodu. Takáto voda sa nazýva superkritickou, a jej fyzikálne a chemické vlastnosti sú na rozmedzí kvapalnej a plynnej fázy. Je ňou možné spracovávať rôzne druhy organických látok, predovšetkým však materiály, ktorých využitie v konvenčných technológiách je nerentabilné. Jedná sa najmä o biomasu alebo priemyselný odpad s vysokým obsahom vlhkosti. Spracovanie takýchto surovín si vyžaduje energeticky náročné sušenie, prípadne lisovanie. V prípade technológií spracovania organických látok superkritickou vodou (hydrotermálne technológie) tieto problémy úplne zanikajú, keďže jednou z podmienok efektívneho fungovania systému je dostatočný obsah vody.

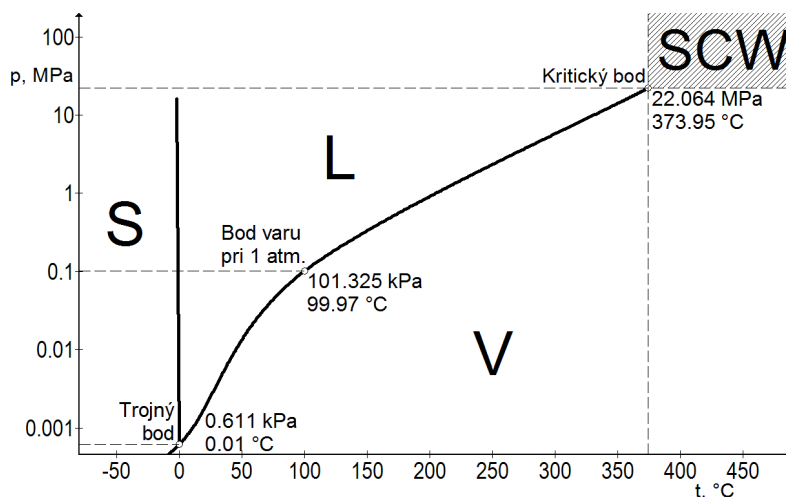
2. Superkritická voda

Pre vysvetlenie superkritického stavu tekutín uvažujeme zmes zloženú z kvapaliny a plynu, ktoré sú v rovnovážnom stave. Zvyšovaním tlaku a teploty dochádza k tomu, že kvapalina neustále znižuje svoju hustotu. Paralelne s tým sa však zvyšuje hustota plynu. V oblasti kritického bodu sa hodnoty oboch hustôt stanú identickými a fázové rozhranie medzi nimi sa úplne stráca (obr. 1).

Teoreticky je superkritická tekutina „hustým“ plynom, nie však parou. Termín „plyn“ sa vzťahuje na jej schopnosť vyplniť všetok dostupný priestor. Pokiaľ ide o parametre kritického bodu (tlak, teplota), tak tieto sa pre jednotlivé látky líšia. Napríklad kritické veličiny¹ pre oxid uhličitý sú: $p = 7,38 \text{ MPa}$ a $t = 31,1 \text{ °C}$ ($T = 304,2 \text{ K}$); pre vodu $p = 22,064 \text{ MPa}$ a $t = 373,95 \text{ °C}$ ($T = 647,1 \text{ K}$) (obr. 2).



Obr. 1. Diagram tlak – hustota pre vodu



Obr. 2. Fázový diagram vody s vyznačením superkritickej oblasti (SCW)

Náhle zmeny vlastností superkritickej vody (SCW) možno vysvetliť na základe jedného z faktorov ovplyvňujúcich vlastnosti vody – lineárnych vodíkových väzieb (LHB). Pri atmosférických podmienkach sú molekuly vody prepojené sieťou vodíkových väzieb. Vznik týchto vodíkových väzieb je exotermický proces. Z toho dôvodu nastáva so vzrastajúcou teplotou narušovanie tejto siete až do dosiahnutia kritického bodu. Vtedy táto sieť prakticky prestáva existovať a vzniká súbor samostatných molekúl H_2O . Pri zvyšovaní teploty sa medzi LHB začínajú vo výraznej miere objavovať tzv. rozštiepené vodíkové väzby (BHB). Na rozdiel od LHB, pri BHB je dipólový moment oboch molekúl vody v jednom smere. Takáto sústava dvoch molekúl vody sa potom v roztoku chová ako silné bipolárne rozpúšťadlo. Takéto správanie molekúl vody je preto zodpovedné za dramatickú zmenu vlastností vody po prechode do superkritického stavu.

Jej transportné vlastnosti sú podobné plynom. Na druhej strane si však zachováva aj charakteristické vlastnosti kvapalín, napr. jej hustota sa viac približuje hustote látok v kvapalnej fáze. Teplota, tlak a molový objem kritického bodu sa nazýva kritická teplota T_c , kritický tlak p_c a kritický molový objem V_c .

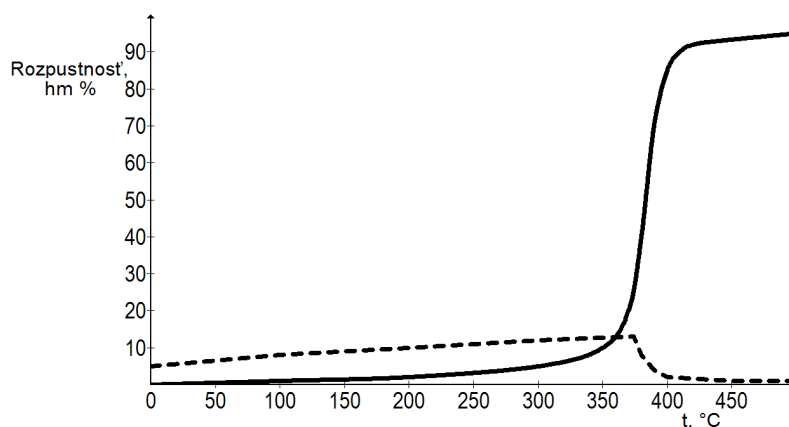
Kritický bod je na rozdiel od trojného bodu nie príliš dobre definovateľný pre zmesi látok². Súčasnú aparatúru na meranie kritického bodu vychádzajú z vizuálneho pozorovania. Okrem nich existujú však i postupy stanovenia kritických veličín na základe merania fyzikálnych veličín látky (rýchlosť zvuku, index lomu, rozptyl svetla). Napr. rýchlosť zvuku dosahuje svoje minimum v kritickom bode³. Pokiaľ ide o iné termofyzikálne vlastnosti SCW, tieto sa v oblasti kritického bodu menia skokovito.

3. Rozpustnosť v prostredí SCW

Molekula vody je polárna a pri bežných podmienkach vykazuje vysoký stupeň tvorby vodíkových väzieb⁴. Vďaka tejto vlastnosti vody sú pri bežných podmienkach iné polárne látky, ako napr. anorganické soli v nej rozpustné ľahko, zatiaľ čo nepolárne, ako napr. uhľovodíky, nie sú rozpustné takmer vôbec. Ako rastie teplota a tlak smerom ku kritickému bodu, výrazne klesá hustota vody, čo znižuje schopnosť vody tvoriť vodíkové väzby, keďže tieto sú silné iba za predpokladu malej vzdialenosti molekúl. V závislosti na tom sa voda začína správať ako nepolárne rozpúšťadlo⁵. Toho dôsledkom sú protikladné vlastnosti pri superkritických podmienkach; veľmi dobrá rozpustnosť uhľovodíkov a plynov a minimálna rozpustnosť polárnych látok ako anorganických solí (obr. 3). Napríklad rozpustnosť NaCl pri tlaku 25 MPa sa zníži z hodnoty 37 hm.% pri 300 °C na 120 ppm pri 550 °C.

4. Metódy spracovania

Súčasná hydrotermálna technológia spracovania organických materiálov možno vzhľadom na konfiguráciu procesu rozdeliť do dvoch základných kategórií: vsádzkové a kontinuálne. Vsádzkové procesy sú z konštrukčného hľadiska a riadenia relatívne jednoduché a flexibilné vzhľadom na surovinu, najmä pre prípad surovín obsahujúcich tuhé častice. Z hľadiska prevádzkového nie sú výhodné, pretože operačné časy spojené s plnením, ohrevom, chladením a vyprázdňovaním sú dlhé. Súčasne skúmané technológie konverzie organických látok superkritickou vodou sú zväčša dávkové. V takom prípade sa v reaktore surovina zmieša s vodou, takáto zmes sa stlačí a zohreje



Obr. 3. Rozpustnosť organických a anorganických látok vo vode (hm %) v závislosti na teplote; — organické látky, - - - anorganické látky

do superkritického stavu. Po následnom ochladení a znížení tlaku sa reaktor vyprázdni a znovu naplní surovinou a vodou, čím sa proces opakuje.

Pre priemyselné aplikácie sú nutné kontinuálne procesy, ktoré sú efektívnejšie z hľadiska využitia zariadenia, energie, teda ekonomiky procesu. Kontinuálny proces je plynulý a účinnejší vzhľadom na to, že dopĺňanie surovín aj odoberanie produktov si nevyžaduje technické prestávky. Jeho ďalšou črtou je to, že produkt možno priebežne chemicky analyzovať, čím sa poskytne základ pre spätnú väzbu pri riadení procesu. Hlavnými výhodami kontinuálneho procesu a dôvody zamerania tejto práce naň sú:

- kontinuálne dávkovanie suroviny (napr. odpadu) bez nutnosti výstavby veľkokapacitných skladov,
- odpadá cyklovanie procesu – striedanie vysokých a nízkych tlakov a teplôt, čo má negatívny vplyv na materiály reaktora a energetickú efektívnosť procesu,
- kontinuálna výroba výsledných produktov, ktoré možno ďalej využiť napr. pre produkciu energie.

V poslednom desaťročí bolo skúmané využitie superkritickej vody pre účely predovšetkým spracovania biomasy. Dva prístupy, ktoré si vyžadujú najväčšiu pozornosť, sú superkritická oxidácia a superkritická gazifikácia⁶.

4.1. Superkritická oxidácia

Superkritická oxidácia (SCWO) je hydrotermálny proces, pri ktorom dochádza k oxidácii organického materiálu za prítomnosti kvapalného alebo plyného oxidantu. Keďže počas neho prevládajú exotermické reakcie, dochádza počas neho k výraznému nárastu teploty. Pri optimálnych prevádzkových parametroch sa rezidenčné časy v reaktore potrebné na dokonalú oxidáciu pohybujú v jednotkách až desiatkach sekúnd.

Medzi najväznejšie obmedzenia brániace komerčnému rozvoju SCWO patria: problémy s koróziou, problémy

so zanášaním reaktora vplyvom usádzania anorganických solí a vysoké obstarávacie náklady jednotlivých komponentov⁷. Všetky tri uvedené oblasti však medzi sebou úzko súvisia.

Proces SCWO môže byť udržateľný a energeticky efektívny pre organický materiál s výhrevnosťou 1000 až 4500 kJ kg⁻¹ čo odpovedá⁸ 1 až 20 hm.%, príp. minimálne⁹ 930 kJ kg⁻¹. Vo všeobecnosti, pre udržanie reakcie je potrebné dodržať minimálny obsah tzv. autogenickej výhrevnosti. Napr. pri teplote 600 °C je táto hodnota 4200 kJ kg⁻¹ pri použití vzduchu ako oxidantu (pre čistý kyslík je táto hodnota nižšia – 3500 kJ kg⁻¹). Pre experimenty sú ako modelový organický materiál používané rôzne chemické látky, napr. metanol¹⁰.

Inou dôležitou požiadavkou na SCWO cyklus je schopnosť čerpať vstupnú suspenziu s obsahom organických látok. Na jednej strane vyšší obsah organických častíc je výhodný pre jeho vysokú energetickú hodnotu. S tým môže byť spojená autonómnosť celého systému a vyššia energetická účinnosť. Na druhej strane stojí schopnosť čerpadla čerpať viskózne suspenzie pri zvolených prevádzkových podmienkach (tlak, prietok).

Pre zabránenie koróznym účinkom rovnako ako aj precipitácii anorganických solí na stenách reaktora by mal byť „ideálny“ SCWO reaktor konštruovaný s možnosťou vytvorenia medznej vrstvy¹¹. Takéto riešenie je možné docieľiť nasledovnými spôsobmi:

- konvektívnym chladením – stena zariadenia je chladená z vonkajšej strany inou chladiacou látkou,
- chladením vo forme filmu – využíva samostatný chladnejší prúd, ktorý je injektovaný pozdĺž steny,
- transpiračným chladením – chladenie vytvorené pórovitou stenou, cez ktorú je rovnomerne distribuovaná do reakčnej zóny chladiaca tekutina, ktorá má navyše funkciu znižovania koncentrácie korózných elementov.

Medzi najvýznamnejšie výskumné skupiny, zaobera-

júce sa SCWO patrí výskumná skupina na ETH Zürich pod vedením prof. von Rohra. Na aparátúre s prietokom 10 kg h^{-1} bolo provedené množstvo experimentov s hydrotermálnym plameňom. Na základe týchto experimentov bolo potvrdené, že reaktor s hydrotermálnym plameňom by mal obsahovať viacbodový prívod paliva a oxidantu, podobne ako je tomu napr. pri spaľovacích komorách parných kotlov¹². Iným riešením pre zníženie zanášania a usádzania anorganických solí je konštrukcia, kde vstupujúci prúd je s podkritickými parametrami¹³.

Inou výskumnou skupinou s podobným zameraním je High Pressure Process Group z Univerzity Valladolid. Výsledkom ich práce je predovšetkým návrh tzv. transpiračného reaktora^{14,15}. Transpiračný reaktor (TWR) patrí medzi tzv. dvojplášťové reaktory, ktoré sú charakteristické tým, že vnútorný plášť je z korozivzdorného materiálu odolávajúceho vysokým teplotám a vonkajší plášť je schopný odolávať vysokým tlakom. Pri TWR je vnútorný plášť tvorený pórovitým materiálom, cez ktorý prúdi voda chladiaca jeho steny a zabraňujúca usádzaniu anorganických solí. Vnútorný objem reaktora je 10 dm^3 , jeho výška je 1,5 m. Vonkajší plášť je tvorený nerezovou oceľou s vnútorným priemerom 90 mm, transpiračný plášť je tvorený pórovitou niklovou zliatinou s vnútorným priemerom 74 mm. Vstupujúcim reaktantom je 2-propanol ako modelová organická látka.

Z ďalšej práce tejto výskumnej skupiny vyplýva výhodnosť prevádzky SCWO zariadení v režime hydrotermálneho plameňa. Výhody oproti prevádzke v režime bez hydrotermálneho horenia sú tieto¹⁶:

- reakcia prebehne v priebehu milisekúnd, čo dovoľuje konštrukciu malých reaktorov,
- je možné injektovať palivo pri bežnej teplote, čím sa dá vyhnúť usádzaniu solí a korózii v systéme predhrievania,
- vysoké teploty zvyšujú možnosti rekuperácie tepla do vstupujúceho prúdu.

Iné konštrukčné riešenie TWR predstavuje využitie pórovitej keramiky, ktorá sa pokladá za jeden z najodolnejších materiálov voči pôsobeniu SCW. Tá je využitá ako vnútorný plášť, pričom vonkajší plášť z nerezovej ocele s priemerom 24 mm poskytuje odolnosť voči vysokému tlaku a vnútorná keramická rúrka s vnútorným priemerom 15 mm a vonkajším 19 mm poskytuje odolnosť voči korózii¹⁷. Voda preniká pórovitou stenou vonkajšej rúrky a plní tri hlavné úlohy:

- znižuje koncentráciu korozívnych prvkov pri stene reaktora,
- znižuje teplotu generovanú exotermickými reakciami,
- zabraňuje usádzaniu anorganických látok na stenách reaktora.

Dôležitou požiadavkou na SCWO cyklus je potreba oxidantu. Použitie vzduchu ako oxidantu v sebe skrýva viaceré nevýhody, ktoré vyplývajú z jeho zloženia. Hlavné frakcie sú kyslík (21 %), dôležitý ako oxidant, a dusík (79 %), ktorý v prostredí SCW vystupuje ako inertný plyn. Preto je práca potrebná na stlačenie vzduchu niekoľkonásobne vyššia ako na stlačenie rovnakého stechiometrického

ho množstva kyslíka. Navyše, dusík ako inertný plyn môže spôsobovať inhibíciu reakcií prebiehajúcich v reaktore. Taktiež zvýšené množstvo dodávaného plynu značne zvyšuje objem samotného reaktora. Na výstupe z neho taktiež dostávame väčší hmotnostný tok, čo spôsobuje zvýšené náklady na jeho chladenie.

V laboratórnych podmienkach možno ako oxidant použiť peroxid vodíka alebo soli na báze dusíka. Tieto sú však výrazne drahšie, zhoršujú ekonomiku technologického cyklu a sú teda nepoužiteľné pre priemyselné využitie.

Z prevažnej väčšiny výskumných prác vyplýva, že najvhodnejším oxidantom je kyslík. Nie je nevyhnutné pracovať s vysokým prebytkom oxidantu, je postačujúci prebytok asi 10 % nad stechiometrickým množstvom⁵. Pre zásobovanie kyslíkom je potrebná kyslíková stanica produkujúca kyslík z čistého a suchého stlačeného vzduchu. Štandardne dodávané kyslíkové stanice majú kapacitu až $200 \text{ Nm}^3/\text{h}$ pri 93% čistote O_2 . Zariadenie pozostáva z dvoch tlakových nádob naplnených molekulárnym sitom, ktoré má vlastnosť zadržiavať molekuly dusíka pri zvýšenom tlaku a opätovne ich uvoľňovať pri znížení tlaku. Počas cyklu jedna nádoba produkuje kyslík a druhá sa regeneruje z predchádzajúceho cyklu, v ďalšom cykle si úlohy vymenia.

Sú známe tiež experimentálne výsledky zamerané na SCWO izopropylalkoholu a dimetylsulfoxidu pri porovnaní oxidačných vlastností vzduchu a kyslíku¹⁸. Reaktor je zostrojený z dvoch koncentrických rúrok; vnútorná je zo zliatiny Inconel 625 a vonkajší plášť je z ocele SS 316. Podľa experimentálnych výsledkov výrazne väčšia časť vstupujúcich molekúl priamo reaguje na produkty oxidácie. Naproti tomu sa v objeme nachádzajú aj molekuly, ktoré sa transformujú na stabilné medziprodukty ako napr. kyselina octová alebo metanol. Vyššia teplota znižuje tvorbu týchto medziproduktov a tým výrazne zvyšuje celkovú efektivitu procesu. Protichodnou požiadavkou je však ochrana pred chemickou koróziou, ktorej vplyv sa zvyšuje s rastúcou teplotou. Experimentálne výsledky ukazujú, že priebeh oxidačnej reakcie je veľmi intenzívny a prebieha iba na krátkom začiatkovom úseku reaktora. Zvyšná časť reaktora tak slúži iba ako výmenník tepla.

Jedna z možných koncepcií uloženia reaktora SCWO využíva koncept vertikálnej konštrukcie uloženej do geologického podlažia – Gravity Pressure Vessel (GPV). Takéto uloženie tlakových zariadení je predmetom viacerých patentov^{19–22} a vyplýva z prirodzených vlastností masívu hornín. Toto riešenie je výhodné najmä kvôli zvýšeniu bezpečnosti celej technologickkej sústavy.

Horizontálne nadzemné riešenie je z konštrukčného hľadiska možné, avšak vyžaduje si predimenzovanie potrubí a ostatných prvkov sústavy, nepretržité monitorovanie materiálovej integrity všetkých dielcov a realizáciu veľkého množstva bezpečnostných prvkov. Inou výhodou je minimalizovaný záber nadzemného priestoru kvôli zvislej koncepcii materiáloveho toku – teda osovej orientácii reaktora. Keďže z princípu konceptu vyplýva, že potrubia produktových, surovinových a ostatných vetiev pracujú pri rovnakom vnútornom aj vonkajšom tlaku, tak gradient

tlaku v ich stenách je nulový a celé radiálne zaťaženie sa prenáša do okolitej horniny. Axiálne zaťaženie sa v spodnej časti prenáša na horninu a v hornej na technologické veko.

Napriek viacerým stále neprekonaným problémom sa technológiou SCWO zaoberajú už aj viaceré spoločnosti, ktorých cieľom je priviesť ju ku komerčnému využívaniu. Spoločnosť Genesyst vedená autorom viacerých patentov J. A. Titmasom z oblasti GPV využíva koncept technológie konverzie komunálneho odpadu. Spoločnosť uzavrela niekoľko komerčných kontraktov na výstavbu pilotných jednotiek na ostrove Malta²³.

Inou technológiou založenou na SCWO je Aqua Critox spoločnosti SCFI. Výstupom procesu je v tomto prípade tepelná energia, ktorá sa využije na tvorbu prehriatej pary pre účely generovania elektrickej energie parnou turbínou²⁴.

Prvou komerčnou jednotkou pracujúcou na princípe SCWO je The Halingen Wastewater Treatment Plant prevádzkovaná spoločnosťou HydroProcessing s technológiou HydroSolids²⁵. Cyklus využíva pre dosiahnutie dostatočnej teploty dodatočné spaľovanie plynu.

Taktiež americká spoločnosť General Atomics sponzorovaná americkou armádou má 15ročné skúsenosti s vývojom a prevádzkou pilotných jednotiek SCWO pre zneškodňovanie jedovatých a nebezpečných látok²⁶.

4.2. Superkritická gazifikácia

Superkritická gazifikácia (SCWG) je proces podobný gazifikácii pri atmosférických podmienkach. Atmosférické splyňovanie je termochemický proces výroby plyných palív z palív pevných, ktorý prebieha pri teplotách (900 až 1200 °C) a tlakoch (0,5–1 MPa). Vznikajú pri ňom horľavé plyny (vodík, oxid uhoľnatý, metán) ale aj niektoré nehorľavé produkty (dechty, popolček). Výsledkom je tzv. procesný plyn (angl. syngas), ktorý sa skladá zo spomínaných zložiek. Celý proces sa uskutočňuje pri nedokonalnej (parciálnej) oxidácii a zohrievaní paliva. Vznikajúca zmes plynov má vysokú energetickú hodnotu a môže sa použiť ako palivo na výrobu tepla, elektriny alebo na pohon motorových vozidiel. Výskumu konvenčnej gazifikácie zameranej na produkciu procesného plynu sa na Slovensku venuje²⁷ najmä Ústav chemického a environmentálneho inžinierstva Fakulty chemickej a potravinárskej technológie STU.

Splyňovanie sa deje v reaktore s obmedzeným prístupom vzduchu. Podstechiometrické množstvo vzduchu umožňuje parciálnu oxidáciu a vzniká oxid uhoľnatý, ale vodík sa nespája len s kyslíkom za vzniku molekuly vody, ale uvoľňuje sa ako čistý plyn – H₂. Vznikajúce teplo sa využíva na to, aby sa porušovali väzby medzi uhlíkovými atómami. Vznikajúce uhlíkové a vodíkové atómy sa však spájajú s inými, pričom sa uvoľňuje teplo, ktoré udržuje celý proces bez potreby energie zvonku. Zloženie procesného plynu je možné ovplyvniť konštrukciou splyňovacieho zariadenia (napr. je možné takto zvýšiť podiel produkovaného metánu).

SCW pri nedostatku oxidantu veľmi agresívne rozkladá zložitejšie organické reťazce na jednoduché molekuly. Energeticky využiteľnými výstupmi tohto procesu môžu byť chemické látky použiteľné ako palivá. Tieto sa môžu vyskytovať buď v plynnej fáze (syngas, vodík, metán) alebo v kvapalnej fáze (napr. látky určené pre fermentáciu na etanol). Reziidenčné časy potrebné pre proces SCWG sú podstatne dlhšie ako pre SCWO a pohybujú sa v desiatkach sekúnd až jednotkách minút²⁸.

SCWG možno rozdeliť na vysokoteplotnú (orientovanú na produkciu vodíka) a nízokoteplotnú (zameranú prevažne na produkciu metánu). Vzhľadom na to by vysokoteplotná SCWG mala prebiehať pri čo možno najnižších tlakoch za účelom dosiahnuť maximálny možný obsah vodíka. Plyny s vysokým obsahom vodíka je možné generovať najmä pri vysokých teplotách (> 500 °C) bez použitia katalyzátorov alebo s použitím nekovových katalyzátorov. Vo svete prebieha výskum vysokoteplotnej SCWG v týchto výskumných skupinách:

- Forschungszentrum Karlsruhe, Nemecko,
- University of Twente, Holandsko,
- University of Hawaii, USA,
- University of Hiroshima, Japonsko,
- Xi'an Jiatong University, Čína.

Výskumná skupina na Forschungszentrum Karlsruhe pre účely SCWG vytvorila experimentálnu pilotnú jednotku „VERENA“. Podľa experimentov sa ako optimálne podmienky pre hydrotermálnu gazifikáciu uvádza teplota²⁹ okolo 600 °C a tlak 30 MPa. Zaujímavým poznatkom je katalytický účinok alkalických solí (KOH a K₂CO₃) obsiahnutých v biomase³⁰. Katalyzátory môžu výrazne znížiť teplotu potrebnú pre priebeh reakcie. Proces hydrotermálnej gazifikácie však vo všeobecnosti nevyžaduje katalyzátory. Medzi katalyzátory vhodné pre proces SCWG patria³¹:

- aktívne uhlie,
- alkalické katalyzátory,
- katalyzátory na báze kovov a oxidov kovov.

Táto skutočnosť tak umožňuje aj spracovanie biomasy s vyšším obsahom síry a chlóru, ktoré môžu degradovať účinok katalyzátorov. S experimentálnym zariadením „VERENA“ sa podarilo dosiahnuť účinnosť gazifikácie v intervale 90–98 hm.% pri použití etanolu a kukuričnej siláže s 9–25 hm.% ako modelových reaktantov.

Zariadenie dokázalo byť prevádzkované nepretržite až 10 hodín, najmä vďaka dvom opatreniam, ktoré obmedzili zanášanie reaktora anorganickými soľami. Prvým z nich bolo limitovanie predhrievania zmesi pod kritickú teplotu pred vstupom do reaktora. Až následne bola suspenzia miešaná s prúdom SCW. Druhým významným vylepšením je použitie vertikálneho reaktora, ktorý umožňuje hromadenie precipitovaných solí na jeho dne. Reziidenčné časy potrebné na kompletný priebeh chemických reakcií prebiehajúce pri teplote vyššej ako 500 °C sa pohybujú v intervale 1 až 5 minút (cit.³²). Reziidenčný čas ako jeden z najdôležitejších parametrov má výrazný vplyv na množstvo jednotlivých zložiek produktov³³.

Ako možnosti riešenia problému zanášania reaktora anorganickými látkami sa uvádza zbavenie sa týchto nečistôt pred vstupom do reaktora alebo použitie viacerých stupňov reaktora radených za sebou³⁴.

Dechty vznikajúce ako nežiaduce produkty môžu znižovať účinnosť nietorých katalyzátorov³⁵. Aj napriek deaktivácii týchto katalyzátorov však možno dosiahnuť vysoký stupeň výťažnosti produktov. Okrem toho a zanášania anorganickými soľami sa môžu vyskytnúť aj problémy so zanášaním uhlíkom, ktoré môžu vznikajúť pri nedokonalnej gazifikácii.

Proces SCWG nie je energeticky sebestačný iba pri využití tepla obsiahnutého v palive. Je nevyhnutné preto využiť rekuperáciu tepla pre zvýšenie energetickej efektívnosti procesu³⁶. Ako modelová vstupná surovina sa používa metanol³⁷ s rôznym hmotnostným podielom vo vstupnom prúde (5–35 hm.%). Tepelná účinnosť cyklu potom rastie s hmotnostným podielom metanolu a pri 35 hm.% dosahuje hodnotu až 92,5 %.

Zaujímavou aplikačnou oblasťou je hydrotermálna gazifikácia a skvapalňovanie rias³⁸. Riasy sú vďaka homogenite a možnostiam kontinuálnej produkcie vo veľkých množstvách perspektívnym energetickým vstupom pre SCWG aplikácie. Vhodným druhom rias pre takéto aplikácie je predovšetkým *Spirulina algae*³⁹. Vhodným vstupným produktom sú tiež priemyselné odpady z procesov kvasenia⁴⁰.

Inou špecifickou aplikáciou SCWG je gazifikácia fosílnych palív, predovšetkým uhlia. Sú známe experimenty^{41,42} s použitím vsádzkových reaktorov s prevádzkovým tlakom 30 MPa a teplotou 390–760 °C. Uhlie vstupujúce do reakcií bolo z Yakutska, resp. Kansk-Achinskej panvy s nasledovným zložením (%):

$A^d \sim 10,1\text{--}14,8$; $W^a \sim 5,3\text{--}19,7$; $C^{daf} \sim 73,8\text{--}77,7$; $H^{daf} \sim 4,8\text{--}5,5$; $N^{daf} \sim 0,7\text{--}2,6$; $S^{daf} \sim 0,1\text{--}0,5$; $O^{daf} \sim 13,7\text{--}20,4$.

Rovnako ako pri SCWO aj pri SCWG začínajú vznikajúť komerčné koncepty využívania. Jednou z nich je technológia spoločnosti Hydromethan AG zameraná na generovanie syntetického zemného plynu⁴³. Procesom SCWG zameraným na produkciu metanolu sa zaoberal projekt Supermethanol, ktorý bol riešený v rámci FP7 schémy⁴⁴.

4.3. Nové prístupy

Vzhľadom na určité nedostatky procesov SCWO a SCWG sa tiež objavili prístupy a koncepty, ktoré kombinujú výhody oboch prístupov. Jedným z najperspektívnejších prístupov je tzv. autotermálny reforming v SCW (ATR). Jeho podstatou je prívod podstechiometrického

množstva oxidantu ako je tomu pri SCWO pre účely vytvorenia oxidačného prostredia a zvýšenia teploty. Táto je potrebná pre reakcie s cieľom gazifikácie, ako je tomu pri SCWG. Výstupom z tohto procesu sú energeticky využiteľné plynné produkty a tepelná energia. Pre zabezpečenie autotermálnosti ATR cyklu sa používa prevažne rekuperácia tepelnej energie zaradením výmeníka tepla, ktorý je konštruovaný ako protiprúdy. Jeho úlohou je umožniť prestup tepla medzi „horúcim“ prúdom na výstupe z reaktora a „studeným“ prúdom na vstupe do reaktora⁴⁵. Dôležitou súčasťou celého cyklu je voľba vstupného organického materiálu. Vo všeobecnosti medzi požiadavky na tento materiál patrí:

- vysoký podiel organickej zložky,
- homogénne zloženie,
- nízky obsah síry, príp. iných inhibítorov,
- nízka cena.

Na základe tejto analýzy sú najvhodnejším materiálom medziprodukty a vedľajšie produkty z priemyselnej výroby. Tieto sú lacné a produkované kontinuálne v dostatočných množstvách. Z priemyselných produktov má významné postavenie glycerol. Tento variabilný materiál v súčasnosti ponúka až takmer 1600 rôznych použití tejto látky v chemickom alebo potravinárskom priemysle⁴⁶. Tabuľka I reprezentuje konverziu (reforming) glycerolu vo vode a jeho oxidáciu s kyslíkom^{47,48}.

Na základe poznatkov z experimentov je možné pre kontinuálnu konverziu vybrať koncepciu s miešaním organického materiálu s vodou pred vstupom do reaktora alebo s miešaním až v reaktore. Miešanie pred vstupom do reaktora je výhodnejšie z hľadiska jednoduchosti celej konštrukcie. Miešanie v reaktore však eliminuje vznik nežiaducich chemických reakcií už pred vstupom do reaktora. Zvýšenie teploty mimo reaktora môže mať za následok tvorbu dechtov (angl. tar) a viazaného uhlíka (angl. char)⁴⁹. Tieto zanášajú plochy reaktora a znižujú podiel plyných produktov v procesnom plyne.

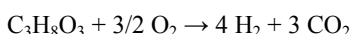
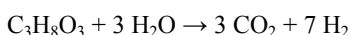
Iná koncepcia technologického cyklu uprednostňuje pred prívodom oxidantu do reaktora využívanie koncentrovanej solárnej energie pre dosiahnutie dostatočnej teploty v reaktore⁵⁰.

5. Separácia oxidu uhličitého

Jednou z predností cyklov s využitím SCW je možnosť *in situ* separácie plyných produktov od vody, predovšetkým oxidu uhličitého. Separáciou oxidu uhličitého sa

Tabuľka I

Reakcie glycerolu s vodou a kyslíkom



$$\Delta H = +128,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H = -1654,3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

zaoberali predovšetkým výskumné práce zamerané na technológiu čistých uhoľných elektrární (CCT). Jedným z hlavných problémov vyskytujúcich sa pri takýchto aplikáciách je veľký objem spalín, ktorý treba vyčistiť, napr. pre 100MW tepelný blok je pre 20% zníženie emisií oxidu uhličitého potrebné⁵¹ zachytiť a spracovať asi 23 t h⁻¹ CO₂. Pre potreby separácie oxidu uhličitého z procesu superkritického spracovania však môže byť takýto spôsob účinný vzhľadom na rádovo nižšie množstvá produktov procesu. Najpoužívanejším procesom separácie je absorpcia oxidu uhličitého vo vodných roztokoch etanolaminov. Spaliny však pred procesom separácie nesmú obsahovať oxidy dusíka a síry, čo je v prípade superkritického spracovania zaručené vhodnou teplotou v reaktore a vylúčením vstupujúcich organických materiálov s vyšším obsahom síry. Okrem absorpcie možno oxid uhličitý separovať adsorpcne, príp. kryogenickou alebo membránovou separáciou⁵².

6. Záver

Využitie superkritickej vody pre spracovanie organických odpadov je perspektívna technológia predovšetkým pre oblasť generovania vodíka ako alternatívneho paliva. Technológia nevzniká ako priama konkurencia konvenčných technológií ako napr. spaľovania alebo splyňovania, ale ako doplnková technológia rozširujúca uplatnenie obnoviteľných zdrojov energie. Táto téma je jednou z viacerých aplikačných oblastí súvisiacich s problematikou superkritických tekutín. Medzi takéto rýchlo sa rozvíjajúce odvetvia patrí produkcia nanočastíc, extrakcia chemických látok, príp. konštrukcia nadkritických jadrových reaktorov.

Zoznam použitých skratiek

ATR	autotermálny reforming
BHB	rozštiepená vodíková väzba
CCT	čisté uhoľné technológie
FP7	7. rámcový program Európskej komisie
GPV	gravity pressure vessel
LHB	lineárna vodíková väzba
SCW	superkritická voda
SCWO	superkritická oxidácia
SCWG	superkritická gazifikácia
TWR	transpiračný reaktor
A ^d	obsah popola v sušine
W ^a	obsah vody v palive
C ^{daf}	obsah uhlíka v horľavine
H ^{daf}	obsah vodíka v horľavine
N ^{daf}	obsah dusíka v horľavine
S ^{daf}	obsah síry v horľavine
O ^{daf}	obsah kyslíka v horľavine

LITERATÚRA

- Haan A. B.: *Dizertačná práca*. Delft University of Technology, Delft 1991.
- McHardy J., Sawan S. P.: *Supercritical Fluid Cleaning: Fundamentals, Technology and Applications*. Noyes Publications, New Jersey 1998.
- Chuchvalec P., Novák J. P.: Chem. Listy 101, 989 (2007).
- Carlés P.: J. Supercrit. Fluid. 53, 1 (2010).
- Lavric E. D., Weyten H., Ruyck J. D., Plesu V., Lavric V.: Appl. Therm. Eng. 26, 1385 (2006).
- Sako T.: *Utilization of Biomass for Fuel and Energy Productions Using Large-scale Plants with Sub- and Supercritical Water*, 9th International Symposium on Supercritical Fluids, Arcachon, 18–20 Maj 2009.
- Kritzer P., Dinjus E.: Chem. Eng. J. 83, 207 (2001).
- Marrone P. A., Hong G. T., v knihe: *Environmentally Conscious Materials and Chemical Processing* (Kutz M., ed.), kap. 13. J. Wiley, New Jersey 2007.
- Cocero M. J., Alonso E., Sanz M. T., Fdz-Polanco F.: J. Supercrit. Fluid 24, 37 (2002).
- Lieball K. S.: *Dizertačná práca*. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich 2003.
- Wellig B.: *Dizertačná práca*. Swiss Federal Institute of Technology, Zurich 2003.
- Bermejo M. D., Martín Á., Queiroz J. P. S., Bielsa I., Ríos V., Cocero M. J.: Chem. Eng. J. 158, 431 (2010).
- Narayanan C., Frouzakis C., Boulouchos K., Príkopský K., Wellig B., Rudolf von Rohr P.: J. Supercrit. Fluid. 46, 149 (2008).
- Bermejo M. D., Cocero M. J.: AIChE J. 52, 3933 (2006).
- Bermejo M. D., Cabeza P., Queiroz J. P. S., Jiménez C., Cocero M. J.: J. Supercrit. Fluid. 56, 21 (2011).
- Bermejo M. D., Rincón D., Vazquez V., Cocero M. J.: Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 13, 1 (2007).
- Fauvel E., Dubien C. J., Tanneur V., Moussiére S., Guichardon P., Charbit G., Charbit F.: Ind. Eng. Chem. Res. 44, 24 (2005).
- Cocero M. J., Martínez J. L.: J. Supercrit. Fluid. 31, 41 (2004).
- Titmas J. A.: Patent Appl. Publ. US 7211194 (1 Maj 2007).
- Titmas J.A.: Patent Appl. Publ. US 5711817 (27 Januar 1998).
- Titmas J. A.: Patent Appl. Publ. US 6716360 (6 April 2004).
- Dubien C. J.: Patent Appl. Publ. US 6878290 (12 April 2005).
- <http://www.genesyst.com/technology.html>, stiahnuté 25.10.2012
- <http://www.scfi.eu/products/>, stiahnuté 26.10.2012.
- Griffith J.W., Raymond D.H.: Waste Manage. 22, 453 (2002).
- <http://www.ga.com/atg/APS/scwo/index.php>, stiahnuté 9.8.2012.

27. Bándy L.: *Diplomová práca*. Slovenská technická univerzita, Bratislava 2011.
28. Mozaffarian M., Deurwaarder E. P., Kersten S. R. A.: *Výskumná správa č. ECN-C-04-081*. ECN Biomass, Petten 2004.
29. Boukis N., Galla U., Muller H., Dinjus E.: *Biomass Gasification in Supercritical Water. Experimental progress achieved with the VERENA Pilot Plant*, 15th European Biomass Conference and Exhibition, Berlin, 7.–11. Maj 2007. str. 1013, Berlin 2007.
30. Peterson A. A., Vogel F., Lachance R. P., Froling M., Antal M. J., Tester J. W.: *Energy Environ. Sci.* 1, 32 (2007).
31. Goodwin A. K.: *Dizertačná práca*. Oregon State University, Corvallis 2010.
32. Boukis N., Diem V., Galla U., Jesús P. D., Kruse A., Muller H., Dinjus E.: *Nachr. – Forschungszent. Karlsruhe* 37, 3 (2005).
33. Savage P. E.: *Fuels From Biomass via Sub- and Supercritical Fluid Processes*, 9th International Symposium on Supercritical Fluids, Arcachon, 18–20 Maj 2009.
34. Resende L. P.: *Dizertačná práca*. University of Michigan, Ann Arbor 2009.
35. Yoshida T., Oshima Y., Matsumura Y.: *Biomass Bioenergy* 26, 71 (2004).
36. Liejin G., Changqing C., Youjun L., v knihe: *Biomass* (Momba M., ed.), kap. 9, Sciyo, Rijeka 2010.
37. Withag J. A. M., Smeets J. R., Bramer E. A., Brem G.: *J. Supercrit. Fluid.* 61, 157 (2012).
38. Brown T. M., Duan P., Savage P. E.: *Energy Fuels* 24, 3639 (2010).
39. Miller A., Hendry D., Wilkinson N., Venkatasamy C., Jacoby W.: *Bioresource Technol.* 119, 41 (2012).
40. Marias F., Letellier S., Cezac P., Serin J. P.: *Biomass Bioenergy* 35, 59 (2011).
41. Vostrikov A. A., Fedyeva O. N., Psarov S. A., Dubov D. Yu., Sokol M. Ya.: *Solid Fuel Chem.* 41, 280 (2007).
42. Vostrikov A. A., Psarov S. A., Dubov D. Yu., Fedyeva O. N., Sokol M. Ya.: *Solid Fuel Chem.* 41, 216 (2007).
43. http://www.hydomethan.ch/technologie_en.html, stiahnuté 13.10.2012.
44. <http://www.supermethanol.eu/>, stiahnuté 31.7.2012.
45. Gutiérrez Ortiz F. J., Ollero P., Serrera A., Galera S.: *Energy* 42, 192 (2012).
46. Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A.: *Energy Convers. Manage.* 50, 2600 (2009).
47. Gutiérrez Ortiz F. J., Ollero P., Serrera A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 12186 (2011).
48. Gutiérrez Ortiz F. J., Ollero P., Serrera A., Sanz A.: *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 8994 (2011).
49. Bennekom J. G., Venderbosch R. H., Assink D., Heeres H. J.: *J. Supercrit. Fluid.* 58, 99 (2011).
50. Lu Y., Zhao L., Guo L.: *Int. J. Hydrogen Energy* 36, 14349 (2011).
51. Markoš J., Jelemenský L.: *Acta Montan. Slovaca* 3, 287 (1998).
52. Olej V.: *Slovgas* 2, 23 (2011).

M. Gajdoš and M. Varchola (*Institute of Chemical and Hydraulic Machines and Equipment, Faculty of Mechanical Engineering, Slovak University of Technology, Bratislava*): **Utilization of Supercritical Water in Processing Organic Materials**

Supercritical water as a solvent can be used in processing organic materials. In recent years oxidation and gasification cycles with supercritical water have been designed or improved. The autothermal reforming combines advantages of these approaches. In comparison with current technologies, these approaches offers several advantages such as low emissions and *in situ* separation of the product components.