

## ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

**MICHAEL POHOŘELÝ<sup>a,b</sup>, MICHAL JEREMIÁŠ<sup>a,b</sup>, PETRA KAMENÍKOVÁ<sup>a</sup>, SIARHEI SKOBLIA<sup>c</sup>, KAREL SVOBODA<sup>a,d</sup> a MIROSLAV PUNČOCHÁŘ<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, <sup>b</sup> Ústav energetiky, <sup>c</sup> Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, <sup>d</sup> Katedra technických věd, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem, Králova Výšina 7, 400 96 Ústí nad Labem  
pohorely@icpf.cas.cz, michael.pohorely@vscht.cz

Došlo 9.12.10, přepracováno 15.8.11, přijato 15.9.11.

Klíčová slova: zplyňování, biomasa, kombinovaná výroba tepla a elektrické energie, transportní paliva

### Obsah

1. Úvod
2. Zplyňování
  - 2.1. Fyzikálně-chemické základy procesu zplyňování
  - 2.2. Složení generátorového plynu
  - 2.3. Účinnost procesu zplyňování
3. Zplyňovací generátory
  - 3.1. Generátory se sesuvným ložem
  - 3.2. Generátory s fluidním ložem
  - 3.3. Hořákové generátory
4. Čištění generátorového plynu
5. Využití generátorového plynu
  - 5.1. Kombinovaná výroba tepla a elektrické energie
  - 5.2. Produkce plyných a kapalných paliv
6. Závěr

### 1. Úvod

Obnovitelné a alternativní zdroje energie jsou v současné době velmi módní a moderní, často diskutované téma, které má mnoho radikálních zastánců i odpůrců. Odpůrcům je třeba připomenout, že přispívají ke snížení dovozové závislosti a ke zvýšení bezpečnosti dlouhodobých dodávek energie. Radikálním zastáncům je třeba připomenout, že nemohou dosud známými technologiemi pokrýt veškerou potřebu energií. Obnovitelné zdroje ener-

gie jsou ve své podstatě transformovanou formou sluneční energie. Mezi obnovitelné zdroje energie patří: hydro energie, solární energie, eolická energie a energie z biomasy. Mezi alternativní formy energie patří navíc geotermální energie a energie přílivu a odlivu, která je způsobena slapovými silami Měsíce a Slunce. V důsledku své geografické polohy má Česká republika, s přihlédnutím k současným technologickým a organizačním možnostem, nízký nevyčerpaný potenciál vodní, větrné, sluneční a geotermální energie. Proto hlavním potenciálním obnovitelným či alternativním zdrojem v ČR je bioenergie zastoupená hlavně biomasou<sup>1–5</sup>.

V poslední době se velmi rozšiřuje energetické využití vlhké biologicky rozložitelné biomasy v bioplynových stanicích, přesto však obrovský potenciál stále tkví v rozumném energetickém využití lignocelulosové biomasy, která je v bioplynových stanicích zpracovatelná jen velmi obtížně<sup>2,4,6</sup>.

Sezónní uplatnění tepla a nízká podpora jeho výroby z biomasy je příčinou snahy využít tento energetický zdroj s co nejvyšší účinností přeměny na elektrickou energii, která je dotována znatelně více<sup>7</sup>. Nízký důraz na kogenerační povahu produkce elektrické energie z biomasy bohužel vede ke snaze využívat biomasu jako palivo v elektrárnách s kondenzační parní turbínou s celkovou účinností blízkou účinnosti elektrické a k nerespektování ekologicky a ekonomicky výhodných svozových oblastí, které vyplývají z nízké objemové a plošné energetické hustoty biomasy<sup>8</sup>. V budoucnu lze předpokládat logickou nápravu této situace a vyšší podporu lokální výroby elektřiny z biomasy kogeneračním způsobem s rozumným využitím tepla, či využití biomasy pro produkci alternativních paliv<sup>2,4,5</sup>. V dubnu r. 2009 byla přijata nová směrnice 2009/28/EC o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů energie, jejíž součástí je i požadavek na minimální celkovou účinnost procesu pro přeměnu energetického využití biomasy stanovený pro průmyslové aplikace na min. 70 %. Návazně transpozice této směrnice do českého právního systému lze reálně očekávat v blízké době.

Při zachování výhodných svozových oblastí (s akčním rádiem do 50 km) a tedy i menšího množství vstupního paliva pro potenciální zařízení na energetické využití lignocelulosové biomasy jsou ovšem možnosti energetického využití biomasy znatelně omezené. Produkce elektrické energie spálením biomasy s následnou výrobou elektřiny pomocí parní turbíny nebo Organického Rankinova cyklu je v malých zařízeních neekonomická vzhledem k relativně vysokým investičním nákladům. Proto je v lokálním měřítku spalování biomasy využíváno zatím pouze k produkci tepla.

Širší možnosti se otevírají v případě transformace energie biomasy do jiné, lépe využitelné formy. Toho lze docílit např. termochemickými procesy, jako jsou pyrolýza

či zplyňování, neboli parciální oxidace<sup>5,8</sup>. Při zplyňování je biomasa přeměňována na generátorový plyn, který lze využít ke kombinované výrobě elektřiny a tepla s vyšší účinností přeměny na elektrickou energii (v daném výkonovém měřítku), nebo pro výrobu alternativních paliv<sup>9,10</sup>.

## 2. Zplyňování

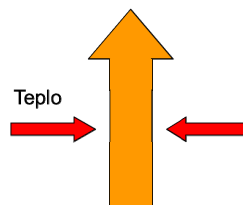
Princip zplyňování je schematicky znázorněn na obr. 1. Zplyňováním je myšlena termochemická konverze uhlíkatého materiálu v pevném či kapalném skupenství na výhřevný generátorový plyn působením zplyňovacích médií a vysoké teploty. Jako zplyňovací médium bývá použit volný či vázaný kyslík nebo vodík. Produktem je plyn obsahující výhřevné složky ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  a další organické minoritní sloučeniny –  $C_xH_y$ ), doprovodné složky ( $CO_2$ ,  $H_2O$  a  $N_2$ ) a znečišťující složky (dehet, prach, sloučeniny síry, chlóru, alkálie a další)<sup>11–13</sup>.

Proces se skládá z několika základních pochodů: sušení, pyrolýzy (odplynění prchavých podílů hořlaviny), redukce a oxidace. Tyto jednotlivé dílčí procesy mohou probíhat buďto postupně – v sesuvných generátorech, či souběžně – ve fluidních a hořákových generátorech. Teplo je do procesu dodáváno přímo (obr. 2), tj. částečným spalováním biomasy v reaktoru (jedná se o tzv. autotermní zplyňování), anebo nepřímo – přísunem tepla zvenku, tzv. alotermní zplyňování<sup>11–13</sup>. Prísun tepla pro alotermní zplyňování může být zajištěn následovně:

- transportem tepla teplosměnnou plochou,
- transportem tepla obsaženého v inertním materiálu, např. cirkulací fluidní vrstvy,
- vstupními materiály, tj. předehřátým zplyňovacím médiem, palivem či plynem pro pneumatický transport<sup>13</sup>.

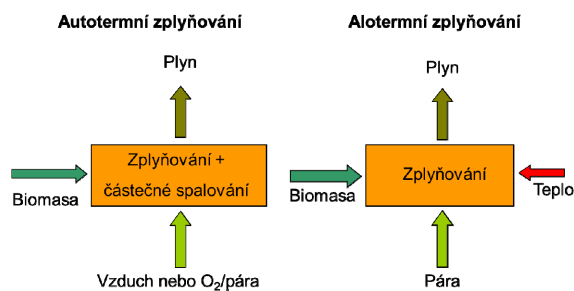
Produkovaný generátorový plyn má variabilní vlastnosti zejména v závislosti na použitém zařízení a zplyňovacím médiu a nachází uplatnění především jako energetický plyn a syntézní plyn. Energetický plyn je využíván jak k topným účelům, tak pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie, a syntézní plyn pak zejména jako meziprodukt při transformaci pevných paliv a odpadů na

$H_2 + CO + CH_4 + \text{minoritní sloučeniny} + CO_2 + H_2O + (N_2)$   
+ nečistoty (dehet, prach, sloučeniny síry, halogenidů apod.)



Palivo + zplyňovací médium (vzduch,  $O_2$ , pára,  $CO_2$ )

Obr. 1. Schéma zplyňování



Obr. 2. Rozdíl mezi autotermním a alotermním zplyňováním, cit.<sup>13–14</sup>

chemické komodity – benzin, naftu, methanol, dimethylether, náhradní zemní plyn, vodík, methyl-*terc*-butylether apod.<sup>8,13,15</sup>. Kromě toho nachází uplatnění také v metalurgii, kde slouží pro přípravu redukčních plynů a ochranných atmosfér.

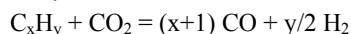
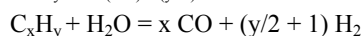
### 2.1. Fyzikálně-chemické základy procesu

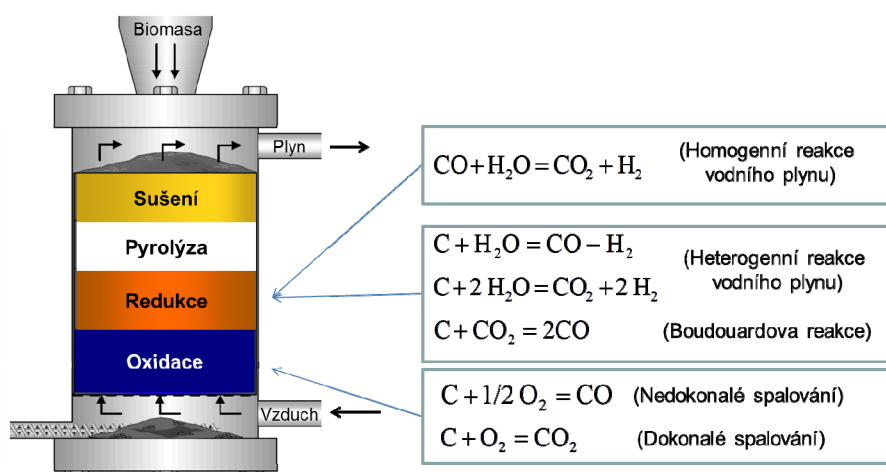
Proces zplyňování má vysoce komplexní povahu a nelze ho jednoduše popsat jednou rovnicí, aniž bychom se dopustili nepřipustného zjednodušení. Zplyňování tuhých paliv zahrnuje řadu chemických reakcí, které mohou být rozděleny podle rozličných hledisek. V literatuře se obvykle užívá rozdělení na základě jejich lokalizace v jednotlivých částech sesuvného protiproudého generátoru (obr. 3).

V sesuvných protiproudých generátorech se proces zplyňování rozděluje do čtyř pásem: sušící, pyrolýzní, redukční a oxidační. V nejnižší, popelové zóně reaktoru dochází k předehřátí zplyňovacího média, které v případě protiproudého zplyňovacího generátoru musí obsahovat volný  $O_2$ . První reakční zónou je pásmo oxidační, kde probíhá oxidace uhlíku. Spalovací reakce má silně exotermní zabarvení a je velmi rychlá, z čehož vyplývá, že je hlavním donorem tepla do procesu.

V tzv. hlavní redukční zóně probíhají zejména heterogenní reakce vodního plynu a Boudouardova reakce, které mají povahu endotermní. Výsledné zabarvení procesu je samozřejmě autotermní a autarkní. Ve vedlejší redukční zóně má dominantní význam homogenní reakce vodního plynu, která má mírně exotermní charakter.

V karbonizační pyrolýzní zóně dochází k uvolnění prchavé hořlaviny paliva a k rozkladu organické hmoty paliva na výševroucí organické látky. Výševroucí organické látky jsou dále rozkládány na níževroucí sloučeniny jak termicky, tak pomocí reakce parního a suchého reformingu.



Obr. 3. Sesuvný protiproudý generátor<sup>16</sup>

V sušícím pásmu dochází k odtěknání veškeré vody a nejprchavějších podílů hořlaviny.

Význam jednotlivých reakcí závisí zejména na parciálním tlaku jednotlivých zplyňovacích médií a na vlastnostech paliva<sup>17</sup>, mezi kterými je nejvýznamnější podíl prchavé hořlaviny, porozita částic a spékavost popela, a na provozních parametrech – teplotě a tlaku<sup>9,18,19</sup>. Rychlost jednotlivých reakcí je silně závislá na teplotě a klesá v pořadí dokonalé a nedokonalé spalování, heterogenní methanizace, heterogenní reakce vodního plynu a Boudouardova reakce<sup>20,21</sup>.

## 2.2. Složení generátorového plynu

Generátorový plyn se skládá z hlavních složek, jimiž jsou výhřevné permanentní plyny (CO, H<sub>2</sub> a CH<sub>4</sub>), balastní permanentní plyny (CO<sub>2</sub> a N<sub>2</sub>) a samozřejmě vodní pára. Dále plyn tvoří vedlejší složky a nečistoty, které se skládají z dehtu, z prachu (popeloviny a nedopal) a sloučenin S, Cl, N aj. Složení plynu nelze uceleně uvést, neboť je závis-

lé na fyzikálně-chemických vlastnostech tuhého paliva, na typu zplyňovacího generátoru a na provozních podmínkách generátoru<sup>18</sup>. Příkladem je složení plynu z fluidního zplyňování dřevní biomasy různými zplyňovacími médii – vzduchem, vodní parou a paro-kyslíkovou směsí v tab. I.

## 2.3. Účinnost procesu

Účinnost transformace energie z pevného paliva na generátorový plyn lze vyjádřit různými způsoby. Nejčastěji je definována jako celková účinnost generátoru nebo jako účinnost výroby chladného plynu.

Celková účinnost  $\eta_{OE}$  generátoru je definována poměrem celkové energie výstupních proudů na výstupu z generátoru k celkové energii vstupních proudů. Celková účinnost umožňuje posoudit velikost tepelných ztrát zařízení.

Účinnost výroby chladného plynu  $\eta_{CE}$  je definována poměrem chemické energie plynu na výstupu z generátoru k chemické energii původního paliva na vstupu do generátoru vypočtené za referenčních podmínek (0 °C či 25 °C,

Tabulka I

Hlavní složky plynu ze zplyňování dendromasy vzduchem<sup>22</sup> a vodní parou<sup>22</sup> a paro-kyslíkovou směsí<sup>23–24</sup>

Parametr	Zplyňování vzduchem (autotermní)	Zplyňování parou (alotermní)	Zplyňování paro-kyslíkovou směsí (autotermní)
Výhřevnost, MJ m <sub>N</sub> <sup>-3</sup>	4–6	12–14	12–15
H <sub>2</sub> , %	11–16	35–40	25–30
CO, %	13–18	25–30	30–35
CO <sub>2</sub> , %	12–16	20–25	23–28
CH <sub>4</sub> , %	3–6	9–11	8–10
N <sub>2</sub> , %	45–60	<1	<1

101,325 kPa). Výpočet se provádí ze znalosti hmotnostních toků suchého paliva a plynu vynásobených jejich výhřevností či spalným teplem za referenčních podmínek. Obecně platí, že čím vyšší je teplota reaktoru, tím nižší je účinnost výroby chladného plynu<sup>25,26</sup>.

### 3. Zplyňovací generátory

Zplyňovací reaktory, též zvané generátory, je možné typově dělit podle mnoha hledisek. V tomto textu bude uvažováno jako klíčové dělení na základě technologického principu následovně:

- generátory se sesuvným ložem,
- generátory s fluidním ložem,
- hořákové generátory.

Každý typ generátoru se hodí pro jiná výkonová měřítka a v důsledku podmínek, které v něm panují, produkuje plyn o rozdílném složení, obsahu znečišťujících látek a teplotě (tab. II). Dále je generátory možné dělit například podle tlakových poměrů (atmosférické nebo tlakové provedení), směru proudění materiálových proudů (souprouté či protiproudé), formy odváděného popela v tuhé formě nebo ve formě strusky či dalších parametrů<sup>8,11,16</sup>.

Výše uvedené typy zplyňovacích generátorů se značně odlišují ve svém funkčním principu. Z toho vyplývají i rozdílné požadavky jednotlivých technologií na parametry paliva. Přehled nejdůležitějších požadavků je uveden v tab. III.

#### 3.1. Generátory se sesuvným ložem

Generátory se sesuvným ložem mají stacionární reakční zónu podepřenou roštem. Palivo bývá většinou dávkováno shora a zplyňovací médium buďto prochází reaktorem ve stejném směru jako palivo (souprouté generátory), ve směru opačném (protiproudé generátory) nebo ve směru kolmém k palivu (generátory s křížovým tokem). Princip zplyňování v sesuvném protiproudém generátoru byl popsán v kapitole 2.1.

U těchto typů reaktorů se často objevují problémy s klenbováním vrstvy paliva, což vede k tvorbě plynu o proměnlivém složení. Jsou provozovány v autotermním režimu a produkují většinou nízkovýhřevný plyn. Jejich výhodou je relativně jednoduchá konstrukce a robustnost, nevýhodou pak omezení ve výkonu a požadavky na palivo o granulometrii 5–100 mm a homogenním tvaru a složení, aby bylo klenbování paliva omezeno na minimum.

Generátory se sesuvnou vrstvou jsou známy jak v atmosférickém provedení, obvykle pro biomasu, tak i v tlakovém provedení pro zplyňování uhlí, kde je klasickým představitelem protiproudý generátor Lurgi zplyňující za tlaku okolo 2,7 MPa pomocí paro-kyslíkové směsi. V provozu je 26 těchto generátorů v paroplynové elektrárně ve Vřesové. Z nutnosti dosáhnout rovnoměrné doby zdržení částic paliva pro jeho dostatečné proreagování vyplývá, že průměr zařízení, který indikuje jeho maximální výkon, nemůže být zvětšován neomezeně. Proto je s tímto typem generátoru uvažováno spíše pro menší výkony do cca 1 MW<sub>t</sub>. Intenzifikací procesu zvýšeným tlakem

Tabulka II

Typické vlastnosti zplyňovacích generátorů – palivo dendromasa<sup>8,14,20,21,25</sup>

Typ reaktoru	Výkon [MW <sub>t</sub> ]	Výstupní teplota [°C]	Dehet [g m <sup>-3</sup> ]	Prach [g m <sup>-3</sup> ]	Požadavky na kvalitu paliva
Sesuvný souproutý	<1	500–850	0,1–2	0,1–1	vysoké
Sesuvný protiproudý	0,5–50	70–300	10–100	0,1–0,5	střední
Stacionární fluidní	1–15	700–900	1–20	20–100	nízké
Cirkulační fluidní	10–150	750–950	1–20	5–50	nízké
Hořákový	10–250	1000–1600	xxx	xxx	vysoké

Tabulka III

Požadavky na kvalitu paliva pro jednotlivé typy generátorů<sup>13</sup>

Parametr	Typ generátoru			
	sesuvný protiproudý	sesuvný souproutý	fluidní	hořákový
Velikost částic, mm	5–100	20–100	1–100	< 0,1
Vlhkost, hm. %	< 50	15–20	< 40	< 15
Popel, hm. %	< 15	< 5	< 20	< 20
Sypná hmotnost, kg m <sup>-3</sup>	> 400	> 500	> 100	> 400
Teplota tavitelnosti popela, °C	> 1000	> 1250	> 1000	< 1250

je tato hranice posunuta, výrazně ovšem narůstá technologická náročnost celku způsobená např. dávkováním paliva a odvodem popela za tlaku nebo konstrukce tlakové nádoby generátoru<sup>10,11,13,16,27</sup>.

### 3.2. Generátory s fluidním ložem

Generátory s fluidním ložem jsou založeny na probublávání vrstvy zrnitého materiálu zplyňovacím médiem. U zplyňování biomasy je vrstva tvořena často pískem, u uhlí tvoří fluidní vrstvu obvykle popel. Rychlost proudění zplyňovacího média je taková, že se částice vrstvy dostávají do vzhledu a celá vrstva zrnitého materiálu má vlastnosti podobné kapalině. Pak hovoříme o fluidaci. Palivo je přiváděno do horkého fluidního lože, kde nastává okamžitě odplynění následované zplyněním fixního uhlíku.

Díky intenzivnímu míchání je vrstva izotermní, výborně vede teplo a má rovnoměrné složení. Na rozdíl od generátorů se sesuvným ložem u fluidních generátorů nemůžeme jednotlivé procesy, jako je pyrolýza, oxidace a redukce paliva, oddělit – všechny probíhají současně. Typické teploty pro zplyňování ve fluidním loži jsou u biomasy v rozmezí 750–950 °C. Vyšší teploty jsou žádoucí pro minimalizaci množství dehtu v plynu, nesmí ovšem být překročena teplota měknutí popela, neboť by docházelo k aglomeraci částic, zvětšování jejich objemu a hmotnosti, což by mělo za následek slepení částic vrstvy, její defluidaci a následně provozní problémy.

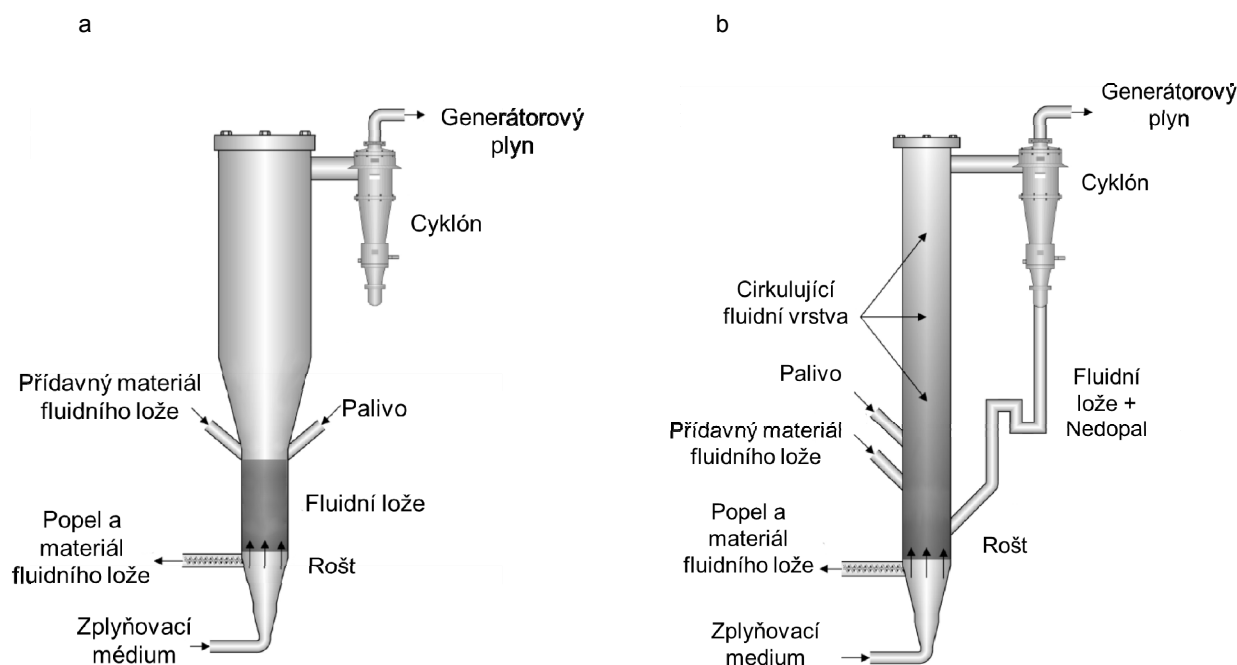
Výhodou fluidních generátorů oproti jiným typům zplyňovacích reaktorů je rychlé promíchávání fluidní vrstvy, tedy i rovnoměrná distribuce tepla v reaktoru a inten-

zivní přestup tepla, a možnost použít katalyticky aktivní materiál fluidní vrstvy. Tyto vlastnosti umožňují dimenzovat fluidní generátory i na větší objemy a zpracovávat palivo s proměnlivou vlhkostí, variabilním složením a s vyšším obsahem popela. Jedná se o reaktory technologicky pokročilé z důvodu jejich rozsáhlého použití pro spalovací procesy.

Fluidní generátory dělíme dle rychlosti proudění plynu a z toho vyplývající konstrukční odlišnosti na generátory se stacionární fluidní vrstvou (rychlost proudění 0,5 až 3 m s<sup>-1</sup>) a na generátory s cirkulující vrstvou (3–10 m s<sup>-1</sup>). Schéma těchto dvou základních typů fluidních generátorů je na obr. 4. V generátorech s cirkulující vrstvou je lože s jemnějšími částicemi paliva recirkulováno, zatímco větší částice setrvávají v loži déle. Tato recirkulace se projevuje v nižším podílu nedopalu, větší rychlosti proudění a ve vyšším objemovém výkonu<sup>11,13,16</sup>.

#### Generátory s duálním fluidním ložem

Generátory s duálním fluidním ložem umožňují separaci zplyňovacích a spalovacích reakcí při zplyňování, což umožňuje provozovat proces zplyňování aloterně, nepřímě. Teplo je ze spalovací do zplyňovací části reaktoru přiváděno jednak přestupem přes společné teplosměnné plochy a jednak cirkulací materiálu fluidního lože (písku, popela aj.) mezi spalovací a zplyňovací částí reaktoru. Nejúspěšnější koncept duálního fluidního reaktoru v Evropě je tzv. reaktor s rychlou vnitřní cirkulací fluidního lože FICFB – Fast internal circulating fluidized bed<sup>11,13,14</sup>.



Obr. 4. Generátory se stacionární (a) a s cirkulující (b) fluidní vrstvou<sup>16</sup>

Proces FICFB (obr. 5) fyzicky odděluje zplyňovací a spalovací reakce, aby byl získán plyn s velmi nízkým obsahem dusíku. Biomasa vstupuje do prvního zplyňovacího reaktoru, kde je vysušena, odplyněna, a přeměněna na CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, vodní páru a dehty. Zároveň probíhají reakce s vodní parou. Zplyňovací a spalovací prostor je propojen svodkou, kterou je transportován materiál fluidní vrstvy se zbytky uhlíku do spalovacího prostoru, kde je téměř všechn zbyvající uhlík spálen. Ohřátý materiál fluidní vrstvy je oddělen od spalin na cyklónu a dávkován přes fluidní sífón zpět do zplyňovací části. Potřebné teplo k ohřátí fluidní vrstvy je získáno spálením zbytku uhlíku a regulováno částečnou recirkulací vyrobeného energetického plynu do spalovací části, nebo přidáním dalšího paliva. Ve zplyňovací části je fluidačním médiem vodní pára a ve spalovací části vzduch. Teplo potřebné ke zplynění biomasy v prvním reaktoru je procesu dodáváno cirkulací materiálu fluidní vrstvy ze spalovací části a přes společnou teplosměnnou plochu spalovací a zplyňovací části (obr. 5, cit.<sup>14</sup>). Tento typ reaktoru je použit v zařízení v rakouském Güssingu o tepelném příkonu v palivu 8 MW a v Oberwartu o palivovém příkonu 10 MW.

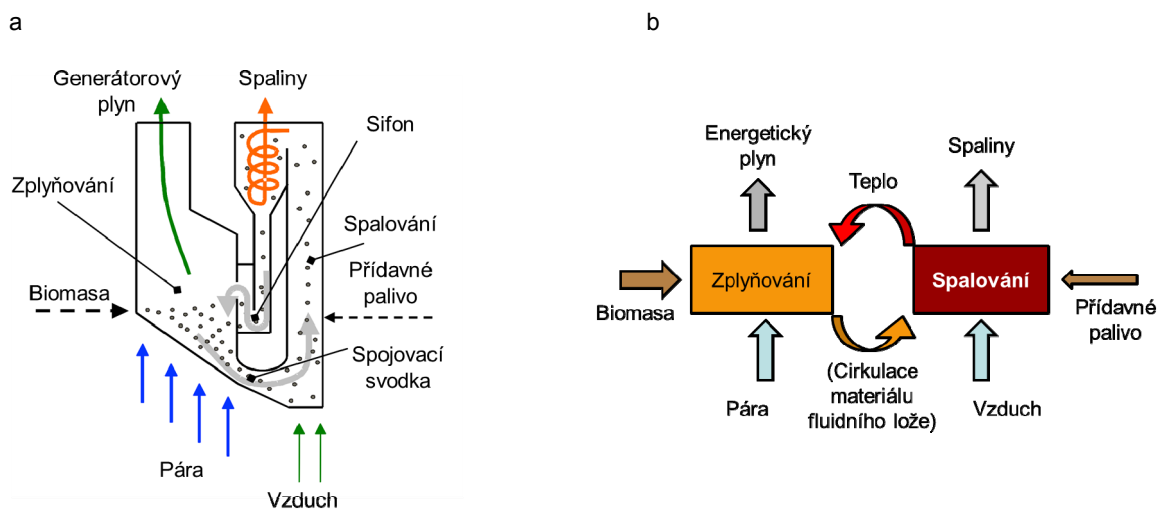
### 3.3. Hořákové generátory

V hořákových generátorech (obr. 6) probíhá zplyňovací proces v plameni za sub-stechiometrických podmínek. Zplyňovacím médiem bývá obvykle směs kyslíku a páry. Ke zplyňování dochází za vysokých teplot, s velmi krátkou dobou zdržení částic paliva v generátoru (<1 s) za teplot přibližně 1300–1600 °C, při kterých je popel již v kapalném skupenství a z procesu odchází ve formě strusky. Proces probíhá obvykle za vysokých tlaků 2–7 MPa, protože vzniklý plyn se dále zpracovává v technologiích pracujících za tlaku (výroba methanolu, amoniaku aj.).

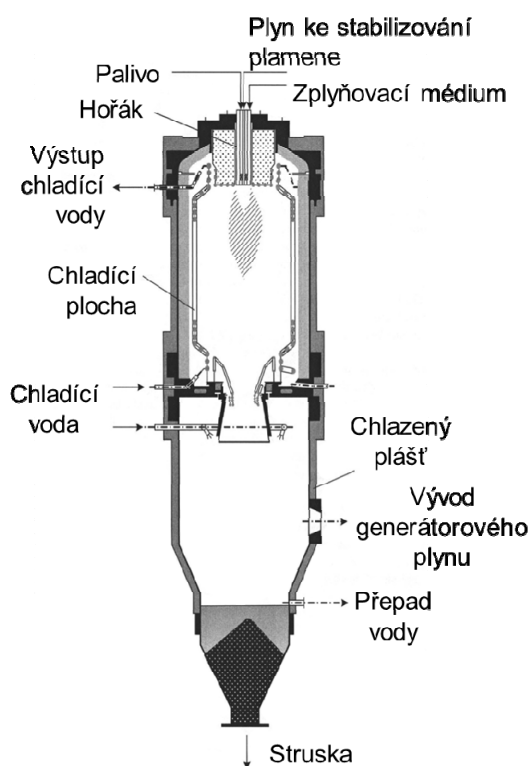
Komprese paliva a zplyňovacího média je díky menšímu objemu levnější, než následná komprese syntézního plynu. Hořákové generátory vykazují vysokou konverzi paliva (>99 %) a vzhledem k používaným teplotám vysokou čistotu plynu, který téměř neobsahuje nižší uhlovodíky ani dehet. Plyn souhrnně obsahuje více než 80 obj.% vodíku a oxidu uhelnatého, hořákový generátor je tedy mimořádně vhodný a v praxi jediný používaný zdroj syntézního plynu pro chemický průmysl.

Hořákový typ generátoru se ovšem hodí spíše pro vyšší výkony (viz tab. II) a má mimořádné nároky na přípravu paliva, které se do generátoru přivádí ve formě prášku nebo suspenze. Hořákovému generátoru nevádí ani velmi popelnatá paliva, avšak musí být upravena na velikost částic pod 100 μm, což je technicky možné např. u uhlí a samozřejmě u kapalných paliv, ale u biomasy, která má vláknitou strukturu, je tato podmínka zásadní překážkou její přímé aplikace<sup>28</sup>. V praxi jsou proto voleny procesy termické předúpravy biomasy, které zajistí její využitelnost v tomto typu generátoru a navíc zvýší energetickou hustotu dávkovaného paliva. Hořákové generátory mají kvůli vyšší provozní teplotě nižší účinnost výroby chladného plynu  $\eta_{CE}$  než fluidní generátory a generátory se sesuvným ložem, ale celková účinnost  $\eta_{OE}$  je srovnatelná<sup>11,13,16</sup>.

Ligno-celulosová biomasa bývá předupravována buďto středně-teplotní pyrolýzou při teplotě 400–600 °C, nízko-teplotní pyrolýzou, tzv. torefakcí, potenciálně také rychlou pyrolýzou, anebo bývá používána přímo biomasa o žádaném skupenství. Jedná se např. o sulfátový výluh z výroby papíru. Tyto a další možnosti předúpravy biomasy pro dávkování do hořákových generátorů jsou shrnuty v literatuře<sup>28</sup>.



Obr. 5. Schématické znázornění reaktoru FICFB (a), přenos tepla fluidní vrstvou v reaktoru FICFB (b)<sup>22</sup>

Obr. 6. Schéma hořákového zplyňovacího generátoru Siemens<sup>11</sup>

#### 4. Čištění generátorového plynu

Vyráběný generátorový plyn bývá vždy doprovázen znečišťujícími látkami, které je nutné z plynu odstranit. Jedná se o pevné částice, dehet, alkálie, sloučeniny síry ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{COS}$ ,  $\text{CS}_2$  a organické sloučeniny), dusíku ( $\text{NH}_3$  a  $\text{HCN}$ ), halogenů a jiné. Zastoupení nečistot v plynu je závislé na technologii zplyňování a na složení biomasy. Nároky na čistotu plynu se liší dle jeho následné aplikace.

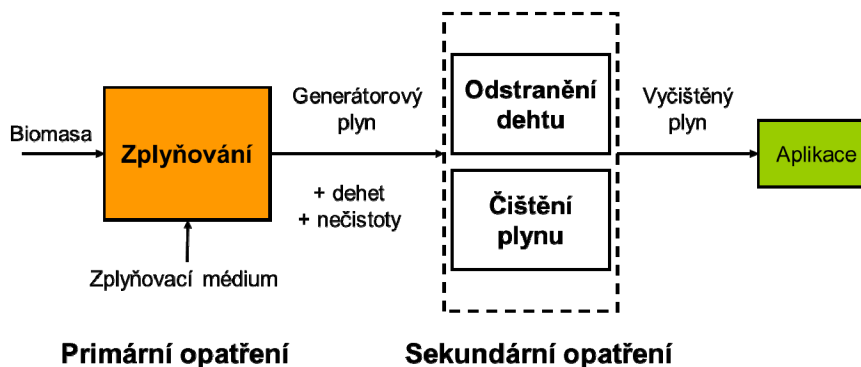
Plynový motor např. vyžaduje plyn zbavený dehtů pod  $100 \text{ mg m}^{-3}$ , ale není náročný na obsah sírných sloučenin. Naopak, vysokoteplotní palivový článek je vůči lehčím dehtům relativně odolný, ale vyžaduje velmi nízké koncentrace sírných sloučenin v plynu. Technologie určené k výrobě alternativních paliv vyžadují plyn s nízkou koncentrací dehtů, síry i ostatních znečišťujících látek a navíc o definovaném poměru jeho jednotlivých složek (hlavně  $\text{H}_2$  k  $\text{CO}$ ).

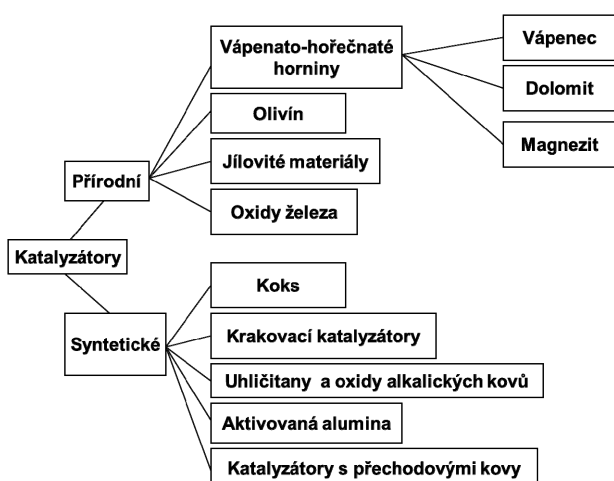
Obecně existují dva základní přístupy k čištění plynu, které se vzájemně doplňují. Jedná se o tzv. primární opatření a sekundární opatření (viz obr. 7). Primární opatření jsou metody týkající se samotného procesu zplyňování, které se uplatňují přímo v generátoru. Jsou to např. volba vhodného zplyňovacího média, vhodné teploty zplyňování, tlaku zplyňování atd. U fluidních generátorů se také naskýtá možnost ovlivňovat kvalitu generátorového plynu použitím katalyzátorů ve fluidním loži<sup>29,30</sup>. Sekundárními opatřeními je rozuměno použití návazných technologií, jako jsou např. cyklóny, filtry, mokré vypírky (skrubry), katalytické reaktory a jiné<sup>31,32</sup>.

V rámci sekundárního čištění se dají rozlišit dva základní přístupy k čištění plynu: nízkoteplotní a vysokoteplotní čištění.

Nízkoteplotní čištění v sobě zahrnuje kontakt plynu s kapalinou, tedy olejem anebo vodou. Plyn bývá ochlazen až pod bod varu těchto kapalin. Pro některé aplikace musí být ale plyn následně znovu zahřát na vyšší teplotu. Aby nemusel být plyn nejdříve ochlazován a následně opět zahříván, čímž dochází ke ztrátám exergie plynu, je možné použít vysokoteplotní čištění plynu, při kterém jsou jednotlivé nečistoty odstraňovány pomocí sorpčních a katalytických metod za vyšších teplot.

Přehled katalyzátorů používaných k rozkladu dehtů při vysokoteplotním čištění plynu je uveden na obr. 8. Jedná se v prvotním náhledu o katalyzátory přírodní a syntetické. Přírodní katalyzátory mohou být použity buďto přímo nebo po určité fyzikální úpravě, např. tepelné přeměně. Jsou levnější než syntetické katalyzátory, což je jejich hlavní výhoda. Syntetické katalyzátory byly vyvinu-

Obr. 7. Primární a sekundární opatření pro zajištění čistoty plynu<sup>29</sup>



Obr. 8. Přehled katalyzátorů pro rozklad dehtu z plynu ze zplyňování biomasy<sup>33</sup>

ty pro konkrétní aplikaci a vyznačují se vysokou selektivitou a účinností. Tyto výhody syntetických katalyzátorů se ovšem odrážejí i na jejich ceně. Syntetické katalyzátory bývají také náchylné k otravě, např. sirnými sloučeninami, a k následné deaktivaci. Čistící trať musí být za použití syntetických katalyzátorů koncipována tak, aby byly tyto katalytické jedy odstraňovány z plynu před vstupem na katalyzátor<sup>30,33,34</sup>.

## 5. Využití generátorového plynu

Využitelnost generátorového plynu závisí primárně na jeho kvalitě, tj. výhřevnosti, obsahu využitelných složek a na jeho čistotě. Z hlediska energetického obsahu lze ge-

nerátorový plyn dělit na nízko-energetický plyn a středně-energetický plyn.

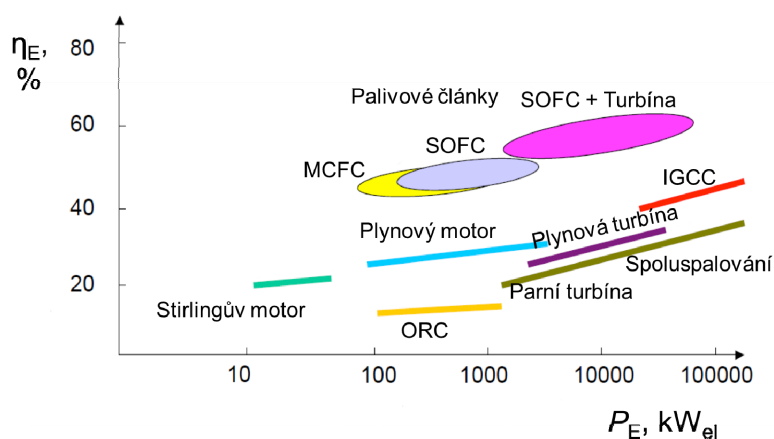
Nízko-výhřevný (chudý) plyn o výhřevnosti 2,5–8,0 MJ m<sup>-3</sup> z autotermního zplyňování vzduchem bývá nejčastěji využíván pro průmyslový otop nebo je spolu-spalován za účelem kombinované výroby tepla a elektrické energie. Jeho využitelnost pro náročnější aplikace je omezená.

Středně-výhřevný plyn o výhřevnosti >10 MJ m<sup>-3</sup> z autotermního zplyňování paro-kyslíkovou směsí nebo z alotermního zplyňování vodní párou může být použit pro kombinovanou výrobu tepla a elektrické energie s vyšší účinností než za použití nízko-výhřevného plynu. Středně-výhřevný plyn bývá použit i jako syntézní plyn využitelný v syntézních procesech při produkci rozličných chemikálií, či transportních paliv. Syntézní plyn mívá navíc upraven poměr jednotlivých složek (CO a H<sub>2</sub>) v závislosti na konkrétní aplikaci<sup>16,31</sup>.

### 5.1. Kombinovaná výroba tepla a elektrické energie

Elektrickou energii a teplo je možné vyrábět z energetického plynu v tepelných strojích, tj. v plynovém motoru a plynové turbíně, nebo v palivových člancích. Možnost využití v jednotlivých zařízeních závisí primárně na čistotě a tlaku plynu. Při použití plynového motoru jsou na čistotu plynu kladeny výrazně nižší požadavky než při použití plynové turbíny nebo vysokoteplotního palivového článku. Různé způsoby využití plynu ze zplyňování jsou technologicky a ekonomicky vhodné pro určité výkonové měřítko. Přehled jednotlivých technologií spolu s jejich orientační účinností a výkonovým měřítkem je uveden na obr. 9.

Plynový motor napojený na elektrický generátor je v současnosti nejčastěji používaným a komerčně jediným zařízením pro výrobu elektrické energie z energetického plynu ze zplyňování biomasy. Pro bezproblémový trvalý chod motoru je nutné z plynu odstranit nečistoty, hlavně



Obr. 9. Přehled jednotlivých technologií pro kogenerační výrobu elektřiny a tepla spolu s jejich orientační účinností ( $\eta_E$ ) a výkonovým měřítkem ( $P_E$ )<sup>22</sup>



snížit množství dehtu v plynu pod  $100 \text{ mg m}^{-3}$  a odprášit plyn na hodnoty koncentrace pevných částic pod  $5 \text{ mg m}^{-3}$  (cit.<sup>5</sup>).

Spalovací turbíny jsou teoreticky také použitelné pro výrobu elektřiny z energetického plynu ze zplyňování biomasy, ale jejich praktické aplikace narážejí na vysoké nároky na kvalitu plynu a vysoké investiční náklady na výstavbu zařízení k jeho čištění, které se ve výkonných měřítkách pro zplyňování biomasy ukazují jako problematické. Spalovací turbíny jsou i součástí paroplynového cyklu s vysokou účinností přeměny biomasy na elektrickou energii. Vzhledem k vysoké složitosti a vysokým investičním nákladům nemá tato technologie reálnou naději na uplatnění v měřítkách vhodných pro decentralizované zpracování biomasy.

Palivové články jsou schopné měnit chemickou energii na energii elektrickou. Tyto články jsou v zásadě schopné dosahovat vyšší účinnosti přeměny energie paliv na elektrickou energii než konvenční termické systémy se spalováním paliv a tepelnými motory pro přeměnu tepla na elektrickou energii. U vysokoteplotních palivových článků pracujících za teplot nad  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  byly doposud vyvinuty dva základní typy: palivový článek využívající jako elektrolyt roztavenou směs alkalických uhličitů (tzv. molten carbonate fuel cell – MCFC) a pracující za teplot nejčastěji okolo  $650 \text{ }^\circ\text{C}$  a palivový článek s pevným oxidovým elektrolytem, tj. palivový článek s pevnými stabilními oxidy (tzv. solid oxide fuel cell – SOFC) pracující za teplot  $700$  až  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  (cit.<sup>35</sup>).

Praktická aplikace palivových článků pro využití energetického plynu ze zplyňování biomasy ale stále naráží na nutnost vyčistit plyn na velmi vysokou úroveň, především na velmi nízké koncentrace sirmých sloučenin. Na druhou stranu v důsledku vnitřního reformingu, který v palivových článcích probíhá, jsou typy SOFC relativně odolné vůči obsahu lehkých dehtů v plynu. Vzhledem k teprve počínající komercializaci jsou také investiční

náklady na jejich pořízení velmi vysoké. I přes naznačené problémy je ale v budoucnu možné očekávat vzrůstající využití při zplyňování biomasy<sup>5,22,25,35</sup>.

Dalšího zvýšení elektrické účinnosti lze dosáhnout využitím vysoko-potenciálního tepla v odpadním plynu z palivových článků v tepelném motoru<sup>35</sup>.

## 5.2. Produkce plynných a kapalných paliv

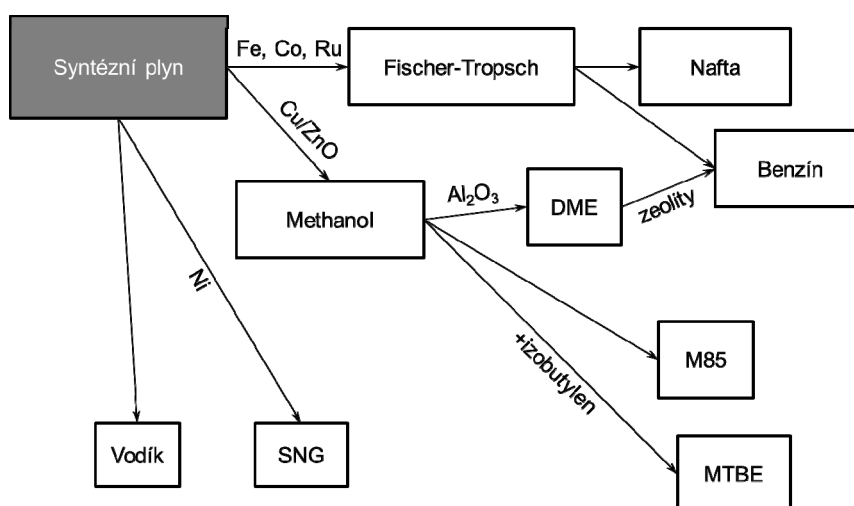
Syntézní plyn pro produkci plynných a kapalných paliv by měl obsahovat co nejméně nežádoucích složek, které by mohly způsobovat deaktivaci jakýchkoliv katalyzátorů v technologickém procesu. Taktéž by měl být zaručen ideální vzájemný poměr jednotlivých složek plynu  $\text{H}_2/\text{CO}$  a tlak vhodný pro danou technologii.

Z hlediska produkce alternativních paliv může být syntézní plyn s upraveným poměrem  $\text{H}_2/\text{CO}$  přeměněn na palivo přímo Fischerovou-Tropschovou syntézou či methanizací, nebo nepřímo, tj. nejdříve syntézou methanolu a následnou přeměnou na uhlovodíky nebo dimethylether. Kromě alternativních paliv mohou být ze syntézního plynu získány i různé další chemikálie<sup>36</sup>. Schematicky jsou možné procesy přeměny syntézního plynu ze zplyňování na alternativní paliva naznačeny na následujícím obrázku (obr. 10).

## 6. Závěr

Termické zplyňování je perspektivní technologií pro přeměnu cíleně pěstované či odpadní ligno-celulosové biomasy na výhřevný plyn, který je vhodný pro kogenerační výrobu elektrické energie a tepla a v budoucnu i pro výrobu transportních paliv či jiných žádoucích komodit.

Výhodou technologie využívající zplynění biomasy je možnost dosáhnout vyšší elektrické účinnosti v relativně malých výkonových měřítkách, než by bylo možné dosáhnout



Obr. 10. Diagram konverzních procesů syntézního plynu na alternativní paliva (převzato z cit.<sup>36</sup>)

nout technologií využívající přímého spálení biomasy. To s sebou přináší provozní, environmentální a technologické výhody, jako jsou například úspora primárních paliv, nižší měrné provozní náklady a zmenšení funkčního celku technologického zařízení na jednotku elektrického výkonu. Nevýhodou zplyňování je však nutnost čistit generátorový plyn, hlavně od dehtů a sloučenin síry, a vyšší investiční náklady na jednotku výkonu, jejichž význam s ohledem na současnou dotační politiku EU je ale znatelně nižší.

Plyn ze zplynění biomasy může být použit také pro výrobu alternativních paliv, či jiných žádoucích chemikálií. Přestože je proces výroby alternativních paliv z uhlí a zemního plynu již dostatečně zvládnutou a průmyslově používanou technologií, není jeho aplikace na biomasu jednoduchou záležitostí. V podmínkách střední Evropy mají určitou naději uplatnit se pouze technologie provozované v menším měřítku, tedy i s co nejjednodušší technologií produkce alternativních paliv ze syntézního plynu, anebo koncepty, při kterých bude biomasa začleněna do palivového mixu již existujících zařízení, které produkují syntézní plyn z fosilních paliv. Ze zmíněných alternativních paliv druhé generace je pravděpodobně nejschůdnější methanolová cesta, hlavně z hlediska produkce dimethyletheru pro vznětové motory anebo methanolu pro provoz nízkoteplotních palivových článků.

Z hlediska uplatnitelnosti jednotlivých zplyňovacích technologií v praxi hraje zásadní roli – kromě výkupních cen elektrické energie, tepla či produkovaných transportních paliv – zejména jednoduchost zařízení a vysoká výhřevnost produkovaného plynu. Z tohoto hlediska je perspektivní autotermní zplyňování se zplyňovacím médiem tvořeným směsí kyslíku o minimálně 90% čistotě a páry, případně odpadního oxidu uhličitého, což ovšem zároveň úzce souvisí s nalezením vhodného způsobu levné separace kyslíku ze vzduchu v odpovídajících (nižších) výkonových měřítkách.

#### Seznam symbolů

$\eta_{CE}$	účinnost výroby chladného plynu
$\eta_{OE}$	celková účinnost
DME	dimethylether
FICFB	fluidní lože s rychlou vnitřní cirkulací
M85	transportní palivo sestávající z 85 obj.% methanolu a 15 obj.% motorového benzínu
IGCC	paroplynový cyklus
MCFC	palivový článek s roztavenými uhlíčitými
MTBE	methyl- <i>terc</i> -butylether
ORC	organický Rankinův cyklus
SNG	náhradní zemní plyn, tj. koncentrovaný methan získaný ze syntézního plynu, či z fermentačních procesů
SOFC	palivový článek s pevnými oxidy

*Tato práce vznikla díky finanční podpoře Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy, na základě projektů: WARMES č. 2B08048, MSM č. 6046137304, č. 21/2011*

*a č. 21/2012 (specifický vysokoškolský výzkum) a projektů FLEXGAS RFCR-CT-2007-00005 a FECUNDUS RFCR-CT-2010-00009. Autoři děkují za dlouholetou spolupráci na problematice zplyňování biomasy bývalému kolegovi M. Voseckému.*

#### LITERATURA

- Boyle G. (ed.): *Renewable Energy – Power for a Sustainable Future*. Oxford University Press, Oxford 2004.
- Zpráva Nezávislé odborné komise pro posouzení energetických potřeb ČR v dlouhodobém časovém horizontu – verze k oponentuře (30.9.2008). <http://www.vlada.cz/assets/media-centrum/aktualne/Pracovni-verze-k-oponenture.pdf>, staženo 04.11.2009.
- Pastorek Z., Kára J., Jevič P.: *Biomasa – obnovitelný zdroj energie*. FCC Public, Praha 2004.
- Akční plán pro biomasu pro ČR na období 2009–2011. [http://biom.cz/upload/93a6e8e6b11e93816bea14d0c95745a2/AP\\_biomasa\\_09\\_01.pdf](http://biom.cz/upload/93a6e8e6b11e93816bea14d0c95745a2/AP_biomasa_09_01.pdf), staženo 2.12.2010.
- Skoblia S., Tenkrát D., Vosecký M., Pohořelý M., Lisý M., Balaš M., Prokeš O.: *Chem. Listy 100*, 20 (2006).
- Dublein D., Steinhauser A. (ed.): *Biogas from Waste and Renewable Resources. An Introduction*. Wiley-VCH, Weinheim 2008.
- Cenové rozhodnutí Energetického regulačního úřadu č. 2/2010: Energetický regulační věstník, částka 8, ze dne 12. listopadu 2010.
- Bridgwater A.V.: *Chem. Eng. J.* 91, 87 (2003).
- Osowski S., Neumann J., Fahlenkamp H.: *Chem. Eng. Technol.* 28, 596 (2005).
- Warnecke R.: *Biomass Bioenergy* 18, 489 (2000).
- Higman C., Van Der Burgt M. (ed.): *Gasification*. Gulf Professional Publishing, Elsevier Science, Boston 2008.
- Figueiredo J. L., Moulijn J. A. (ed.): *Carbon and Coal Gasification*. Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht 1986.
- Knoef H. A. M. (ed.): *Handbook Biomass Gasification*. BTG, Enschede 2005.
- Hofbauer H., Rauch R., Bosch K., Aichernig C., Koch R.: *Congress: Expert Meeting on Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Strasbourg*, 30 Sept. – 1 Oct. 2002. CD sborník (Bez editora). Strasbourg 2002.
- Chum H. L., Overend R. P.: *Fuel Process. Technol.* 71, 187 (2001).
- Olofsson I., Nordin A., Söderlind U.: *Initial Review and Evaluation of Process Technologies and System Suitable for Cost-Efficient Medium-Scale Gasification for Biomass to Liquid Fuels* (2005). [http://www.biofuelregion.se/dokument/5\\_95.pdf](http://www.biofuelregion.se/dokument/5_95.pdf), staženo 19.07.2010.
- Vassilev S. V., Baxter D., Andersen L. K., Vassileva C. G.: *Fuel* 89, 913 (2010).

18. Kirubakaran V., Sivaramakrishnan V., Nalini R., Sekar T., Premalatha M., Subramanian P.: *Renewable Sustainable Energy Rev.* 13, 179 (2009).
19. Vick G. K.: *Resour. Conserv.* 7, 207 (1981).
20. Nowacki P. (ed.): *Coal Gasification Processes*. Noyes Data Corp., New Jersey 1981.
21. Reed T. B. (ed.): *Biomass Gasification – Principles and Technology*. Noyes Data Corporation, New Jersey 1981.
22. Hofbauer H.: *Biomass Steam Gasification – Industrial Experience and Future Prospects*. [http://www.sgc.se/gasification/resources/01\\_Hermann\\_Hofbauer.pdf](http://www.sgc.se/gasification/resources/01_Hermann_Hofbauer.pdf) staženo 27.01.2010.
23. Gil J., Aznar M. P., Caballero M. A., Francés E., Corella J.: *Energy Fuels* 11, 1109 (1997).
24. Jeremiáš M., Pohořelý M., Kameníková P., Skoblja S., Svoboda K., Punčochář M.: *18<sup>th</sup> European Biomass Conference and Exhibition Lyon, 3–7. may 2010*, CD sborník (bez editora), 664 (2010).
25. Skoblja S.: *Doktorská disertační práce*. VŠCHT, Praha 2004.
26. Tiangco V. M., Jenkins B. M., Goss J. R.: *Biomass Bioenergy* 11, 51 (1996).
27. Beenackers A. A. C. M.: *Renewable Energy* 16, 1180 (1999).
28. Svoboda K., Pohořelý M., Hartman M., Martinec J.: *Fuel Process. Technol.* 90, 626 (2009).
29. Devi L., Ptasiński K., Frans J.: *Biomass Bioenergy* 24, 125 (2003).
30. Sutton D., Kelleher B., Ross R. H.: *Fuel Process. Technol.* 73, 155 (2001).
31. Stevens D. J.: NREL/SR-510-29952, Golden (2001).
32. Cummer K. R., Brown R. C.: *Biomass Bioenergy* 23, 113 (2002).
33. Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, 6911 (2004).
34. Maršák J., Skoblja S.: *Chem. Listy* 96, 813 (2002).
35. Svoboda K., Hartman M., Trnka O., Čermák J.: *Chem. Listy* 97, 9 (2003).
36. Spath P. L., Dayton D. C.: NREL/TP-510-34929, Golden (2003).

**M. Pohořelý<sup>a,b</sup>, M. Jeremiáš<sup>a,b</sup>, P. Kameníková<sup>a</sup>, S. Skoblja<sup>b</sup>, K. Svoboda<sup>a,c</sup>, and M. Punčochář<sup>a</sup>** (<sup>a</sup>*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Science of the Czech Republic, Prague;* <sup>b</sup>*Institute of Chemical Technology, Prague;* <sup>c</sup>*Jan Evangelista Purkyně University, Usti nad Labem*): **Biomass Gasification**

The review deals with the utilization of biomass via thermal gasification. Physico-chemical fundamentals of the process are illustrated, different types of gasification reactors and potentials of gas cleaning principles are described with regard to different gas applications. In the second part, transformation processes of the gas to electricity, heat or fuels are summarized. Attention is also paid to gas purity and requirements for gas composition in different applications.