ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE

FAKULTA STROJNÍ



DIPLOMOVÁ PRÁCE

2023

VÍT BAŠTA BAŠTA, VÍT. *Analýza procesu zplyňování biomasy pro integrované systémy výroby elektřiny a tepla*. Praha: ČVUT 2023. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta strojní.





ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

		Jméno: Vít	OSODITI CISIO. 404032
Fakulta/ústav:	Fakulta stroj	ní	
Zadávající kated	ra/ústav: Ústa	av energetiky	
Studijní program	: Energetika a	procesní inženýrství	
Specializace:	Energetika		
ÚDAJE K DIPL	OMOVÉ PRÁ	NCI	
Vázev diplomové p	ráce:		
Analýza procesu	zplyňování bic	masy pro integrované systémy výrc	bby elektřiny a tepla
Název diplomové p	ráce anglicky:		
Analysis of biom	ass gasificatio	n process for an integrated CHP gen	neration
okyny pro vypraco	ování:		
 a) zpracovani literari ohledem na klíčové r jeho využití. vytvoření procesn Aspen+ modelování scéná parametrů CGE, CC analýza dosažený 	ní reserse, která č eakce a jejich rovr iího modelu zplyň ářů dle vlastního r E a množství vyrc ých výsledků, forn	oude zanrnovat klicove informace popisujic ováhu a kinetiku, možnosti ovlivnění složen ování biomasy a jeho integrace do systému návrhu, zahrnující úpravy a modifikace zply obené elektřiny a tepla. nulace závěrů.	i proces zpiynovani biomasy, zejm. s í plynu, zajištění tepla, a možné způsoby u výroby elektřiny a tepla v prostředí ňovacího procesu s cílem ovlivnění
Seznam doporučen	né literatury:	nles and technology	
T B Road Biomass (jasilication. princi	pies and teenhology	
T.B.Reed: Biomass (
T.B.Reed: Biomass (Jméno a pracoviště	vedoucí(ho) dij	olomové práce:	
T.B.Reed: Biomass (Jméno a pracoviště prof. Ing. Jan Hrd	è vedoucí(ho) di∣ Ilička, Ph.D.	olomové práce: ústav energetiky FS	
T.B.Reed: Biomass (Jméno a pracoviště prof. Ing. Jan Hrd Iméno a pracoviště	é vedoucí(ho) di Ilička, Ph.D. é druhé(ho) vedo	olomové práce: ústav energetiky FS pucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomov	/é práce:
T.B.Reed: Biomass (Jméno a pracoviště prof. Ing. Jan Hrd Jméno a pracoviště Datum zadání dipl Platnost zadání dip	é vedoucí(ho) di llička, Ph.D. é druhé(ho) vedo omové práce: plomové práce:	olomové práce: ústav energetiky FS pucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomov 17.04.2023 Termín odevzdání 31.12.2024	vé práce: í diplomové práce: 02.06.2023
T.B.Reed: Biomass (Jméno a pracoviště prof. Ing. Jan Hrd Jméno a pracoviště Datum zadání diple Platnost zadání dip prof. Ing. Jan Hrdlič podpis vedouci(ho)	é vedoucí(ho) dij Ilička, Ph.D. é druhé(ho) vedo omové práce: plomové práce:	olomové práce: ústav energetiky FS bucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomov 17.04.2023 Termín odevzdání 31.12.2024 prof. Ing. Michal Kolovratník, CSc. podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	vé práce: í diplomové práce: 02.06.2023 doc. Ing. Miroslav Španiel, CSc. podpis děkana(ky)

Datum převzetí zadání

Podpis studenta

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně. Dále prohlašuji, že jsem všechny použité zdroje správně a úplně citoval a uvádím je v přiloženém seznamu použité literatury.

Nemám závažný důvod proti zpřístupňování této závěrečné práce v souladu se zákonem č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) v platném znění.

V Praze dne: 2. 6. 2023

Vít Bašta

Anotační list

Jméno autora:	Vít Bašta				
Název DP:	Analýza procesu zplyňování elektřiny a tepla	biomasy pro integrované systémy výroby			
Anglický název:	Analysis of biomass gasification	n process for an integrated CHP generation			
Akademický rok:	2022/2023				
Ústav/Odbor:	Ústav energetiky				
Vedoucí DP:	prof. Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.				
Bibliografické údaje:	Počet stran:	122			
	Počet obrázků:	82			
	Počet tabulek:	38			
	Počet příloh:	1			
Klíčová slova:	Biomasa, zplyňování, modelo médium, zvyšování účinnosti, v	ování zplyňování, Aspen Plus, zplyňovací využití odpadního tepla			
Keywords:	Biomass, gasification, gasificati increasing efficiency, waste hea	on modelling, Aspen Plus, gasification agent, at utilization			
Anotace:	Hlavním cílem práce je koncepční návrh a sestavení modelu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním snažící se dosáhnout co nejlepších energetických parametrů za technicky a ekonomicky přijatelných podmínek. Předmětem úvodní části práce je proto rešerše technologie zplyňování ve smyslu popisu základních principů, částí technologie zplyňování s následným využitím generátorového plynu a možnosti zvyšování účinnosti využíváním odpadního tepla. Navazující část se zaměřuje na problematiku modelování procesu zplyňování studiem termochemické rovnováhy hlavních zplyňovacích reakcí a možnými přístupy modelování. Pro modelování zplyňování se hojně využívá software Aspen Plus, proto jsou možnosti a principy jeho použití diskutovány. Stěžení částí je sestavení modelů zplyňování v Aspenu Plus, přičemž jsou pracovány dva typy modelů. Prvním typem jsou základní modely zplyňování studující okolnosti volby různých zplyňovacích médií a vstupních parametrů. Poznatky a závěry prvních modelů jsou aplikovány na druhý typ, tedy model kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním.				
Abstract:	The main goal of the thesis is a of a combined heat and power which is to achieve the best p and economically acceptable of the thesis is the research of description of the basic princip subsequent use of generator g by using waste heat. The subse	a conceptual design and model development or unit with integrated gasification, the goal of ossible energy parameters under technically onditions. The subject of the introduction of gasification technology in the sense of the eles, parts of gasification technology with the as, and the possibility of increasing efficiency equent part focuses on the issue of modelling			

the gasification process by studying the thermochemical balance of the main gasification reactions and possible modelling approaches. Aspen Plus software is widely used for gasification modelling, therefore the possibilities and principles of its use are discussed. The main part is the development of gasification models in Aspen Plus, therefore two types of models are processed. The first are basic gasification models studying the consequences of the choice of different gasification media and input parameters. The results and conclusions of the first models were applied to the second type, i.e. a model of a combined heat and power unit with integrated gasification.

Poděkování

Tímto bych chtěl velmi poděkovat panu prof. Ing. Janu Hrdličkovi, Ph.D. za vedení mé diplomové práce a množství konzultací, které jsme k mé diplomové práci měli. Konzultace mi byly zdrojem důležitých odborných rad, postřehů a inspirací pro zpracování všech částí práce.

Rovněž bych chtěl velice poděkovat panu doc. Ing Lukáši Krátkému, Ph.D. za poskytnutí přístupu k softwaru Aspen Plus a pomoc s peripetiemi při jeho instalaci. Aspen Plus by stěžejním nástrojem, v němž jsem zpracovával modely zplyňování, které jsou hlavním obsahem této práce. Mé poděkování patří i panu prof. Ing. Tomáši Dlouhému, CSc. za konzultace v otázce technoekonomických aspektů zplyňovacích jednotek a energetických zařízení obecně.

Veliký dík patří také mým blízkým, kteří mi byli oporou po celou dobu mého studia a díky jejichž podpoře tato práce vznikla.

Obsah

1	Úvo	d	13
	1.1	Možnosti energetického využití biomasy	13
2	Zply	ňování biomasy	16
	2.1	Principy	16
	2.2	Základní typy konstrukcí zplyňovacích generátorů	23
	2.3	Úprava surového generátorového plynu	33
	2.4	Technologické energetické celky s integrovaným zplyňováním	37
	2.5	Malé jednotky s integrovaným zplyňováním	40
	2.6	Možnosti zvyšování účinnosti využíváním odpadního tepla	43
3	Мос	lelování zplyňování	47
	3.1	Teorie modelování zplyňování	47
	3.2	Modelování v Aspenu Plus	65
	3.2.2	2 Základní principy modelování v Aspenu Plus	65
	3.2.2	2 Modelování zplyňování v Aspenu Plus	69
4	Met	odologie modelování v Aspenu Plus	72
	4.1	Základní modely zplyňování s různými zplyňovacími médii	72
	4.2	Model kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním	77
	4.3	Vstupní parametry modelů	83
	4.4	Postup vyhodnocení dat modelů zplyňování z Aspenu Plus	90
5	Výsl	edky modelů a diskuse	95
	5.1	Modelování zplyňování s různými zplyňovacími médii a podmínkami:	95
	5.2	Modelování IGCHP vlastní koncepce1	06
6	Závě	ér1	12
Po	oužité z	kratky 1	14
Zo	lroje		15
Se	znam p)říloh1	22

1 Úvod

1.1 Možnosti energetického využití biomasy

Pojem biomasa je poměrně široký a její obecná definice jí charakterizuje jako veškerý materiál organického původu, tím myšleno obsahující uhlovodíky. Primárním zdrojem energie pro vznik biomasy je sluneční záření, které je transformováno za pomoci fotosyntézy a dalších přeměn na energii chemické vazby. Pojem biomasa tedy všeobecně zahrnuje v přírodě žijící rostliny a živočichy (fytomasu a zoomasu), zbytky a produkty jejich existence (tj. např. zvířecí exkrementy), odumřelou nikoliv však fosilní biomasu (listí, sláma) a dále veškerý materiál, jež vznikl technologickou přeměnou předešlých (např. papír, rostlinné oleje, organická frakce odpadů, alkohol). Hranice mezi biomasou a fosilním palivem ve smyslu obnovitelného zdroje energie (OZE) je rašelina. Rašelina představuje materiál ve druhém stupni uhelnatění, proto již není do biomasy ve smyslu OZE zahrnována, což je obvykle v rozporu s praxí některých severských států (Švédsko, Finsko), kde je rašelina považována ještě za biomasu. [1]

Biomasu je také možné, dle původu vzniku, rozdělit na primární a sekundární viz Obr. 1. [1] Primární biomasou je myšlen materiál, jež vznikl přímo fotosyntézou s využitím slunečního záření. Primární biomasu je možné dále rozdělit na fytomasu, dendromasu a ostatní biomasu. Fytomasou je poté obecně myšlena zemědělská biomasa a její zbytky. Dendromasa představuje dřevní (lesnickou) biomasu a její zbytky. Ostatní biomasou jsou míněny zbytky z průmyslu (papírenského, dřevozpracujícího, potravinářského atp.) a čistírenské kaly. Sekundární biomasou se rozumí organické produkty, které vznikly bez přímého působení slunce v důsledku přeměny nebo rozkladu ve vyšších organismech (zvířatech), patří sem tedy tělesné schránky živočichů (zoomasa), jejich exkrementy (kejda, hnůj) a čistírenské kaly. [1]



Obr. 1 Rozdělení biomasy dle jejího vzniku (inspirováno [1])

Druhým pohledem rozdělení biomasy mohou být okolnosti jejího vzniku ve smyslu rozdělení na cíleně pěstovanou a odpadní. Typickými příklady cíleně pěstované biomasy jsou cukrová řepa, obilí a brambory určené pro výrobo etanolu, olejniny (převážně řepka olejná) pěstované za účelem výroby surových olejů a jejich metylesterů a dále také energetické plodiny (rychle rostoucí dřeviny a energetické traviny a obiloviny). Odpadní biomasu tvoří například zbytky ze zemědělství (sláma aj.), údržby krajiny (listí) a lesnictví (prořezy a údržba porostů), dále odpady živočišné výroby (exkrementy zvířat a zbytky jejich krmiv) a organická frakce odpadů, čistírenské kaly a průmyslové organické odpady. [2], [3]

Jiným pohledem dělení může být dle stavu biomasy obsah vody, který je důležitým aspektem při volbě technologie jejího energetického využití. Biomasa se dle obsahu vody rozděluje na suchou a mokrou. Příklady suché biomasy jsou dřevní hmota, sláma a další suché zbytky zemědělské, lesnické či jiné průmyslové produkce. Typickými příklady mokré biomasy jsou tekuté zvířecí exkrementy jako například chlévská mrva, kejda či čistírenské kaly. [4]

Biomasu je možné zpracovat mnoha způsoby, přičemž volba nejvhodnějšího způsobu je závislá zejména na žádaném výsledném produktu a typu a stavu vstupní biomasy. Možné způsoby využívání biomasy ve smyslu přeměny na jiné formy energie dle typu výsledného produktu jsou schematicky znázorněné na Obr. 2. Toto rozdělení rozřazuje procesy využití biomasy dle jejich výstupních produktů na technologie produkující pevné, kapalné či plynné palivo nebo teplo. Všechny zmíněné produkty mohou být využity v navazujících energetických konverzních systémech například pro produkci elektřiny, tepla či v dopravě.



Obr. 2 Možné způsoby využití biomasy dle typu produktů (upraveno z [5])

Jiným možným pohledem dělení je princip procesů přeměny viz Obr. 9.



Obr. 3 Možné způsoby využití biomasy dle typu procesu (upraveno z [6])

Pro tuto práci zaměřenou na zplyňování jsou relevantní právě termochemické konverze, a proto budou blíže popsány jejich základní principy, cíle a vzájemné odlišnosti. V některých typech zplyňovacích zařízení totiž může docházet po jednotlivých zónách postupně ke všem třem termochemickým procesům. Některé generátory tedy mají pyrolýzní i oxidační (spalovací) zónu. Symbolicky je možné procesy pyrolýzy, zplyňování a spalování popsat rovnicemi v Tab. 1.

Tab. 1 Vyjádření termochemických procesů symbolickými rovnicemi (upraveno z [7])

Pyrolýza	Biomasa + Teplo -> Pyrolýzní olej + Pyrolýzní plyn + Biochar
Zplyňování	Biomasa + Zplyňovací médium (podstech.) -> Generátor. plyn + Dehet + Biochar
Spalování	Biomasa + Okysličovadlo (nadstech.) -> Spaliny (CO ₂ , H ₂ O) + Teplo

Spalováním je myšlen proces, při kterém je vstupní palivo co nejdokonaleji přeměněno na teplo produktů spalování tzn. spalin. Při procesu spalování tedy dochází k oxidaci paliva. Vstupní reaktanty spalování jsou palivo a okysličovadlo obsahující nebo schopné uvolnit kyslík v atomárním stavu (nejčastěji vzduch). Pro úplnou oxidaci paliva musí být množství okysličovadla minimálně stechiometrické. Z důvodu konečné kinetiky oxidačních reakcí a přenosu tepla a hmoty je však obvykle dodáváno nadstechiometrické množství okysličovadla. Množství dodávaného okysličovadla je obvykle vyjadřováno tzv. stechiometrickým poměrem λ definovaným jako poměr mezi skutečně přivedeným množstvím kyslíku V_{02} ku minimálnímu potřebnému stechiometrickému množství přivedeného kyslíku V_{02min} . [8]

$$\lambda = \frac{V_{O2}}{V_{O2min}} \tag{1.1}$$

Zplyňování je technologie co nejúplnější termické přeměny vstupního pevného či kapalného paliva na plynné palivo, generátorového plynu (GP), působením zplyňovacího média. Dokonalá přeměna paliva zplyňování by umožnila zisk stejného energetického obsahu plynného paliva, jako byl vstupní energetický obsah pevného či kapalného paliva. Možná zplyňovací média budou uvedena v následující kapitole 2.1, nicméně nejběžnějším je vzduch.

Pyrolýza je fyzikálně chemický proces, při kterém dochází k tepelnému rozkladu organických materiálů v prostředí bez přístupu kyslíku. Název pyrolýza pochází z řeckých slov "pyro"-oheň, teplo a "lyses" – rozklad, volně přeloženo se tedy jedná o tepelný rozklad.[7] Principem pyrolýzy je ohřev organického materiálu nad mez jeho termické stability, díky čemuž dochází k jeho rozkladu a vzniknou nízkomolekulární kapalné a plynné produkty (pyrolýzní olej a plyn) a tuhý zbytek, nazývaný pyrolýzní koks či biochar.[9]

Rozdíl mezi zplyňováním a spalováním může být v případě autotermního zplyňování ¹relativně malý. Tím jest myšleno, že oba procesy mohou používat stejné zplyňovací, respektive oxidační médium například vzduch. Zásadně rozdílná však bude jeho stechiometrie, u zplyňování se bude jednat o vysoce podstechiometrický proces s λ přibližně 0,25,[7] avšak u spalování může být silná nadstechiometrie, pro spalování na roštu klidně přesahující λ rovné 2.[8] Jinými slovy, v případě zplyňování by se jednalo o parciální oxidaci, avšak spalování je oxidací úplnou. Hlavním rozdílem mezi zplyňováním a pyrolýzou je prostředí, ve kterém oba děje probíhají. V případě pyrolýzy se teoreticky jedná o proces bez přístupu kyslíku (vzduchu) a obvykle bez dalších plynných médií, krom případů, kdy jsou použity inertní plyny jako například dusík na proplachování. Dalším zásadním rozdílem je žádaný výstupní produkt, v případě zplyňování plynné palivo a u pyrolýzy kapalné. Nicméně v případě obou procesů vznikají jak plynné, tak kapalné a pevné (biochar) produkty, avšak v zásadně jiných poměrech zastoupení. Teploty procesů mohou být stejné, zplyňování je obvykle provozováno v rozsahu 700–1100 °C a pyrolýza do 800 °C.

Reed v [7] poukazuje na rozdíly mezi jednotlivými termochemickými konverzemi právě v přítomnosti kyslíku při průběhu daného procesu viz Obr. 4 zobrazující závislost teploty procesu na stechiometrii kyslíku vyjádřené v tzv. Equivalence Ratio, což je název pro shodný parametr se stechiometrickým poměrem λ používaným v oboru spalování. Z obrázku je zřejmé, že oblast stechiometrie blízké ER rovno nule patří pyrolýze, interval ER přibližně 0,2 až 0,45 autotermnímu zplyňování (direct gasification) a otevřený interval cca od 1 je určen spalování.

¹ Autotermní zplyňování je typ zplyňování, při kterém je potřebné teplo pro proces zplyňování zajištěno přímo tzn. spálením části paliva či nezreagovaného uhlíkatého zbytku. [10]



Obr. 4 Závislost teploty procesu na stechiometrii kyslíku vycházející z rovnovážného modelování (převzato z [7])

2 Zplyňování biomasy

Základní principy a cíle zplyňování a odlišnosti od ostatních termochemických konverzí byly popsány v kapitole 1.1., proto dále budou detailněji popsány všechny aspekty technologie zplyňování a její integrace v dalších energetických konverzních systémech, zejména pro výrobu elektřiny a tepla v lokálním decentralizovaném měřítku.

2.1 Principy

Proces zplyňování bude níže detailněji popsán z pohledu složení generátorového plynu, jednotlivých fází této technologie, hlavních reakcí probíhajících v generátorech a rozdělení jednotlivých technologií dle více aspektů.

Složení plynu

Jednotlivé složky plynu je možné rozdělit dle jejich vlivu na užitné vlastnosti výsledného generátorového plynu na [7], [10]–[14]:

- žádané výhřevné složky: CO, H₂, CH₄
- balastní, též označované doprovodné, složky: N₂, CO₂, H₂O
- nežádoucí znečišťující složky: tuhé znečišťující látky (TZL), dehet, sloučeniny síry, dusíku, chlóru a další alkalické sloučeniny

Z pohledu dalšího nakládání s generátorovým plynem (GP) převážně ve smyslu transportu a skladování by bylo ideální, aby plyn obsahoval co nejvyšší množství výhřevných složek. Balastní složky generátorový plyn ředí, jelikož jsou nehořlavé, tedy jejich zastoupení by mělo být pro zisk co nejvýhřevnějšího GP ideálně co nejnižší, nicméně jejich koncentrace souvisí s danou technologií zplyňování. Tyto dvě skupiny jsou v případě zplyňování biomasy obvykle v majoritním zastoupení, což ukazuje i Obr. 5. Na obrázku je vidět typické složení generátorového plynu produkovaného atmosférickým autotermním vzduchovým zplyňováním v souproudém generátoru dle [7].



Obr. 5 Typické složení GP zplyňování v souproudém generátoru: a) mokrého GP a b) suchého GP [7]

Pro názornost jsou na Obr. 6 zobrazeny výhřevnosti a hustoty jednotlivých plynů majoritně obsažených v generátorovém plynu, přičemž hodnoty byly určeny z typického složení suchého GP z Obr. 5. Z obrázku je patrné, že pro zisk co nejvýhřevnějšího plynu by bylo vhodné maximalizovat obsah metanu a minimalizovat balastní složky CO₂, N₂ a H₂O. Případnou vodní páru je možné z větší části vykondenzovat podchlazením plynu na teplotu okolí.



Obr. 6 Výhřevnost a hustota majoritně zastoupených plynů v GP (upraveno z [10])

Problematické z pohledu provozu zařízení a dalšího využití GP jsou nežádoucí znečišťující látky. Znečišťující látky jsou obvykle při zplyňování biomasy v minoritním zastoupení, jelikož samotná biomasa se vyznačuje jejich minoritním obsahem, avšak například u zplyňování odpadů by mohlo být zastoupení vyšší.[12] V Tab. 2 jsou uvedeny jednotlivé typy znečišťujících látek, jejich nejobvykleji zastoupené příklady v GP, potenciální problémy s nimi spojené a možnosti jejich odstranění z GP.

ce, cyklóny, mokré ní (pračky)
ní (pračky)
nické filtry,
rpce
é vypírání, tepelný a
ytický rozklad
é vypírání,
ytický rozklad
rpce (mokrá
ka), adsorpce
rpce (mokrá
ka), adsorpce
r N I I

Tab. 2 Znečišťující látky v generátorovém plynu, problémy jež zapříčiňují a způsoby jejich čištění (upraveno z [13]–[15])

Jedním z typů nežádoucích látek jsou TZL, které jsou v tuhé fázi a jedná se o zbytky nezplyněného paliva, anorganické složky paliva (popelovina), popřípadě u fluidního zplyňování materiál fluidní vrstvy. Problémy mohou TZL tvořit převážně v kombinaci s kondenzujícím dehtem během chladnutí GP, kdy může docházet k aglomeraci TZL s dehtem a vytváření nánosů na kontaktních plochách (tzv. fouling).[11] Dehet je souhrnné označení všech organických látek, které jsou obsažené v generátorovém plynu, kromě plynných uhlovodíků od C₁ do C₆. [12] Jiná definice označuje za dehty všechny organické látky s bodem varu vyšším než benzen (C₆H₆), který odpovídá teplotě 80,1 °C. [11] Reed například v [7] specifikuje dehet jeho teplotou kondenzace, respektive rosného bodu 300 °C. Jiná definice popisuje dehet jako sumu vyšších uhlovodíků a jejich sloučeniny s dusíkem, kyslíkem nebo sírou či další prvky s molární hmotností vyšší než je hmotnost benzenu, jež při daných koncentracích kondenzují nad 0 °C. [13] Konkrétněji je možné dehty charakterizovat dle stupně jejich transformace na[11]:

- primární dehet kyseliny, aldehydy, alkoholy, furany apod.
- sekundární dehet převážně stabilnější fenoly a olefiny
- terciální dehet alkylaromáty (styren, xylen, toluen, etylbenzen), polyaromatické uhlovodíky (PAH – inden, naftalen, pyren, metylnaftaleny)

Fáze zplyňování:

Jednotlivé fáze zplyňování je vhodné popsat na příkladu generátorů se sesuvnou vrstvou, jelikož u těchto typů generátorů jsou jednotlivé fáze rozděleny do zón po výšce generátoru. Příkladem takového generátoru je protiproudý generátor se sesuvnou vrstvou na Obr. 7.[9] V případě fluidních či hořákových generátorů probíhají tyto fáze simultánně pro každou částici vstupního paliva zvlášť a není možné pozorovat jednotlivé zóny. [10], [11] Protiproudý reaktor získal svůj název díky protichůdnému toku produkovaného generátorového plynu stoupajícího vzhůru sesouvajícím se ložem zplyňovaného paliva. Z pohledu směru proudění paliva jsou za sebou jednotlivé fáze, respektive zóny řazeny v sekvenci sušící, pyrolýzní (odplyňovací), redukční a oxidační.

V sušící zóně dochází k postupnému ohřevu paliva a nad teplotou 100 °C pro atmosférické zplyňování k postupnému odsušení vody v palivu. Nejprve je odsušena voda volná a následně za dalšího ohřevu v níže položených vrstvách i voda vázaná, přičemž v oblasti s teplotou nad 150 °C je možné pokládat proces sušení za dokončený.[12]

Následuje endotermická pyrolýzní oblast, ve které je suchá biomasa přeměněna za působení tepla bez přístupu vzduchu při teplotách přesahující 350 °C na pyrolýzní plyn (CO, H₂, CH₄, CO₂ a H₂O) a oleje (dehty) a část zůstává v pevné fázi v podobě polokoksu, též nazývaného biocharu. [7], [9] V teplotním rozmezí 300 až 500 °C dochází k tzv. suché destilaci, při kterém jsou vysokomolekulární organické látky přeměňovány na plynné, kapalné produkty a polokoks. Pyrolýzní oblast s vyššími teplotami vede k dalšímu štěpení a transformaci kapalných produktů a polokoksu na stabilní plynné látky CO, H₂, CH₄, CO₂.[11]

Dalším v pořadí je redukční zóna, do které vstupuje nezreagovaný uhlík v podobě biocharu. Nezreagovaný uhlík je dále přeměňován na plynné složky dle redukčních reakcí uvedených v Tab. 3. Z pohledu přeměny nezreagovaného uhlíku jsou nejdůležitější heterogenní reakce Boudouardova, vodního plynu a heterogenní metanizace. První dvě reakce jsou endotermické, to znamená, že pro jejich průběh je třeba teplo dodávat. Heterogenní metanizace je exotermickou reakcí, tedy při jejím průběhu je teplo uvolňováno. Skutečnost, zda je reakce endotermická či exotermická rozhoduje o jejím rovnovážném složení. Podrobněji budou tyto okolnosti diskutovány v kapitole 3.1. Nicméně všemi třemi reakcemi vznikají žádané složky GP (CO, H₂, CH₄) a zároveň je přeměňován zbylý uhlík v biocharu, redukční reakce jsou tedy klíčové pro co nejdokonalejší zplynění paliva.[11]

V poslední oxidační zóně dochází ke spalování zbylého uhlíku obsaženého v polokoksu. Pro spalování je ze spodní části reaktoru přiváděno zplyňovací médium obsahující kyslík, nejčastěji vzduch. Zplyňovací médium je ještě před vstupem do oxidační zóny předehřáto tím, jak proudí okolo odcházejícího horkého popela z oxidační zóny. Uvolněné teplo z oxidačních reakcí je nesené vzniklými spalinami a postupně spotřebovávané následnými endotermními reakcemi v redukčním a pyrolýzním pásmu a sušením.[9]



Obr. 7 Základní procesy zplyňování a jejich teplotní průběh po výšce protiproudého sesuvného generátoru (převzato z [9])

Hlavní reakce

Hlavní reakce, ke kterým při zplyňování dochází, je možné rozdělit na základě několika hledisek. Prvním z nich je obecné rozdělení na homogenní reakce a heterogenní, a to podle fází, ve kterých se reaktanty nacházejí. Homogenní reakce mezi reaktanty o stejné fázi, v případě zplyňování v plynné. K heterogenním reakcím dochází u reaktantů různých fází, u zplyňování se jedná o pevnou a plynou fázi. V případě zplyňování pevného paliva lze tedy v podstatě reakce rozdělit tak, že heterogenní jsou mezi palivem a zplyňovacím médiem, mezi něž patří ty klíčové zplyňovací reakce: Boudouardova, vodního plynu a heterogenní metanizace, a homogenní se týkají přetváření složek generovaného plynu a zplyňovacího média až do rovnovážného složení. Druhým hlediskem rozdělení je oblast zplyňovacího generátoru, ve které k reakcím dochází. Jedná se o pyrolýzní, oxidační a redukční pásmo, v sušícím pásmu k reakcím nedochází, jelikož zde jsou podmínky blízké okolním. Hlavní reakce vyskytující se v procesu zplyňovaní jsou uvedeny v Tab. 3 dle výše popsaného rozdělení.

Název reakce	Reakce	Reakční entalpie [kJ/mol]	Oblast zplyňovacího generátoru			
Heterogenní reakce:						
Pyrolýza	Suchá biomasa -> Volatilní (H₂, CO, CO₂, H₂O, CH₄ a dehet) + biochar	1,6-2,2 kJ/g [7]	Pyrolýzní			
Parciální oxidace uhlíku	C + 0,5O ₂ -> CO	-111	Oxidační			
Boudouardova reakce	C + CO ₂ -> 2CO	+172	Redukční			
Primární reakce vodního plynu	$C + H_2O -> CO + H_2$	+131	Redukční			
Sekundární reakce vodního plynu	$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 2H_2$	+90	Redukční			
Heterogenní metanizace	C + 2H ₂ -> CH ₄	-75	Redukční			
Homogenní reakce:						
Parciální oxidace CO	CO + 0,5O ₂ -> CO ₂	-283	Oxidační			
Parciální oxidace H2	H ₂ + 0,5O ₂ -> H ₂ O	-242	Oxidační			
Konverze vodního plynu (Water Gas Shift)	$CO + H_2O \longleftrightarrow CO_2 + H_2$	-41	Redukční			
Parní reforming metanu	$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2$	+206	Redukční			
Reakce tvorby sulfanu (H2S) a amoniaku (NH3):						
Tvorba sulfanu (H2S)	$H_2 + S -> H_2S$					
Tvorba amoniaku (NH3)	$0,5 \text{ N}_2 + 1,5\text{H}_2 \leftrightarrow \text{NH}_3$					

Tab. 3 Hlavní reakce ve zplyňovacím generátoru (upraveno z [16], [17])

Z pohledu zplyňování jsou klíčové především heterogenní reakce přeměňující biochar vzniklý v pyrolýzní zóně (fixní uhlík) na hořlavé plyny, jelikož pro co nejdokonalejší přeměnu vstupního pevného paliva na hořlavý plyn je potřeba po odplynění tzv. devolatilizaci přeměnit zbylý biochar rovněž na hořlavé plyny. Jedná se o Boudouardova reakci, heterogenní metanizaci a reakci vodního plynu.

Rozdělení zplyňovacích procesů

Zplyňování je komplexní proces, který může nabývat mnoha podob a je tedy možné jej rozdělit podle několika základních hledisek viz Obr. 8.[11]



Obr. 8 Rozdělení zplyňovacích procesů dle jednotlivých hledisek (inspirováno [9], [11], [12],)

Je nutné podotknout, že na obrázku jsou uvedena pouze základní hlediska rozdělení, ale například publikace [18] rozděluje zplyňování také z pohledů teploty zplyňování, stavu tuhého zbytku po zplyňování a následného využití energie GP. Tyto aspekty jsou však obvykle určeny danou konstrukcí zplyňovacího generátoru či celé technologie s integrovaným zplyňováním, proto byly v přehledu uvedeny.

Rozdělení dle zásobování procesu zplyňování teplem je nejlépe graficky vysvětleno na Obr. 9. Z obrázku je patrné, že v případě autotermního zplyňování dochází k částečnému spalování vstupní biomasy pro pokrytí tepelných potřeb endotermických reakcí a sušení. Aby mohlo docházet k částečnému spalování, musí být ve zplyňovacím médiu přítomen molekulární (volný) kyslík. U alotermního zplyňování jsou tepelné potřeby kryty externí dodávkou tepla do generátoru, tedy bez částečného spalování vstupního paliva. Teplo může být externě dodáváno více způsoby. Jedním ze způsobů je nepřímý ohřev přes teplosměnnou plochu přenosem tepla z teplosměnného média. Jiným příkladem je dodávka tepla ohřátým inertním materiálem, jímž může být písek či popel fluidní vrstvy. Možným způsobem je i přivedení tepla vstupními materiály, tím myšleno předehřátým zplyňovacím médiem, palivem nebo plynem pro pneumatický přenos.[10] Teplo by mohla hypoteticky poskytnout exotermická reakce, například inverzní reakce pálení vápna CaO + CO₂ -> CaCO₃. Tento způsob by měl i pozitivní konsekvenci ve smyslu chemické sorpce oxidu uhličitého díky této reakci, což by vedlo k vyšší koncentraci výhřevných plynů v GP. Avšak generátor by kromě paliva spotřebovával i pálené vápno, s nímž by byly spojeny další materiálové náklady.



Obr. 9 Principy zplyňování dle zásobování tepla (převzato z: [10])

Na ukázku možného uspořádání alotermního procesu zplyňování je na obrázku Obr. 10 vidět zplyňovací biomasová jednotka s kombinovanou výrobou elektřiny a tepla (KVET) v rakouském Güssingu s alotermním generátorem s duální fluidní vrstvou, jelikož v další části se již nebudou alotermnímu zplyňování věnovat. Podstata zplyňovacího reaktoru s duální fluidní vrstvou tkví v oddělení oxidační oblasti od ostatních, aby produkovaný GP obsahoval co možná nejnižší obsah dusíku a produktů oxidace, čímž by dosahoval vysokých výhřevností. V oxidačním fluidním reaktoru tak dochází ke spalování nezreagovaného uhlíku a uvolněné teplo ohřívá materiál fluidní vrstvy zplyňovacího fluidního reaktoru. Nezreagovaný uhlík společně s materiálem fluidní vrstvy propadají ze zplyňovacího reaktoru přes sifon do oxidačního. Nad oxidačním reaktorem je umístěn cyklón, který od sebe separuje spaliny pokračující na výměníkové plochy od popela a materiálu fluidní vrstvy vracející se ohřáté zpět do zplyňovacího generátoru.[19]



Obr. 10 Zplyňovací biomasová KVET jednotka v rakouském Güssingu (převzato z [19])

Rozdělení dle zplyňovacího média je zřejmé z Obr. 8 naznačující možné varianty plynů, které mohou být použity separátně nebo případně ve směsích. Uvedené varianty plynů by bylo možné rozdělit do podskupin s volným kyslíkem (vzduch a O₂), vázaným kyslíkem (vodní pára a CO₂) a vodíkem.

Toto rozdělení souvisí s dodáváním tepla pro exotermické reakce, přirozeně ZM s volným kyslíkem je určené pro autotermní zplyňování a média s vázaným kyslíkem jsou používána v případě alotermního zplyňování.[7] V případě médií s vázaným kyslíkem je tedy nutné teplo externě dodávat, například ohřátým pískem, jak bylo popsáno u KVET jednotky v Güssingu. Zplyňování vodní párou míří na tvorbu produktů reakce vodního plynu a heterogenní metanizace, a naopak zplyňování oxidem uhličitým na podporu Bouduardovy reakce. Výhoda zplyňování vodní parou je v možnosti vykondenzování nezreagované vodní páry v produkovaném GP během procesu chlazení a tím zvýšení koncentrace výhřevných plynů.

Na Obr. 11 je zobrazeno ovlivnění výhřevnosti produkovaného GP v závislosti na zvoleném ZM pro případy médií s volným kyslíkem pro autotermní zplyňování. Použití vzduchu vede k zisku relativně nízko-výhřevného generátorového plynu, jelikož je v něm majoritně zastoupený dusík. Problém s dusíkovým balastem se u zplyňování kyslíkem nevyskytuje, proto i produkovaný GP dosahuje střední výhřevnosti. [9]



Obr. 11 Výhřevnost produkovaného generátorového plynu dle použitého zplyňovacího média (upraveno z [9])

Rozdělení procesů dle tlaku zplyňování je uváděno na atmosférické či přetlakové. Tlak zplyňování obecně ovlivňuje rovnováhu zplyňovacích reakcí a potažmo i rovnovážné složení GP. Nicméně závislosti rovnovážného složení hlavních redukčních reakcí budou diskutovány dále v kapitole 3.1.

2.2 Základní typy konstrukcí zplyňovacích generátorů

Historie vývoje prvních zplyňovacích generátorů se začala psát v 17. století, kdy byl objeven fenomén uvolňování plynu při tzv. suché destilaci. První patenty spojené s technologií zplyňování byly uveřejněny ve století osmnáctém. První úspěšnou konstrukcí zplyňovacího generátoru však byla bratří Siemensů, kterou si patentovali v roce 1861. První čtyřtaktní motor Nicolase Augusta Otty byl sestrojen v roce 1876 a spaloval právě generátorový plyn z uhlí. První polovina dvacátého století byla z pohledu vývoje technologií zplyňování velice plodná. Německý chemik Winkler vyvinul a patentoval v roce 1922 první fluidní generátor pro zplyňování uhlí pro výrobu syntézního plynu.[20] V následujícím roce 1923 přišel další významný patent francouzského inženýra Imberta na jeho souproudý generátor, který byl například hojně využíván v období 2. světové války pro pohony v dopravě, i mnohé dnešní generátory z něj vychází. V roce 1931 společnost Lurgi vyvinula přetlakový reaktor s pohyblivým ložem. V roce 1941 byl představen dvojicí Koppers – Totzek první hořákový generátor, nazývaný též reaktor s unášivým proudem. [21] Největšího rozkvětu zplyňování dosáhlo v éře nacistického Německa během Druhé světové války, jelikož Němci postrádali ropu, a proto se uchýlili k syntetickým palivům vyráběným pomocí Fisher- Tropshovy metody. V následujících dekádách po válce došlo k postupnému úpadku zplyňovacích technologií, jelikož nemohly dobře dostupné ropě konkurovat. V průběhu ropných krizí sice byly informace o zplyňování oprašovány, což je zmíněno i v Reedovo práci [7], nicméně zásadní zlom směrem k využívání zplynování nenastal, kromě případu rozvojových zemí.[22]

Na území ČR má zplyňování dlouholetou tradici, což dokládá i kniha z roku 1894 s názvem "Chemie denního života", která ve své části Výroba svítiplynu a osvětlování popisuje jak soudobé poznatky o zplyňování ze světa, tak i postupy používané soudobé na území Čech a Moravy. V knize je například popsáno, jak u nás byl již v 19. století produkován svítiplyn a vodní plyn.[23]

Základní typy generátorů:

Generátory se sesuvnou pevnou vrstvou jsou jedny z nejpoužívanějších a z pohledu využívání technologie zplyňování nejvýznamnější typy generátorů. Hlavními představiteli generátorů se sesuvnou vrstvou jsou protiproudý a souproudý, schematicky zobrazené na Obr. 12. Jednou z jejich odlišností je rozdílný maximální přípustný obsah vody v palivu, který je u protiproudého vyšší. Naopak výhodou souproudého generátoru je nižší obsah dehtu v produkovaném GP, obvykle pod 1 %, což umožňuje jej použít pro výrobu plynu pro spalovací motor. U protiproudého se obsah dehtů v GP může pohybovat v rozmezí 5-20 %, což je pro přímé použití ve spalovacích motorech nepřípustné, proto se musí čistit.[7]

Princip protiproudého autotermního generátoru je v podstatě vysvětlen při popisu jednotlivých fází zplyňování v kapitole 2.1, nicméně palivo postupně sesouvající se generátorem prochází přes sušící, pyrolýzní, redukční a naposledy oxidační. Proti proudu paliva je ve spodní části pod rošt přiváděn zplyňovací vzduch, který je okysličovadlem v oxidační zóně. V oxidační zóně dochází ke spalování nezreagovaného uhlíku z redukční zóny. Uvolněné teplo oxidačních reakcí, v podobě citelného tepla produktů oxidace a části zplyňovacího média, je následně využito při endotermních reakcích v redukční a pyrolýzní oblasti a při sušení v nejvrchnějších částech generátoru. Z uvedené posloupnosti jednotlivých fází je zřejmé, že pyrolýzní oleje uvolněné v pyrolýzní zóně přecházejí do GP, z čehož plyne uvedený velký obsah dehtu v plynu. Dehty obsažené v GP jsou nežádoucí z provozního hlediska, jelikož způsobují zalepení potrubí a dalších prvků. Pokud jsou dehty z GP odstraněny v procesu čištění dochází de facto k energetické ztrátě, jelikož obsahují nezanedbatelnou část energie vstupní biomasy.[7]

Souproudé generátory produkují plyn s výrazně nižším obsahem dehtů nežli ostatní generátory. Příčinnou nízké produkce dehtů je konstrukční uspořádaní generátoru, které představil zmíněný francouzský technik Imbert. [7] Na rozdíl od protiproudého generátoru, u souproudého proces zplyňování probíhá ve směru sesouvajícího se paliva nejprve sušící zónou, poté pyrolýzní, za níž následuje oxidační a poslední je oblast redukční. [11] Právě skutečnost, že oxidační oblast je hned za pyrolýzní zapříčiňuje nižší produkci dehtů, jelikož pyrolýzní olej je oxidační zóně částečně spalován tedy termicky rozkládán. [7] Po oxidační zóně putují plynné látky přes redukční, v níž na vrstvě popela a nezreagovaného uhlíku dochází k endotermickým reakcím Boudouardově a vodního plynu, což vede ke snížení teploty plynu vycházejícího z pod roštu. Teplota vystupujícího plynu z pod roštu se může za obvyklého procesu pohybovat kolem 800 °C, proto je generátor obvykle dvouplášťový, aby byla alespoň část citelného plynu GP využita v rámci generátoru při přenosu tepla z GP do nízkoteplotních oblastí pyrolýzy a sušení. Nicméně i přes tuto konstrukční snahu je výstupní teplota GP u souproudého generátoru o stovky stupňů Celsia vyšší. Vysoká výstupní teplota produkovaného GP je projevem velkého množství citelného tepla GP. Pokud není citelné teplo zpětně využito (regenerováno) v procesu zplyňování a dochází ke chlazení GP s odvodem odpadního tepla, tak toto citelné teplo v GP představuje tepelnou ztrátu. Tato tepelná ztráta v citelném teple GP je de facto analogií k teplené ztrátě citelným teplem spalin, též v oboru spalování nazývaná komínová. Tepelná ztráta citelným teplem produkovaného GP je důvodem nižší účinnosti přeměny pevného paliva na plynné než u protiproudého. [7] Souproudé generátory mají relativně přísné požadavky na granulometrii a vlhkost paliva. Ideálně by mělo být používáno palivo uniformních rozměrů 4-10 cm [11], aby nedocházelo ke klenbování či tvorbě zkratových kanálů. Vlhkost paliva by měla být dle [7], [24] menší než 20 %,

publikace [11] uvádí maximální vlhkost 25 %. Vyšší vlhkost paliva by zvyšovala tepelné potřeby sušící zóny na ohřev biomasy a následný odpar vlhkosti, které by museli být kryty větším množstvím spáleného paliva v oxidační zóně. Větší množství spáleného paliva by znamenalo ředění GP produkty oxidace (spalinami) a zároveň dusíkem v případě vzduchového zplyňování. Zároveň by vyšší obsah vody v palivu vedl ke snížení teploty v oxidační zóně, jejímž důsledkem by bylo snížení účinnosti štěpení dehtů a následně jejich vyšší obsah v GP. Příkladem biomasy bezpochyby splňující tyto podmínky je odpadní dřevo z pil stejných rozměrů, jež využívá například zplyňovací jednotka BOSS Louka.[24]



Obr. 12 Generátory se sesuvnou vrstvou a) protiproudý – Updraft b) souproudý – Downdraft (převzato z: [7])

Generátor se sesuvnou vrstvou s křížovým tokem, zobrazený na Obr. 13, má nejjednodušší a nejlehčí konstrukci. Vzduch je přiváděn jedinou tryskou a proudí napříč vrstvou paliva a biocharu, tedy oxidační zóna je v oblasti vyústění trysky. Oxidační vrstvu obklopuje pyrolýzní oblast, kromě příčného směru proudícího vzduchu, tam se nachází redukční zóna a následně mezi-plášťový prostor, jímž prochází produkovaný GP. V generátoru je dosahováno vysokých teplot v relativně malé oxidační zóně, což vede k nízké produkci dehtů. Obklopení oxidační zóny pyrolyzovanou a sušenou biomasou, respektive popelem a biocharem slouží jako izolant stěn generátoru od žáru parciálního spalování v oxidační vrstvě. Problematická může být různá granulometrie paliva, která vede ke snadnému klenbování a kanálování a následnému náhlému kolapsu klenb. Zhroucená nezpyrolyzovaná biomasa z klenb se poté ocitne v oxidační zóně což vede ke skokovému zvýšení produkce dehtů.[7]



Obr. 13 Generátor s křížovým tokem – Crossdraft (převzato z [7])

Fluidní generátory využívají fluidní vrstvy tvořené zrnitým materiálem a palivem. Inertním zrnitým materiálem fluidní vrstvy bývá písek nebo v případě uhlí popel. Fluidní generátor tvoří svisle orientovaná obvykle válcová nádoba s roštem, též nazývaným distributor. Distributorem je přiváděno fluidační médium, jež je zároveň i zplyňovacím, které drží materiál fluidní vrstvy s palivem ve vznosu. Na rozdíl od sesuvných generátorů se zde nenachází jednotlivé zóny, ale každá částice paliva postupně prochází fází sušení, odplynění, parciální oxidací a redukčními zplyňovacími reakcemi uhlíku. Obvykle je fluidní generátor provozován v teplotním intervalu 750-950 °C, vyšší teploty by v případě biomasy mohly vést k překročení teploty měknutí popela a tzv. spečení fluidní vrstvy.[10] Hlavními přednostmi fluidních generátorů je možnost konstrukce generátoru řádově vyšších výkonů než generátorů se sesuvnou vrstvou danou intenzivním přenosem tepla a hmoty ve fluidní vrstvě a nižší nároky na palivo ve smyslu granulometrie a vlhkosti.[25] Nevýhodou fluidních generátorů je vyšší koncentrace dehtů v produkovaném GP, která je výrazně vyšší než u souproudého generátoru.[11] Podobně jako u spalování i zplyňování rozděluje fluidní reaktory na generátory s bublinkující (Bubbling Fluidized Bed Generator) a cirkulující (Circulating Fluidized Bed Generator) fluidní vrstvou, jejichž konstrukce jsou patrné z Obr. 14. Tyto dva typy se od sebe odlišují v rychlosti fluidačního média, která se u BFBG typicky pohybuje v intervalu prahové (minimální) rychlosti fluidace a terminální rychlostí částice tedy 0,5-2 m/s a u CFBG je násobně vyšší v rozmezí 2-5 m/s blížící se terminální rychlosti částice. To se odráží v konstrukci generátorů. BFBG je tvořen reaktorovou nádobou v níž se ustaví hladina bublinkující fluidní vrstvy. U CFBG dochází k unášení částic do vrchních části nádoby, proto za ní následuje cyklonový odlučovač, který nesené částice vrací svodkou zpět do spodní části generátoru.[25]



Obr. 14 Fluidní generátory s a) bublinkující vrstvou (BFBG), b) cirkulující vrstvou (CFBG) (převzato z [25])

Modifikací fluidních generátorů jsou tzv. generátory s duální fluidní vrstvou, která odděluje oblast zplyňovacích a oxidačních reakcí. Jedná se o výše popsaný případ alotermního zplyňování jednotky v Güssingu, kdy je teplo potřebné pro zplyňování dodáváno ve formě ohřátého inertního materiálu fluidní vrstvy. Inertní materiál fluidní vrstvy je ohřát v oxidačním fluidním reaktoru spalováním nezreagovaného uhlíku paliva a následně transportován do zplyňovacího reaktoru s fluidní vrstvou. Ve zplyňovacím fluidním reaktoru palivo prochází pouze fázemi sušení, odplynění a redukce zbylého uhlíku obvykle se zplyňovacím médiem v podobě předehřáté vodní páry sloužící rovněž jako fluidační médium.[10]

Hořákový generátor, v anglosaské literatuře označovaný jako entrained flow reactor, je zobrazen na Obr. 15, z něhož je patrný princip funkce generátoru. V horní části generátoru jsou umístěny trysky paliva a zplyňovacího média. Palivo bývá ve velmi jemné granulometrii (0,1-1 mm) ve formě prášku či vodní suspenze prášku. Zplyňování obvykle probíhá za vysokých teplot (1300-1500 °C) a přetlaku (25-30 bar). [12] Zplyňovací proces v hořákovém generátoru je velice rychlý, tzn. doba zdržení částice paliva je pod 1 s, za kterou je zplyněna v okolí plamene se sub-stechiometrickými podmínkami v horní části generátoru (na obrázku červená). Z této vysokoteplotní zóny již vychází generátorový plyn s popelem, který je následně chlazen nástřikem vody (modrá část generátoru). Vzhledem k velmi vysokým teplotám musí být i ocelový plášť chlazen vodou. Jako zplyňovací médium je obvykle používána paro-kyslíková směs. Přednosti hořákových generátorů jsou vysoká konverze paliva a díky vysokým teplotám procesu produkovaný GP neobsahuje téměř žádné nižší uhlovodíky a dehet. Vzhledem k použitému médiu produkovaný GP obsahuje majoritně vodík a oxid uhelnatý, což jej umožňuje využít jako syntézní plyn pro chemický průmysl. Slabinou těchto generátorů je však jejich relativně nízká energetická účinnost výroby studeného plynu oproti ostatním typům, která je způsobena právě vysokými teplotami, na které je třeba reagující látky ohřát a následně produkty chladit bez možnosti prakticky realizovatelné regenerace tepla. Problematická v případě biomasy může být i příprava paliva, jelikož vstupní biomasa má vláknitou strukturu, která omezuje možnost ji namlít. Proto je v případě biomasy běžně přistupováno k předúpravě v podobě středně-teplotní pyrolýzy či nízkoteplotní-pyrolýzy (torefakce).[10]



Obr. 15 Hořákový generátor – entrained flow reactor (převzato z: [12])

Na Obr. 16 je k vidění grafické znázornění rozsahů použití jednotlivých základních typů dle jejich tepelného příkonu v palivu vycházející z techno-ekonomické aplikovatelnosti jednotlivých technologií pro danou velikost. Z obrázku je zřejmé, že pro malé lokální aplikace jsou vhodné souproudé generátory, pro větší na úrovni městských tepláren generátory fluidní či protiproudé a pro velké aplikace např. pro chemický průmysl generátory hořákové.



Obr. 16 Porovnání základních zplyňovacích generátorů dle příkonu v palivu (převzato z [26])

Zajímavé srovnání jednotlivých typů generátorů vyplývá z Tab. 4, která uvádí základní parametry jednotlivých zplyňovacích technologií.

Typ generátoru	Sesuvná vrstva	Fluidní vrstva	Hořákový
Rozměr částic paliva [mm]	5-100	0-20	<1
Maximální obsah popelovin [hm. %]	<15	<25	<40
Doba setrvání plynu v generátoru [s]	1	1	<1
Doba setrvání polokoksu v generátoru	<1 hodina	0-10 min	<1 s
<u>[s]</u>			
Provozní teplota (oxidační zóna) [°C]	800-1400	750-950	1200-2000
Poměr max. a min. výkonu zařízení	4:1	3:1	2:1
Úroveň řízení	jednoduchá	střední	komplexní
Konstrukční materiály	ocel tř. 11 +	žárupevná ocel tř.	žárupevná ocel tř.
	vyzdívka	17	17 + vyzdívka
Tepelný výkon [MW]	<2,5	1-50	> 50
Doba najíždění	minuty	hodiny	dny
Obsah dehtů surového GP	<250 mg/Nm3	<1 g/Nm3	stopový
Výhřevnost surového GP [MJ/Nm ³]	4,5	5,1	4,0

Tab. 4 Porovnání základních typů zplyňovacích generátorů (upraveno z [11])

Vícestupňové generátory

V biomase majoritně zastoupená prchavá hořlavina tvořící až 80 % je hlavním zdrojem dehtu v produkovaném GP. Právě způsob přeměny prchavé hořlaviny v generátoru má nejvyšší váhu na koncentraci dehtů v GP, proto je vhodné v rámci generátoru aplikovat primární opatření pro eliminaci dehtů. O tato primární opatření se proto konstrukce vícestupňových generátorů pokoušejí. Historickým přístupem aplikovaným za Druhé světové války je předřazená výroba dřevěného uhlí, které bylo palivem zplyňovacích generátorů s malým obsahem prchavé hořlaviny a následně i nízkým obsahem dehtů v GP. Předřazená produkce dřevěného uhlí je však neekonomická a energeticky nehospodárná. Vývojovou cestou generátorů s nízkými koncentracemi dehtu se tak staly vícestupňové generátory, které mají od sebe jednotlivé oblasti zplyňování oddělené. Princip spočívá v oddělení pyrolýzní zóny tak, aby byly produkty pyrolýzy z prchavé hořlaviny plně přeměněny v oxidační zóně, tedy aby dehty zoxidovali před tím, než se dostanou do redukční zóny. Oddělením pyrolýzní části však vyvstává potřeba zajistit teplo pro její endotermické reakce a ohřev reagující biomasy. Způsoby tohoto přívodu jsou opět dvojí, tedy alotermní a autotermní.[27]

Jedním z nejpokročilejších příkladů vícestupňového generátoru s alotermní pyrolýzní zónou je dánský generátor Viking vyvinutý na DTU viz Obr. 17. Viking sestává ze dvou oddělených reaktorů, z alotermního šnekového obsahujícího sušící a pyrolýzní zónu, a ne něj navazujícího válcovitého s oxidační a redukční oblastí. Alotermní šnekový reaktor je otápěný přes vnější válcovou plochu spalinami ze spalovacího motoru. Vstupující biomasa do šnekového reaktoru je nejdříve vysušena a následně postupně pyrolyzována. Část spalin motoru je přihřívaná ve výměníku produkovaných GP, jelikož koncová část pyrolýzní oblasti vyžaduje vysoké teploty. Produkty pyrolýzy pokračují do zplyňovacího reaktoru s ocelovým válcovým pláštěm. V horní části se nachází oxidační zóna se zúžením podobně jako v případě Imbertova generátoru. V oxidační zóně dochází k parciální oxidaci za vysokých teplot (až 1270 °C). Oblast parciální oxidace s vysokými teplotami je chráněna keramickou kompozitní vyzdívkou s keramickými vlákny. V redukční zóně se nachází lože s biocharem, kterým prochází produkty z parciální oxidace vedoucí k heterogenním redukčním zplyňovacím reakcím nezreagovaného uhlíku přítomného v biocharu. Biochar leží na kyvném roštu, který je řízen dle tlakové ztráty lože biocharu. Produkovaný GP se vyznačuje koncentrací dehtů menší než 15 mg/Nm³.[28] Výhodou této koncepce je vysoká účinnost výroby studeného plynu dosahující až 93 %, která je dána vysokou mírou využívání zdrojů odpadního tepla technologie.[27] Odpadní teplo z chlazení GP je využíváno pro zmíněné přihřívání spalin motoru a předehřev zplyňovacího vzduchu. Dále je také odpadní teplo spalovacího motoru ze spalin využíváno pro ohřev šnekového reaktoru.



Obr. 17 Schéma dvoustupňového generátoru Viking z DTU (převzato z: [28])

Alternativním přístupem k pokrytí tepla endotermních reakcí pyrolýzy je autotermní dvojitý ohřev, kdy je teplo zajištěno parciální oxidací paliva přímo v pyrolýzní oblasti a za pyrolýzní zónou následuje oblast parciální oxidace. Důsledkem spalování části paliva i v pyrolýzní oblasti je však snížení účinnosti výroby studeného plynu.[27]

Příkladem takového generátoru je zařízení NoTar belgické společnosti XyloWatt zobrazený na Obr. 18.[29] Z obrázku je patrné, že generátor NoTar je modifikací klasického Imbertova generátoru. Odlišná je však jeho horní pyrolýzní zóna obsahující oblast parciální oxidace pyrolyzovaného paliva, do které je řízeně přiváděný primární vzduch, jak by jej pojmenovala terminologie spalovacích zařízení. Dávkování pevného produktu pyrolýzy do oxidační zóny je řízeno svisle umístěným míchadlem. Následné oxidační a redukční pásmo je přímo analogické Imbertovu generátoru. Oxidací pyrolýzních produktů z prchavé hořlaviny generátor NoTar produkuje GP s koncentrací dehtu pod 100 mg/Nm³.[27]

Svůj vícestupňový generátor s názvem GP200 vyvinula i česká společnost TARPO s.r.o., jehož schéma je zobrazeno vpravo na Obr. 18. Principiálně konstrukce GP200 kombinuje přívod tepla do pyrolýzní oblasti alotermním i autotermním způsobem. Vstupující biomasa se sesouvá pyrolýzní oblastí (Py), ve které dochází k jejímu vysušení a pyrolýze. Ve spodní části pyrolýzní oblasti nad konkávním keramickým kuželem je přiváděn primární vzduch (A1) a dochází zde k parciální oxidaci pyrolyzovaného paliva. Produkty pyrolýzy dále pokračují do zóny parciální oxidace (POX), ve které dochází k důkladnému mísení prchavé hořlaviny obsahující dehet se sekundárním vzduchem a jejich následné oxidaci při teplotách nad 1200 °C. Produkty oxidační zóny obsahující hlavně plynné složky (H₂, CO, CO₂, H₂O) prostupují redukční oblastí s uhlíkovým ložem, kde dochází k redukčním endotermickým heterogenním reakcím. Vystupující GP z redukční zóny vychází endotermickými reakcemi ochlazen přibližně na 700 °C a prostupuje duplikátorovým pláštěm generátoru kolem horní pyrolýzní a sušící oblasti již předává část svého citelného tepla. Vstupní palivo je v předřazené sušárně vysušeno odpadním nízko-potenciálním teplem na 5% vlhkosti. Dvoustupňový generátor GP200 je schopen produkovat GP s koncentrací dehtu menší než 25 mg/Nm³, což je dvou řádový rozdíl oproti jeho

jednostupňovému předchůdci GP300 produkujícímu plyn s koncentrací cca 2 000 mg/Nm³.[27] Problematika vícestupňových generátorů je detailněji popsána v publikaci [27].



Obr. 18 Vlevo vícestupňový reaktor NOTAR (převzato z [29]); vpravo dvoustupňový generátor TARPO GP200 (převzato z [30])

Generátory pro zplyňování odpadů i biomasy:

Vedle klasických výše představených typů generátorů jsou již řadu let vyvíjeny netradiční typy zplyňovacích generátorů umožňující samostatné či spolu zplyňování odpadů. Technologie zplyňování odpadů by mohly být doplňkem či alternativou k současným spalovnám a zařízení pro energetické využití odpadů. U procesu spalování či zplyňování odpadů je nutné dodržet potřebné teploty, aby nedocházelo k emisi nežádoucích organických látek, tj. uhlík ve spalinách v organické formě (Total Organic Carbon) potažmo polyaromatické uhlovodíky (PAH) a polychlorované dibenzodioxiny a dibenzodifurany (PCDD, PCDF), respektive aby docházelo k jejich termickému rozkladu.[31] V ČR jsou legislativně kladeny požadavky na zařízení energeticky využívající odpady ve smyslu dosahovaných teplot a doby zdržení. Konkrétně dle technických podmínek provozu definovaných v Příloze č. 4 k vyhlášce č. 415/2012 Sb. pro stacionární zdroje tepelně zpracovávající odpad je dle bodu (2) b) nutné je konstruovat a provozovat tak, že: "odpadní plyn je za posledním přívodem spalovacího vzduchu řízeným způsobem ohřát ve všech místech profilu toku odpadního plynu, a to i za nejméně příznivých podmínek, na teplotu nejméně 850°C po dobu nejméně dvou sekund, měřeno v blízkosti vnitřní stěny nebo v jiném reprezentativním místě spalovací komory schváleném v rámci povolení provozu; pokud se spaluje nebezpečný odpad s obsahem organických sloučenin chloru vyjádřených jako chlor vyšším než 1 %, musí tato teplota dosáhnout nejméně 1100°C po dobu nejméně dvou sekund". Požadavky na minimální dobu zdržení ve vysokoteplotních oblastech se poté odrážejí i v konstrukci generátorů pro zplyňování odpadu. Výhodou zplyňování odpadů oproti spalování je snížení emitovaných škodlivých látek, jimiž jsou sloučeniny síry, chloru, dusíku a perzistencích organických látek (POP), jež zahrnují také PCDD a PCDF. Ke snížení dojde jejich odstraněním z produkovaného GP před jeho spálením. Právě v možnosti snazšího odstranění nežádoucích látek tkví výhoda zplyňování, jelikož množství GP je za normálního stavu pětinové oproti ekvivalentnímu množství produkovaných spalin. Čištění GP je uskutečněno obvyklými absorpčními metodami.[15]

Plazmové generátory jsou jednou z technologií skloňovanou v otázce zplyňování nejen odpadů. Příklad plazmového generátoru je znázorněn na Obr. 19. Podstatou plazmového zplyňování je využívání v procesu plazmatu, tedy ionizovaného plynu o teplotě až 10 000 °C, které je vytvořeno

v plazmovém hořáku. Plazmové hořáky jsou vhodně umístěné uhlíkové nebo měděné elektrody, mezi nimiž hoří tzv. elektrický oblouk. Dle využití plazmových hořáků se technologie dělí na dvě skupiny. První využívá přímo plazma jako zdroj tepla pro alotermní zplyňování v hlavním zplyňovacím reaktoru. Druhým způsobem využití plazmových hořáků jsou technologie, které je využívají pro čištění produkovaného syntézního plynu bez změny jeho energetického obsahu ve smyslu termického rozkladu nežádoucích dehtů.[12] Přímé plazmové zplyňovací reaktory mají různá provedení, ale typická je znázorněna na Obr. 19. Z obrázku je patrné, že takový plazmový generátor sestává z reaktorové komory, dělené na nízko a vysokoteplotní zónu. Nízkoteplotní zónou je z vrchu přiváděno palivo. Vysokoteplotní zóna je spojena s plazmovým hořákem, který dodává energii nezbytnou pro zplyňovací reakce. Reaktor je vyroben ze žáruvzdorného materiálu schopného odolat vysokým teplotám plazmového hořáku. Vstupující zplyňovaný materiál je vysokoteplotním plazmatem termicky rozložen na syntézní plyn majoritně obsahující CO a H₂ a minoritně znečišťující látky a dále na anorganickou (popelovou) část, která je roztavena na strusku. Produkovaný syngas je dále čištěn a chlazen.[32]



Obr. 19 Plazmový zplyňovací generátor (převzato z: [32])

Jiným typem je rotační trubkový generátor odvozený od rotačních pecí pro výrobu slínku v cementárnách viz Obr. 20. Rotační trubkový generátor se skládá z mírně nakloněného (1 %–3 %) válcového bubnu, který se pomalu otáčí kolem vlastní osy. Ke kontaktu plynu s pevným palivem dochází díky rotaci bubnu, který neustálým mícháním obnažuje povrchy paliva zplyňovacímu médiu. Přenos tepla a hmoty není příliš efektivní, proto jsou doby zdržení v generátoru delší než u jiných typů generátorů. Nicméně intenzitu přenosu tepla a hmoty je možné zvýšit instalací lopatek do bubnu. Nejpoužívanější je protiproudé uspořádání reaktoru, kdy je zplyňovaná biomasa přiváděna do výše umístěné části a z druhé strany je proti přiváděno zplyňovací médium.[12] Alternativně je možné přivádět zplyňovací médium ve více stupních, tedy zvlášť do pyrolýzní a oxidační zóny, jak je uvedeno v [33].



Obr. 20 Rotační trubkový zplyňovací generátor – Rotary kiln reactor (převzato z:[12])

Jiným konceptem je zplyňovací generátor s pohyblivým roštem zobrazený na Obr. 21. Pohyblivé rošty jsou klasickou technologií spalování, která je obvyklá pro spalování odpadů a biomasy. Výhodou pohyblivých roštů u zplyňovacích generátorů je možnost řízení doby zdržení paliva a možnost dávkování rozměrově velice různých kusů paliva. Zplyňovací generátor s pohyblivým roštem je autotermní se sušící, pyrolýzní, oxidační a redukční zónou. Zplyňovací médium v podobě vzduchu je přiváděno pod rošt v oxidační oblasti.[34]



Obr. 21 Zplyňovací generátor s pohyblivým roštem (převzato z: [34])

2.3 Úprava surového generátorového plynu

Surovým generátorovým plynem je myšlen produkovaný GP vycházející ze zplyňovacího generátoru, jehož teplota je v řádu několika stovek stupňů Celsia, která závisí na daném typu a konkrétní konstrukci generátoru a obsahuje nežádoucí látky (TZL, dehet, aj. viz kapitola 2.1). Dle požadavků následující technologie je proto nutné GP čistit a chladit. V Tab. 5 jsou uvedeny typické požadavky jednotlivých energetických konverzních systémů na čistotu plynu, avšak konkrétní požadavky dané technologie určuje její dodavatel. Z hodnot pro jednotlivé technologie je zřejmé, že náročnost na čistotu plynu roste postupně od nenáročného spalování v kotli, přes spalovací motor a plynovou turbínu až k nejnáročnější technologii palivových článků.[11]

Street P	Sec. Mar	Nejvyšší přípustné koncentrace znečišťujících složek								
Typ zařízení		Dehet	TZL	Velikost částic	нсі	Sloučeniny síry	NH ₃	Na	к	Alkalické kovy
Plynový kotel		bez problému								
Spalovací motor		< 100 mg/m ³	< 50 mg/m ³	< 10 µm	-	-	•	-	t.	1.00
		< 50 mg/m ³	< 50 mg/m ³		-	-	-	-	-	
Plynová turbína		< 5 mg/m ³	< 1 ppm	-	< 0,5 ppm	< 1 ppm	-	< 1 ppm	< 1 ppm	< 1 ppm
		0 ppm	< 30 mg/m ³	< 5 µm	-		- 1	-	-	< 0,24 mg/m ³
		0 ppm	< 10 ppm	< 10 µm	-	-	-	1.		< 0,2 ppm
10 C	PEMFC	0 ppm	velmi nízká	-	-		-	-	-	-
Palivový článek	PAFC	0 ppm	velmi nízká		-	14 		-	-	
	MCFC	0 ppm	< 100 ppm	< 1 µm	dis-	and - top		a	t whi	< 10 ppm
	SOFC			< 1 µm	< 1 ppm	< 1 ppm	< 5000 ppm	-	-	1

Tab. 5 Nejvyšší přípustné koncentrace znečišťujících složek (převzato z [11])

Apriori je výhodné zvolit konstrukci generátoru s aplikovanými primárními opatřeními pro snížení koncentrace dehtů a tuhých částic v produkovaném plynu. Pokud bude generátor schopen produkovat surový plyn relativně vysoké čistoty, pak není třeba tak náročného vícestupňového čištění. Samostatné následné čištění je dobré provést v několika na sebe navazujících krocích, aby se separované látky (TZL, dehty, voda) neshlukly a neslepily v obtížně manipulovatelnou hmotu. Příkladem vytvoření by bylo okamžité zchlazení ve směšovacím výměníku vodou, anglicky nazývané quenching, které by vedlo k vytvoření lepkavé dehtovité kaše s tuhými částicemi. Nicméně i přímé chlazení vodou ve směšovacím výměníku tepla se v některých praktických aplikacích vyskytuje. Na Obr. 22 je znázorněna vhodná posloupnost separačních kroků. Je vhodné, aby bylo nejdříve provedeno hrubé odstranění tuhých částic tzv. odprášení nad teplotou kondenzace dehtu (300 °C), následovat může odstranění dehtů v pračkách nad teplotou 100 °C, a nakonec je vykondenzována vlhkost z GP při teplotách 30-60 °C.[7]



Obr. 22 Posloupnost čištění surového generátorového plynu ve vazbě na teplotu (upraveno z [7])

Možností chlazení surového GP je řada, přičemž obecně jsou výměníky tepla rozděleny dle principu pochodu přenosu tepla do třech základních kategorií viz Obr. 23. Varianta a) představuje rekuperační výměník, ve kterém dochází k přenosu tepla z teplého média na chladné přes neprostupnou teplosměnnou plochu. Dalším typem jsou regenerační výměníky viz bod b), u kterých teplé médium nejprve předá teplo pevnému akumulačnímu prvku, a následně akumulační prvek předá toto teplo chladnému médiu. Sekvence přenosu tepla mezi teplým médiem – akumulačním prvkem –

chladný médiem může být realizována střídavě (přepojování baterie zásobníků) nebo průběžně (rotační Ljungströmův výměník). Poslední variantou c) jsou směšovací výměníky, kdy je teplé médium smíšeno se studeným a vznikne směs o teplotě odpovídající adiabatickému míšení.[35] Praktickým příkladem směšovacího výměníku jsou sprchové výměníky, které se skládají z válcové nádoby s tryskami sprchy v horní části nádoby, kterými je rozstřikována voda na ochlazovaný proudící plyn. Obvykle jsou pro chlazení surového GP používány výměníky rekuperační či směšovací v závislosti na možnostech dodávky vody pro chlazení a nakládání s odpadní vodou z chlazení. Regenerační výměníky se obvykle nepoužívají, jelikož u nich zpravidla dochází k částečnému mísení teplosměnných médií.



Obr. 23 Rozdělení výměníku tepla dle principu pochodu přenosu tepla (převzato z [35])

Čištění plynu je možné z pohledu odstraňovaných komponent rozdělit na dvě skupiny. První skupinou jsou TZL a dehet, jejichž koncentrace je možné efektivně ovlivnit konstrukcí generátoru aplikací primárních opatření. Druhou skupinou jsou složky (např. H₂S, HCl) vzniklé z prekurzorů (síra a chlór) obsažených ve zplyňovaném palivu, v případě biomasy je obvykle jejich koncentrace minimální. Z toho důvodu je pro spalování GP ve spalovacím motoru nutné pouze odseparovat částice a odstranit dehet.[15]

Separace tuhých částic (prachu) a mlhy se odvíjí od míry jejich koncentrace, velikosti částic a jejich distribuce. V generátorovém plynu jsou přítomny jak tuhé částice v podobě biocharu, popelu či sazí, tak i kapalné v podobě mlhy s kapkami menšími než 1 µm, které se však aglomerací mohou zvětšovat. Právě dle distribuce velikosti částic v GP a požadavku na čistotu plynu, respektive účinnost separace, se volí vhodné separační zařízení s potřebnou frakční odlučivostí. Separační zařízení tuhých částic a mlhy je možné rozdělit dle více hledisek. Jedním je přítomnost vody v procesu a druhým princip mechanismu separace. Dle přítomnosti vody v procesu se separační zařízení dělí na tzv. suché a mokré.[7]

Příklady obvykle používaných suchých separačních zařízení pro zplyňovací technologie jsou uvedeny na Obr. 24. Cyklonový odlučovač, též označovaný vírový, pracuje na principu separace tuhých částic v důsledku působení superpozice odstředivé a tíhové síly působící na tuhé částice. Odstředivé zrychlení je částici uděleno tangenciálním přívodem znečištěného plynu do válcové nádoby. Plyn s částicemi začnou konat šroubovicový pohyb směrem k dolní části cyklónu. Plyn spolu s nejmenšími částicemi se obrací vzhůru a odchází horním hrdlem cyklónu. Částice větší velikosti padají ve spodní části do zásobníku.[11] Filtry fungují na principu separace pevnou překážkou, kterou projde plyn, avšak částice nikoliv. Filtrační bariéra může mít flexibilní podobu tkaniny, například rukávcové filtry popsané v [7] či speciální tkaniny pro vysoké teploty v [14], nebo stabilní v podobě pevného lože či keramického filtru, jež jsou diskutovány v otázce vysokoteplotní filtrace v [15], [36].



Obr. 24 Suché separátory: a) cyklón (převzato z [11]); b) látkový rukávcový filtr (převzato z [9])

Principem mokrých procesů je rozstřikování kapaliny do proudu plynu. Na vzniklé kapky se zachycují částice a směs kapek s částicemi je následně separována, obvykle působením gravitačních a odstředivých sil. Některé příklady mokrých odlučovačů, též nazývaných praček, jsou uvedeny na Obr. 25. Konstrukčně nejjednodušší je varianta a) sprejové věžové pračky, u níž je sprchovací kapalina protiproudně rozstřikována proti zespod proudícímu PG. Modifikací je varianta b) pračky se sypaným ložem v podobě koulí čí kroužku, jejichž účelem je zvýšit kontaktní povrch mezi kapalinou a plynem. Dalším příkladem c) je Venturiho pračka s odstředivou separační nádobou. Do čištěného plynu je tryskami přiváděna prací kapalina vysokou rychlostí, to vede k atomizaci prací kapaliny. Atomizované kapky zachycují tuhé částice a následně jsou separovány v odstředivé separační nádobě.[7]



Obr. 25 Mokré separátory: a) sprejová věžová pračka b) pračka se sypaným ložem c) Venturiho pračka s odstředivým separátorem (převzato z [7])

Dalším technologickým procesem čištění GP je odstranění dehtu, které je možné provést jeho katalytickým parním reformingem popsaným například v [15], [36] nebo je možné dehet vyprat pracím olejem jako na jednotce v Kozomíně [37] či bionaftou, přesněji metylesterem řepkového oleje (MEŘO),
jako na zařízení v Güssingu [11]. Plyn je pro některé navazující technologie třeba čistit od sloučenin chloru a síry, zejména sulfanu (H₂S) a chlorovodíku (HCl). Takzvaná dehalogenace a desulfurizace generátorového plynu může být provedena vysokoteplotními adsorbčními procesy popsanými v [38], [39] či nízkoteplotními absorpčními procesy (např. vypírání studenou vodou či Rectisol).[15] Nejen obecně možné metody čištění GP od jednotlivých znečišťujících látek shrnuje Obr. 26 v závislosti na procesní teplotě. V horní části je teplotní rozsah zplyňovacích generátorů, pod nimi rozsahy energetických konverzních systémů, následně filtrace tuhých částic, odstranění H₂S a HCl a nakonec metody odstranění dehtu.



Obr. 26 Technologie čištění generátorového plynu (převzato z [15])

2.4 Technologické energetické celky s integrovaným zplyňováním

Technologickým energetickým celkem s integrovaným zplyňováním se principiálně rozumí zařízení schématicky znázorněné na Obr. 27. Na obrázku je vidět, že takové zařízení se obecně skládá v směru postupujících energetických konverzí ze zásobníku mokrého paliva, sušárny paliva, mezizásobníku suchého paliva, zplyňovacího generátoru, technologie čištění a chlazení produkovaného GP, a nakonec energetickým konverzním systémem pro kombinovanou výrobu elektřiny a tepla. Je nutné podotknout, že se jedná o principiální uspořádání, které může u reálných zařízení nabývat mírně odlišnou podobu ve smyslu absence či naopak doplnění některých částí.



Obr. 27 Zjednodušené schéma technologického energetického celku s integrovaným zplyňováním

Pomineme-li možnost energetického využití v podobě přímého spalování produkovaného GP, tak všechny dostupné energetické konverzní systémy jsou uvedeny na Obr. 28, konkrétněji ty pro využívání generátorového plynu s cílem produkce elektřiny, popřípadě sdružené výroby elektřiny a tepla. Přímé spalování generátorového plynu je záležitostí dnes spíše historickou (svítiplyn) nebo technologickou v podobě produkce výhřevného plynu pro technologické účely, například zplyňování odpadu v rámci Prachovických cementáren popsané v [11]. Dalším technologickým příkladem přímého spalování může být využití GP jako plynného paliva pro stupňový přívod paliva, který je jednou z primárních denitrifikačních metod spalovacích procesů. Na Obr. 28 je uvedena elektrická účinnost jednotlivých energetických konverzních systémů v závislosti na instalovaném výkonu. Graf názorně ukazuje, že pro jednotky s malým instalovaným elektrickým výkonem jsou vhodné tepelné oběhy pístových strojů, tedy Stirlingův motor a plynový motor, dále Organický Rankinův Cyklus a palivové články (Fuel Cells). Je zřejmé, že významně vyšších účinností z tepelných oběhů dosahuje pístový motor, který je jediným oběhem s vnitřním přívodem tepla. Stirlingův motor a ORC jsou realizací oběhů s vnějším přívodem tepla, které mohou jako zdroj tepla využít například spaliny ze spalovacích technologií, proto jejich kombinace s technologicky náročnějším zplyňováním nemusí být výhodná. Účinnost vysokoteplotních palivových článků s elektrolyty v podobě taveniny alkalických uhličitanů (Molten Carbonate Fuel Cell) či pevnými tvořenými oxidy kovů (Solid Oxide Fuel Cell) může být velmi vysoká, přesahující 50 %, jelikož palivové články nejsou tepelnými oběhy. U tepelných oběhu je chemická energie převedena na teplo a dále na práci, a nakonec práce v generátoru na elektřinu, přičemž transformace tepla na práci je limitována tzv. účinností Carnotova oběhu, která reflektuje skutečnost, že pouze část přivedeného tepla do produkčního tepelného oběhu může být přeměněna na práci a zbytek tepla musí být z cyklu odveden. Na rozdíl od tepelných oběhů u palivových článků dochází k přímé přeměně chemické energie v palivu na elektřinu, tudíž palivové články nejsou omezeny účinností Carnotova oběhu. U palivových článků dochází přímo k přeměně chemické energie paliva na elektřinu příslušnými elektro-chemickými reakcemi mezi anodou a katodou. [40], [41] Překážkou běžné integrace palivových článků v energetických systémech je jejich stádium vývoje. Pro vyšší výkony, v pravé části grafu, se otevírají možnosti využití konverzních systémů s vyšší účinností v podobě tepelných oběhů s parní a plynovou turbínou, či jejich kombinovaného cyklu (Integrated Gasification Combined Cycle) nebo hybridní systémy kombinující vysokoteplotní palivové články s plynovou turbínou případně i parní turbínou, popsané např. v [42].[7], [10]



Obr. 28 Porovnání energetických konverzních systémů pro výrobu elektřiny dle jejich elektrické účinnosti (η_E) v závislosti na instalovaném elektrickém výkonu (P_E) (převzato z [10])

Práce se zaměřuje na menší systémy KVET s integrovaným zplyňováním, proto se bude dále pozornost zaměřovat na plynové motory. Velice detailně se tématem systémů plynových motorů s integrovaným zplyňováním zabývají Reed a Das v [7]. Jejich hlavním tématem jsou možnosti a důsledky adaptace spalovacích motorů na generátorový plyn. Důležitým důsledkem je snížení výkonu

motoru zapříčiněné snížením výhřevnosti spalované směsi paliva se vzduchem. Snížení výkonu je znázorněno na příkladě zážehového motoru spalujícího benzín (gasoline) a generátorový plyn (producer gas) na Obr. 29 vlevo. Jak z obrázku vyplývá, tak pokles výkonu je zhruba o polovinu. Pokles výkonu je zejména způsoben zmíněným snížením výhřevnosti spalované směsi, která je dokumentovaná na Obr. 29 vpravo. Pokles výhřevnosti směsi s generátorovým plynem oproti směsi s benzínem je zhruba o 25 %, nicméně tato hodnota zásadně závisí na výhřevnosti GP, která je obecně různá a záleží na konkrétní technologii zplyňování. Více výhřevné GP z alotermního parního generátoru se budou blížit výhřevnosti čistého vodíku přibližně 11 MJ/Nm³ (Hydrogen) a GP s nízkou výhřevností se mohou dostat na výhřevnost vysokopecního plynu cca 3,5-4 MJ/Nm³ (Blast Furnace Gas). Autoři se rovněž zabývají problematikou provozními náležitostmi adaptace spalovacích motorů ve smyslu zalepování sedel ventilů, degradace a kontaminace mazacího oleje, usazování dehtu a koroze motoru.[7]



Obr. 29 Vlevo závislost výkonu motoru na jeho otáčkách pro provoz s benzínem (gasoline) a GP (producer gas) a vpravo výhřevnost spalovací směsi pro spalovací motor s různými palivy (převzato z [7])

Reed rovněž v [7] uvádí, že u zážehových motorů je možné očekávat pokles tepelné účinnosti motoru v důsledku změny spalovaného paliva z typických hodnot motoru spalujícího benzín 25-30 % na 15-25 % v případě generátorového plynu, v 80. letech v době vydání. Podobný trend popisuje i v případě zážehových motorů spalujících naftu s účinností 30-35 % a v případě směsi paliva 90 % GP a 10 % nafta uvádí pokles účinnosti na 25-30 %. Snížení účinnosti je nepříliš detailně odůvodněno skutečností, že třecí ztráty motoru jsou se změnou paliva neměnné, avšak při nižším výkonu motoru mají vyšší váhu.

Pro lepší pochopení závislosti tepelné účinnosti je vhodné přistoupit ke studiu závislosti tepelné účinnosti základních porovnávacích oběhů spalovacích motorů, které je například detailně provedeno a popsáno v [43]. Na Obr. 30 je vidět závislost tepelných účinností porovnávacích oběhů spalovacích motorů, tedy tepelných oběhů Ottova, Dieslova a Sabateova (Dual cycle). Z obrázku je patrné, že účinnost Ottova cyklu není na výhřevnosti závislá, jelikož je závislá pouze na kompresním poměru a adiabatickém exponentu spalované směsi. Závislost termické účinnosti Dieslova oběhu je s rostoucím měrným přivedeným teplem do cyklu, odpovídající výhřevnosti spalované směsi, dokonce klesající. Mezi těmito dvěma limitními případy leží Sabateův též duální oběh, pro který jsou vyneseny dvě závislosti. Jedna závislost tepelné účinnosti s konstantním tlakovým poměrem izochorické změny $\alpha=1,5$ a druhá s konstantním expanzním poměrem izobarické změny $\beta=1,5$.



Obr. 30 Závislosti tepelných účinností porovnávacích oběhů na měrném přivedeném teple (převzato z [43])

Pro případ přeplňovaných motorů je na Obr. 31 za a) ukázána závislost tepelné účinnosti duálního oběhu s turbodmychadlem a za b) duálního oběhu přeplňovaného kompresorem. Ze závislostí je patrné, že maximální dosažitelné tepelné účinnosti jsou v obou případech těchto porovnávacích oběhů vyšší má-li splovaná směs vyšší výhřevnost. Rozdíly jsou však v řádu jednotek procent.[43]



Obr. 31 Závislosti přeplňovaných duálních oběhů: a) turbodmychadlem, b) kompresorem (převzato z [43])

2.5 Malé jednotky s integrovaným zplyňováním

Zmíněného rozkvětu jednotek malých výkonů s integrovaným zplyňováním, který zmiňují Reed v [7] i Ochodek s Najserem v [11], bylo dosaženo v období Druhé světové války na území ovládaným nacistickým Německem. Důvodem byl nedostatek pohonných hmot vyráběných z ropy, které měla nacistická říše kriticky málo. Malé jednotky s integrovaným zplyňováním byly tehdy využívány v dopravě pro pohon osobních i nákladních automobilů, jejichž primárním zplyňovaným palivem bylo kusové dřevo či dřevěné uhlí. Renesance zplyňování byla rovněž očekávána v období ropných krizí, nicméně znovu k masovému využívání nedošlo.[7], [11]

V současnosti je využívání zplyňování ve smyslu malých jednotek s integrovaným zplyňováním opět relativně aktuální zejména s ohledem na snahu o vyšší využívání OZE, konkrétně mono či kombinovanou výrobu elektřiny z biomasy či odpadů. Na stávajícím trhu je možné pořídit mnoho komerčních jednotek s integrovaným zplyňováním, obvykle z ekonomických důvodů určených pro kombinovanou výrobu elektřiny a tepla.[11] Proto budou dále představeny některé tuzemské i zahraniční jednotky.

Vývojem relativně malých jednotek s integrovaným zplyňováním se v České republice zabývaly společnosti D.S.K., spol. s r.o., BOSS engineering, spol. s r.o. a TARPO spol. s r.o. Souhrnný přehled o jednotlivých zařízeních je uveden v Tab. 6. Z tabulky je patrné, že všechny jednotky mají souproudý

zplyňovací generátor Imbertova typu, popřípadě jeho modifikaci kvůli jeho nízké produkci dehtu a vhodnosti kombinace se spalovacími motory. Všechny jednotky využívají jako palivo dendromasu větší granulometrie v podobě dřevních či dřevotřískových špalíčků či štěpky právě kvůli využívání souproudých sesuvných generátorů. Způsoby čištění jsou u všech jednotek založeny na filtračním principu či kapalinných pračkách. Podrobnější popis technologie společnosti D.S.K. je popsán v [24]. Detailnější představení technologie společnosti BOSS je možné nalézt v [24], [44]. Bližší informace k jednotkám firmy TARPO jsou uvedeny v [37], [44].

Lokalizace jednotky/firma	Instalovaný výkon, kW _e	Typ generátoru Způsob čištění plynu		Druh paliva
Planá nad Lužnicí	100	Imbert	vodní pračka	dřevní špalíčky
Lukavice/ Rendl	100	Imbert	horká filtrace, vodní pračka	dřevní špalíčky
Újezdeček /DSK	100-250	Imbert, souproud	vodní pračka	dřevo, dřevotříska
Louka/ BOSS	100	modifikovaný Imbert	suchá filtrace, vodní pračka	dřevní štěpka, špalíčky
Staré město/ BOSS	150	modifikovaný Imbert	vodní pračka	dřevní štěpka
Rakovník/TARPO do r.2011	200	souproudý, GP300	horká filtrace, olejová pračka	dřevní štěpka
Rakovník/TARPO od r.2012	200	vícestupňový	horká filtrace, olejová pračka	dřevní štěpka

Tab. 6 Vybrané kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním v ČR (převzato z [37])

Zahraničních společností nabízejících malé jednotky s integrovaným zplyňováním je celá řada. Rozsáhlá rešerše zahraničních zplyňovacích technologií pro lokální využití je zpracována v publikaci [45], v níž je představeno dvacet příkladů komerčních jednotek. Dále proto budou uvedeny pouze některé z nich, aby byl dokumentován současný stav techniky.

Jednou ze společností je rakouský Fröling, zavedený výrobce kotlů na dendromasu. Fröling nabízí řadu kogeneračních jednotek s integrovaným zplyňováním na dřevní pelety pod obchodními názvy CHP 46, 50, 56. V Tab. 7 jsou shrnuty technické specifikace s dopočítanými teplárenskými parametry této jednotky, z níž je zřejmé, že tyto malé kogenerační jednotky dosahují velice dobrých účinností i teplárenského modulu. Tyto relativně vysoké parametry jednotek s takto malým instalovaným výkonem se mohou velice pozitivně odrazit v ročním využití jednotky, na který je úzce navázána hospodárnost provozu.

Elektrický výkon	kW	46	50	56
Tepelný výkon	kW	95	105	115
Spotřeba dřevní štěpky	kg/h	35	37	40
Příkon v palivu	kW	170	181	198
Účinnost výroby elektřiny	-	0,271	0,276	0,283
Účinnost výroby tepla	-	0,559	0,580	0,581
Celková účinnost	-	0,829	0,856	0,864
Teplárenský modul	-	0,484	0,476	0,487

Tab. 7 Technické specifikace kogeneračních jednotek Fröling (upraveno z [46])

Zjednodušené schéma technologie společnosti Fröling je k vidění na Obr. 32. Z obrázku vyplývá, že jednotka má klasické uspořádání popsané Reedem v [7], která sestává ze systému dopravy paliva do souproudého sesuvného generátoru, na něž navazuje systém chlazení v rekuperačním výměníku GP – voda a čištění generátorového plynu ve filtru. Produkovaný GP je následně spalován v klasické kogenerační jednotce s plynovým spalovacím motorem.



Obr. 32 Zjednodušené schéma kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním Fröling (převzato z [46])

Další ze společností vyrábějící vlastní zplyňovací kogenerační jednotku je německý Spanner Re², který rovněž vyrábí malé jednotky v několika výkonových řadách HKA 35, HKA 50, HKA 70. Technické specifikace těchto jednotek s dopočítaným teplárenským modulem jsou shrnuty v Tab. 8. Vyhodnocení účinností nebylo provedeno, jelikož není přesně uveden nominální příkon paliva či výhřevnost paliva. Případný odhad výhřevnosti paliva s požadovaný obsahem vody menším něž 10 %hmot. by totiž mohl vést k nezanedbatelnému zkreslení výsledku.

Elektrický výkon	kW	35	50	70
Tepelný výkon	kW	79,5	106	144
Spotřeba dřevní štěpky	kg/h	31,5	41,9	55,1
Teplárenský modul	-	0,440	0,472	0,486

Uspořádání zplyňovacích jednotek Spenner je rovněž klasické viz Obr. 33. Na systém přívodu paliva se šnekovým podavačem a šoupátkovým uzávěrem (1) navazuje souproudý generátor se sesuvnou vrstvou (2). Produkovaný plyn z generátoru prochází přes systém chlazení vodou, pravděpodobně realizovaný rekuperačním výměníkem typu trubka v trubce, na nějž navazuje filtr TZL. Ochlazený a vyčištěný plyn je následně spalován opět v kogenerační jednotce s plynovým motorem.



Obr. 33 Zplyňovací kogenerační jednotka Spanner (převzato z [47])

Komerčně netradiční koncepci zplyňovacího generátoru zvolila německá společnost LiPRO Energy, která využívá vícestupňového generátoru. Na Obr. 34 je schématicky zobrazen tento

vícestupňový generátor. Principiální podstata tohoto generátoru je shodná s koncepcí generátoru Viking z DTU, jež byl popsán v 2.2, tedy, že sušící a pyrolýzní zóna je oddělena od oxidační a redukční. Pyrolýzní reaktor je řešen jako šnekový alotermní reaktor otápěný přes vnější stěnu chladnoucím generátorovým plynem vycházející z redukční zóny. Následuje technologie chlazení v rekuperačním výměníku a čištění v suchém filtru, po nichž je GP opět spalován v kogenerační jednotce se spalovacím motorem.



Obr. 34 Vícestupňový zplyňovací generátor společnosti LiPRO (převzato z [48])

V Tab. 9 jsou uvedeny základní technické specifikace kogeneračních jednotek LiPRO dvou výkonových úrovní HKW30 a HKW50. Podobně jako v případě Spanneru nebylo možné exaktně dopočítat účinnosti jednotky, jelikož také nebyly přesně specifikovány energetické parametry paliva, pro který je udávána jeho nominální hodinová spotřeba. Nicméně je dobré zmínit, že u vzájemně porovnatelné jednotky s instalovaným elektrickým výkonem 50 kW LiPRO dosahuje nejvyššího teplárenského modulu ze všech třech představených jednotek.

Tab. 9 Technické specifikace kogeneračních	n jednotek LiPRO (upraveno z [48])
--	------------------------------------

Elektrický výkon	kW	30	50
Tepelný výkon	kW	60	90
Spotřeba dřevní štěpky	kg/h	22,5	37,5
Teplárenský modul	-	0,5	0,555

2.6 Možnosti zvyšování účinnosti využíváním odpadního tepla

Analýza energetických toků v rámci kogeneračních technologií s integrovaným zplyňováním formou Sankeyův diagramů byla provedena například v publikacích [49], [50]. Sankeyův diagram publikovaný v práci [49] je uveden na Obr. 35 a vyplývají z něj hlavní toky odpadního tepla. Hlavními toky odpadního tepla z cyklu je citelné teplo ochlazovaného generátorového plynu (gas heat), které tvoří necelých 15 % energie obsažené ve vstupním palivu.



Obr. 35 Sankeyův diagram energetických toků kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním (převzato z [49])

Dalším významným zdrojem odpadního tepla je kogenerační jednotka se spalovacím motorem. Spalovací motor (SM) může mít hned několik zdrojů odpadního tepla, nicméně tím jediným zdrojem výše potentního tepla jsou pouze spaliny s teplotou přesahující 500 °C, a to jak ty vyfukované, tak ty recirkulované. Nízkopotenciálními zdroji odpadního tepla jsou chlazení bloku motoru, chlazení oleje a mezichlazení po přeplňování. Představu o teplotních úrovních jednotlivých zdrojů odpadního tepla spalovacího motoru je možné si udělat na základě Tab. 10. Avšak konkrétní teploty jsou závislé na konkrétní konstrukci motoru a rovněž podmínkách jeho provozu. Podobně tomu je i v případě poměrů množství jednotlivých zdrojů odpadního tepla. [51] Nicméně v případě kogenerační jednotky uvažované u Sankeyova diagramu tvoří suma těchto odpadních tepel přibližně 50 % příkonu v palivu.

Teplotní úroveň	Vysokopotenciální teplo		Nízkopotenciáln		
Zdroj	oj Odcházející Recirkulov spaliny spaliny		Chlazení bloku Chlazení motoru olejovéh okruhu		Mezichlazení po přeplňování
Teplota [°C]	200-600	200-760	80-110	80-130	50-70

Tab. 10 Teplotní úrovně jednotlivých zdrojů odpadního tepla spalovacího motoru (upraveno z [51])

Samozřejmostí je snaha o minimalizaci tepelných ztrát v důsledku nevratného sdílení tepla mezi aparáty zplyňovací a kogenerační technologie a potrubních tras s okolím, kterou je možné provést dostatečnou izolací všech vnějších ochlazovaných ploch. Minoritní část tepla se rovněž skrývá v citelném teple odcházejících tuhých zbytcích po zplyňování. Součet tepelných ztrát sdílením s okolím a citelným teplem odcházejících spalin tvoří dle Sankeyova diagramu na Obr. 35 přibližně 4 % příkonu paliva, čili tyto ztráty jsou prakticky zanedbatelné. Nezanedbatelnou ztrátou obvyklou pro kogenerační jednotky je ztráta citelným teplem spalin, tzv. komínová, která je zásadně závislá na teplotě vychlazení spalin. Dle příkladu v Sankeyově diagramu může tato ztráta tvořit přibližně 8 % příkonu v palivu.

Možnosti využívání odpadních tepel v rámci procesů zplyňování budou dále diskutovány konkrétně z pohledu jejich zdrojů a možných přístupů jejich využití ve smyslu regenerace či produkce elektřiny a dodaného tepla. Základní filosofie je postavena na snaze o co nejvyšší stupeň regenerace odpadního tepla či jeho využití pro výrobu elektřiny. Jakmile je potenciál těchto dvou cest vyčerpán, tak následuje snaha o co nejvyšší využití zbylého odpadního tepla formou teplárenské dodávky tepla. Důvodem této prioritizace je snaha o dosažení co možná nejvyššího teplárenského modulu, který

umožňuje vysokého ročního využití KGJ. Jinými slovy řečeno, kogenerační jednotka využívána pro teplárenský provoz určený pro vytápění má malé roční využití, pokud je generované odpaní teplo využíváno pouze pro dodávku tepla, jelikož potřeba tepla mimo topnou sezónu tvoří zlomek maximální potřeby.

Prvním významným zdrojem vysokopotenciálního tepla je teplo z chlazení produkovaného GP, které je vhodné regenerovat v rámci technologie zplyňovacího generátoru. Základní myšlenkou vnitřní výměny tepla v rámci generátoru je úspora části paliva spáleného v oxidační zóně pro tepelné potřeby ostatních zón, které jsou částečně kryty právě vnitřní výměnou tepla. Konstrukční možnosti této regenerace byly nastíněny v části 2.2 věnované popisu základních konstrukcí zplyňovacích generátorů. Protiproudý generátor má regeneraci tepla z chlazení GP v sobě "zabudovanou" inherentně posloupností jednotlivých zón zplyňování. Produkovaný plyn vycházející v prakticky rovnovážném složení z redukční zóny prochází přes pyrolýzní a sušící oblast, kde předává své citelné teplo, které je využito pro ohřev až na teplotu redukční zóny, na endotermické pyrolýzní reakce a na sušení. Vnitřní výměna u protiproudého generátoru je velice efektivní, což dokazuje výstupní teplota GP na úrovni přibližně 200-350 °C. Vysoký stupeň regenerace citelného tepla GP u protiproudých generátorů je však kompenzován vysokým obsahem dehtu. Souproudé reaktory mají odlišné pořadí zón umožňující minimalizaci koncentrace dehtu v GP, proto je případná vnitřní výměna tepla řešena obvykle dvouplášťovou konstrukcí generátoru. Duplikátorová konstrukce umožňuje přenos tepla mezi GP v meziplášti a pyrolýzní a sušící oblastí v hlavním centrálním válci. Přenos tepla přes teplosměnnou plochu je však významně méně efektivní nežli v případě protiproudého generátoru, a proto i výstupní teplota GP z generátoru je u souproudého významně vyšší přibližně 500-600°C.[7], [11]

Dobrým příkladem snahy o významnou míru vnitřní výměny tepla v rámci zplyňovacího generátoru jsou vícestupňové generátory s plně či částečně alotermní pyrolýzní a sušící zónou. Například představené vícestupňové generátory Viking a LiPRO se šnekovým pyrolyzátem. Generátor Viking používá odpadní teplo z chlazení GP nejprve k přehřátí spalin motoru mířících do šnekového pyrolyzéru, následně pro předehřev zplyňovacího média a zbytek je uplatněn v rámci dodávky tepla.[28] Vícestupňový generátor firmy LiPRO využívá přímo tepla GP z redukční zóny k otápění pyrolýzního šnekového reaktoru.[48] Vícestupňový generátor společnosti TARPO využívá teplo GP kohřátí pyrolýzní a sušící zóny přes teplosměnnou plochu v meziplášti a rovněž k předhřevu vzduchu.[37] Obecně je však nutné být na pozoru v případě předehřevu zplyňovacího média ochlazovaným generátorovým plynem u autotermního zplyňování. Na jedné straně teplosměnných ploch se totiž nachází hořlavý plyn o vysoké teplotě a na druhé oxidant. Při vzniku netěsnosti, tzn. porušení teplosměnné plochy, by tak mohlo dojít k havárii, jelikož mohou být splněny všechny potřebné podmínky hoření a dojít k explozi. V případě alotermního zplyňování parou je možné využít odpadní teplo např. z chlazení GP pro přípravu páry, jako je tomu i u jednotky v Güssingu.[19] Využití odpadního tepla pro generování páry je výhodné z pohledu relativní nenáročnosti, jelikož se de facto jedná o kotel na odpadní teplo bez nutnosti přehřátí páry, které jsou standardními energetickými zařízeními využívanými například v paroplynových elektrárnách. Generovanou páru je rovněž možné využít v kontaktních sušárnách pro sušení vstupního paliva. Jak bylo uvedeno, výhodou kontaktních sušáren je jejich nízká měrná energetická náročnost a možnost zpětného využití tepla brýdových par ze sušení.

Regenerace tepla spalin SM může být realizovaná podobně jako v případě chlazení GP. Teplo spalin tedy může být použito pro pokrytí tepelných potřeb pyrolýzní a sušící zóny generátoru, jako v případě generátoru Viking [28], nebo pro ohřev zplyňovacího média. Právě předehřev zplyňovacího média nachází paralelu u klasické termochemické konverze spalování v předehřevu spalovacího vzduchu. Obvyklým způsobem předehřevu vzduchu v kotlech je předehřev spalovacího vzduchu

částečně ochlazenými spalinami realizovaný rekuperačními svazkovými výměníky či rotačními regeneračními výměníky typu Ljungström. V případě spalovacího motoru však mohou mít spaliny výstupní teplotu přesahující 500 °C, tedy jedná se o relativně vysoké teploty vyžadující si materiály s příslušnou žárupevností. Rekuperační výměníky by vycházely rozměrné, jelikož by se jednalo o málo intenzivní přestup tepla s plynným teplosměnným médiem na obou stranách teplosměnných ploch. Alternativou vysokoteplotního předehřevu vzduchu může být systém baterie stacionárních regeneračních výměníků, který je používán pro předehřev vzduchu vysokých pecí. Principem těchto výměníků je přenos tepla střídavě mezi spalinami a pevným ložem a poté mezi vzduchem a pevným ložem viz Obr. 36. Pevné lože je v případě hutnického průmyslu obvykle skládané v podobě keramických cihel různých tvarů či volně sypané ve formě keramických či kovových kuliček či Raschingových kroužků.[52], [53] Pevné lože jsou v současnosti rovněž uvažovaná pro využití v tzv. Carnotových bateriích, které slouží pro skladování elektrické energie ve formě tepla. Právě pevná obvykle sypaná štěrková lože mohou být vhodným prvkem pro skladování velkého množství tepla, jelikož jsou relativně konstrukčně jednoduchá a levná.[54]



Obr. 36 Princip fungování baterie regeneračního stacionárního výměníku (převzato z [52])

Kromě regenerace tepla v rámci zplyňovacího generátoru je možné vysokopotenciálního tepla spalin SM využít v obvyklých systémech pro produkci práce, anglicky nazývaných Waste Heat Recovery. Pro produkci práce potažmo elektřiny z odpadního tepla je teoreticky možné využít širokého spektra energetických konverzních technologií. Příklady tepelných oběhů využívaných pro využívání odpadního tepla jsou organický Rankinův oběh (ORC), Kalinův oběh, Absorpční produkční cyklus a Stirlingův motor. Pro využívání odpadního teple je rovněž možné využít termoelektrické generátory fungující na principu Siebekova jevu, který je inverzní jevu Peltierovu, využívanému ke chlazení například v autoledničkách.[55] Problém využívání odpadního tepla spalin spalovacích motorů je však ukryt v relativně malém množství tohoto tepla, jelikož obvykle jej bývá do 50 % celkového odváděného tepla SM a zbytek je tvořen nízkopotenciálním teplem z chlazení bloku motoru a oleje, které je pro produkci práce prakticky nepoužitelné. Zmíněné konverzní technologie typicky ORC či Kalinův cyklus jsou relativně nízkoteplotní, kterým i Carnotův cyklus předurčuje jejich nízkou termickou účinnost u ORC do 15 % a Kalina do 20 %. Součin poloviny odváděného tepla z SM ve formě spalin s nízkou termickou účinnost je implementace takových systémů především předmětem techno-ekonomické analýzy.

Zdroje nízkopotenciálního tepla z chlazení bloku motoru a mazacího oleje či mezichlazení po přeplňování motoru je možné využít v rámci technologie zplyňování pouze pro konvektivní sušení vstupní biomasy. Mimo to může být využíváno již pouze pro dodávku tepla.

3 Modelování zplyňování

V této kapitole je úvodem popsána teorie modelování, která se zaměřuje na termodynamické rovnovážné složení hlavních heterogenních reakcí ve smyslu závislosti na teplotě a tlaku. Teoretický rozbor termochemické rovnováhy jednotlivých hlavních zplyňovacích reakcí v navazujících kapitolách slouží k objasňování poznatků komplexních modelů zplyňování. Dále jsou diskutovány jednotlivé typy modelů zplyňování, přičemž největší pozornost je kladena na rovnovážné modely, jelikož ty byly v navazující části zhotoveny. Druhá část kapitoly se věnuje popisu modelování zplyňování v softwaru Aspen Plus, který je pro tyto účely v odborné literatuře hojně využíván. Zprvu jsou popsány základní principy sestavování modelů v Aspenu Plus a následně jsou popsány přístupy modelování zplyňování v něm.

3.1 Teorie modelování zplyňování

Z Tab. 3 vyplývá, že Boudouardova reakce a reakce vodního plynu jsou endotermické, a naopak heterogenní metanizace je exotermickou reakcí, což ovlivňuje jejich rovnovážné složení v závislosti na teplotě a tlaku zplyňování. Níže popisovaná analýza vlivů na rovnovážné složení vychází z publikace [56]. Analýza byla provedena, aby bylo možné v navazujících částech navrhnout možné opatření optimalizace zplyňování a vysvětlit výsledky rovnovážného modelování. Rovnovážné složení chemické reakce je možné určit na základě rovnovážné konstanty. Rovnovážná konstanta popisuje stav rovnováhy termodynamického systému s chemickou reakcí, jehož Gibbsova energie, též nazývaná volná entalpie, dosáhne svého minima. Gibbsova reakční energie $\Delta_r G_m$ je definována jako:

$$\Delta_r G_m = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi}\right)_{p,T} \tag{3.1}$$

Kde G je Gibbsova energie systému a ξ je rozsah reakce, který bude definován níže. Pro minimum funkce obecně platí, že jeho derivace je rovna nule, v tomto případě tedy musí být i Gibbsova reakční energie rovna nule:

$$\Delta_r G_m = 0 \tag{3.2}$$

Gibbsova reakční entalpie je definována rovněž jako:

$$\Delta_r G_m = \Delta_r G_m^{\ominus} + RT \ln \prod_{i=1}^k a_i^{\nu_i}$$
(3.3)

Kde $\Delta_r G_m^{\ominus}$ je Gibbsova standardní slučovací energie, R univerzální plynová konstanta, T termodynamická teplota reakce, a_i aktivita i-té reagující složky, v_i stechiometrický koeficient i-té složky a \prod je operátorem součinu. Úpravou výše uvedených vztahů získáme:

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln \prod_{i=1}^{\kappa} a_{i,rov} v_i$$
(3.4)

Kde $a_{i,rov}^{\nu_i}$ je označena rovnovážná aktivita i-tého prvku. Pokud provedeme substituci součinu a zavedeme místo něj rovnovážnou konstantu *K*:

$$K = \prod_{i=1}^{k} a_{i,rov} v_i \tag{3.5}$$

Můžeme následně vztah (3.4) upravit do podoby vyjadřující rovnovážnou konstantu:

$$\ln(K) = -\frac{\Delta_r G_m^{\ominus}}{RT}$$
(3.6)

Tento vztah umožňuje výpočet rovnovážné konstanty pouze na základě určení standardní Gibbsovy slučovací energie, která se dá na základě analogie k Hessovu zákonu určit z termochemických dat reagujících látek. Aktivity je možné pro plynné složky reakce vyjádřit parciálními tlaky složek, pokud jde o případy, kde nejsou vysoké tlaky:

$$a_i = \frac{p_i}{p_{st}} \tag{3.7}$$

Zde p_i je parciálním tlakem i-té složky a p_{st} je standardní tlak (101 325 Pa). S použitím Daltonova zákonu je možné upravit vztah (3.7) na:

$$a_i = \frac{c_i^n p}{p_{st}} \tag{3.8}$$

Kde c_i^n je molární koncentrace (zlomek) i-té složky a p je tlak systému. Pokud dosadíme látková množství n_i za molární zlomek vznikne:

$$a_i = \frac{n_i p}{\sum n_i p_{st}} \tag{3.9}$$

Dosadíme-li tento vztah do rovnice (3.5), vznikne po úpravě nový vztah pro rovnovážnou konstantu:

$$K = \left[\prod_{i=1}^{k} n_i^{\nu_i}\right] \left[\frac{p}{\sum n_i p_{st}}\right]^{\sum \nu_i}$$
(3.10)

Pro případ, kdy jsou některé regence, tj. reagující látky, v pevné fázi, jsou jejich aktivity považovány za rovny jedné. Tedy v důsledku je v součinu aktivit není nutné uvažovat. Toto vyjádření je dále možné upravit při zavedení rozsahu reakce ξ , v jehož definici vystupuje počáteční látkové množství $n_{i,0}$ a konečné v tomto případě rovnovážné látkové množství i-té látky n_i .

$$\xi = \frac{n_i - n_{i,0}}{\nu_i}$$
(3.11)

Z tohoto vztahu je možné vyjádřit právě konečné látkové množství n_i a dosadit ho do rovnice (3.10), tím je získáno vyjádření rovnovážné konstanty:

$$K = \left[\prod_{i=1}^{k} (n_{i,0} + \xi v_i)^{\nu_i}\right] \left[\frac{p}{\sum (n_{i,0} + \xi v_i) p_{st}}\right]^{\sum \nu_i}$$
(3.12)

Výpočet rovnovážného složení využívá tento vztah pro výpočet rozsahu reakce a následně pro dopočítání konečných látkových množství všech zúčastněných regencí. Nejprve je tedy nutné určit hodnotu rovnovážné konstanty reakce pro dané podmínky dle vztahu (3.6). Ke zjištění rovnovážné konstanty je tedy nezbytné určit standardní slučovací Gibbsovu energii reakce při dané teplotě. Pro standardní slučovací Gibbsovu energii platí analogie k Hessovu zákonu:

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\Theta} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta_{\rm sl} G_{\rm mi}^{\Theta}$$
(3.13)

Rovněž pro standardní slučovací Gibbsovu energii platí vztah vyplývající z definice Gibbsovy volné energie:

$$\Delta_{\rm r} G_{\rm m}^{\ominus} = \Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\ominus} - T \Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\ominus}$$
(3.14)

Kde $\Delta_r H_m^{\ominus}$ je standardní reakční entalpie a $\Delta_r S_m^{\ominus}$ standardní reakční entropie. Pro standardní reakční entalpii platí zmíněný Hessův zákon, který vyjadřuje standardní slučovací entalpii jakožto sumu součinů stechiometrického koeficientu i-té reagující látky v_i s její standardní slučovací entalpií $\Delta_{sl} H_{mi}^0$.

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\ominus} = \sum_{i=1}^{k} \nu_i \Delta_{\rm sl} H_{\rm mi}^{\ominus}$$
(3.15)

Standardní slučovací entalpie vyjadřuje standardní reakční entalpii slučovací reakce za standardních podmínek, při které vzniká sloučenina z prvků. Standardní slučovací energie prvků, které jsou za standardních podmínek ve své nejstabilnější podobě, je rovna nule. Hodnoty standardních slučovacích entalpií pro jednotlivé látky jsou tabelovány, veřejně dostupné např. na webu amerického národního institutu pro standardizaci a technologie (National Institute for Standardization and Technology) [57]. Pro standardní reakční entropii platí obdobný vztah:

1.

$$\Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\Theta} = \sum_{i=1}^{\kappa} \nu_i S_{{\rm m}i}^{\Theta} \tag{3.16}$$

Kde S_{mi}^{\ominus} je standardní entropie i-té látky účastnící se reakce. Kirchhoffův zákon popisuje závislost standardní reakční entalpie na teplotě, jejíž pouze funkcí. Kirchhoffův zákon říká, že pro určení standardní reakční entalpie reakce za konstantního tlaku a teploty T odlišné od standardní teploty 295 K nezávisí na jejím průběhu. Jinými slovy, jsou si ekvivalentní průběhy, kdy nejdříve ohřejeme reaktanty na teplotu T a následně proběhne reakce za vzniku produktů, s průběhem, kdy zreagují reaktanty na produkty, které následně ohřejeme na teplotu T. Rovnice (3.17) uvádí diferenciální a vztah (3.18) integrální tvar Kirchhoffova zákona:

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\ominus}}{\partial T}\right)_p = \Delta_{\rm r} C_{p{\rm m}}^{\ominus}$$
(3.17)

$$\Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\ominus}(T) = \Delta_{\rm r} H_{\rm m}^{\ominus}(T_1) + \int_{T_1}^T \Delta_{\rm r} C_{p{\rm m}}^{\cdot}(T) \mathrm{d}T$$
(3.18)

Analogicky pro standardní reakční entropii platí diferenciální podoba Kirchhoffova zákona (3.19) a integrální (3.20):

$$\left(\frac{\partial \Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\Theta}}{\partial T}\right)_p = \frac{\Delta_{\rm r} C_{p{\rm m}}^{\Theta}}{T}$$
(3.19)

$$\Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\Theta}(T) = \Delta_{\rm r} S_{\rm m}^{\Theta}(T_1) + \int_{T_1}^T \frac{\Delta C_{p{\rm m}}^{\Theta}(T)}{T} {\rm d}T$$
(3.20)

Zde $\Delta C_{pm}^{\ominus}(T)$ je sumou molárních tepelných kapacit za konstantního tlaku i-tých reagujících látek $C_{pmi}^{\ominus}(T)$, matematicky vyjádřenou jako:

$$\Delta C_{pm}^{\ominus}(T) = \sum_{i=1}^{k} \nu_i C_{pmi}^{\ominus}(T)$$
(3.21)

Molární izobarické tepelné kapacity jednotlivých látek jsou obvykle popisovány jako funkce teploty pomocí polynomů různých řádů. Tvar těchto polynomů závisí na konkrétní publikaci, která tabeluje jejich koeficienty a mocnitele. Americký NIST [57] je udává za pomoci tzv. Shomatovy rovnice, jež vypadá:

$$\Delta C_{pm}^{\Theta} = A + Bt + Ct^2 + Dt^3 + \frac{E}{t^2}$$
(3.22)

Kde *t* odpovídá T[K]/1000. Pro pozorování rovnovážného složení v závislosti na teplotě je možné odvodit z definice Gibbsovy volné energie a následným zobecněním obdrženého vztahu tzv. Van't Hoffovu rovnici (3.23). Postup odvození Van't Hoffovi rovnice je popsán např. v [56].

$$\frac{d}{dT}\ln(K) = \frac{\Delta_r H^{\ominus}}{RT^2}$$
(3.23)

Tato rovnice popisuje závislost rovnovážné konstanty na teplotě, přičemž z rovnice vyplývá, že vyšší teplota u endotermních reakcí ($\Delta_r H^{\ominus}$ >0) vede k rovnovážnému složení s vyšší koncentrací produktů. Naopak u exotermních ($\Delta_r H^{\ominus}$ <0) posunuje vyšší teplota rovnováhu směrem k reaktantům.

Vliv tlaku, za kterého reakce probíhá, je z principu nestlačitelnosti kapalin a pevných látek relevantní pouze pro reakce jíž se účastní plynné látky. Tlakovou závislost reakcí, kterých se účastní plynné látky, je možné studovat na upravené rovnici (3.10):

-(a)

$$\frac{K}{\left[\frac{p}{p_{st}}\right]^{\sum \nu_i(g)}} = \prod_{i=1}^{k^{(g)}} c_i^{n\nu_i}$$
(3.24)

Kde horní index (g) explicitně vyjadřuje, že se vztahuje k plynným látkám. Z uvedeného vztahu tedy vyplývá, že tlaková závislost je dána mocnitelem $\sum v_i^{(g)}$ poměru tlaku reakce a tlaku standardního ve jmenovateli. Tento mocnitel může nabývat obecně hodnot menších než nula, rovno nule a větší než nula.

První uvedený případ, kdy $\sum v_i^{(g)} < 0$, nastává u reakcí, při nichž se zmenšuje látkové množství plynné fáze. Uvažujeme-li isobaricko-isotermický průběh reakce, pak by tento pokles látkového množství plynné fáze vedl ke zmenšení objemu systému, tudíž vyšší tlak povede k vyšší koncentraci produktů. Jedná se například o syntézu amoniaku z plynného vodíku a dusíku.

Druhý případ pro $\sum v_i^{(g)}=0$ se týká reakcí, při nichž nedochází ke změně látkového množství plynné látky, tedy tlak neovlivňuje rovnovážné složení. Příkladem takové reakce je přetvářecí reakce vodního plynu (Water Gas Shift).

Poslední případ pro $\sum v_i^{(g)} > 0$ odpovídá reakcím, při kterých se zvyšuje látkové množství plynné fáze, a tedy i objem reakčního systému. Při takových reakcích působí zvýšení tlaku posunutí rovnováhy k reaktantům, tedy klesá jejich stupeň přeměny. Typicky se jedná o rozkladné reakce, například parní reforming, kdy reaguje metan s vodní párou za vzniku vodíku a oxidu uhličitého, která se využívá k průmyslové výrobě vodíku.

Níže jsou tyto teoretické poznatky a postupy aplikovány na hlavní heterogenní zplyňovací reakce, které jsou klíčové pro co nejdokonalejší přeměnu pevného paliva tvořeného uhlovodíky na žádaný generátorový plyn.

Boudouardova reakce

Teplotní závislost Boudouardovy reakce zkoumají například články [58], [59], které se zabývají studiem ovlivnění jejich kinetiky a dosažení přijatelných výtěžností za nižších teplot různými metodami. Vlastní zpracování závislosti rovnovážného složení plynu po Boudoardově reakci bylo zhotoveno dle výše popsaného metodického postupu určení chemické rovnováhy s uvažováním reakce v této podobě:

$$C(s) + CO_2(g) \longrightarrow 2CO(g)$$
 (3.25)

Ze vztahů pro určení rovnovážné konstanty (3.6) z Gibbsovy standardní slučovací energie (3.14), byla dopočítána rovnovážná konstanta pro různé teploty reakce. Průběh rovnovážné konstanty v závislosti na teplotě reakce je uveden na Obr. 37. Ze závislosti je patrné, že do teploty přibližně 700 °C je rovnováha přikloněná k reaktantům a až po jejím překročení se přesouvá směrem k produktům. Tento průběh je dán skutečností, že do zmíněné teploty 700 °C je reakční Gibbsova energie kladná, tzn. reakce probíhá od produktů k výchozím látkám.



Obr. 37 Závislost rovnovážné konstanty Boudouardovy reakce na teplotě reakce

Při znalosti průběhu rovnovážné konstanty v závislosti na teplotě je možné určit rovnovážné složení rovněž v závislosti na teplotě. Určení rovnovážného složení vychází z výše popsaného postupu přes rozsah reakce ξ . Pro jeho určení se nejdříve musíme dopracovat formy vztahu (3.10) v podobě pro Boudouardovu reakci.

$$K = \prod_{i=1}^{k=3} a_{i,rov} v_i = a_C^{-1} \cdot a_{CO_2}^{-1} \cdot a_{CO}^2 = \frac{a_{CO}^2}{a_{CO_2}} = \frac{n_{CO}^2}{n_{CO_2}} \left(\frac{p}{\sum n_i p_{st}}\right)$$
(3.26)

Následně se sestaví bilanční tabulka, ve které jsou konečná látková množství plynných látek zúčastňujících se reakce vyjádřena jako funkce rozsahu reakce. Z Tab. 11 je zřejmé, že pro počáteční stav byly zvoleny nulové molární zlomky produktů, tedy oxidu uhelnatého.

i	Vi	cni ⁰	₽i ⁰	ni ⁰	ni	
	[-]	[-]	[Pa]	[mol]	symbol	
CO2	-1	1	101325	1	1-ξ	
СО	2	0	0	0	2ξ	
Σ	1	1	101325	1	1+ξ	

Tab. 11 Bilanční tabulka pro Boudouardovu reakci

Symbolicky vyjádřená konečná látková množství se následně dosadí do rovnice (3.26) a vznikne:

$$K = \frac{(2\xi)^2}{(1-\xi)} \left(\frac{p}{(1+\xi)p_{st}}\right)$$
(3.27)

Z tohoto vztahu lze algebraickými úpravami vyjádřit rozsah reakce:

$$\xi_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{1}{\frac{4p}{Kp_{st}} + 1}}$$
(3.28)

Přičemž fyzikální význam má pouze kladný kořen. Tento kořen je následně možno zpětně dosadit do Tab. 11 a dopočíst látková množství, molární zlomky a parciální tlaky pro rovnovážné složení. Výsledné hodnoty molárních koncentrací oxidu uhličitého a uhelnatého v závislosti na teplotě jsou vyobrazené na Obr. 38. Z Obr. 38 je patrné, že vyšší teploty reakce posunují rovnováhu směrem k produktům, což koresponduje s teoretickými poznatky uvedenými výše, které přisuzují toto chování všem endotermním reakcím.



Obr. 38 Průběh molárních koncentrací CO a CO₂ v závislosti na teplotě reakce

Na Obr. 39 je vidět kromě závislosti rovnovážného složení na teplotě reakce rovněž i tlak reakce, z něhož vyplývá, že vyšší tlak vede k menší rovnovážné koncentraci produktů. To opět odpovídá teoretickému úvodu, že pokud je součet stechiometrických koeficientů plynných látek účastnících se reakce větší než nula, tak vyšší tlak posouvá rovnováhu směrem k reaktantům.



Obr. 39 Molární koncentrace CO v závislosti na tlaku a teplotě reakce

Reakce vodního plynu

Rozbor teplotní a tlakové závislosti primární reakce vodního plynu metodicky naprosto odpovídá postupu u Boudouardovy reakce, nicméně primární reakce vodního plynu je zapsána:

$$C(s) + H_2O(g) -> CO(g) + H_2(g)$$
 (3.29)

Průběh rovnovážné konstanty reakce vodního plynu v závislosti na teplotě je uveden na Obr. 40. Z obrázku je patrné, že rovnovážná konstanta nabývá vyšších hodnot od teploty přibližně 700 °C, respektive zde je Gibbsova reakční energie záporná, tudíž reakce probíhá ve směru dle zápisu od reaktantů k produktům.



Obr. 40 Závislost rovnovážné konstanty reakce vodního plynu na teplotě

Rovnovážnou konstantu reakce vodního plynu je také možné vyjádřit následovně:

$$K = \prod_{i=1}^{k=4} a_{i,rov} v_i = a_C^{-1} \cdot a_{H_2O}^{-1} \cdot a_{CO}^{-1} \cdot a_{H_2}^{-1} = \frac{a_{CO} \cdot a_{H_2}}{a_{H_2O}} = \frac{n_{CO} \cdot n_{H_2}}{n_{H_2O}} \left(\frac{p}{\sum n_i p_{st}}\right)$$
(3.30)

Sestavení bilanční tabulky je rovněž analogické k Boudouardově reakci. Tab. 12 je bilanční tabulkou primární reakce vodního plynu. Jak je z Tab. 12 vidět, tak v i tomto případě byly uvažovány počáteční koncentrace produktů v reakčním systému nulové.

i	Vi	cn _i ⁰	₽i ⁰	ni ⁰	n _i	
	[-]	[-]	[Pa]	[mol]	symbol	
H ₂ O	-1	1	101325	1	1-ξ	
СО	1	0	0	0	ξ	
H ₂	1	0	0	0	ξ	
Σ	1	1	101325	1	1+ξ	

Tab. 12 Bilanční tabulka pro primární reakci vodního plynu

Bilanční tabulka byla využita pro dosazení symbolických zápisů konečných látkových množství, definovaných jako funkce rozsahu reakce. Dosazením do rovnice (3.30) vznikne nový předpis:

$$K = \frac{\xi^2}{(1-\xi)} \left(\frac{p}{(1+\xi)p_{st}} \right)$$
(3.31)

Upravíme-li tuto rovnici, získáme vyjádření rozsahu reakce v podobě mocninné funkce:

$$\xi_{1,2} = \pm \sqrt{\frac{1}{\frac{p}{Kp_{st}} + 1}}$$
(3.32)

Přičemž fyzikální opodstatnění má opět pouze kladný kořen, jelikož záporný kořen by znamenal, že by zreagovalo více látky, než bylo na počátku. Následným zpětným dosazením rozsahu reakce do bilanční tabulky Tab. 12 získáme molární zlomky sledovaných plynných reagujících látek. Na Obr. 41 je znázorněno rovnovážné složení v závislosti na reakční teplotě. Molární zlomky produktů reakce, vodíku a oxidu uhelnatého, jsou pro přehlednost uvedeny v součtu, jelikož při zvolených parametrech by byly jejich molární zlomky shodné a jejich křivky by se překrývaly. Je patrné že vyšší teploty posouvají rovnováhu směrem k produktům, což je dáno tím, že se jedná o endotermickou reakci.



Obr. 41 Průběh molárních koncentrací CO₂ a součtu CO a H₂ v závislosti na teplotě reakce

Tlaková závislost rovnovážného složení má stejný trend jako u Boudouardovy reakce viz Obr. 42, tedy vyšší tlak posouvá rovnováhu směrem od produktů k reaktantům, což je pro zplyňování nepříznivé. Takovýto průběh je opět dán skutečností, že součet stechiometrických koeficientů plynných látek účastnících se reakce je větší než nula viz Tab. 12.



Obr. 42 Součet molárních koncentrací CO a H₂ v závislosti na tlaku a teplotě reakce

Heterogenní metanizace

Heterogenní metanizace byla pro účely analýzy její teplotní a tlakové závislosti uvažována ve tvaru:

$$C(s) + 2H_2(g) \rightarrow CH_4(g)$$
 (3.33)

Z termochemických dat byla vypočítaná standardní slučovací Gibbsova energie a zní následně rovnovážná konstanta, jejíž průběh v závislosti na teplotě je zobrazen na Obr. 43. Z Obr. 43 je zřejmé, že rovnovážná konstanta nabývá kladných hodnot v intervalu do zhruba 480 °C, tedy nad touto teplotou bude probíhat za standardního tlaku reakce ve směru od produktů k reaktantům ve smyslu výše uvedeného zápisu reakce.



Obr. 43 Závislost rovnovážné konstanty heterogenní metanizace

Rovnovážnou konstantu je rovněž možné vyjádřit za pomoci aktivit, respektive látkových množství plynných složek reakce jako:

$$K = \prod_{i=1}^{k=4} a_{i,rov} v_i = a_C^{-1} \cdot a_{H_2}^{-2} \cdot a_{CH_4}^{-1} = \frac{a_{CH_4}}{a_{H_2}^{-2}} = \frac{n_{CH_4}}{n_{H_2}^{-2}} \left(\frac{\sum n_i p_{st}}{p}\right)$$
(3.34)

Zde je patrné, že vlivem záporného součtu stechiometrických koeficientů plynných složek je zlomek v reciproké podobě než u reakcí Boudouardovy a vodního plynu, což bude mít za následek opačnou tlakovou závislost. Bilanční tabulka heterogenní metanizace Tab. 13 obsahuje symbolické vyjádření konečných látkových množství vyjádřených jako funkce rozsahu reakce.

i	Vi	cni ⁰	₽i ⁰	ni ⁰	n _i	
	[-]	[-]	[Pa]	[mol]	symbol	
H ₂	-2	1	101325	1	1-2ξ	
CH ₄	1	0	0	0	ξ	
Σ	-1	1	101325	1	1-ξ	

Tab. 13 Bilanční tabulka heterogenní metanizace

Dosazením symbolických vyjádření do vztahu pro rovnovážnou koncentraci (3.34) získáme nový tvar:

$$K = \frac{\xi}{(1 - 2\xi)^2} \left(\frac{(1 - \xi)p_{st}}{p}\right)$$
(3.35)

Z čehož lze algebraickými úpravami vyjádřit tvar:

$$\frac{(1-2\xi)^2}{\xi(1-\xi)} = \frac{1-4\xi+4\xi^2}{\xi(1-\xi)} = \frac{K p_{st}}{p}$$
(3.36)

Bohužel, z této rovnice není možné vyjádřit rozsah reakce, tedy najít její analytické řešení. Nelineární rovnice však lze řešit numerickými metodami, zde byla zvolena tzv. Newtonova metoda tečen, jejíž princip je níže popsán na tomto konkrétním případě. Newtonova metoda spočívá v zavedení funkce $f(\xi)$, která odpovídá řešené nelineární rovnici v homogenním tvaru.

$$f(\xi) = \frac{1 - 4\xi + 4\xi^2}{\xi(1 - \xi)} - \frac{K \, p_{st}}{p} \tag{3.37}$$

Předpis Newtonovy metody vycházející z rovnice tečny této funkce v okolí bodu ξ_0 je možné vyjádřit jako:

$$\xi_{k+1} = \xi_k - \frac{f(\xi)}{f'(\xi)}$$
(3.38)

Kde ξ_k je hodnota proměnné kroku k, ξ_{k+1} je hodnota v následujícím kroku k + 1 a $f'(\xi)$ je derivací funkce. Derivace této složené funkce byla vypočítaná na:

$$f'^{(\xi)} = \frac{2\xi - 1}{\xi^2 (\xi - 1)^2}$$
(3.39)

Konkrétní předpis Newtonovy metody po dosazení nabude tvaru:

$$\xi_{k+1} = \xi_k - \frac{\frac{1 - 4\xi + 4\xi^2}{\xi(1 - \xi)} - \frac{K p_{st}}{p}}{\frac{2\xi - 1}{\xi^2(\xi - 1)^2}}$$
(3.40)

Iterační výpočet Newtonovy metody byl následně proveden dle tohoto schématu ve 30 krocích se zvolenou počáteční hodnotou pro k = 0 rovnou 0,001, aby bylo možné provést citlivostní analýzy v širokém intervalu teplot a tlaků. Pro takto nastavené podmínky iterace byl rozdíl mezi 29. a 30. krokem metody v řádu e-16, čili výsledek je možné považovat za technicky přesný. Po určení rozsahu reakce je dále možné dopočítat molární koncentrace, jako u předchozích reakcí. Obr. 44 ukazuje teplotní závislost rovnovážného složení, která je díky exotermnímu charakteru opačná než u předchozích reakcí, tedy vyšší teplota posouvá rovnováhu nežádoucím směrem od produktů k reaktantům.



Obr. 44 Průběh molárních koncentrací H₂ a CH₄ v závislosti na teplotě reakce

Zvyšování tlaku má však na posunutí rovnovážného složení směrem k produktům pozitivní vliv viz Obr. 45. Tento průběh je dán zápornou hodnotou sumy stechiometrických koeficientů plynných látek účastnících se reakce viz Tab. 13.



Obr. 45 Molární koncentrace CH₄ v závislosti na tlaku a teplotě reakce

Sumarizace vlivu reakčního tlaku a teploty klíčových heterogenních zplyňovacích reakcí

Z výše uvedeného vyplývá, že se u endotermických heterogenních reakcí Boudouardovy a reakce vodního plynu se zvyšující teplotou termodynamická rovnováha posouvá k žádaným výhřevným produktům (CO a H₂) a naopak se zvyšujícím tlakem se posouvá k reaktantům. Exotermní heterogenní metanizace má opačnou závislost na teplotě a tlaku. U heterogenní metanizace dochází se zvyšující se teplotou k rovnováze na straně reaktantů a vyšší tlak posouvá rovnováhu směrem k žádanému výhřevnému produktu CH₄.

Pro praktické aplikace těchto poznatků na proces zplyňování je možné uvést, že při obvyklém vzduchovém autotermním zplyňování za přibližně atmosférického tlaku, je možné z pohledu chemické rovnováhy očekávat složení hořlavých složek s hojným zastoupením vodíku a oxidu uhelnatého a minimálně obsahující metan. Důsledkem majoritního zastoupení CO a H₂ a minoritně CH₄ v hořlavé části složení generátorového plynu je jeho relativně nízká výhřevnost vztažená k jednotce objemu. To je dáno nízkou objemovou výhřevností CO (12,6 MJ/Nm³) a H₂ (10,8 MJ/Nm³) a vysokou pro CH₄ (35,8 MJ/Nm³).

Pro zisk výhřevnějšího GP je tedy nutné zvýšit obsah metanu v něm, které je možné provést podporou heterogenní metanizace zvýšením reakčního tlaku. Výhřevnější GP je tedy možné získat přetlakovým zplyňováním se zplyňovacím médiem obsahujícím vodní páru, která je potřebná pro reakci vodního plynu produkující vodík, který dále reaguje s uhlíkem při heterogenní metanizaci, jejíž rovnováha směrem k produktů je podporována zvýšeným tlakem.

Složení generátorového plynu je také ovlivněno i složením vstupního paliva, jak vyplývá z [32]. Na Obr. 46 je zobrazen Van Krevelenův diagram, který poukazuje na různorodost složení jednotlivých paliv pomocí molárních poměrů O/C a H/C.



Obr. 46 Různorodost složení jednotlivý paliv dokumentována Van Krevelenovým diagramem (převzato z [32])

Pro případ zplyňování biomasy studovaný v této práci je v Tab. 14 uveden přehled energetických parametrů a složení některých druhů energeticky využívané biomasy.

Druh	Тороі	Vrba	Smrk	Bříza	Šťovík	Kukuřice	Pšenice			
Skupina	Dřevina	Dřevina	Dřevina	Dřevina	Stéblovina	Stéblovina	Stéblovina			
Podskupin	Cíleně	Cíleně	Odpadní	Odpadní	Cíleně pěst.	Odpadní	Odpadní			
а	pěst.	pěst.								
Hrubý rozbo	Hrubý rozbor stav D (dry) [hmot. zlomky-%hmot.]									
voda	0	0	0	0	0	0	0			
popel	1,8	1,67	0,53	2,34	4,55	15,1	5,06			
hořlavina	98,2	98,3	99,5	97,7	95,5	84,9	94,9			
prchavá	80,5	80,6	83,2	81,3	73,4	67,5	76,3			
neprchavá	17,7	17,7	16,3	16,4	22	17,4	18,6			
Prvkový rozl	oor stav D (dry) [hmot	. zlomky-%	hmot.]						
С	49,4	49,6	50,1	48	47	40,2	46			
Н	6,01	5,93	6,13	6,14	5,77	5,52	5,97			
0	42,5	42,5	43,1	43,3	41,3	37,9	42,3			
Ν	0,28	0,33	0,12	0,25	1,15	1,01	0,59			
Cl	>0,01	>0,01	>0,01	>0,01	0,02	0,26	0,08			
Obsah síry s	tav D (dry)	[hmot. zlor	nky-%hmot	t.]						
prchavá	0,02	<0,02	<0,01	0,01	0,06	0,02	0,03			
v popelu	0,02	<0,02	<0,01	<0,01	0,04	0,05	0,05			
veškerá	0,04	0,02	0,01	0,02	0,1	0,07	0,08			
Energetický	obsah stav	D (dry) [M	J/kg]							
Spalné	19,7	19,5	20,1	19,7	18,7	16,5	18,5			
teplo (HHV)										
Výhřevnost	18,3	18,2	18,8	18,3	17,5	15,3	17,2			
(LHV)										

Tab. 14 Energetické parametry a složení biomasy (upraveno z [60])

Přístupy modelování zplyňování a jejich podstata:

Možnostmi modelování zplyňování se zabývá mnoho přehledových článků např. [61]–[64]. Hlavními úkoly modelování zplyňování jsou odhadnutí složení generátorového plynu, zjištění účinnosti přeměny vstupního paliva na GP a popsání jejich závislosti na provozních parametrech tlaku a teplotě. Některé modely rovněž mohou přinést cenné poznatky pro konstrukci zplyňovacích technologií. Možné způsoby modelování zplyňování jsou běžně členěny do třech základních skupin dle jejich principu[63]: CFD modelování; kinetické modely a rovnovážné modely.

Computational Fluid Dynamics neboli počítačová dynamika tekutin umožňuje modelovat zplyňování na té nejdetailnější úrovni, s její pomocí je tedy možné popsat všechny přenosové jevy včetně probíhajících chemických reakcí. CFD umožňuje pro konkrétní geometrii daného reaktoru určit průběhy teplot, složení reagujících pevných a plynných látek, průběhy chemických reakcí a hydromechanické pochody. Proto se modelování v CFD převážně používá pro modelování zplyňování ve fluidních reaktorech. CFD modelování vychází ze základních rovnic zachování hmoty, hybnosti a energie a je rozšířené o rovnice popisující hydrodynamické poměry fluidní vrstvy a kinetiku probíhajících chemických reakcí. [63] Modely zplyňování založené na CFD jsou vhodné pro vytvoření simulace reálného zařízení, které je vytvořeno zvětšením z laboratorní jednotky, na které bylo provedeno měření a model byl na základě výsledků laboratorní jednotky měření validován.[64]

Kinetické modelování se obvykle používá k modelování fluidních zplyňovací generátorů s použitím různých softwarových nástrojů, nejčastěji však Aspenu Plus.[61] Principiálně jsou založeny na rozdělení procesu zplyňování do výpočetních bloků reprezentujících jednotlivá pásma zplyňování, tedy sušení, pyrolýzu, oxidační a redukční zónu. Pořadí pásem se odvíjí od modelovaného typu generátoru a model může dále obsahovat i další pomocné výpočetní bloky. [61] Modelování kinetických reakcí probíhajících v jednotlivých zónách vychází z reakční kinetiky, kterou popisují základní zákony Guldberk-Waageův a Arrheniův.[56] Pro obecnou rovnici psanou ve tvaru:

$$\nu_A A + \nu_B B + \dots \rightarrow \nu_R R + \nu_S S + \dots \tag{3.41}$$

Kde A, B, R, S jsou symboly představující složky reakce, v_i příslušné stechiometrické koeficienty. Pro takovouto obecnou rovnici platí zákon reakční rychlosti

$$r = k(T) \cdot c_A^{\ \alpha} \cdot c_A^{\ \beta} \tag{3.42}$$

Kde r je rychlost reakce, k(T) rychlostní konstanta, c_i molárně objemová koncentrace i-té složky a koeficienty α, β se nazývají dílčí řády reakce, které mohou odpovídat stechiometrickým koeficientům, ale obecně se stanovují na základě experimentů. Součet dílčích řádů reakce se nazývá celkový řád reakce. Rychlost reakce je obecně definována jako rychlost úbytku či přírůstku zvolené složky, tedy její změna látkového množství v daném objemu za čas, respektive změna její molárně objemové koncentrace v čase.

$$r = \frac{1}{\nu_i} \frac{1}{V} \frac{dn_i}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc_i}{d\tau}$$
(3.43)

Pro určení rychlostní konstanty jakožto funkce teploty se využívá tzv. Arrheniovy rovnice:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \tag{3.44}$$

Kde A je preexponenciální faktor a E_a aktivační energie, přičemž tyto parametry se stanovují na základě experimentálních dat příslušné reakce. Pro praktickou aplikaci kinetických modelů je tedy nutné znát příslušné parametry Arrheniovy rovnice a dílčí řády reakce. Pro přehlednost je možné celou rovnici pro reakční rychlost přepsat do obecného tvaru:

$$\mathbf{r}_{i} = \mathbf{A}_{i} \cdot \exp\left(\frac{-\mathbf{E}_{a}}{\mathbf{R} \cdot \mathbf{T}}\right) \cdot \left[\mathbf{C}_{x}\mathbf{H}_{y}\right]^{\alpha} \cdot [\mathbf{H}_{2}]^{\beta} \cdot [\mathbf{O}_{2}]^{\gamma} \cdot [\mathbf{H}_{2}\mathbf{O}]^{\delta} \cdot [\mathbf{C}\mathbf{O}_{2}]^{\varepsilon} \cdot \mathbf{T}^{a}$$
(3.45)

V Tab. 15 je proto uveden literární přehled hodnot parametrů výpočtu rychlosti oxidačních reakcí, které byly použity v příslušných literárních zdrojích pro zhotovení kinetických modelů.

Tab. 15 Parametry potřebné pro učení reakční rychlosti oxidační reakcí

Reakce	Ai	E _a [kJ/kmol]	α	β	γ	δ	ε	а	Zdroj
1,25C + O2 -> 0,5CO + 0,75CO ₂	3,70E+10	1,50E+05	0	0	1	0	0	0	[65]
CO + 0,5O ₂ -> CO ₂	1,78E+10	1,80E+05	1	0	0,25	0	0,5	0	[65]
CH ₄ + 0,5O ₂ -> CO + 2H ₂	1,58E+12	2,02E+05	0,7	0	0,8	0	0	0	[65]
H ₂ + 0,5O ₂ -> H ₂ O	1,08E+07	1,25E+05	0	1	1	0	0	0	[65]
$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	6,55E+02	8,02E+04	0,5	0	1	0	0	1	[65]
C ₆ H ₆ + 4O ₂ -> 6CO + 3H ₂ O	2,40E+11	1,26E+05	0,5	0	1	0	0	0	[65]
C ₁₀ H ₈ + 5O ₂ -> 10CO + 4H ₂ O	6,55E-01	8,02E+04	0,5	0	1	0	0	1	[66]
C ₇ H ₈ + 3,5O ₂ -> ₇ CO + ₄ H2	2,40E+11	1,26E+05	-0,1	0	1,85	0	0	0	[66]

Tab. 16 ukazuje přehled parametrů výpočtu rychlostí oxidačních reakcí. Je nutné podotknout, že v přehledu jsou uvedeny i redukční reakce vyšších uhlovodíků.

Tab. 16 Parametry potřebné pro učení reakční rychlosti redukčních reakcí

Reakce	Ai	E _a [kJ/kmol]	α	β	γ	δ	ε	а	Zdroj
C + H ₂ O -> CO + H ₂	2,00E+05	4,99E+04	1	0	0	1	0	0	[66]
$CO + H_2O -> CO_2 + H_2$	2,78E+02	1,26E+04	1	0	0	1	0	0	[66]
$CO_2 + H_2 -> CO + H_2O$	2,58E+02	1,26E+04	0	1	0	0	1	0	[65]
CH ₄ + H ₂ O -> CO + 3H ₂	3,00E+08	1,25E+05	1	0	0	1	0	0	[66]
C + CO ₂ -> 2CO	1,05E+13	1,35E+05	1	0	0	0	0	0	[65]
$C_6H_6O \rightarrow CO + 0,4C_{10}H_8 +$	1,00E+07	1,00E+05	1	0	0	0	0	0	[65]
$0,15C_6H_6 + 0,1CH_4 + 0,75H_2$									
$C_6H_6O + 3H_2O > 4CO + 0.5C_2H_4 +$	1,00E+07	1,00E+05	1	0	0	0	0	0	[65]
$CH_4 + 3H_2$									
C ₁₀ H ₈ -> 6,5C + 0,5C ₆ H ₆ + 0,5 CH ₄	1,00E+14	3,50E+05	1,6	-0,5	0	0	0	0	[65]
+ 1,5H ₂									
C ₆ H ₆ + 2H ₂ O -> 1,5C + 2,5CH ₄ +	2,00E+16	4,43E+05	1,3	-0,4	0	0,2	0	0	[66]
2CO									
C ₇ H ₈ + 2H ₂ O -> 2C + 3CH ₄ + 2CO	3,30E+10	2,47E+05	1	0,5	0	0	0	0	[66]
C + 2H ₂ -> CH ₄	5,03E+11	1,49E+02	1	0	0	0	0	0	[66]

Rovnovážné modely mají oproti předchozím představeným modelům výhodu v podobě jejich nezávislosti na zvoleném typu zplyňovacího generátoru, protože vycházejí ze stavů chemické rovnováhy, které by bylo teoreticky dosaženo v nekonečném čase. Tím jsou tyto modely předurčeny převážně ke kvantitativnímu posuzování vlivů jednotlivých parametrů jako například množství přiváděného zplyňovacího média či typ zplyňovaného paliva na výstupní parametry jako složení plynu či účinnosti přeměny paliva. Zároveň tedy rovnovážné modely neposkytují informace potřebné pro konstrukci generátoru či její optimalizaci. Modelované složení plynu může být odlišné od měřeného na reálných zařízení, jelikož nedojde k očekávané chemické rovnováze. [62] K největším rozdílům mezi modelovaným složením a experimentálně měřeným dochází v případě poměrů jednotlivých hořlavých složek GP. Konkrétně modely přisuzují vyšší podíly vodíku a oxidu uhelnatému, a naopak podhodnocují koncentrace metanu. [67] Rovnovážné modely jsou založeny na určení stavu chemické rovnováhy soustavy, pro kterou je nejstabilnější stav charakterizovaný maximalizací entropie soustavy, respektive minimalizací Gibbsovy volné energie. Existují dva modelovací přístupy určování rovnovážného složení založené na minimalizaci Gibbsovy volné energie, jeden označován jako stechiometrický a druhý jako nestechiometrický. [63]

Stechiometrický přístup byl popsán v předchozí kapitole studující rovnováhu jednotlivých zplyňovacích reakcí. Stechiometrický přístup je tedy založen na výpočtu rovnovážné konstanty soustavy reakcí, podrobněji je postup popsán v [63].

Nestechiometrický přístup je založen na minimalizaci Gibbsovy volné energie reagujících látek. [63] Nestechiometrická metoda minimalizuje celkovou volnou Gibbsovu energii systému s respektováním omezující hmotnostní bilance, což umožňuje uvažovat velký počet možných produktů. [32] Princip této metody je popsán např. v [32], [63]. Nicméně, jak bylo zmíněno, spočívá v minimalizaci celkové volné Gibbsovy energie systému za daného tlaku a teploty, definované jako:

$$G_{p,T}^{celk} = \sum_{i} n_i \,\mu_i \qquad i = 1, 2, \dots, n$$
 (3.46)

V této rovnici představuje n_i látkové množství i-té látky a μ_i její chemický potenciál. Chemický potenciál je pro případ ideálního plynu definován jako:

$$\mu_i = \Delta_r G_i^{\Theta} + RT \, \ln c_i^n \tag{3.47}$$

Kde $\Delta_r G_i^{\ominus}$ je standardní slučovací Gibbsova energie i-té látky a c_i^n její molární zlomek. Dosazením do rovnice (celková Gibbs energie) vzniká:

$$G_{p,T}^{celk} = \sum_{i} n_i \,\Delta_r G_i^{\ominus} + \sum_{i} n_i \,RT \,\ln\left(\frac{n_i}{\sum n_i}\right) \tag{3.48}$$

Problém nalezení řešení nyní spočívá v určení množiny n_i , která bude splňovat podmínku minimalizace Gibbsovy energie. Řešení spočívá v metodě tzv. Lagrangeových multiplikátorů, které jsou aplikovány na omezující hmotnostní bilanci jednotlivých prvků vyjádřenou:

$$\sum_{i} a_{i,j} n_i = A_j \qquad j = 1, 2, \dots, k$$
(3.49)

Zde $a_{i,j}$ představuje počet atomů j-tého prvku ve všech zúčastněných chemických složkách a A_j je tedy celková atomární hmotnost j-tého prvku v reakčním systému. Přičemž *j* náleží obecně intervalu od jedné do *k*. Zavedením Lagrangeových multiplikátorů λ_j :

$$\sum_{j} \lambda_j \left(\sum_{i} a_{i,j} n_i - A_j \right) = 0 \tag{3.50}$$

Lagrangeovy operátory se následně použijí pro vytvoření tzv. Lagrangeovy funkce L:

$$L = G_{p,T}^{celk} + \sum_{j} \lambda_j \left(\sum_{i} a_{i,j} n_i - A_j \right)$$
(3.51)

Dosazením za $G_{p,T}^{celk}$ z rovnice (3.48) vznikne tvar:

$$L = \sum_{i} n_{i} \Delta_{r} G_{i}^{\ominus} + \sum_{i} n_{i} RT \ln\left(\frac{n_{i}}{\sum n_{i}}\right) + \sum_{j} \lambda_{j} \left(\sum_{i} a_{i,j} n_{i} - A_{j}\right)$$
(3.52)

Zderivujeme-li parciálně po n_i , získáme:

$$\frac{\partial}{\partial n_i} L = \Delta_r G_i^{\ominus} + RT \ln\left(\frac{n_i}{\sum n_i}\right) + \sum_j \lambda_j a_{i,j}$$
(3.53)

Pro nalezení minima obecně platí, že hodnota této derivace je rovna nule. Tudíž nám vzniká soustava *n* homogenních rovnic pro *n* reagujících látek:

$$\Delta_r G_i^{\ominus} + RT \, \ln\left(\frac{n_i}{\sum n_i}\right) + \sum_j \lambda_j \, a_{i,j} = 0 \tag{3.54}$$

Je zřejmé, že řešení takovéto soustavy je veskrze náročný matematický úkol, proto je pro praktické aplikace této metody vhodné používat výpočtové softwary, které již obsahují předpřipravené bloky, které výpočet provedou pouze na základě zadání vstupních parametrů. Příkladem takového softwaru je Aspen Plus, který bude představen dále.

3.2 Modelování v Aspenu Plus

Aspen Plus je software určený pro simulaci chemických procesů, byl vyvinut na Massachusetts Institute of Technology (MIT) pro americké ministerstvo energetiky (US Department Of Energy) pro hodnocení technologií výroby syntetických paliv.[16] Fungování Aspenu Plus je založeno na propojování jednotlivých bloků (např. čerpadel, expandérů, výměníků tepla, reaktorů, kolon atd.) materiálovými a energetickými toky dle diagramu procesních toků (Process Flow Diagram) konkrétní modelované technologie a následně definování parametrů a složení procesních toků a procesů v blocích. Aspen Plus disponuje širokou knihovnou různých látek popisující jejich vlastnosti, která je využívána při simulačních výpočtech.[64] Výpočetní schéma je založeno na tzv. sekvenčním modulárním přístupu (sequential modular approach), tím myšleno, že procesní schéma je řešeno blok po bloku, přičemž výstupní vlastnosti proudů z bloku jsou určeny na základě vlastností vstupujících proudů a specifikace procesu v bloku. Základní předdefinované bloky lze rozšířit o vlastní výpočetní blok (calculation block) s vlastním výpočetním kódem definovaným v programovacím kódu Fortran či více uživatelsky přívětivém Excelovském sešitu.[16]

3.2.1 Základní principy modelování v Aspenu Plus

Před samotným sestavováním simulace daného procesu v prostředí Aspenu Plus je nutné stanovit, jaké látky se budou procesu účastnit a jakými metodami se budou určovat jejich vlastnosti v závislosti na měnících se procesních parametrech, k tomuto účelu slouží karta "Properties".

Prvním úkonem v kartě Properties je definice látek (components) uvažovaných v modelu. Komponenty modelu se obecně dělí na konvenční a nekonvenční. Konvenční z pohledu Aspenu jsou ty látky, které jsou obsaženy v jeho databázi a má u nich definovány vlastnosti, příkladem jsou běžné látky technické praxe jako voda, chemické prvky, uhlovodíky, oxidy a další chemické sloučeniny, ale také například polymery či termooleje. Nekonvenční látky definuje uživatel, který potřebuje zavést látku, která nemá obecně platné vlastnosti a složení, typickým příkladem je biomasa, odpady, popel, biochar aj.

Dalším krokem je zmíněný výběr vhodných metod pro určování látkových vlastností konvenčních a nekonvenčních komponent. Výběr metody pro konvenční komponenty je v praxi složitý úkol, jelikož závisí na dané technické aplikaci, proto má Aspen v rámci nápovědy rozcestník, který uživatele navede dle daného procesu či oboru simulačního modelu. Jak bylo zmíněno, zplyňování je v Aspenu Plus hojně modelovaný technologický proces, proto lze vyjít i v otázce volby metody z doporučení obdobných publikací. Například publikace [61] uvádí, že nejběžněji aplikovanými metodami pro proces zplyňování jsou Peng-Robinsonova kubická stavová rovnice (PENG-ROB), Peng-Robinsonova kubická stavová rovnice (RKS) a Redlich-Kwong-Soaveova kubická stavová rovnice s BostonMathias alfa funkcí (RKS-BM). Pro určování látkových vlastností nekonvenčních komponent definovaných v procesu zplyňování, tedy biomasy, popeloviny a biocharu, se běžně v prostředí Aspenu využívá předdefinovaných modelů DCOALIGT pro určení hustoty a HCOALGEN pro určení entalpie. Tím je základní nastavení v kartě Properties dokončeno a je možné přistoupit k tvorbě technologického proudového schématu (PFD).

Tvorba PFD je počátečním krokem v kartě "Simulation". Vytváření PFD probíhá v podstatě intuitivně dle předem rozmyšlené koncepce technologie, tedy rozmístěním základních bloků technologie a jejich následným propojením danými proudy materiálovými, energetickými ve smyslu práce či tepelnými. Přičemž je potřeba definovat složení, množství a stav základních materiálových toků vstupujících do technologie. Složení a množství proudu se určuje zvlášť pro konvenční a nekonvenční komponenty (tzn. popel, biomasu atp.). Na Obr. 47 je znázorněno, že složení a množství proudu s konvenčními komponentami je možné zadat přímo hmotnostními či molárními toky jednotlivých složek nebo jej popsat hmotnostními či molárními zlomky a udat celkový molární či hmotnostní tok.

Ø Mixed	CI Solid	ONC Solid	Flash Options	EO Options	Costing	Comments		
 Specific 	cations							
Flash Type	1	[emperature	• Pressur	e	Com	position		
State var	iables				Mo	e-Frac 🔹	·	
Tempera	ture		С	-		Component	Value	^
Pressure			bar	•	•	H2		
Vapor fra	action					CH4		
Total flow	w basis	Mass	•		•	C2H4		_
Total flow	w rate		kg/hr	•	•	C2H6		=
Solvent				Ψ		со		
Reference	e Tempera	ature			- -	CO2		
Volume f	flow refere	nce temperatur	e		•	02		
	С	~			•	N2		
Compone	ent concer	ntration reference	e temperature		•	NH3		
	С	T				H2S		
								-
						Total	0	

Obr. 47 Zadání složení a množství proudu s konvenčními komponentami

Složení a množství proudu obsahující nekonvenční komponenty se zadává na příslušné kartě, kdy je nutné vyplnit tabulku hrubého rozboru ("PROXANAL"), prvkového složení ("ULTANAL") a složení síry ("SULFANAL"), viz Obr. 48.

🥑 Mixed	Cl Solid	⊖NC Solid	Flash Options	EO Options	Costing	Comments	
 Specifi 	cations						
State var	iables —				Compos	sition	
Substrea	m name	₩C		•	Mass-F	Frac 🔻	-
Tempera	ture		С	•		Component	Value
Pressure			bar	•	► BIO	MASS	1
Total flo	w basis	Mass 🔹			► ASE	H	
Total flo	w rate		kg/hr	•		Total	1

Component		BIOMASS	-				
Attribute ID		PROXANAL	•				
E	lement	Valu	e				
MOIST	JRE						
► FC							
▶ VM							

Obr. 48 Zadání složení a množství proudu s nekonvenčními komponentami

Stav látek proudu je obvykle definován teplotou a tlakem, je však možné jej určit i další stavovou veličinou vlhkostí (hmotnostním zlomkem par vůči celé směsi). Vhodná kombinace definujících stavových veličin tedy závisí na daném případě. Definice vstupních parametrů bloků, které jsou při sestavování simulačního schématu použity, závisí na konkrétním příkladě bloku, proto jsou základní informace o blocích využívaných pro rovnovážné modelování zplyňování uvedené v Tab. 17. Tab. 17 uvádí základní funkci bloků a popisuje základní parametry, které je potřebné u nich specifikovat. Podrobnější informace a popis jednotlivých bloků je možné nalézt v publikaci v češtině [68] či v angličtině v oficiální nápovědě k programu Aspen Plus.

Obrázek	Název a funkce	Vstupní parametry		
	Mixer (sběrnice) - slučování materiálových i energetických toků	-není třeba explicitně definovat parametry bloku, protože vycházejí z parametrů vstupujících proudů		
FSPLIT CUT-SP - C	FSplit (rozdělovač) - rozdělování materiálových i energetických toků v zadaném poměru	-rozdělovací poměr		
	Separátor - separace zadaných komponent	-podíl oddělované komponenty či oddělovaný tok této komponenty (hmotnostní či molární)		

Tab. 17 Použité bloky Aspenu Plus

Flash separátor (separátor, parní buben atp.) -rozdělení proudu dle fází, na kapalnou a plynnou	 -kombinace dvou parametrů (tlak, teplota, vlhkost a potřeba tepla) -pro případ separátoru či parního bubnu je volena kombinace tlaku (reflektující tlakovou ztrátu) a potřeby tepla (nulová-adiabatický děj)
Heater (kalorifer, ohřívač či chladič) -ohřev či chlazení vstupujícího proudu	-přenášený tepelný výkon či žádaná výstupní teplota proudu -tlakové ztráty
HeatX (rekuperační výměník tepla) -přenos tepla z teplého proudu (hot) na studený proud (cold)	 -minimální teplotní rozdíl -tlakové ztráty výměníku *hmotnostní toky a vstupní teploty jsou dány parametry teplého a studeného proudu
RSoic (stechiometrický reaktor) -modelování stechiometrických reakcí	 -provozní parametry kombinace dvou z: tlaku, teploty, vlhkosti či potřeba tepla -definice stechiometrické rovnice (produkty, reaktanty) -rozsah reakce či stupeň přeměny klíčové látky
RYeild (nestechiometrický reaktor) -modelování nestechiometrických reakcí	-provozní parametry kombinace dvou z: tlaku, teploty, vlhkosti či potřeba tepla -relativní výtěžky reakce daných komponent (vyjádřené molárním nebo hmotnostním zlomkem)
RGibbs (nestechiometrický rovnovážný reaktor) -modelování nestechiometrických rovnovážných chemických reakcí na základě minimalizace Gibbsovy volné energie systému	-provozní parametry kombinace dvou z: tlaku, teploty, vlhkosti či potřeba tepla -definovat možné produkty (výstupní komponenty), pokud nejsou definovány, uvažuje Aspen všechny zadané v kartě "Properties"
Pump (čerpadlo) -čerpání tekutin	-přírůstek tlaku či žádaný výstupní tlak -hydraulická účinnost čerpadla -účinnost pohonu (mechanická a elektrická)



3.2.2 Modelování zplyňování v Aspenu Plus

Jak bylo uvedeno v předchozí kapitole, Aspen Plus je pro modelování zplyňování hojně využívaný simulační program. Aspekty využívaní Aspenu Plus pro modelování zplyňování se zabývají například články [61], [69]. V Aspenu Plus jsou vytvářeny kinetické či rovnovážné modely zplyňování, jejichž základní principy fungování byly popsány v kapitole 3.1, proto dále bude popsáno typické zapojení modelů.

Kinetické modely

Jedno z možných zapojení kinetického modelu zplyňování je patrné z Obr. 49, který pochází z práce [70]. Vstupující biomasa v nekonvenčním proudu je tzv. dekomponována na jednotlivé prvky dle prvkového složení daného typu biomasy. Dále proud pokračuje do separační kolony, ve které je separována pevná a plynná fáze. Pevnou fázi představuje biochar, který je bypassován do mixéru, jelikož zplyňovací reakce uhlíku budou předmětem až dalších reaktorů. Plynná fáze, vnímána jako produkty devolatilizace, putuje do rovnovážného reaktoru RGibbs, ve kterém dochází k oxidačním reakcím devolatilizovaného plynu. Proudy se dále spojují v mixéru se zplyňovacím médiem, jímž může být vzduch či pára, popř. jejich kombinace. Směs pokračuje do soustavy kinetických kontinuálně míchaných reaktorů RCSTR, v nichž dochází ke zplynění biocharu dle definované kinetiky hlavních heterogenních reakcí (Boudouardovy, vodního plynu a heterogenní metanizace).



Obr. 49 Kinetický model zplyňování s kontinuálně míchaným reaktorem RCSTR (převzato z [70])

Odlišná koncepce kinetického modelování je zřejmá z Obr. 50 publikovaná v práci [71], která se na první pohled snaží principiálně přiblížit poznatkům z provozu reálných zplyňovacích generátorů jako např. v [9]. Tím je myšleno, že proces zplyňování je rozdělen do jednotlivých zón v posloupnosti, která je typická pro souproudý generátor se sesuvnou vrstvou, tedy popořadě sušící, pyrolýzní, oxidační a redukční. Nekonvenční proud vstupující biomasy vstupuje do sloučeného sušícího a pyrolýzního reaktoru RYeild. Produkty, resp. výstupní složení, z pyrolýzního reaktoru jsou určeny na základě empirických korelačních vztahů dopočítaných v externím excelovském souboru a naimportovány do reaktoru. Empirické korelační vztahy pro určení složení produktů pyrolýzy založené na soustavě lineárních rovnic jsou hlouběji popsány například v publikacích [65], [72], kde je možné najít konkrétní parametry lineárních soustav. Následně produkty pyrolýzy pokračují do separátoru, kde je opět oddělena plynná fáze od pevné. Plynná je bypassována dál a pevná pokračuje do stechiometrického reaktoru. Ve stechiometrickém reaktoru je pevná fáze rozdělena na prvky C, S, N dle prvkového složení a popel. Následně dojde ke smísení proudů se zplyňovacím médiem a vzniklá směs pokračuje do oxidačního reaktoru. Oxidační reaktor představuje kinetický trubkový reaktor RPlug, ve kterém dochází k definovaným oxidačním reakcím za předepsané kinetiky. Následně proud pokračuje do redukčního reaktoru, který je rovněž modelován trubkovým reaktorem RPlug a dochází v něm k definovaným redukčním reakcím při dané kinetice.



Obr. 50 Kinetický model zplyňování s trubkovým reaktorem RPlug (převzato z [71])

Rovnovážné modely:

Hojně rozšířené jsou modely založené na rovnovážném nestechiometrickém reaktoru RGibbs odpovídající či velice podobné Obr. 51. [73] Biomasa o předepsaném složení vstupuje v podobě nekonvenčního proudu do stechiometrického reaktoru typu RStoic, který představuje sušící zónu (DRYER). Následně je v separováno suché palivo od odsušené vlhkosti v separátoru (SEP). Suché palivo dále pokračuje do dekompozičního reaktoru (DEKOMP) typu RYeild, kde je nekonvenční proud přeměněn na proud s konvenčními komponentami dle prvkového složení paliva. Následně je palivo spolu se zplyňovacím médiem (AIR) vedeno do hlavního zplyňovacího generátoru (GASIF) typu RGibbs, tedy nestechiometrického rovnovážného reaktoru, jež de facto modeluje všechny tři zbylé zóny, tedy pyrolýzní, oxidační a redukční. Důležitým prvkem je tepelný tok Q-DEKOMP, který přenáší potřebu tepla dekompozičního reaktoru do hlavního reaktoru GASIF, čímž je realizována adiabatičnost generátoru. Zadanými parametry reaktoru GASIF je tlak a tepelná potřeba zavedením proudu Q-DEKOMP. Z reaktoru vychází generátorový plyn rovnovážného složení a biochar, biochar je následně separován od plynu v separátoru.



Obr. 51 Rovnovážný model zplyňování s využitím reaktoru RGibbs (převzato z [74])

4 Metodologie modelování v Aspenu Plus

V předešlé rešeršní kapitole byly uvedeny základní principy a konstrukce zplyňovacích zařízení, dále možnosti úpravy produkovaného generátorového plynu ve smyslu chlazení a čištění, technologické celky s integrovaným zplyňováním a možnosti ke zvyšování účinnosti systémů s integrovaným zplyňováním využíváním zdrojů odpadních tepel, které jsou v rámci technologie generovány. Rešerše se rovněž podrobně věnuje tématu modelování procesu zplyňování. Důležité z pohledu Metodologie modelování jsou části rešerše zabývající se principiální podstatou zplyňování, konstrukčnímu uspořádání zplyňovacích generátorů (zejména vícestupňových), možností využívání odpadních tepel technologie s integrovaným zplyňováním a přirozeně teorie modelování zplyňování a využití softwaru Aspen Plus pro zhotovení modelu.

Kapitola Metodologie modelování představuje a popisuje vlastní zpracované modely v Aspenu Plus. Zpracované byly dva typy modelů. Prvním typ modelů se zaměřoval čistě na proces zplyňování, jednalo se tedy o základní modely zplyňování s různými zplyňovacími médii. Byly voleny čtyři typy zplyňovacích médií, a to atmosférický vzduch, paro-vzdušná směs, čistý kyslík a paro-kyslíková směs. Každá z variant měla vždy několik subvariant, které se vzájemně lišily ve zvolených vstupních parametrech. Cílem souboru variantních modelů procesu autotermního zplyňování biomasy bylo kvantifikovat důsledky volby daného zplyňovacího média a vstupních parametrů modelu na proces zplyňování a identifikovat vhodnou kombinaci pro malou kogenerační jednotku s integrovaným zplyňováním.

Poznatky základních modelů zplyňování a rešerše byly následně použity při zhotovení druhého typu modelu, jímž byl model malé kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním snažící se dosáhnou co nejlepších energetických ukazatelů za přijatelné technické a ekonomické náročnosti.

4.1 Základní modely zplyňování s různými zplyňovacími médii

Jak bylo uvedeno, byly zpracovány čtyři varianty modelů autotermního zplyňování s různými zplyňovacími médii. Zvoleny byly obvyklé a relativně dobře dostupné typy zplyňovacích médií, kterými byly atmosférický vzduch, paro-vzdušná směs, kyslík a paro-kyslíková směs. U každé varianty byli zpracovány minimálně dvě subvarinaty, která se vzájemně lišily v míře předehřátí zplyňovacího média a dochlazení produkovaného GP v rámci vnitřní výměny tepla v generátoru. V případě zplyňovacích médií tvořených směsí s vodní párou se varianty odlišovaly tlakem zplyňovacího procesu a relativním množstvím vodní páry ve zplyňovacím médiu. Konkrétní hodnoty těchto volených vstupních parametrů pro každou subvariantu jsou uvedeny v Tab. 20, která je součástí kapitoly 4.3.

Pro rovnovážné nestechiometrické modelování procesu zplyňování byl zvolen model založený na reaktoru RGibss, který určuje rovnovážné složení GP minimalizací Gibbsovy volné entalpie, takový model je využit např. v [16], [75], [74].

Model V1-Zplyňování vzduchem:

Na Obr. 52 je uvedena první z variant, tedy model autotermního zplyňovacího generátoru se zplyňovacím médiem vzduchem za atmosférického tlaku, tedy nejrozšířenější typ sesuvných generátorů.


Obr. 52 Schéma rovnovážného modelu zplyňovacího generátoru pro zplyňování vzduchem

Popis základní funkce jednotlivých bloků modelu je shrnut v Tab. 18.

Název bloku	Typ bloku	Funkce bloku
SUSENI	Rstoic	Sušící pásmo-úplné vysušení vstupující biomasy (uvedení do stavu Dry)
SEP-PARA	Sep	Separace vysušené vody (páry) od suché biomasy
DEKOMP	Ryeild	Rozložení nekonvenčního proudu BIOMASS na konvenční prvky
OHR-ZM	Heater	Ohřev zplyňovacího média na předepsanou teplotu
MIX-GAS	Mixer	Sloučení rozložené biomasy, zplyňovacího média a odsušené vody
GASIFIER	RGibbs	Simuluje pyrolýzní, oxidační a redukční zóny – minimalizací Gibbsovy energie
SEP-ASH	Sep	Separace biocharu (popelovina + nezreagovaný uhlík)
VVT	Heater	Vnitřní výměna tepla v rámci zplyňovacího generátoru
DOCHL	Heater	Dochlazení GP na teplotu okolí
SEP-H2O	Sep	Separace vodní páry z GP
-		

Tab. 18 Popis jednotlivých bloků modelu zplyňování vzduchem (upraveno z [16], [32], [74])

Proces zplyňování začíná sušením v bloku SUSENI, který je stechiometrickým reaktorem RStoic. Sušení je modelováno ohřevem na 105 °C a rozkladem vstupní biomasy reprezentované nekonvenčním proudem BIOMASS na vodní páru a suchou biomasu pokračující v nekonvenčním proudu BIOMASS. Odsušená vodní pára a suchá biomasa pokračují větví S1 do separátoru SEP-PARA, ve kterém dochází k rozdělení páry od suché biomasy, tím je modelování sušící oblasti generátoru završeno.

Suchá biomasa v nekonvenčním proudu pokračuje do bloku DEKOMP, ve kterém dochází k dekompozici, tj. rozložení nekonvenčního proudu na konvenční prvky a nekonvenční proud Ash obsahující veškerou popelovinu v palivu. Jmenovitě na prvky C, H, O, N, Cl, S, které pokračují spolu s nekonvenčním proudem popeloviny Ash. Blok DEKOMP je tedy pouze pomocný blok pro účely modelování, který je nutné zařadit, aby do hlavního reaktoru GASIFIER vstupovaly všechny složky určené pro zplyňování v podobě prvků v konvenčních proudech, jelikož prvky v konvenčních proudech mohou mezi sebou reagovat dle hlavních reakcí uvedených v Tab. 3.

Proud se zplyňovacím médiem ZPLYN-VZD, v tomto případě se jedná o suchý vzduch, je složen z 21 % kyslíkem a 79 % dusíkem objemových zlomků. Vlhkost vzduchu není uvažována, jelikož je v porovnání s vlhkostí v palivu odsušenou v bloku SUSENI řádově nižší. Zplyňovací médium dále

pokračuje přes blok OHR-ZM simulující předehřev vzduchu na zadanou teplotu při uvažování nulové tlakové ztráty.

Následně jsou proudy dekomponovaného paliva (S6), odsušené vlhkosti paliva (H2O) a zplyňovacího média (S6) smíchány v bloku MIX-GAS, který je umístěn před blokem GASIFIER. Směs dále vstupuje do nestechiometrického reaktoru RGibbs, který určí výsledné rovnovážné složení plynu minimalizací Gibbsovy energie. Zadanými parametry reaktoru RGibbs jsou tlak, zde atmosférický, stejný jako vstupující směsi a potřeba tepla chemické reakce. Reaktor je uvažován jako autotermní tzn. jako celek adiabatický, proto je potřeba sloučit všechny tepelné toky ostatních bloků a jejich sumu vložit jako požadovaný tepelný tok z bloku GASIFIER. Celkově se jedná o smyčku se zpětnou vazbou tvořenou postupně tepelným tokem z bloku VVT, který je tepelným výměníkem simulujícím vnitřní výměnu tepla mezi produkovaným GP vycházejícím z redukční zóny a palivem v nízkoteplotních oblastech (sušící a pyrolýzní).

Za zplyňovacím generátorem následuje separátor biocharu, tj. směsi nezreagovaného uhlíku a popela, v bloku SEP-ASH. Odloučený biochar je následně podchlazen na teplotu okolí ve výměníku B6 a je vedlejším produktem zplyňování. Po odloučení biocharu GP opouští v proudu REC-SYNG skupinu bloků reprezentující Zplyňovací generátor a následuje do skupiny bloků Dochlazování a čištění plynu.

Dochlazení GP na teplotu okolí je modelováno výměníkovým blokem DOCHL. Teplo z podchlazení GP je hlavní tepelnou ztrátou zplyňování, pokud není rekuperováno v rámci procesu zplyňování či úpravy paliva. Zchlazený plyn postupuje do separátoru vlhkosti generátorového plynu SEP-H2O, který reprezentuje odloučení vlhkosti z GP vlivem podchlazení. Ze skupiny bloků Dochlazování a čištění plynu vystupuje GP, který je připraven k následnému energetickému využití.

Model V2-Zplyňování paro-vzdušnou směsí za zvýšeného tlaku:

Základní principy modelování zplyňování s paro-vzdušnou směsí jsou shodné jako u zplyňování pouze vzduchem. Rozdílné jsou však podmínky ve zplyňovacím reaktoru GASIFIER modelovaným blokem RGibbs, v tomto případě jde o tlakové zplyňování, aby byla podpořena tvorba metanu při exotermní reakci heterogenní reakce (uvedena v Tab. 3). Potřebného tlaku v reaktoru je docíleno přívodem zplyňovacího média právě na tomto tlaku, který je v případě vodní páry dosažen napájecím čerpadlem před parogenerátorem (výparníkem). V případě vzduchu je dle Obr. 53 požadovaného tlaku dosaženo třístupňovou kompresí s dvojnásobným mezi chlazením, aby se reálná komprese přiblížila co nejvíce izotermické a tím byla hospodárnější z pohledu spotřeby práce. Alternativně by bylo možné využít pro kompresy vzduchu termokompresor pracující na základě ejektorového efektu, který by pro svůj pohon využíval právě vysokotlakou páru zplyňovacího média. Úskalí využití termokompresoru však tkví v nutnosti využívat nadkritických tzv. Lavalových dýz, které jsou prakticky neregulovatelné, jelikož správně fungují pouze v úzkém okolí svého pracovního bodu. Zplyňovací médium směsi vodní páry a vzduchu je zaústěno přímo do bloku GASIFIER, jelikož není možné ho přímo směšovat s proudem paliva z bloku DEKOMP a odsušenou vlhkostí paliva, které jsou na přibližně atmosférickém tlaku. Za dochlazením GP ve výměníku DOCHL a separací vlhkosti GP v bloku SEP-H2O je zařazen škrtící ventil, který plyn škrtí na požadovaný tlak technologie pro energetické využití plynu.



Obr. 53 Schéma rovnovážného modelu zplyňovacího generátoru pro zplyňování paro-vzdušnou směsí

Model rovněž obsahuje výpočtový blok ZPLYNMED, který dopočítává množství dávkované páry ve zplyňovacím médiu. Obvykle se u zplyňování zplyňovacích směsí páry s okysličovadlem udává tzv. Steam to Biomas Ratio, které jak název napovídá je hmotnostním poměrem mezi hmotnostním tokem páry v přiváděném zplyňovacím médiu ku hmotnostnímu toku zplyňované biomasy. Tento poměr je vhodný pro reálný provoz zplyňovacího zařízení, které pracuje v relativně úzkém pásu ER, přibližně mezi 0,2 až 0,4. Pro účely modelu, zkoumající průběh parametrů na celém intervalu ER od 0 do 1 není šťastné, jelikož pro konstantní hmotnostní tok paliva by v případě ER blížící se 0 vycházel poměr mezi párou a okysličovadlem blížící se limitně nekonečnu, naopak pro ER blížící se jedné by byl poměr mezi okysličovadlem a parou velmi nízký. Proto byl pro účely modelování zvolen hmotnostní poměr Steam to Oxygen Ratio, který vyjadřuje poměr hmotnostních průtoků páry ku kyslíku ze vzduchu ve zplyňovacím médiu, jak uvedeno níže:

$$SOR = \frac{m_{H2O}}{m_{O2}}$$
 (4.1)

Model V3-Zplyňování kyslíkem:

Model pro atmosférické zplyňování kyslíkem je prakticky totožný s modelem zplyňování vzduchem, jediným rozdílem je tedy složení zplyňovacího média viz Obr. 54. Výhodou použití čistého kyslíku jako zplyňovacího média namísto atmosférického vzduchu je produkce výhřevnějšího generátorového plynu v důsledku eliminace dusíkového balastu obsaženého ve vzduchu (79 % obj.). Dusíkový balast ve zplyňovacím vzduchu se výrazně promítne do výsledného složení generátorového plynu, dle Obr. 5 přibližně 50% objemovým podílem. Slabinou využití čistého kyslíku jako ZM jsou generované provozní náklady s ním spojené.



Obr. 54 Schéma rovnovážného modelu zplyňovacího generátoru pro zplyňování kyslíkem

Model V4-Zplyňování paro-kyslíkovou směsí za zvýšeného tlaku:

Model zplyňování paro-kyslíkovou směsí je prakticky identický s modelem s paro-vzdušnou směsí. Výhodou paro-kyslíkové směsi proti paro-vzduchové je opět eliminace dusíkového balastu v produkovaném GP. Důsledkem vyloučení dusíkového balastu je opět generátorový plyn s vysokým podílem výhřevných složek, a tudíž i s vyšší objemovou výhřevností. Jediným rozdílem je absence třístupňové komprese, jelikož je předpokládáno použití zdroje tlakového kyslíku (např. ve formě tlakových lahví či elektrolýzy), jak vyplývá z Obr. 55.



Obr. 55 Schéma rovnovážného modelu zplyňovacího generátoru pro zplyňování paro-kyslíkovou směsí

4.2 Model kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním

Popis modelu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním je rozdělen do dvou částí. Zprvu je popsána samotná uvažovaná koncepce kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním (Integrated Gasification Combined Heat and Power) formou popisu motivace pro jednotlivé části uspořádání jednotky reprezentované procesním technologickým schématem. Následně je popsán způsob zhotovení modelu této jednotky v prostředí softwaru Aspen Plus.

Popis koncepce IGCHP

Vlastní koncepce kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním je patrná z proudového technologického schématu na Obr. 56. Hlavní motivací zapojení je dosažení co nejvyšší elektrické účinnosti kogenerační jednotky (KGJ), která je dána vztahem:

$$\eta_{el} = \eta_{CGE} \cdot \eta_{SM_el} \tag{4.2}$$

Kde η_{CGE} je tzv. Cold Gas Efficiency, tedy volně přeloženo efektivita produkce studeného generátorového plynu, η_{SM_el} je elektrická účinnost spalovacího motoru. Cold Gas Efficiency hodnotí přeměnu energie z paliva v podobě biomasy přiváděného na energii generátorového plynu z pohledu Prvního zákona termodynamiky. Jedná se tedy o poměr mezi chemicky vázanou energií generátorového plynu \dot{Q}_{GP} ku příkonu dodanému v palivu \dot{Q}_{pal} . Matematická formulace CGE zní:

$$\eta_{CGE} = \frac{Q_{GP}}{Q_{pal}} \tag{4.3}$$

Ze vztahu (4.2) tedy vyplývá, že celkovou elektrickou účinnost KGJ je možné zvýšit pouze vyšší CGE, za předpokladu, že maximální elektrická účinnost spalovacího motoru je dána dostupnou technologií na trhu. Zvýšení CGE zplyňování jakožto termochemické konverze tkví v minimalizaci produkce odpadního tepla v průběhu zplyňování. Jinými slovy, pro dosažení vyšší CGE je nutné využívat zdroje odpadního tepla v průběhu zplyňování. Zdroji odpadního tepla ze zplyňování jsou chlazení GP vystupujícího a biocharu z generátoru na teplotu blízkou teplotě okolí, rovněž je lze chápat jako tepelné ztráty. Zdroji odpadního tepla z tepelného cyklu, zde spalovacího motoru, jsou citelné teplo spalin SM a teplo z chlazení bloku motoru a mazacího oleje, případně teplo z mezichlazení po přeplňování.

Zapojení z pohledu postupu paliva v podobě biomasy vypadá tak, že mokrá biomasa ze zásobníku mokrého paliva vstupuje do konvektivní sušárny, kde je vysušena na požadovanou vlhkost přibližně 8-10 %hmot., která by dle Reeda neměla přesahovat 20 %hmot. [9] Sušící vzduch je nasáván z okolí pomocí ventilátoru a před vstupem do konvektivní sušárny je ohříván v kaloriferu, jehož zdrojem tepla je teplo z chlazení bloku motoru a oleje.

Vysušená biomasa dále pokračuje do mezizásobníku suchého paliva. Přes uzavírací klapku pokračuje do zplyňovacího generátoru. Zplyňovací generátor je uvažován jako vícestupňový, přičemž první stupeň představuje sušící zónu a primární pyrolýzní zónu, druhý stupeň představuje vysokoteplotní sekundární zónu zplyňování a ve třetím stupni je oxidační a následně redukční oblast. První stupeň předpokládá jako zdroj tepla pro svou činnost teplo termooleje, který je ohřát v chladiči generátorového plynu. Konstrukčně by se mohlo jednat o reaktor připomínající diskovou sušárnu se šnekovým dopravníkem, tedy šnek v termoolejem otápěné šnekovnici popřípadě otápěný šnek i šnekovnice. V prvním stupni, vzhledem k maximálním teplotám termooleje přibližně 360 °C, může principiálně docházet pouze k sušení a torefakci. Ve druhém stupni pokračují pyrolytických přeměn za vyšších teplot, které jsou dosaženy vlivem přenosu tepla z generátorového plynu za primárním

odprášením cyklonovém odlučovači přes teplosměnnou plochu. Generátor druhého stupně by mohl být podobné konstrukce jako primárního, tedy materiál by jím proudil za pomoci šneku v otápěné šnekovnici generátorovým plynem. Třetí stupeň obsahující oxidační a redukční oblast je předpokládán jako autotermní souproudý generátor se sesuvnou vrstvou. Zdrojem tepla třetího stupně potřebného pro endotermní zplyňovací reakce redukčního pásma je teplo uvolněné z oxidačních reakcí probíhajících v oxidačním pásmu, které je umístěno nad redukčním.

Do oxidační zóny je přiváděno zplyňovací médium v podobě předehřátého vzduchu. Zplyňovací vzduch je předehříván odpadním teplem spalin ze spalovacího motoru. Citelné teplo spalin z SM je předáváno vzduchu v baterii regeneračních výměníků. Baterie regeneračních výměníků je uvažována jako dva paralelní zásobníky tepla se štěrkovým ložem, přičemž vždy střídavě jedním ze zásobníku proudí teplé spaliny, které předávají své teplo štěrkovému loži. Druhým zásobníkem proudí vzduch z okolí, který se ohřívá o nahřáté štěrkové lože. Přepojování proudů spalin a vzduchu má na starosti řízená soustava klapek.

Generátorový plyn vycházející z redukční zóny třetího stupně zplyňovacího generátoru dále putuje do cyklonu, kde dochází k separaci tuhých znečišťujících částic (TZL) převážně tvořených biocharem. Hrubě za horka odprášený plyn pokračuje do zmíněné sekundární pyrolýzní zóny, o kterou se chladí. K dalšímu ochlazení plynu dochází v dochlazovacím výměníku, v němž GP předává své teplo termooleji. Za dochlazovacím výměníkem následuje tkaninový filtr, kde dojde k odloučení i zbylých TZL menší velikosti. V případě potřeby záchytu některých nežádoucích plynných látek či dehtu z pohledu následné technologie energetického využití je možné zařadit suchou metodu separace sulfanu a chlorovodíku v podobě adsorbéru s aktivním uhlím. Za adsorbérem se nachází dmychadlo, které vytváří mírný podtlak v předešlé soustavě generátoru a přidružených technologických zařízeních. Za dmychadlem je umístěn mezizásobník, který slouží k vyrovnávání pulzací produkce GP.

Generátorový plyn je následně energeticky využíván v plynovém spalovacím motoru (SM). Do plynového SM tedy vstupuje GP a vzduch potřebný pro spalování, který je dodáván přibližně ve stechiometrickém poměru. Ve spalovacím motoru je tedy část chemicky vázaného tepla přivedeného GP přeměněna v užitečnou mechanickou práci klikového hřídele, který pohání generátor dodávající elektřinu do sítě. Část přivedeného tepla v GP odchází ve zmíněných formách tepla z chlazení bloku motoru a oleje a fyzickém teple spalin. Část proudu spalin je vedena mimo regenerační výměník do dochlazovacího výměníku spalin, jelikož pro předehřev není třeba veškerého tepla spalin.

Dochlazovací výměník spalin je součástí topného okruhu, který zajišťuje v rámci KGJ dodávku tepla. Součástí topného okruhu je také dochlazovací výměník termooleje, jelikož termooleje neodevzdá veškeré teplo získané v dochlazovači GP v primární pyrolýzní zóně, a proto je třeba jej dochladit zpět na příslušnou teplotu. Topný okruh je zapojen v sériovém teplárenském řazení tzn. za spotřebičem tepla je zařazen rozdělovač, který rozdělí proud topné vody na část směřující do dochlazovače spalin a na druhou, směřující do dochlazovače termooleje. Tyto dva proudy se následně opět spojí ve sběrači a následují do spotřebiče. Spaliny z dochlazovače spalin a regeneračního výměníku následně pokračují do komína.



Obr. 56 PFD kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním IGCHP vlastní koncepce

Model IGCHP v Aspenu plus

Celkové schéma zapojení IGCHP s konvektivní sušárnou je pro svou rozměrnost předmětem Přílohy 1 – Kompletní PFD schéma IGCHP vlastní koncepce v Aspenu Plus. Dále však budou popsány jednotlivé technologické části. První technologií je sušení vstupní mokré biomasy v konvektivní sušárně, která je zobrazena na Obr. 57.



Obr. 57 Sušení vstupní biomasy

Další technologií z pohledu zplyňované biomasy je vícestupňový generátor, jehož zapojení je zřejmé z Obr. 58. Zapojení je téměř shodné s výše uvedenými základními rovnovážnými modely, odlišuje se od nich přidáním primární pyrolýzní (HX1PYR) a sekundární pyrolýzní (HXPYR2) části. Primární pyrolýzní zóna je modelována jako výměník tepla, v němž biomase předává teplo termoolej. Sekundární pyrolýzní zóna je modelována jako heater, ve kterém je dodáváno biomase teplo z chlazení GP v rámci vnitřní výměny tepla.



Obr. 58 Model vícestupňového zplyňovacího generátoru

Následuje technologická část chlazení a čištění GP, kterou zobrazuje Obr. 59. Tento úsek se liší od představovaných základních modelů v tom, že obsahuje výměník na dochlazení GP termoolejem (HXCHGP) a teplo z vnitřní výměny heatru VVT-GP je zaústěno do zmíněné sekundární pyrolýzní zóny HX-2PYR. Za výměníkem HXCHGP následuje heater DOCH-GP, který modeluje dochlazení GP na teplotu okolí v navazujících technologiích čištění, které nejsou dokonale izolovány a dochází v nich k výměně tepla s okolím. Následuje blok FL-H2O, který simuluje vykondenzování podchlazené vodní páry obsažené GP. Posledním blokem je ve shodě s PFD dmychadlo, které vytváří mírný podtlak v předchozích zařízeních a pokrývá tlakové ztráty v celé technologii zplyňování.



Obr. 59 Model chlazení a čištění generátorového plynu

Další částí je bilanční model spalovacího motoru viz Obr. 60. K bilančnímu modelování spalovacího motoru bylo přistoupeno z více důvodů. Prvním z nich je fakt, že Aspen plus neobsahuje bloky, ve kterých by bylo možné modelovat izochorickou změnu, která je součástí tepelného oběhu zážehových plynových spalovacích motorů. Faktor absence bloku modelujícího izochorickou změnu by bylo hypoteticky možné obejít zavedením vlastního kalkulačního bloku, který by obsahoval matematický model spalovacího motoru. Teoretický matematický model popisující reálný spalovací motor je veskrze obtížné sestavit, jelikož v sobě musí zahrnovat i konstrukční náležitosti motoru, tím myšleno především určení poměru odváděného tepla chlazení bloku motoru (CHBM) a ve spalinách. S ohledem na poslání této práce, kterým je modelování celé IGCHP, byl sestaven bilanční model založený na konkrétních parametrech nepřeplňovaného šestiválcového plynového motoru E0836 E společnosti MAN.[76] Princip bilančního modelu SM vychází z definice tepelného oběhu vycházejícího z druhého zákona termodynamiky, tedy že část přivedeného tepla je pravotočivém tepelném oběhu přeměněna na práci a část z něj musí být odvedena, přičemž poměr mezi prací a přivedeným teplem je nazýván termickou účinností. Model tedy sestává ze spalovací komory modelované stechiometrickým reaktorem RStoic, ve kterém dochází ke stechiometrickému spalovaní GP. Následuje výměník typu heater, který ochladí vzniklé spaliny na teplotu okolí, přičemž předané teplo odpovídá přivedenému teplu Qin do SM. Následuje spliter, ve kterém je přivedené teplo rozděleno na mechanickou práci a odvedené teplo mechanickou účinností motoru. Odvedené teplo je následně poměrově rozděleno mezi teplo CHBM a teplo v odcházejících spalinách. Teplo odcházejících spalin je vedeno do heateru B12, ve kterém dochází ke zpětnému ohřátí spalin na jejich výstupní teplotu z motoru v proudu SP1.



Obr. 60 Bilanční model spalovacího motoru

Navazujícími částmi jsou okruh termooleje a spalin ze spalovacího motoru viz Obr. 61. Uspořádání přesně odpovídá výše uvedenému PFD schématu a v navazující části budou popsány uvažované TQ diagramy tepelných výměníků v rámci těchto okruhů.



Obr. 61 Okruh termooleje a spalin SM

Poslední částí je topný okruh, jehož model je patrný z Obr. 62. Model topného okruhu je v plné shodě s představeným zapojením v PFD a TQ diagramy výměníků topného okruhu budou popsány dále v kapitole 4.3.



Obr. 62 Topný okruh

4.3 Vstupní parametry modelů

Obecně jsou hlavními vstupními parametry modelů složení a stav biomasy a zplyňovacího média. Složení vstupní biomasy a její hmotnostní toky jsou shrnuty v Tab. 19. V tabulce jsou uvedeny dva stavy zplyňované biomasy, přičemž byla uvažována dřevní štěpka ze smrkového dřeva, jelikož smrky jsou v ČR nejhojněji zastoupenou dřevinou. Parametry smrkového dřeva jako paliva byly převzaty z výše uvedené publikace [60]. První popisuje vstupní mokrou biomasu a druhý vysušenou biomasu ze sušárny. Hmotnostní průtok paliva byl zvolen záměrně s ohledem na předpokládaný elektrický výkon kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním. Při uvažování žádaného instalovaného elektrického výkonu na úrovni 80 kW je za předpokladu přibližně 30% elektrické účinnosti výroby elektřiny kogenerační jednotkou s integrovaným zplyňování potřeba příkonu v palivu přibližně 270 kW, kterému odpovídá uvažovaný hmotnostní tok 100 kg/h vstupní mokré biomasy o 50% vlhkosti.

Stav	Vstupní mokrá biomasa [r]	Vysušená biomasa [r]	Suchá biomasa[d]
Hrubý rozbor [%hmot]			
Vlhkost	50,00	8,00	-
Prchavá hořlavina	41,60	76,54	83,20
Fixní uhlík	8,14	14,97	16,27
Popel (Ash)	0,27	0,49	0,53
Prvkové složení [%hmo	t]		
W	50,00	8,00	-
С	25,05	46,09	50,10
Н	3,07	5,64	6,13
Ν	0,060	0,110	0,120
Cl	0,004	0,006	0,007
S	0,007	0,012	0,013
0	21,55	39,65	43,10
Ash	0,265	0,488	0,530
Hmotnostní tok [kg/h]	100	54	50

Tab. 19 Složení zplyňovaného paliva – smrkového dřeva

Stav vstupní mokré biomasy a zplyňovacího média byl uvažován pro atmosférické podmínky 100 kPa a 25 °C. Složení atmosférického vzduchu případně přítomného ve zplyňovacím médiu bylo idealizováno na 79% molární podíl dusíku a 21% molární podíl kyslíku, tedy nebyly uvažovány minoritní složky vzduchu jako například argon, oxid uhličitý či vzdušná vlhkost (vodní pára).

Vzhledem k různým cílům základních modelů zplyňování s různými zplyňovacími médii a modelu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňování jsou níže uvedené specifické parametry s nimi spojené.

Specifické parametry základních modelů zplyňování

Jednotlivé varianty zplyňování se od sebe vzájemně lišily použitým ZM a jejich subvarianty se dále odlišovaly ve vstupních parametrech, jak bylo uvedeno v podkapitole 3.2.1. Konkrétní volené vstupní parametry jednotlivých subvariant jsou proto uvedeny v Tab. 20. U varianty V1, tedy vzduchového zplyňování, byly zhotoveny čtyři subvarianty všech možných kombinací zplyňování s předehřevem či bez předehřevu ZM a dochlazení GP či bez dochlazení. Cílem bylo získat přehled o váze jednotlivých opatření na sledované výstupní parametry modelu.

Varianta zplyňování s paro-vzdušnou směsí (V2) již kvůli přehlednosti neobsahuje všechny možné kombinace předehřevu ZM a dochlazení GP, jelikož se jednotlivé subvarianty odlišují rovněž v tlaku v generátoru a poměru dávkování vodní páry ku kyslíku v ZM, jež byl označen jako Steam to Oxygen Ratio. Tlak v generátoru byl volen s ohledem na výsledky teoretického termochemického modelování v kapitole 3.1, která se zabývala závislostí rovnovážného složení hlavních heterogenních zplyňovacích reakcí na tlaku a teplotě zplyňování. Ohled při volbě tlakových úrovní byl brán rovněž na technickou realizovatelnost takovýchto přetlakových zařízení, přičemž vyšší z tlakových úrovní 50 bar(a) byla vnímána jako limitní hodnota. Limitní by tato hodnota jistě byla z konstrukčního pohledu ve smyslu dimenzování tlouštěk stěn tlakové nádoby za vysokých teplot a rovněž v energetické náročnosti uvedení zplyňovacího média na potřebný tlak, která by se projevila v ekonomice provozu zplyňovací jednotky. Rozestup mezi dvěma možnými tlaky byl volen záměrně násobný, aby bylo možné si udělat představu o širším rozsahu závislosti tlaku na sledované výstupní parametry. Podobně i poměrné zastoupení vodní páry ve zplyňovacím médiu SOR byl záměrně volen ve dvou násobně odlišných úrovních.

Varianta autotermního atmosférického zplyňování čistým kyslíkem (V3) má pouze dvě subvarianty, a to variantu s aplikovaným předehřevem ZM a dochlazení GP a bez nich, jelikož jejím hlavním úkolem je srovnání s výsledky varianty V1 a není již třeba znovu vyhodnocovat vliv jednotlivých opatření. Varianta autotermního přetlakového zplyňování s paro-kyslíkovou směsí (V4) obsahuje stejné subvarianty jako varianty s paro-vzdušným zplyňováním, aby je bylo možné přímo porovnat mezi sebou. Vstupní parametry variant V2 a V4 jsou pro účel srovnání tedy shodné.

Tab. 20 Přehled vstupních parametrů	jednotlivých subvariant
-------------------------------------	-------------------------

Vari	Předehřev zplyžovacího módia	Dochlazení GP za rodukčním pásmom	Tlak v generátoru	Poměr H ₂ O/O ₂ zplyň.	
V1_7n		redukchim pasmem	[bar(a)]		
Pozn ·	Autotermní atmosféri	cké (mírně podtlakové)			
٧/١۵	NF	NF			
V1A V1B		NE			
VIC	NE		ANO -		
V10					
Dozn :	Autotormní přotlakov	n sillesi	dlom nára: 2st komr	vrosorom vzduch	
Y2A			10 10		
			10	0,2	
			10	1	
V2C	ANO	ANO	10	0,2	
V2D	ANU	ANU	10	1	
V2E	NE	NE	50	0,2	
V2F	NE	NE	50	1	
V2G	ANO	ANO	50	0,2	
V2H	ANO	ANO	50	1	
V3-Zpl	lyňování kyslíkem:				
Pozn.:	Autotermní, atmosférie	cké (mírně podtlakové)			
V3A	NE	NE	-	-	
V3B	ANO	ANO	-	-	
V4-Zpl	lyňování paro-kyslíkovo	ou směsí			
Pozn.:	Autotermní, přetlakova	á – přetlak docílen přetla	akem kyslíku z elektro	olýzy, páry čerpadlem	
V4A	NE	NE	10	0,2	
V4B	NE	NE	10	1	
V4C	ANO	ANO	10	0,2	
V4D	ANO	ANO	10	1	
V4E	NE	NE	50	0,2	
V4F	NE	NE	50	1	
V4G	ANO	ANO	50	0,2	
V4H	ANO	ANO	50	1	

Pro všechny případy byly hodnoty předehřevu zplyňovacího média a dochlazení produkovaného GP uvažovány dle Tab. 21. Dochlazení produkovaného GP bylo paušálně definováno jako rozdíl teplot, aby byly mezi sebou výsledky navzájem přenositelné.

Tab. 21 Definice jednotlivých nezávisle proměnných modelů:

Název	Značka	Hodnota	Jednotka
Teplota předehřevu zplyňovacího média	T _{př}	450	°C
Dochlazení produkovaného generátorového plynu	ΔT_{dochl}	200	°C

Specifické parametry modelu IGCHP

U modelu IGCHP není nutné volit konkrétní hodnoty teploty předehřevu a dochlazení produkovaného GP, jako v případě základních modelů zplyňování, jelikož v případě IGCHP vycházejí tyto parametry z uvažovaných teplot na dotčených výměnících tepla, proto jsou dále popsány jejich TQ diagramy. V Tab. 22 jsou uvedeny základní parametry výměníků tepla integrovaných v IGCHP, pro přehlednost jsou zavedeny zkratky médií: teplé médium (TM), studené médium (SM), termooleje (TO), pyrolyzovaná biomasa (PB), topná voda (TV), chladící kapalina (ChK), sušící vzduch (SV) a spaliny (SP). Teplotní úrovně médií na vstupu a výstupu vyplývají buďto z modelu či jsou voleny s ohledem na technologii, proto budou popsány zvlášť v TQ diagramu každého z výměníků. V tabulce jsou uvedeny tepelné výkony výměníků, střední logaritmický spád a přibližná teplosměnná plocha, určená na základě typických součinitelů přestupů tepla. Jednotlivé teplotní úrovně médií na vstupech z výměníků jsou již uvedené v souladu s výsledky modelu, aby tvary čar QT diagramů odpovídaly vypočtené skutečnosti. Typické hodnoty součinitelů prostupu tepla pro dané výměníky jsou převzaté z VDI Heat Atlasu [77], který uvádí rozmezí součinitelů pro danou geometrii a druhy teplosměnných médií. V případě výměníků tepla modelujících primární pyrolýzní zónu a regenerační výměník Heat Atlas takové informace neobsahuje, proto nejsou v tabulce uvedeny.

Výměník		HXCHGP	HX1PYR	HXDOCH	HXCHBM	HXSPAL	TES
Média (TM – SM)		GP-TO	TO-PB	TO-TV	ChK-SV	SP-TV	SP-SV
Vstupní teplota TM	°C	564	329	271	82	573	573
Výstupní teplota TM	°C	75	271	65	61	70	63
Vstupní teplota SM	°C	65	105	60	20	60	25
Výstupní teplota SM	°C	329	299	81	72	84	563
Tepelný výkon	kW	24,6	5,6	19	92	48,4	11,4
Střední logarit. spád	К	71,3	79,5	50,9	22,0	123,1	21,0
Souč. prostupu tepla	W/m²K	50	-	500	65	50	-
Teplosměnná plocha	m2	6,90	-	0,75	64,42	7,86	-

Tab. 22 Základní parametry výměníků tepla IGCHP

Pro výměník navržený pro chlazení GP termoolejem je uvažován minimální teplotní rozdíl na studené straně viz Obr. 63. Minimální teplotní rozdíl byl volen s ohledem na vstupní teplotu termooleje, která je dána topným okruhem a snahou co nejvíce vychladit GP. Dalším důvodem je skutečnost, že vstupující GP má vysokou teplotu 564 °C a maximální provozní teplota termooleje MOL Thermol 68 je 330 °C. [78]



Obr. 63 Výměník pro chlazení generátorového plynu termoolejem (HXCHGP)

Jak bylo popsáno v úvodu této kapitoly, konstrukce prvního stupně zplyňovacího generátoru by pravděpodobně neodpovídala typické představě výměníku tepla, nicméně tato zjednodušující představa byla zavedena pro účely zhotovení modelu v Aspenu Plus. Na Obr. 64 je proto vidět předpokládaná podoba TQ diagramu modelového výměníku tepla primární pyrolýzní zóny. Z obrázku vyplývá, že minimální teplotní rozdíl je předpokládán na teplé straně, jelikož tepelná kapacita proudu termooleje je vysoká vlivem značně většího hmotnostního průtoku oproti pyrolyzované biomase.



Obr. 64 Výměník představující primární pyrolýzní pásmo (HX1PYR)

Dochlazovací výměník termooleje je posledním výměníkem tepla v okruhu TO před čerpadlem. Úkolem dochlazovacího výměníku TO je zchladit termooleje na nejnižší teplotu v okruhu, která je dána teplotou zpátečky okruhu topné vody z rozdělovače povýšenou o minimální teplotní rozdíl. Minimální teplotní rozdíl se tedy nachází na studené straně výměníku, což vyplývá z TQ diagramu na Obr. 65.



Obr. 65 Dochlazovací výměník termooleje topnou vodou (HXDOCH)

TQ diagram výměníku pro chlazení chladící kapaliny přenášející část z odvedeného tepla tepelného oběhu SM je zobrazen na Obr. 66. Z obrázku je zřejmé, že minimální teplotní rozdíl se nachází na teplé straně výměníku. Poloha minimálního teplotního rozdílu je dána na základě hodnoty minimální teploty na vstupu do motoru (50–70 °C) a výstupu z motoru (80-88 °C) [79] a teplota vstupního atmosférického vzduchu, která je v tomto případě uvažována 25°C.



Obr. 66 Výměník chlazení bloku motoru chladící kapalina – sušící vzduch (HXCHBM)

Výměník pro chlazení spalin topnou vodou má minimální teplotní rozdíl na své studené straně viz Obr. 67. Takto umístěný minimální teplotní rozdíl je dán teplotním spádem 80/60 °C topného okruhu a snahou o co nejvyšší vychlazení spalin z teploty přibližně 500 °C ve snaze minimalizovat komínovou ztrátu. Teplotní spád topného okruhu byl volen s ohledem na obvyklé hodnoty pro KGJ, referencí byl příklad kogenerační jednotky s organickým Rankynovým cyklem Wave 120 [80].



Obr. 67 Výměník pro chlazení spalin topnou vodou (HXSPAL)

Posledním výměníkem tepla nacházejícím se v modelu IGCHP v Aspenu Plus je regenerační výměník tepla tvořený baterií zásobníků tepla se štěrkovým ložem (TES). Modelování regeneračního výměníku v Aspenu s pomocí klasického HeatX bloku sice neodpovídá jeho skutečnému konstrukčnímu provedení, avšak z bilančního pohledu model neztrácí na přesnosti. Konečně i v případě rotačních regeneračních výměníků typu Ljungström pro ohřev spalovacího vzduchu uhelných kotlů se tohoto pohledu využívá, jak je uvedeno i v [81]. Na Obr. 68 je vyobrazen TQ diagram uvažovaného regeneračního výměníku, z něhož je patrné, že snahou je dosáhnout co nejvyššího vychlazení spalin a zároveň dosažení maximální výstupní teploty zplyňovacího vzduchu. Tedy dosáhnout stavu kdy budou přímky průběhu přenosu tepla téměř rovnoběžné a vzájemně posunuté o minimální teplotní rozdíl, tedy ekvidistantní. Tohoto lze dosáhnout při stejných tepelných kapacitách obou proudů. V daném případě jde o určení hmotnostního toku spalin větví regeneračního výměníku, jelikož hmotnostní tok zplyňovacího vzduchu je dán, stejně jako tepelné kapacity obou médií.



Obr. 68 Regenerační výměník tepla spaliny – zplyňovací vzduch

Dalšími použitými specifikami jsou parametry uvažovaného nepřeplňovaného šestiválcového plynového motoru E0836 E společnosti MAN, které byly voleny s ohledem na data v [76] a jsou shrnuty v Tab. 23.

Tab. 23 Uvažované parametry spalovacího motoru

Název	Hodnota	Jednotka
Mechanická účinnost	35	%
Poměr tepla spalin z celkového odvedeného tepla	0,4	-
Poměr tepla chlazení bloku motoru a oleje z celkového odvedeného tepla	0,6	-

4.4 Postup vyhodnocení dat modelů zplyňování z Aspenu Plus

Definice sledovaných parametrů

Parametry ovlivňující proces zplyňování jsou zejména Equivalence Ratio a teplota zplyňování Tg, která v ideálním případě izolované soustavy odpovídá adiabatické teplotě rovnovážné reakce mezi zplyňovacím médiem a palivem v generátoru. [7] Tyto dva parametry jsou na sobě závislé, respektive teplota zplyňování Tg je značně ovlivněna ER, protože množství přivedeného kyslíku ve zplyňovacím médiu ovlivňuje rozsah oxidačních reakcí, které jsou zdrojem tepla v autotermním generátoru.[16] Pro účely zhotovení modelu je vhodné volit jako nezávisle proměnné ER, které je definováno dle rovnice:

$$ER = \frac{O_{2_skut}}{O_{2_stech}} \tag{4.4}$$

Kde O_{2_skut} je skutečné množství přivedeného kyslíku a O_{2_stech} stechiometrické množství kyslíku potřebné pro spálení paliva.

Pro úplnost je níže ještě jednou uvedena detailnější definice Cold Gas Efficiency neboli účinnosti produkce studeného generátorového plynu, která je základním energetickým parametrem zplyňovacích systémů.

$$\eta_{CGE} = \frac{\dot{Q}_{GP}}{\dot{Q}_{pal}} = \frac{\dot{V}_{GP}LHV_{GP}}{\dot{m}_{pal}LHV_{pal}}$$
(4.5)

Kde \dot{V}_{GP} je objemový tok generátorového plynu, LHV_{GP} výhřevnost generátorového plynu, \dot{m}_{pal} hmotnostní průtok paliva, LHV_{pal} výhřevnost paliva. Výhřevnost generátorového plynu je dána jeho složením a je ovlivněna zejména poměrem mezi hořlavými a balastními prvky generátorového plynu. Výhřevnost generátorového plynu je definována jako suma součinů objemových koncentrací (zlomků) a výhřevností i-tých prvků hořlaviny GP. Vzhledem k obvyklému složení generátorového plynu se jedná zejména CO, H₂ a CH₄:

$$LHV_{GP} = \sum_{i=1}^{n} c_{i}^{V} \cdot LHV_{i} \cong c_{CO}^{V} \cdot LHV_{CO} + c_{H_{2}}^{V} \cdot LHV_{H_{2}} + c_{CH_{4}}^{V} \cdot LHV_{CH_{4}}$$
(4.6)

Kde c_i^V je objemová koncentrace (zlomek) a LHV_i objemová výhřevnost i-tého prvku hořlaviny GP. Výhřevnost GP se určuje takto shodně pro suchý i mokrý plyn, rozdílné se dosazují pouze hodnoty objemových zlomků, tedy u suchého plynu je objemový zlomek vodní páry v GP roven nule.

Z provozně technologického pohledu je rovněž důležitá teplota rosného bodu vodní páry obsažené v GP vystupujícího z generátoru. Pro určení teploty rosného bodu je nutné znát parciální tlak vodní páry v GP, který lze s využitím Daltonova zákona pro ideální plyn určit:

$$p_{H_2O} = c_{H_2O}^n \cdot p \tag{4.7}$$

Kde p_{H_2O} je parciální tlak vodní páry v GP, $c_{H_2O}^n$ molární koncentrace (zlomek) vodní páry v GP a p je celkový tlak GP vycházejícího z generátoru. Pro daný parciální tlak vodní páry je následně možné určit teplotu rosného bodu za pomoci látkových vlastností vody a vodní páry či Antoineovy rovnice.

Vypovídajícím parametrem o průběhu zplyňovacího procesu, který například uvádí i Reed v [7], [9], je poměr mezi energií (teplem) obsaženou v biocharu a energií (tepelným příkonem) v přiváděném palivu, jelikož reflektuje účinnosti primárního cíle zplyňování, tedy snahy o co nejúplnější přeměnu paliva na GP, při níž je biochar energetickou ztrátou. Tento poměr je tedy možné považovat za poměrnou energetickou ztrátu v biocharu, definovanou jako:

$$\xi_{C_biochar} = \frac{Q_{C_biochar}}{Q_{pal}} = \frac{\dot{m}_{C_biochar}LHV_C}{\dot{m}_{pal}LHV_{pal}}$$
(4.8)

Kde $\dot{m}_{C_biochar}$ je hmotnostní tok uhlíku obsaženého v biocharu a LHV_C je výhřevnost uhlíku (29,31 MJ/kg). Takto vyjádřená poměrná ztráta v biocharu platí za předpokladu, že biochar obsahuje pouze nezreagovaný uhlík a popelovinu z původního paliva. Takovýto předpoklad by měl při správném procesu zplyňování platit.

V souladu s Reedem v [9] byly výše uvedené výstupní parametry vyhodnocovány jakožto funkce ER, jelikož množství přiváděného okysličovadla ve zplyňovacím médiu je hlavní proměnnou zplyňování, jak bylo uvedeno výše.

Pro vyjádření účinnosti zplyňování z pohledu přeměny uhlíku se v zahraniční literatuře např. [82], [83] rovněž definuje tzv. Carbon conversion efficiency (CCE), což v překladu znamená účinnost přeměny uhlíku. Matematická formulace tohoto parametru si žádá zavedení vyprodukovaného objemu GP vztaženého na množství přivedeného paliva [Nm3/kg], anglicky označovaného jako dry gas yield a definovaného jako:

$$V_{GP} = \frac{\dot{V}_{GP}}{\dot{m}_{pal}(1 - Ash)} \tag{4.9}$$

Kde V_{GP} je objemový tok generátorového plynu, Ash je hmotnostní podíl popelovin v palivu. Jmenovatel zlomku tedy představuje část paliva, kterou je teoreticky možné přeměnit v plynné produkty. CCE je následně pro případ kdy GP obsahuje majoritně tyto plyny s uhlíkem CO, CH₄, CO₂ definována takto:

$$\eta_{CCE} = \frac{V_{GP}(c_{CO}^V + c_{CO_2}^V + c_{CH_4}^V)M_c}{V_{IP}^n \cdot C}$$
(4.10)

Zde c_i^V je objemový podíl i-té složky GP, M_c molární hmotnost uhlíku (12 kg/kmol), V_{IP}^n molární objem ideálního plynu (22,4 Nm3/kmol) a C je hmotnostním podílem uhlíku v palivu.

Z celkového energetického pohledu na KVET je nutné sledovat její hlavní energetické parametry, tedy elektrickou, tepelnou a celkovou účinnost. Elektrická účinnost je definována jako poměr vyrobené elektřiny ku příkonu přivedenému v palivu:

$$\eta_{el} = \frac{E}{Q_{pal}} \tag{4.11}$$

Zde *E* značí vyrobenou elektřinu a Q_{pal} příkon v palivu. Tepelná účinnost kombinované výroby je udávána jako poměr dodaného tepla ku příkonu v palivu:

$$\eta_{th} = \frac{Q_d}{Q_{pal}} \tag{4.12}$$

Kde Q_d je dodaným teplem. Celková účinnost kogenerační výroby je definována jako poměr součtu vyrobené elektřiny a dodaného tepla ku příkonu přivedenému v palivu:

$$\eta_{KVET} = \frac{Q_d + E}{Q_{pal}} \tag{4.13}$$

Běžně udávaným parametrem kogeneračních zdrojů je tzv. modul teplárenské výroby, který má přesah do způsobů provozování dané KGJ a úspory tepla v palivu. Teplárenský modul je definován jako podíl vyrobené elektřiny ku dodanému teplu.

$$e = \frac{E}{Q_d} \tag{4.14}$$

Vyhodnocení sledovaných parametrů z dat z Aspenu Plus

Z Aspenu Plus byly získány data o stavu vlhkého GP s bioacharem vycházejícího z generátoru modelovaného reaktorem typu RGibbs v uzlech SYNG+ASH, resp. GP-BIOC, konkrétně molární zlomky jednotlivých složek (H₂, CO, CH₄, CO₂, N₂, H₂O a C). Dále data o teplotě v generátoru GASIFIER, hmotnostní tok vlhkého GP bez biocharu v uzlech WSYNG, resp. WGP, hmotnostní tok biocharu v uzlech ASH-OUT, resp. BIOC-OUT. Tyto vstupní data byly použity při přepočtu molárních zlomků suchého plynu, výhřevností GP, teploty rosného bodu GP, výpočtu objemového toku GP a dalších výše definovaných parametrů.

Přepočet molárních zlomků vlhkého plynu na molární zlomky suchého plynu byl proveden dle vztahu (4.15), přičemž jeho odvození vychází z látkové bilance procesu separace vlhkosti (vodní páry) z generátorového plynu.

$$c_{i_SGP}^{n} = c_{i_VGP}^{n} \frac{1}{1 - c_{H_2O_VGP}^{n}}$$
(4.15)

Kde $c_{i_SGP}^{n}$ je molární zlomek i-té složky v suchém GP, $c_{i_VGP}^{n}$ molární zlomek i-té složky ve vlhkém GP a $c_{H_2O_VGP}^{n}$ molární zlomek vodní páry ve vlhkém GP. Výpočet výhřevnosti mohl být proveden přímo z dat Aspenu, přičemž byly uvažovány výhřevnosti jednotlivých složek dle Tab. 24. Výhřevnosti jednotlivých složek byly spočítány na základě termochemických dat NISTu [57] aplikací Hessova zákona (3.15) na jednotlivé oxidační rovnice.

Tab. 24 Výhřevnosti složek GP vypočítané Hessovým zákonem

Oxidační reakce	Globální zápis	Reakční entalpie [kJ/mol]	Výhřevnost [kJ/Nm³]
Vodíku	H ₂ + 0,5O ₂ -> H ₂ O	-241,83	10 789,24
Oxidu uhelnatého	CO + 0,5O ₂ -> CO ₂	-282,99	12 625,60
Metanu	CH ₄ + 2O ₂ -> CO ₂ + 2H ₂ O	-802,31	35 795,06

Teplotu rosného bodu bylo možné určit z parciálního tlaku vodní páry ve vlhkém PG, který byl rovněž dopočten přímo dle rovnice (4.7) z molárních zlomků vodní páry obsažené ve vlhkém GP a celkového tlaku vlhkého GP považovaného za standardní 101 325 Pa. Teplota rosného bodu byla určena právě pro daný parciální tlak vodní páry na mezi suchosti s pomocí softwarového rozšíření MS Excelu doplňkem CoolProp.[84]

Pro určení CGE bylo nejprve nutné dopočítat objemový tok vlhkého GP z hmotnostního toku, který byl určen dle definice:

$$\dot{V}_{GP} = \frac{\dot{m}_{GP}}{\rho_{GP}} \tag{4.16}$$

Zde V_{GP}^{\cdot} je objemový tok GP, \dot{m}_{GP} hmotnostní tok GP a ρ_{GP} hustota GP. Výpočet si však vyžaduje určení hustoty GP, tu je možné vyjádřit z definice:

$$\rho_{GP} = \sum_{i=1}^{n} c_{i_GP}^{mV}$$
(4.17)

Kde $c_{i_GP}^{mV}$ značí hmotnostně objemovou koncentraci i-té složky plynu, která je s pomocí molárního zlomku pro ideální plyn definovaná jako:

$$c_{i_GP}^{mV} = c_{i_GP}^{n} \frac{p_{ST} M_i}{T_{ST} R}$$
(4.18)

Zde $c_{i_GP}^{n}$ symbolizuje molární zlomek i-té složky GP, p_{ST} standardní tlak rovný 101 325 Pa, T_{ST} standardní teplotu 273,15 K, R univerzální plynovou konstantu a M_i molární hmotnost i-té složky plynu. Uvažované molární hmotnosti jednotlivých složek jsou uvedeny v Tab. 25:

Tab. 25 Molární hmotnosti složek generátorového plynu

Látka	Značka	Hodnota	Jednotka
Vodík	M _{H2}	2,0157	kg/kmol
Oxid uhelnatý	Mco	28,0100	kg/kmol
Metan	M _{CH4}	16,0424	kg/kmol
Oxid uhličitý	M _{CO2}	44,0100	kg/kmol
Dusík	M _{N2}	28,0134	kg/kmol
Voda	M _{H2O}	18,0147	kg/kmol

Pro výpočet ER je nezbytné určit stechiometrické množství zplyňovacího média, respektive stechiometrické množství kyslíku pro oxidaci paliva. To je možné vyjádřit například dle [35] postupně určením stechiometrického množství kyslíku pro spalování:

$$O_{O_2min} = 22,39 \cdot \left(\frac{C^r}{12,01} + \frac{H^r}{4,032} + \frac{S_{prch}^r}{32,06} - \frac{O^r}{32}\right)$$
(4.19)

Zde O_{O_2min} je minimální (stechiometrický) objem kyslíku potřebný pro dokonalé spálení jednotkového množství paliva, C^r , H^r a O^r jsou hmotnostní zlomky uhlíku, vodíku a kyslíku paliva v původním stavu (recieved) a S_{prch}^r je hmotnostní zlomek prchavé síry v palivu v původním stavu. Objemový tok kyslíku se určí z rovnice:

$$\dot{V}_{O_2min} = O_{O_2min} \cdot \dot{m}_{pal} \tag{4.20}$$

Kde \dot{V}_{O_2min} je minimální objemový tok kyslíku v normálních metrech krychlových, ten je potřeba přepočítat stavovou rovnicí ideálního plynu ze standardních (normálních) podmínek na podmínky atmosférické. V případě modelu byly uvažovány atmosférické podmínky teplota 25 °C (298,15 K) a tlak 100 000 Pa. Výsledný hmotnostní tok se následně určí z:

$$\dot{m}_{O_2 min} = \dot{V}_{O_2 min} \cdot \rho_{O_2} \tag{4.21}$$

Kde \dot{m}_{O_2min} je minimální hmotnostní tok kyslíku a ρ_{O_2} hustota kyslíku při atmosférických podmínkách, která může být určena opět stavovou rovnicí ideálního plynu či s pomocí tabulek látkových vlastností například softwarovým rozšířením CoolProp programu MS Excel.

Přepočet na minimální objem suchého vzduchu je možné učinit přes objemový zlomek kyslíku v suchém atmosférickém vzduchu:

$$O_{VSmin} = \frac{O_{O_2min}}{0.21}$$
(4.22)

Zde O_{VSmin} představuje minimální množství suchého vzduchu. Další postup je obdobný jako v případě kyslíku, tedy určení minimálního objemového toku suchého vzduchu:

$$\dot{V}_{VSmin} = O_{VSmin} \cdot \dot{m}_{pal} \tag{4.23}$$

Zde V_{VSmin} je minimální objemový tok suchého vzduchu v normálních metrech krychlových, který se přepočte na atmosférické podmínky stavovou rovnicí. Následně minimální hmotností tok suchého vzduchu vzejde z:

$$\dot{m}_{VSmin} = \dot{V}_{VSmin} \cdot \rho_{VS} \tag{4.24}$$

Kde \dot{m}_{VSmin} je minimální hmotnostní tok suchého vzduchu a ρ_{VS} je hustota suchého vzduchu při atmosférických podmínkách, kterou lze nejsnáze určit s pomocí knihovny CoolProp.

5 Výsledky modelů a diskuse

V předchozí kapitole věnované metodologii modelování v Aspenu Plus byly představeny dva typy zpracovávaných rovnovážných modelů zplyňování. Prvním typ modelů byl zaměřen na zhotovení základních modelů zplyňování s různými zplyňovacími médii (ZM). Byly vytvořeny čtyři varianty s různými médii, a to atmosférický vzduch, paro-vzduchová směs, čistý kyslík a paro-kyslíková směs. Jednotlivé varianty s danými zplyňovacími médii se dále dělily na subvarianty, které se vzájemně odlišovaly zvolenými vstupními parametry. Cílem těchto modelů bylo vyhodnocení optimální varianty z pohledu zvoleného zplyňovacího média a kvantifikace dopadů jednotlivých vstupních parametrů na vyhodnocované energetické parametry procesu zplyňování. Druhým popisovaným typem modelu byl model malé kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním. Uspořádání celé technologie kogenerační jednotky v sobě obsahuje poznatky části věnované základním modelům zplyňování, konkrétně volbou zplyňovacího média a jeho předehřev a snahu o co nejvyšší vnitřní výměnu tepla z chlazení produkovaného generátorového plynu. Cílem modelu této kogenerační jednotky.

Níže jsou proto nejprve uvedeny výsledky jednotlivých variant základních modelů zplyňování s různými ZM, dále pak sumarizace a diskuse výsledků. Ze sumarizace výsledků pak přímo či nepřímo vyplyne opodstatnění některých částí uspořádání modelu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním.

5.1 Modelování zplyňování s různými zplyňovacími médii a podmínkami:

Úvodní úlohou modelování zplyňování v prostředí Aspenu Plus byla analýza procesu zplyňování z pohledu volby jednotlivých parametrů procesu, kterými byly složení zplyňovacího média, tlaková úroveň zplyňování, předehřátí zplyňovacího média a dochlazení produkovaného GP v rámci vnitřní výměny tepla mezi GP a nízkoteplotními pásmy generátoru. Analýza byla provedena formou případových studií procesu zplyňování pro různé varianty. Varianty jsou rozděleny do čtyřech hlavních skupin dle použitého zplyňovacího média, jak bylo popsáno v kapitole 4.1. Dále se od sebe varianty odlišují v tom, zdali je u nich realizován předehřev a dochlazení v rámci vnitřní výměny.

V1-Zplyňování vzduchem:

První studovanou variantou bylo atmosférické autotermní zplyňování vzduchem, jelikož je v podmínkách menších jednotek s integrovaným zplyňováním nejobvyklejší. Výsledky modelu této varianty jsou uvedeny v Tab. 26. V tabulce je uvedena maximální výhřevnost vlhkého GP vycházejícího z generátoru Qi_{vGP} a maximální výhřevnost suchého GP Qi_{sGP}, minimální teplota rosného bodu GP a maximální dosažená CGE na intervalu ER od 0 do 1. Obě výhřevnosti byly stanoveny dle vztahu (4.6), avšak výhřevnost suchého plynu byla určena pro přepočtené složení GP s nulovou molární koncentrací vodní páry.

V1-Zplyňován	í vzduchem:	Výsledky				
Pozn.: Autotermní, atmosférické (mírně podtlakové)			Qi _{vGP}	Qi _{sGP}	t''H₂O	CGE
Varianta	Předehřev	Dochlazení	kJ/Nm3	kJ/Nm3	°C	%
V1A	NE	NE	4743	4997	33,4	72,4
V1B	ANO	NE	5257	5505	31,3	76,5
V1C	NE	ANO	5008	5262	32,5	74,7
V1D	ANO	ANO	5478	5726	30,6	78,5

Tab. 26 Tabulka výsledků modelů variant zplyňování vzduchem

Z tabulky vyplývá, že předehřev i dochlazení mají pozitivní vliv na CGE i výhřevnost plynu. V případě zvýšení CGE se nabízí vysvětlení, že dochlazení realizované vnitřní výměnou tepla, též nazývanou regenerace, minimalizuje produkci odpadního tepla odváděného při dochlazování GP z generátoru na teplotu blízkou okolí před energetickým využitím. Podobně předehřevem zplyňovacího média (ZM) dosáhneme snížení potřeby tepla produkovaného v oxidační zóně pro ohřátí ZM na reakční teplotu. Principiálně je tedy z pohledu CGE vhodné snažit se o co nejvyšší předehřátí ZM a co nejvyšší stupeň dochlazení produkovaného GP. Možnosti maximalizace předehřátí ZM jsou však limitovány disponibilním zdrojem tepla pro předehřátí, který by v ideálním případě měl být odpadním teplem v rámci technologie IGCHP a možnostmi přestupu tepla ve výměníku tepla mezi zdrojem a ZM. Podobně míra dochlazení v podobě vnitřní výměny tepla ve zplyňovacím generátoru je determinována možnostmi přestupu tepla mezi GP a palivem v nízkoteplotních zónách generátoru (sušící a pyrolýzní). Obecně přestup tepla mezi plynným médiem v podobě GP a pevnou látkou v podobě biomasy oddělené teplosměnnou plochou generátoru, de facto rekuperačního výměníku, není velice intenzivní, což limituje dosažitelnou míru vnitřní výměny tepla. Nicméně existují konstrukční postupy, kterými lze při návrhu přestup tepla intenzifikovat či zvětšovat teplosměnnou plochu regenerace. Ideální případem je varianta V1D, ve které jsou kombinována obě opatření. Při zadaných parametrech byl zaznamenán signifikantní nárůst CGE mezi variantami V1A a V1D o 6,1 % bodu.

Na Obr. 69 je zachycena závislost rovnovážného složení GP a adiabatické teploty ve zplyňovacím generátoru v závislosti na ER pro variantu V1A. Ze závislosti vyplývá, že přibližně v intervalu ER 0,3 až 0,4 dosahují molární koncentrace (zlomky) žádoucích plynů CO a H₂ svých optim. Rovněž je také patrné, že nejvyšší koncentrace metanu připadá na ER rovno nule, tedy stavu odpovídající pyrolýze. Se zvyšujícím se ER se rovnovážná koncentrace CH₄ snižuje až do ER 0,35 kde již je koncentrace nulová. Hodnota ER rovna 0,35 je spojena s minimální koncentrací vodní páry, která je pravděpodobně spojena právě s parním reformingem metanu. Následný nárůst koncentrace H₂O pro ER větší než 0,35 je pravděpodobně způsoben větší mírou oxidace vodíku. Od ER rovné 0,35 také dochází k výraznému zvýšení teploty zplyňování z úrovně přibližně 700 °C až do 1 900 °C na úrovni ER odpovídající stechiometrickému zplyňování. Důležitý je rovněž průběh molárního zlomku uhlíku v GP, který reprezentuje biochar. Průběh molárního zlomku C odpovídá teoretickým předpokladům, že v oblasti nízkých ER se jedná o spíše pyrolytický rozklad s vyšší mírou produkce biocharu a s rostoucím ER se jeho množství snižuje. Koncentrace uhlíku se snižuje až k nulové v ER 0,32, v níž se přibližně nachází optimum koncentrace CO a také CGE, což bude dále detailněji popsáno.



Obr. 69 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER pro V1A

Na Obr. 70 je zobrazen průběh výhřevnosti vlhkého GP vycházejícího z generátoru (ve schématu na Obr. 52 proud W-SYNGAS) a křivky CGE a poměru tepla obsaženém v biocharu ku příkonu v palivu $\xi_{C_biochar}$. Průběh výhřevnosti GP odpovídá výše uvedenému rovnovážnému složení GP, tedy že optimum se v daném případě nachází v úrovni ER přibližně rovné 0,35. Z průběhů CGE a $\xi_{C_biochar}$ je patrné, že energie paliva je pro nízké ER do 0,1 přeměna převážně na energii v biocharu a částečně na teplo potřebné pro proces zplyňování a energii v GP. Od ER přibližně 0,15 se však poměry obracejí a začíná převažovat energie v GP nad energií obsaženou v biocharu. Na výše zmíněné úrovni ER odpovídající 0,33 energie v biocharu dosahuje nulové hodnoty a dále v okolí ER 0,35 dosahuje CGE svého optima.



Obr. 70 Vlevo závislost výhřevnosti vlhkého GP a vpravo CGE s poměrem $\xi_{C, biochar}$ na ER pro V1A

Pro validaci modelu zplyňování byly využity grafické výstupy z Reedovy práce Handbook of downdraft gasifiers [7], podrobněji popsané v [9], které jsou patrné z obrázku Obr. 71. Z porovnání

prezentovaných vlastních výsledků s těmi Reedovými vyplývá, že průběhy jednotlivých křivek si odpovídají, nicméně číselné hodnoty se mohou lišit, což může být například dáno nestejnými vstupními parametry v podobně různého složení vstupní biomasy, mírně odlišnými použitými termochemickými vlastnostmi látek, jinými uvažovanými provozními podmínkami či dalšími faktory. Nicméně důležitou skutečností je, že výsledné závislosti jsou si podobné, což poukazuje na relevanci výsledků vlastního modelu v prostředí programu Aspen Plus.



Obr. 71 Podklady pro validaci: a) Průběh adiabatické teploty v generátoru, b) Složení plynu v molárních zlomcích složek atmosférického vzduchového zplyňování a c) Energie v GP vs energie v biocharu v závislosti na ER (převzato z: [7])

V rámci vyhodnocení dat byl stanoven i průběh CCE v závislosti na ER viz Obr. 72. Z obrázku je patrné, že ačkoliv CCE není totožný parametr jako $\xi_{C_biochar}$ ve smyslu fyzikální podobnosti, oba vykazují podobné trendy, tedy že se zvyšujícím se ER se zlepšuje přeměna paliva na GP míněno menší produkcí biocharu. U dalších variant bude uváděn pouze poměr $\xi_{C_biochar}$, jelikož oproti CCE je použitelný pro přímé porovnání s CGE, protože je poměrem energií, nikoliv hmoty.



Obr. 72 CCE v závislosti na ER pro V1A

Pro srovnání a kvantifikaci přínosu předehřevu ZM a dochlazení GP v rámci vnitřní výměny tepla je na Obr. 73 uveden průběh rovnovážného složení a zplyňovací teploty pro variantu V1D, která uvažuje předehřev i dochlazení. Z obrázku je patrné, že všechny křivky mají podobný tvar jako u varianty V1A s tím rozdílem, že optima jsou posunuty směrem k nižším ER a optima dosahují vyšších absolutních hodnot. Tato skutečnost je dána faktem, že obě opatření vedou k nižší potřebě tepla exotermních reakcí v oxidační zóně generátoru. Jinými slovy, je zapotřebí menší množství okysličovadla v ZM vedoucí ke snížení ER a menší spotřebě části paliva na oxidační reakce umožňující přetvoření větší části biomasy na GP, tedy vyšší koncentraci výhřevných plynů v GP.



Obr. 73 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER pro V1D

Na Obr. 74 je pro dokreslení uvedena závislost výhřevnosti vlhkého GP a CGE spolu s poměrem $\xi_{C\ biochar}$ varianty V1D. Z obrázků rovněž vyplývá, že předehřátí a dochlazení má pozitivní vliv ve

smyslu zvýšení maximální výhřevnosti a CGE a zároveň posunutí optim do nižších ER. V případě výhřevnosti je maximum pro ER rovno 0,27 a maximum CGE odpovídá ER rovné 0,29. Podobně i bod dosažení nulové energie v biocharu se snížil na ER rovné 0,27.



Obr. 74 Vlevo závislost výhřevnosti vlhkého GP a vpravo CGE s poměrem $\xi_{C_{biochar}}$ na ER pro V1D

V2-Zplyňování paro-vzdušnou směsí

Důvodem pro využívání páry jako složky ZM je předpoklad, že větší množství vodní páry v generátoru bude napomáhat vyššímu rovnovážnému složení produktů zplyňovacích reakcí heterogenní metanizace a obou reakcí vodního plynu. Toto podpoření těchto reakcí vyšší stechiometrií reagující vodní páry by tedy následně mělo vést k vyšší koncentraci jejich produktů, tedy v konečném důsledku i zvýšení výhřevnosti GP. Výsledky rovnovážných modelů autotermního tlakového zplyňování biomasy paro-vzdušnou směsí jsou uvedeny v Tab. 27. Výsledky bohužel tuto hypotézu nepotvrzují.

Motivací pro zvýšení tlaku je posunutí rovnováhy reakce heterogenní metanizace směrem k produktům s narůstajícím tlakem. Negativním aspektem zvýšení tlaku v generátoru je složitější konstrukce generátoru ve smyslu těsnění a pevnostního dimenzování. Nepříznivé je rovněž zvýšení vlastní spotřeby elektřiny (práce) zplyňovacího generátoru, potažmo celé kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním spojené s kompresí ZM na požadovaný tlak v generátoru.

Podobně tomu tak je u vyšších poměrů sycení zplyňovacího média parou tzn. vyšších poměrů SOR, který byl definován v kapitole 3.2.1. Vedlejším nepříliš pozitivním důsledkem zvýšení nasycení zplyňovacího média parou je vyšší potřeba tepla exotermických oxidačních reakcí pro dosažení teploty zplyňování. Přesněji je myšlena větší potřeba tepla pro uvedení všech reagujících látek na teplotu zplyňování, přičemž konkrétně vodní pára obsažená v ZM si vyžaduje dodání relativně velkého množství citelného tepla. Vyšší spotřeba paliva pro exotermní oxidační reakce opět způsobuje vyšší koncentraci produktů oxidace a zároveň větší potřebu okysličovadla, zde vzduchu, který z 79 objemových procent obsahuje balastní dusík, který dále GP ředí a snižuje tím jeho výhřevnost. Závislost výhřevnosti vlhkého GP je níže uvedena na Obr. 76.

V2-Zplyňo	V2-Zplyňování paro-vzdušnou směsí				Výsledky			
Pozn.: Autotermní, přetlak.: H ₂ O čerpdlo, vzduch 3st-komp.			Qi _{vGP}	Qi _{sGP}	t"H₂O	CGE		
Varianta	Předehřev	Dochlazení	Tlak	SOR	kJ/Nm3	kJ/Nm3	°C	%
			[bar (a)]					
V2A	NE	NE	10	0,2	4357	4761	42,9	68,9
V2B	NE	NE	10	1	3945	4633	54,0	68,6
V2C	ANO	ANO	10	0,2	4800	5275	44,0	72,2
V2D	ANO	ANO	10	1	4434	5213	54,1	72,5
V2E	NE	NE	50	0,2	4105	4559	46,0	65,5
V2F	NE	NE	50	1	3665	4406	56,6	64,3
V2G	ANO	ANO	50	0,2	4799	5275	44,0	72,2
V2H	ANO	ANO	50	1	4785	5281	44,8	72,2

Tab. 27 Tabulka výsledků modelů variant zplyňování paro-vzdušnou směsí

Průběh složení GP a teploty zplyňování v závislosti na ER pro variantu V2A jsou uvedeny na Obr. 75. Závislosti mají podobný průběh jako u vzduchového zplyňování, odlišují se od něho především ve zvýšené koncentraci vodní páry, vyšší koncentraci metanu pro ER rovno 0 a nižší koncentraci CO a H₂ v jejich maximech.



Obr. 75 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER pro V2A

V pravé části Obr. 76 jsou uvedeny křivky závislostí CGE a poměru $\xi_{C_biochar}$ pro variantu V2A, které mají v zásadě podobný tvar jako v případě zplyňování vzduchem, avšak s nižším maximem CGE.



Obr. 76 Vlevo závislost výhřevnosti vlhkého GP a vpravo CGE s poměrem $\xi_{C\ biochar}$ na ER pro V2A

V3-Zplyňování kyslíkem

Důvodem pro zplyňování kyslíkem na místo vzduchu je minimalizace balastu v podobě dusíku z GP a tím získat GP s vyšší koncentrací hořlavých plynů, a tedy dosáhnout vyšší výhřevnosti GP. Pozitivním důsledkem eliminace dusíkového balastu v ZM může být i snížení potřeby tepla oxidačních reakcí pro ohřev dusíkového balastu na zplyňovací teplotu, což by se mělo projevit ve zvýšení CGE. Výsledky modelování kyslíkového zplyňování jsou uvedeny v Tab. 28. Pozitivní vliv na zvýšení maximální výhřevnosti GP oproti vzduchovému zplyňování je zásadní a určitého zlepšení je dosaženo i u CGE. Přímo porovnatelné jsou mezi sebou varianty se stejnými podmínkami předehřevu a dochlazení, tedy V1A s V3A a V1D s V3B. Při porovnání variant V1A a V3A vychází maximální výhřevnost suchého GP přibližně 1,9krát vyšší pro kyslíkové zplyňování oproti vzduchovému a CGE kyslíkového zplyňování je o 4,9 %ho bodu vyšší nežli vzduchového. Z porovnání variant V1D a V3B vychází rovněž významné zvýšení výhřevnosti suchého GP přibližně na 1,7násobek a zvýšení CGE o 0,7 %ho bodu.

V3-Zplyňování kyslíkem:	Výsledky					
Pozn.: Autotermní, přetlak O ₂ z elektrolýzy			Qi _{vgp}	Qi _{sGP}	t''H₂O	CGE
Varianta	Předehřev	Dochlazení	kJ/Nm3	kJ/Nm3	°C	%
V3A	NE	NE	8570	9408	41,1	77,3
V3B	ANO	ANO	8792	9571	39 <i>,</i> 0	79,2

Tab. 28 Tabulka výsledků modelů variant zplyňování kyslíkem

Grafické znázornění průběhu rovnovážného složení a teploty zplyňování je patrné z Obr. 77. Molární podíly N₂ se drží prakticky na nule (méně než 0,1 % objemového zlomku GP), jelikož jediným možným zdrojem dusíku je palivo. Dusíku v palivu, smrkové štěpce, je velice malý podíl vzhledem k tomu, že se jedná o dendromasu. Průběhy molárních podílů ostatních složek GP na první polovině intervalu ER vykazují podobný charakter jako u předešlých variant. V druhé polovině intervalu se od zplyňování vzduchem liší především v dosažené zplyňovací teplotě a skutečnosti, že v ER rovno jedné jsou v rovnovážném složení stále zastoupeny hořlavé plyny H₂ a CO, přičemž by mělo docházet k jejich stechiometrickému spalování. Tato skutečnost však není z pohledu zplyňování zásadní, jelikož žádný proces zplyňování není za takovýchto ER provozován, jelikož vede k nízkým CGE.



Obr. 77 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER pro V3A

Obr. 78 ukazuje závislost výhřevnosti suchého plynu v levé části a v pravé části průběh CGE a poměr $\xi_{C_biochar}$ v závislosti na ER pro variantu V3A. Z obou obrázků je patrný fenomén obsahu H₂ a CO v GP i pro ER blížící se jedné, nicméně stejný průběh je zřejmý z výsledků Reedových modelů na Obr. 71 c) pro zplyňování kyslíkem (čárkovaná čára). Tento fenomén je pravděpodobně způsobený zmíněnými velice vysokými adiabatickými teplotami zplyňovacích reakcí, které by dosahovaly téměř 3000 °C, jež vedou rovnováhu reakcí k prezentovanému rovnovážnému složení. Ačkoliv se jeví rovnovážný obsah H₂ a CO různý od nuly pro ER rovné jedné neintuitivní, jelikož by mělo docházet ke stechiometrickému spalování, tak jej dosahují i Reedovy modely atmosférického zplyňování kyslíkem v publikaci [9] na stranách 130 a 131.



Obr. 78 Vlevo závislost výhřevnosti vlhkého GP a vpravo CGE s poměrem $\xi_{C_{blochar}}$ na ER pro V3A

V4-Zplyňování paro-kyslíkovou směsí

Poslední studovanou variantou z pohledu volby zplyňovacího média byla paro-kyslíková směs. Výsledky jednotlivých variant paro-kyslíkového tlakového autotermního zplyňování jsou uvedeny v Tab. 29. Z výsledků je patrné, že paro-kyslíkové zplyňování dosahuje přirozeně vyšších výhřevností i CGE nežli paro-vzdušné, důvodem je opět absence balastního dusíku v ZM. Nicméně paro-kyslíkové zplyňování zároveň dosahuje nižších výhřevností suchého plynu a CGE nežli kyslíkové zplyňování.

Při vzájemném porovnání variant se stejným předehřevem a dochlazením je rozdíl mezi variantami V3A a V4C, varianty s nejvyšší výhřevností suchého GP, ve výhřevnosti suchého GP o necelá 2 % vyšší u kyslíkového zplyňování (V3A). Podobně i CGE v porovnání variant V3A s V4D, varianta jejíž kombinace tlaku a SOR dosahuje nejvyšší CGE, vychází kyslíkové zplyňování o 1,4 procentního bodu lépe. Předpokládaným důvodem lepších parametrů variant bez páry v ZM je opět potřeba dodání citelného tepla páře v řádu zvýšení teploty o nízké stovky stupňů Celsia, což je v případě autotermního zplyňování realizováno spálením části paliva v oxidační zóně, které vede k nemožnosti jeho přeměny na GP.

Pro validaci těchto závěrů bylo využito porovnání s experimentálním měřením zplyňování paro-kyslíkovou směsí, které proběhlo v rámci diplomové práce Martina Chubny [85]. Závěrem měření bylo ve shrnutí výsledků konstatováno, že dosažené výhřevnosti suchého GP se pohybovaly v rozmezí 8-9 MJ/m³ v závislosti na zplyňovacích teplotách v experimentálním fluidním generátoru Biofluid. Ačkoliv parametry zplyňování nejsou naprosto shodné, tedy možnost přímého porovnání je omezená, vykazují data z rovnovážných modelů relativně dobrou shodu s experimentálně naměřenými čili závěry učiněné z výsledků modelu se zdají validní. Důležitým závěrem rovněž prezentovaným v práci [85] a shodujícím se i s výsledky rovnovážných modelů je skutečnost, že "množství přivedené páry ani poměr SBR neměli téměř žádný vliv na výhřevnost". Z dat z rovnovážného modelu je pouze zřejmé, že vyšších rozdílů bylo dosaženo mezi variantami s SOR 0,2 a 1 v případech bez předehřátí a dochlazení. To je dáno množstvím potřebného citelného tepla pro ohřev vodní páry, které je samozřejmě pro případ s vyšším SOR násobně vyšší. U variant s předehřevem a dochlazením již rozdíl není tak výrazný.

V4-Zplyňc	ování paro-ky	vslíkovou smě	Výsledky					
Pozn.: Aut	totermní, pře	tlak O ₂ z elekt	Qi _{vgp}	Qi _{sGP}	t''H₂O	CGE		
Varianta	Předehřev	Dochlazení	Tlak SOR		kJ/Nm3	kJ/Nm3	°C	%
			[bar (a)]					
V4A	NE	NE	10	0,2	7803	9148	51,1	74,3
V4B	NE	NE	10	1	6390	8362	60,8	73,9
V4C	ANO	ANO	10	0,2	8153	9392	48,8	77,4
V4D	ANO	ANO	10	1	6886	8718	58 <i>,</i> 3	77,8
V4E	NE	NE	50	0,2	7500	9121	55,1	71,4
V4F	NE	NE	50	1	5997	8303	64,1	70,0
V4G	ANO	ANO	50	0,2	7869	9374	53,0	74,6
V4H	ANO	ANO	50	1	6529	8687	61,8	74,4

Tab. 29 Tabulka výsledků modelů variant zplyňování paro-kyslíkovou směsí

Znázornění rovnovážného složení a zplyňovací teploty v závislosti na ER paro-kyslíkového zplyňování je uvedeno na Obr. 79. Podobně jako u porovnání vzdušného s paro-vzdušným zplyňování, tak i z porovnání závislostí kyslíkového a paro-kyslíkového zplyňování plyne, že rovnovážné složení GP s paro-kyslíkovou směsí se vyznačuje vyšším podílem vodní páry a nižším maximálním obsahem CO. Naopak vyšší je obsah CH₄ v oblasti velmi nízkých ER. Obsah vodíku je rovněž nižší, nicméně to je

pravděpodobně způsobeno větší potřebou tepla uvolněného z oxidačních reakcí, a tím způsobeným ředěním GP produkty oxidace. Ze závislostí je také zřejmé navýšení poměru CO/H₂ dané podpořením reakcí vodního plynu vyšší stechiometrií vodní páry.



Obr. 79 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER pro V4A

Z Obr. 80 jsou patrné průběhy výhřevnosti vlhkého plynu a CGE společně s poměrem $\xi_{C_biochar}$ v závislosti na ER, které mají v zásadě podobný průběh jako u předešlých variant. Rozdílné jsou však z pohledu dosažených maxim, která jsou pro variantu V4A rovněž uvedena v Tab. 29.



Obr. 80 Vlevo závislost výhřevnosti vlhkého GP a vpravo CGE s poměrem $\xi_{C_{biochar}}$ na ER pro V4A

Sumarizace výsledků jednotlivých variant

Z výše uvedeného explicitně či implicitně vyplývá, že:

- Zplyňování médiem obsahující vodní páru je energeticky náročnější, protože je páru třeba ohřát na reakční teplotu o stovky stupňů Celsia, na což je využita část paliva pro exotermní reakce v oxidační zóně generátoru. Zoxidovaná část paliva již dále nemůže být přeměněna v generátorový plyn, který je využíván při finálním energetickém využití v tepelném oběhu, zde dále u kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním reprezentovaný spalovacím motorem.
- Podobně tlakové zplyňování nepřináší zásadní benefit z pohledu účinnosti přeměny biomasy na generátorový plyn. Respektive případné mírné zlepšení je za cenu významného zkomplikování konstrukce generátoru spojeného s těsněním a zvýšením požadavků na pevnostní dimenzování generátoru, což by se odrazilo v potřebných investičních nákladech na zařízení. V případě paro-vzdušného zplyňování je také nutné uvést, že komprese vzduchu je poměrně energeticky náročný proces a pro dané varianty V1A podmínky třístupňové komprese s mezichlazením by příkon kompresorů byl přibližně 8 kW. Přičemž předpokládaný instalovaný elektrický výkon IGCHP by byl 80 kW, kompresory by tedy byly významnou vlastní spotřebou.
- Využívání kyslíku jakožto zplyňovacího média, případně oxidantem ve směsi zplyňovacího média, může přinést 0,7 % procentního bodu z celkové CGE, při porovnání variant V1D a V3B uvažující stejné podmínky předehřevu a vnitřní výměny tepla. Tento rozdíl není příliš signifikantní, avšak podstatný je rozdíl mezi výhřevnostmi suchých plynů daný snížením balastních složek v GP. Výhřevnost plynu z kyslíkového zplyňování V3B je přibližně 1,7krát vyšší než-li u vzduchového zplyňování V1D. Kyslíkové zplyňování tak může být dobrou volbou v případě kdy je k dispozici levný zdroj kyslíku, například z elektrolýzy vody při skladování přebytků elektřiny z intermitentních OZE, a zároveň pro případ kdy je preferován GP s vysokou výhřevností pro potřeby následného transportu a skladování GP.

Tyto poznatky byly dále aplikovány na model IGCHP vlastní koncepce, jehož cílem bylo dosažení co nejvyšší účinnosti zplyňování, potažmo elektrické účinnosti celé KGJ při zachování přiměřené konstrukční náročnosti a složitosti celé technologie. Konstrukční náročnost a složitost se může významným způsobem projevit v investičních nákladech na pořízení technologického celku, což by v konečném důsledku vedlo k omezené možnosti aplikace v podmínkách tržního prostředí, jelikož by byla technologie ekonomicky nekonkurenceschopná v porovnání s jinými energetickými zařízeními.

5.2 Modelování IGCHP vlastní koncepce

V odkazu předešlé kapitoly jsou v Tab. 30 uvedeny výsledky modelu kogenerační jednotky IGCHP vlastní koncepce, jejíž uspořádání a metodologie zhotovení modelu byli popsány v kapitole 4.2. Z výsledků je patrné, že snaha koncepce o co nejvyšší míru regenerace odpadních zdrojů tepla v procesu zplyňování vedla k zvýšení výhřevnosti produkovaného GP i zvýšení CGE. Konkrétně v porovnání s variantou bez jakékoliv regenerace tepla V1A došlo k navýšení výhřevnosti vlhkého GP z 4743 na 6306 kJ/Nm³, tedy nárůst přibližně o třetinu. Podobně výrazný je i nárůst CGE z 72,4 % na 83,3 %, tedy přibližně 15%.

Název	Značka	Hodnota	Jednotka
Maximální výhřevnost vlhkého GP	Qi _{vGP}	6306	kJ/Nm ³
Maximální výhřevnost suchého GP	Qi _{sGP}	6494	kJ/Nm ³
Minimální teplota rosného bodu GP	t''H ₂ O	23,7	°C
Maximální dosažená CGE	CGE	83,3	%

Tab. 30 Výsledky modelu kogenerační jednotky IGCHP vlastní koncepce

Grafické výsledky modelu IGCHP vlastní koncepce v podobě rovnovážného složení a zplyňovací teploty v závislosti na ER jsou uvedeny na Obr. 81. Závislost je zobrazena pouze na omezeném intervalu ER od 0,17 do 0,3, který je z pohledu CGE výhodný a obecně se v něm generátory provozují.



Obr. 81 Složení GP a teplota zplyňování v závislosti na ER modelu IGCHP

Závislost CGE a $\xi_{C_biochar}$ je zobrazena na Obr. 82 rovněž na intervalu ER od 0,17 do 0,3, jelikož na něm byl podroben model v Aspenu Plus citlivostní analýze. Ze závislosti vyplývá, že optimální ER z pohledu CGE je rovné 0,24. To je v souladu se závěry předchozí kapitoly u varianty V1D s optimálním ER odpovídající 0,27, která byla v případě IGCHP dále modifikována, aby bylo dosažení co možná nejvyššího stupně regenerace tepla a předehřátí zplyňovacího vzduchu. Maximální dosažená hodnota CGE rovnovážného modelu IGCHP byla stanovena na 83,3 %, což je oproti zmíněné variantě V1D nárůst o 4,8 procentního bodu.



Obr. 82 Závislost CGE s poměrem $\xi_{C_biochar}$ modelu IGCHP

Výsledky zhotoveného modelu IGCHP ve smyslu základních vlastností materiálových toků jsou níže postupně uvedeny v tabulkách podle příslušného okruhu pro jednu konkrétní optimální hodnotu ER rovnou 0,24, a to v pořadí v jakém byly popsány v kapitole 4.2. V tabulkách je vždy uvedena teplota, tlak, hmotnostní zlomky jednotlivých fází a hmotnostní tok daného materiálového toku. První Tab. 31 prezentuje výsledky části předúpravy vstupní mokré biomasy sušením v konvektivní sušárně z 50% (hmot.) obsahu vlhkosti na 8% (hmot.). Se sušením se pojí toky sušené biomasy (BIOM), sušícího vzduchu (SV) a chladící kapaliny z chlazení bloku SM. Chlazení bloku motoru je zdrojem tepla předávaném v kaloriferu sušícímu vzduchu.

Název proudu	Jed.	CHK1	СНК2	СНКЗ	SV1	SV3	SV4	VS- BIOM	US- BIOM
Teplota	°C	60,6	60,6	82,0	25,0	72,0) 54,6	25,0	54,6
Tlak	bar	2,80	3,00	2,95	1,00	1,00) 1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00) 1,00	0,00	0,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00) 0,00	0,54	1,00
Hmotnostní tok	kg/ h	3400	3400	3400	6950	6950	6996 100	54	3400

Tab. 31 Výsledky modelu sušení vstupní biomasy

Parametry jednotlivých toků části modelu IGCHP představující vícestupňový zplyňovací generátor jsou uvedené v Tab. 32. Z výsledků je patrná postupná transformace vstupní předsušené biomasy, coby pevného paliva, na plynné palivo v podobě horkého vystupujícího generátorového plynu s biocharem a vlhkostí (GP+BIOC).

Název proudu	Jed.	SZ- OUT	H2O	SUCH -BIO	DEK- OUT	ZB1	ZB2	ZB3	ZB-ZV	GP+BI OC
Teplota	°C	105,0	105,0	105,0	105,0	104,9	299,5	613,7	594,7	764,1
Tlak	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	0,08	1,00	0,00	0,49	0,53	0,53	0,53	0,80	1,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,92	0,00	1,00	0,51	0,47	0,47	0,47	0,20	0,00
Hmotnostní tok	kg/h	54,0	4,3	49,7	49,7	54,0	54,0	54,0	126,0	126,0

Tab. 32 Výsledky modelu vícestupňového zplyňovacího generátoru

Výsledky části modelu zaměřeného na chlazení a čištění GP jsou uvedeny v Tab. 33. Z tabulky je patrná posloupnost separace biocharu z GP, následovaná chlazením a na závěr separací části vlhkosti vykondenzováním při ochlazení na teplotu 25 °C. Mírný nárůst tlaku vyčištěného GP putujícího do spalovacího motoru (SM-GP) je dosažen ventilátorem, který kryje tlakové ztráty celé předešlé technologie zplyňování a následného chlazení s čištěním.
Název proudu	Jed.	BIOC- OUT	BIOC- CHL	W-GP	REC- GP	COLD- GP	CHL- GP	S-GP	SM-GP
Teplota	°C	764,1	25,0	764,1	564,1	75,0	25,0	25,0	31,8
Tlak	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,05
Hmot. podíl plynné fáze	-	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	1,00	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmotnostní tok	kg/ h	0,26	0,26	125,74	125,74	125,74	125,74	124,25	124,25

Tab. 33 Výsledky modelu chlazení a čištění generátorového plynu

Představu o bilančním modelu spalovacího motoru je možné si udělat z Tab. 34. Teplota proudu SM2 byla záměrně určena 55 °C, aby nedošlo ke kondenzaci vodní páry obsažené ve spalinách ze SM. Tento předpoklad je zdrojem mírné nepřesnosti, jelikož je množství přivedeného tepla do tepelného oběhu sníženo o citelné teplo spalin mezi uvažovanou teplotou 55 °C a vstupní teplotou 25 °C. Rozdíl je vskutku nepatrný, jelikož je citelné teplo odjímáno spalinám z teploty 1818,3°C. Nicméně tato nepřesnost je výrazně nižší, než kdyby byla nastavena teplota 25 °C, při které by došlo k částečné kondenzaci vodní páry spalin a teplo přivedené do oběhu by leželo někde mezi teplem v palivu vztaženému k výhřevnosti a ke spalnému teplu. Rozdíl mezi výhřevností a spalným teplem je relativně velký a mohl by tedy výrazněji ovlivnit vyhodnocované energetické parametry KGJ, které jsou v Evropě vztahovány právě k výhřevnosti, nikoliv ke spalnému teplu.

Název proudu	Jed.	SM-VZ	SM1	SM2	SP1
Teplota	°C	25,0	1818,9	55,0	573,1
Tlak	bar	1,00	1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	1,00	1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmotnostní tok	kg/h	247,20	371,45	371,45	371,45

Tab. 34 Bilanční model spalovacího motoru (SM)

Výsledné hodnoty modelu okruhu termooleje, spalin ze spalovacího motoru a zplyňovacího vzduchu jsou uvedeny v Tab. 35. K výsledkům je nutné přidat korekci průtoku termooleje. Průtok termooleje neodpovídá reálnému provozu vlivem zvolené metody určování látkových vlastností (Property method) PENG-ROB. Aspen Plus s touto metodou generoval neodpovídající látkové vlastnosti, konkrétně nepřesně určoval entalpie, potažmo nižší měrnou tepelnou kapacitu. Pro uvažované dochlazení GP ve výměníku HXCHGP na požadovanou teplotu 75 °C tak bylo nutné zvýšit hmotnostní tok termooleje. Korekci je možné provést ze základní entalpické bilance výměníku HXCHGP:

$$\dot{m}_{TO_kor} = \frac{\dot{Q}_{HXCHGP}}{\overline{c_{p_TO}}(T_{TO3} - T_{TO2})} = \frac{24,4196}{2,49 \cdot (328 - 65)} \cdot 3600 = 134,2 \, kg/h \tag{5.1}$$

Kde \dot{m}_{TO_kor} je korigovaný hmotnostní průtok termooleje, $\overline{c_{p_TO}}$ průměrná tepelná kapacita termooleje a T_{TO3} a T_{TO2} jsou teploty termooleje na výstupu, respektive vstupu z výměníku. Data o průměrné tepelné kapacitě lze získat z produktových listů výrobců termooleje, např. Therminol[®] 68 [86] či MOL Thermol 68 [87]. Pro výpočet byla použita průměrná hodnota z tepelných kapacit termooleje MOL Thermol 68 mezi teplotami 50 °C a 330 °C.

Název proudu	Jed.	TO1	TO2	TO3	TO4	TO5	SP1	SP-KVET
Teplota	°C	65,0	65,0	329,5	271,4	65,0	573,1	573,1
Tlak	bar	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00	1,00	1,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmotnostní tok	kg/h	3100	3100	3100	3100	3100	371	302
Název proudu	Jed.	SP-PR- ZM	SP2	SP3	SP4- KOM	SP5- DOCH	ZV1	ZV2
Teplota	°C	573,1	70,0	63,4	68,8	25,0	25,0	563,1
Tlak	bar	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	1,00	1,00	1,00	1,00	0,93	1,00	1,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmotnostní tok	kg/h	70	302	70	371	371	72	72

Tab. 35 Výsledky okruh termooleje (TO), spalin SM (SP) a zplyňovacího vzduchu (VZ)

Poslední tabulka Tab. 36 obsahuje výsledné hodnoty modelu topného okruhu, ve kterém proudí otopná voda (OV) a přenáší teplo z dochlazení termooleje a spalin SM ke spotřebiči tepla.

Tab. 36 Výsledky modelu topného okruhu

Název proudu	Jed.	OV1	OV2	OV3-SP	OV3-TO	OV4-SP	OV4-TO	OV5
Teplota	°C	60,0	60,0	60,0	60,0	84,0	81,4	83,2
Tlak	bar	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Hmot. podíl plynné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmot. podíl kapalné fáze	-	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Hmot. podíl pevné fáze	-	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Hmotnostní tok	kg/h	2300	2300	1599	701	1599	701	2300

Kromě uvedení bilancí hmotnostních toků jsou důležité také toky energie figurující v modelu IGCHP, které jsou shrnuty v Tab. 37.

Tab. 37 Energetické toky modelu IGCHP

Náz.	Q-2PYR	Q-	Q-	Q-PAL	Q-SPAL	Q-	QD	QIN-	QOUT-	WOUT-
		CHBM	DEKOMP			SUS		SM	SM	SM
kW	10,74	91,99	-81,13	266,64	61,32	-4,27	67,43	235,86	153,31	82,55

Z metodiky vyhodnocování energetických parametrů zařízení pro KVET, uvedené v kapitole 4.4 , je zřejmé, že hlavními toky jsou produkovaná práce WOUT-SM dále transformovaná na elektřinu, dodaného tepla QD a přivedené teplo v biomase Q-PAL. Na základě těchto parametrů je možné vyhodnotit základní energetické ukazatele kogenerační jednotky IGCHP vlastní koncepce, které jsou shrnuty v Tab. 38. Mechanický výkon spalovacího motoru na hřídeli je však ještě nutné převést na elektrický výkon generátoru. Spalovací motor E0836 firmy MAN má nominální otáčky 1500 min⁻¹ (50 Hz), proto je možné jej přímo spojit s čtyřpólovým asynchronním generátorem, který při těchto výkonech dosahuje účinnosti přibližně 95 %. Přepočet mechanického výkonu na elektrický je dán vztahem:

$$P_{el} = P_{mech} \cdot \eta_{gen} = 82,55 \cdot 0,95 = 78,4 \, kW \tag{5.2}$$

Energetické parametry modelované malé kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním jsou uvedeny v Tab. 38. V tabulce jsou uvedeny dva případy provozu kogenerační jednotky. Prvním případem A) je myšlen provoz s palivem o 50% (hmot.) vlhkosti na vstupu, tedy funkční konvektivní sušárnou, jejímž zdrojem tepla pro kalorifer je chlazení bloku motoru. Druhým případem je provoz s již suchou biomasou o vlhkosti 8 % (hmot.), kterou již není třeba před zplyňováním sušit. Provoz bez sušárny dále předpokládá, že teplo z chlazení bloku motoru je možné využít k teplárenským účelům dodávky tepla, tím pádem je navýšeno dodané teplo právě o teplo z chlazení bloku motoru. Rozdíl mezi oběma případy je výrazný v účinnosti výroby tepla, potažmo i v teplárenském modulu. Nicméně výrazný by byl rovněž rozdíl v ceně vstupní biomasy. Případ B) je také vhodný pro porovnání s parametry představených komerčních jednotek v kapitole 2.5.

		A) Se sušárnou	B) Bez sušárny
Elektrický výkon	kW	78,4	78,4
Tepelný výkon	kW	67,32	159,28
Spotřeba dřevní štěpky	kg/h	100	54
Příkon v palivu	kW	266,65	266,65
Účinnost výroby elektřiny	%	29,4	29,4
Účinnost výroby tepla	%	25,2	59,7
Celková účinnost	%	54,6	89,1
Teplárenský modul	-	1,165	0,492

Tab. 38 Energetické parametry navržené IGCHP

6 Závěr

V rešeršní části práce byly uvedeny základní principy a konstrukce zplyňovacích zařízení, dále možnosti úpravy produkovaného generátorového plynu ve smyslu chlazení a čištění, technologické celky s integrovaným zplyňováním a možnosti zvyšování účinnosti systémů s integrovaným zplyňováním za pomoci využití zdrojů odpadních tepel generovaných v rámci celé technologie. Pro praktickou část práce je důležitá navazující kapitola zaměřená na modelování zplyňování, která byla rozdělena na teorii modelování a možnosti využívání softwaru Aspen Plus pro tvorbu modelů. Teorie modelování se podrobně věnovala tématu modelování procesu zplyňování, přičemž pro práci byla důležitá hlavně část věnována rovnovážnému modelování zplyňování. V teorii modelování byla podstatná rovněž část zaměřující se na termochemickou rovnováhu, jejíž teoretické poznatky a postupy byly aplikovány na hlavní heterogenní zplyňovací reakce, které jsou klíčové pro co nejdokonalejší přeměnu pevného paliva na generátorový plyn. Poznatky těchto teoretických rozborů dále sloužily k vysvětlování výsledků komplexních modelů zplyňování vytvořených v Aspenu Plus. Část věnovaná modelování zplyňování v softwaru Aspen Plus, obsahuje důležité informace o možnostech modelování zplyňování v tomto softwaru.

V kapitole věnované metodologii modelování v Aspenu Plus byly představeny dva typy zpracovávaných rovnovážných modelů zplyňování. První typ modelů byl zaměřen na zhotovení základních modelů zplyňování s různými zplyňovacími médii. Byly vytvořeny čtyři varianty s různými zplyňovacími médii, a to atmosférický vzduch, paro-vzduchová směs, čistý kyslík a paro-kyslíková směs. Jednotlivé varianty s danými zplyňovacími médii se dále dělily na subvarianty, které se vzájemně odlišovaly zvolenými vstupními parametry. Cílem těchto modelů bylo vyhodnocení optimální varianty z pohledu zvoleného zplyňovacího média a kvantifikace dopadů jednotlivých vstupních parametrů na vyhodnocované energetické parametry procesu zplyňování. Druhým typem modelu byl model kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním. Uspořádání celé technologie kogenerační jednotky v sobě obsahuje poznatky části věnované základním modelům zplyňování, konkrétně volbou zplyňovacího média a jeho předehřev a snahu o co nejvyšší vnitřní výměnu tepla z chlazení produkovaného generátorového plynu. Cílem modelu této kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním splyňování potání výměnu tepla z chlazení produkovaného generátorového plynu. Cílem modelu této kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním bylo dosažení co nejvyšší elektrické účinnosti kogenerační jednotky.

Hlavními poznatky základních modelů zplyňování s různými zplyňovacími médii byly dopady obsahu vodní páry ve zplyňovacím médiu, důsledky zplyňování za zvýšeného tlaku a okolnosti využívání kyslíku jako zplyňovacího média. Z výsledků základních modelů vyplývá, že zplyňování médiem obsahujícím vodní páru je energeticky náročnější, protože je páru třeba ohřát na reakční teplotu o stovky stupňů Celsia. Na ohřev vodní páry je využita část paliva pro exotermní reakce v oxidační zóně generátoru. Zoxidovaná část paliva již dále nemůže být přeměněna v generátorový plyn, což se negativně projevuje v účinnosti produkce studeného generátorového plynu (CGE). Zplyňování za zvýšeného tlaku rovněž nepřináší zásadní výhody z pohledu účinnosti přeměny biomasy na generátorový plyn. Respektive případné mírné zlepšení je za cenu významného zkomplikování konstrukce generátoru spojeného s těsněním a zvýšením požadavků na pevnostní dimenzování generátoru, což by se odrazilo v potřebných investičních nákladech na zařízení. V případě parovzdušného zplyňování je také nutné uvést, že komprese vzduchu je poměrně energeticky náročný proces a kompresory by tedy byly významnou vlastní spotřebou jednotky. Naopak zplyňování čistým kyslíkem může přinést relativně zajímavý přírůstek na CGE, který je v případě porovnání srovnatelných variant V1D (vzduchové zplyňování) a V3B (kyslíkové) na úrovni 0,7 procentního bodu. Významný je rozdíl mezi výhřevnostmi suchých plynů daný snížením balastního dusíku v GP. Výhřevnost plynu z kyslíkového zplyňování V3B je přibližně 1,7krát vyšší nežli u vzduchového zplyňování V1D. Kyslíkové zplyňování tak může být dobrou volbou, pokud je k dispozici levný zdroj kyslíku.

Závěry základních modelů zplyňování byly dále aplikovány na model kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním vlastní koncepce. Cílem této jednotky bylo dosažení co nejvyšší účinnosti zplyňování, potažmo elektrické účinnosti celé kogenerační jednotky při zachování přiměřené konstrukční náročnosti a složitosti celé technologie. Konstrukční náročnost a složitost se může významným způsobem projevit v investičních nákladech na pořízení technologického celku, což by v konečném důsledku vedlo k omezené možnosti aplikace v podmínkách tržního prostředí, jelikož by byla technologie ekonomicky nekonkurenceschopná v porovnání s jinými energetickými zařízeními.

Snaha o maximalizaci účinnosti zplyňování, respektive elektrické účinnosti celé jednotky, se nesla v duchu co nejvyššího možného využívání odpadních tepel v procesu zplyňování. Konkrétně se jednalo o předehřev zplyňovacího vzduchu teplem spalin spalovacího motoru v regeneračním výměníku tepla a využívání odpadního tepla z chlazení produkovaného generátorového plynu v nízkoteplotních zónách (sušící a pyrolýzní) vícestupňového zplyňovacího generátoru. Dalším zdrojem odpadního tepla je teplo z chlazení bloku a chlazení oleje spalovacího motoru, toto teplo je možné využít pro ohřev sušícího vzduchu pro konvektivní sušárnu. Využívání tohoto odpadního tepla v konvektivní sušárně sice nepřináší přímou energetickou úsporu, ale je výhodné z ekonomického pohledu, jelikož umožňuje využívat méně kvalitní levnější mokrou biomasu. Sušení je také nutný krok v případech využívání biomasy s vlhkostí vyšší než 20 % (hmot.), jak bylo uvedeno v rešerši této práce.

Hlavními výsledky modelu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním jsou maximální výhřevnost suchého generátorového plynu přibližně 6,5 MJ/Nm³ a účinnost výroby studeného plynu (CGE) na úrovni 83,3 %. Z globálního pohledu celé jednotky jsou pak zásadní hlavní energetické parametry teplárenské výroby, které byly vyhodnoceny pro stav s a bez funkční konvektivní sušárny. Oba režimy dosáhly účinnost výroby elektřiny 29,4 %, jelikož provoz sušárny nemá přímý vliv na spalovací motor a rozdíl se odehrává pouze v množství dodaného tepla. Pro provoz s funkční konvektivní sušárnou byla stanovena účinnost výroby tepla 25,2 %, celková účinnost 54,6 % a teplárenský modul 1,165. Provoz bez funkční sušárny samozřejmě dosahoval vyšší účinnosti výroby tepla 59,7 %, celkové účinnosti 89,1 % a nižšího teplárenského modulu 0,492, jelikož bylo teplo z chlazení bloku a oleje motoru využito v rámci teplárenské dodávky tepla. Hodnoty ukazatelů energetické hospodárnosti modelované kogenerační jednotky s integrovaným zplyňování jsou obecně vysoké, nicméně o reálné životaschopnosti její koncepce by musela rozhodnout techno-ekonomická studie. Techno-ekonomické hodnocení tohoto konceptu kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním by mohlo být provedeno v potenciální navazující práci běžně využívanou metodikou určování tzv. Levelized Cost Of Electricity, tedy určování měrných nákladů na produkovanou jednotku elektřiny při uvažování časové hodnoty peněz. Metodika LCOE je frekventovaně využívaná pro hodnocení jiných energetických systémů, proto by bylo možné přímo porovnat případ představené kogenerační jednotky s integrovaným zplyňováním s ostatními konkurenčními systémy pro výrobu elektřiny.

Použité zkratky

- BFBG Bubbling Fluidized Bed Generator Generátor s bublinkující fluidní vrstvou
- CCE Carbon Conversion Efficiency účinnost přeměny uhlíku
- CFBG Circulating Fluidized Bed Generator Generátor s cirkulující fluidní vrstvou
- CGE Cold Gas Efficiency účinnost studeného plynu
- ER Equivalence Ratio stechiometrický poměr kyslíku
- GP Generátorový Plyn
- CHBM Chlazení Bloku Motoru

IGCHP Integrated Gasification Combined Heat and Power – Kogenerační jednotka s integrovaným zplyňováním

- KGJ Kogenerační Jednotka
- KVET Kombinovaná Výroba Elektřiny a Tepla
- LCOE Levelized Cost Of Electricity diskontované výrobní náklady na elektřinu
- PAH Polyaromatic Hydrocarbons polyaromatické uhlovodíky
- PCDD Polychlorované dibenzodioxiny
- PCDF Polychlorované dibenzofurany
- PFD Process Flow Diagram diagram procesních toků (či proudové technologické schéma)
- SBR Steam to Biomass Ratio hmotnostní poměr zplyňovací páry ku biomase
- SOR Steam to Oxygen Ratio hmotnostní poměr zplyňovací páry ku kyslíku
- TOC Total Organic Carbon celkový uhlík v organické formě
- TZL Tuhé Znečišťující Látky
- VOC Volatile Organic Compounds těkavé organické látky
- ZM Zplyňovací Médium

Zdroje

- [1] M. Kaltschmitt, H. Hartmann, a H. Hofbauer, Ed., *Energie aus Biomasse*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009. doi: 10.1007/978-3-540-85095-3.
- J. Hrdlička, B. Koutský, a F. Hrdlička, "Problematika tvorby persistentních organických látek při spalování biomasy", *Energie z biomasy seminář 2003*, 2003, Viděno: 19. duben 2023.
 [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2003/03_Hrdlicka.pdf
- [3] T. Ochodek, J. Koloničný, a P. Janásek, "Potenciál biomasy, druhy, bilance a vlastnosti paliv z biomasy", Viděno: 19. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/potencial_biomasy_druhy_bil ance_a_vlastnosti_paliv_z_biomasy.pdf
- [4] M. Budiš, "Energetické využití biomasy", Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inţenýrství, 2011. 65 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Marek Baláš, Ph.D., Brno, 2011. Viděno: 19. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=40314
- [5] D. Tauchman, "Biomasa v soustavách měst a obcí projekty a zkušenosti (I) TZB-info", 2007.
 https://www.tzb-info.cz/3865-biomasa-v-soustavach-mest-a-obci-projekty-a-zkusenosti-i
 (viděno 17. duben 2023).
- [6] M. Pohořelý *et al.*, "Zplyňování biomasy možnosti uplatnění", Praha, 2014. Viděno: 20. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://slideplayer.cz/slide/2684850/
- T. B. Reed a Agua Das, Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. Biomass Energy Foundation, 1988. Viděno: 24. březen 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.nrel.gov/docs/legosti/old/3022.pdf
- [8] T. Dlouhý, *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. Praha: České vysoké učení technické v Praze. Strojní fakulta. Vydavatelství ČVUT, 2002.
- [9] T. B. Reed, *Principles and Technology of Biomass Gasification*. Boston, MA: Biomass Energy Foundation, 1985. doi: 10.1007/978-1-4613-9951-3_3.
- [10] M. Pohořelý, M. Jeremiáš, P. Kameníková, S. Skoblia, K. Svoboda, a M. Punčochář, "Zplyňování biomasy", *Chemické listy 106*, s. 264–274, 2021, Viděno: 17. duben 2023. [Online]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2012_04_264-274.pdf
- [11] T. Ochodek a J. Najser, *Zplyňování biomasy I*. Ostrava: Vysoká škola báňská Technická univerzita Ostrava, 2014.
- [12] A. Molino, S. Chianese, a D. Musmarra, "Biomass gasification technology: The state of the art overview", *Journal of Energy Chemistry*, roč. 25, č. 1, s. 10–25, led. 2016, doi: 10.1016/J.JECHEM.2015.11.005.
- [13] J. Kubíček, "Úprava energoplynu pro jeho využití ve spalovacích motorech", Energie z biomasy III-semiář, 2004, Viděno: 21. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2004/10_Kubicek.pdf

- [14] J. Najser, "Návrh technologie vysokoteplotního čištění energoplynu", Energie z biomasy IVodborný seminář Brno 2005, 2005, Viděno: 21. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2005/14-Najser.pdf
- [15] Skoblia S, Koutský B, Malecha J, a Vosecký M, "Výroba energie z biomasy a odpadu perspektivy zplyňováni a produkce čistého plynu", *Energie z biomasy - seminář 2003*, 2003, Viděno: 21. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2003/11_Skoblia.pdf
- [16] W. Doherty, A. Reynolds, a D. Kennedy, "The effect of air preheating in a biomass CFB gasifier using ASPEN Plus simulation", *Biomass Bioenergy*, roč. 33, č. 9, s. 1158–1167, zář. 2009, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2009.05.004.
- [17] A. Ramos, E. Monteiro, a A. Rouboa, "Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 110, s. 188– 206, srp. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.04.048.
- U. Arena, "Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review", Waste Management, roč. 32, č. 4, s. 625–639, dub. 2012, doi: 10.1016/J.WASMAN.2011.09.025.
- T. Prll a H. Hofbauer, "Development and application of a simulation tool for biomass gasification based processes", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, roč. 6, 2008, doi: 10.2202/1542-6580.1769.
- [20] D. Toporov a R. Abraham, "Gasification of low-rank coal in the High-Temperature Winkler (HTW) process", J South Afr Inst Min Metall, roč. 115, č. 7, s. 589–597, čvc. 2015, doi: 10.17159/2411-9717/2015/V115N7A5.
- [21] D. Toporov a R. Abraham, "ENTRAINED FLOW GASIFIERS: THE THYSSENKRUPP'S PRENFLO TECHNOLOGY", Lisboa: 12th International Conference on Energy for a Clean Environment, 2015. Viděno: 23. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/332752372_ENTRAINED_FLOW_GASIFIERS_THE_T HYSSENKRUPP%27S_PRENFLO_TECHNOLOGY
- [22] T. Ochodek a J. Najser, "Zplyňování principy a reaktory", 2014, Viděno: 25. duben 2023.
 [Online]. Dostupné z: https://vytapeni.tzb-info.cz/vytapime-pevnymi-palivy/13729zplynovani-principy-a-reaktory
- [23] V. Rošický, J. E. Purkyně, a F. Faktor, Kronika práce, osvěty, průmyslu a nálezův 4 Chemie denního života část druhá. Praha: Knihkupectví I.L.Kober, 1894. Viděno: 23. duben 2023.
 [Online]. Dostupné z: https://docplayer.cz/17877339-Chemie-denniho-zivota.html
- [24] Z. Beňo, S. Skoblja, P. Buryan, a J. Malecha, "Renesance zplyňovacích generátorů typu Imbert v České republice", *Energie z biomasy IX.-odborný seminář*, 2008, Viděno: 30. duben 2023.
 [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2008/15%20-%20Beno.pdf
- [25] A. Gómez-Barea a B. Leckner, "Modeling of biomass gasification in fluidized bed", *Prog Energy Combust Sci*, roč. 36, č. 4, s. 444–509, srp. 2010, doi: 10.1016/J.PECS.2009.12.002.
- [26] A. A. P Susastriawan a Y. Purwanto, "Biomass gasifier-internal combustion engine system: review of literature", 2020, doi: 10.1080/19397038.2020.1821404.

- [27] S. Skoblia, Z. Beňo, J. Brynda, M. Pohořelý, a I. Picek, "Zkušenosti s provozem vícestupňových generátorů v ČR", *Energie z biomasy XVI*, s. 1, 2015, Viděno: 25. duben 2023. [Online].
 Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2015/13_skoblia.pdf
- [28] U. Henriksen *et al.*, "The design, construction and operation of a 75 kW two-stage gasifier", *Energy*, roč. 31, č. 10–11, s. 1542–1553, srp. 2006, doi: 10.1016/J.ENERGY.2005.05.031.
- [29] "NOTAR[®] Gasifier Xylowatt". https://xylowatt.com/notar-gasifier/ (viděno 15. duben 2023).
- [30] Z. Beňo, S. Skoblia, a M. Pohořelý, "Možnost aplikace primárních opatření u generátorů s pevným ložem", Viděno: 16. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2016/2_ENBIO_2016_Beno.pdf
- [31] J. Moskalík, J. Škvařil, O. Štelcl, M. Balaš, a M. Lisý, "Zplyňování kontaminované biomasy",
 Energie z biomasy XI. odborný seminář, 2010, Viděno: 25. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2010/14_MOSKALIK.pdf
- [32] I. Janajreh, S. S. Raza, a A. S. Valmundsson, "Plasma gasification process: Modeling, simulation and comparison with conventional air gasification", *Energy Convers Manag*, roč. 65, s. 801–809, led. 2013, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2012.03.010.
- [33] H. Shi, W. Si, a X. Li, "The Concept, Design and Performance of a Novel Rotary Kiln Type Air-Staged Biomass Gasifier", *Energies 2016, Vol. 9, Page 67*, roč. 9, č. 2, s. 67, led. 2016, doi: 10.3390/EN9020067.
- [34] J. Cai, W. Zheng, M. Luo, a X. Tang, "Gasification of biomass waste in the moving-grate gasifier with the addition of all air into the oxidizing stage: Experimental and numerical investigation", *Process Safety and Environmental Protection*, roč. 147, s. 985–992, bře. 2021, doi: 10.1016/J.PSEP.2021.01.022.
- [35] T. Dlouhý, *Výpočty kotlů a spalinových výměníků*. skripta ČVUT, České vysoké učení technické v Praze 2007, 2007.
- [36] S. Skoblia, H. Risner, J. Hustad, B. Koutský, a J. Malecha, "Sesuvný zplyňovací reaktor a možnosti jeho použití pro lokální výrobu energie, vysokoteplotní čištění plynu", *Energie z biomasy - seminář 2003*, 2003.
- [37] S. Skoblia, I. Picek, Z. Beňo, a M. Pohořelý, "Vývoj malých a středních kogeneračních jednotek na biomasu a jejich aplikace v praxi", *Energie z biomasy XIII-odborný seminář*, 2012, Viděno: 29. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2012/13_SKOBLIA.pdf
- P. Pekárek, P. Machač, V. Koza, a K. Bradáčová, "Adsorpční čištění generátorového plynu", *Energie z biomasy VII. - odborný seminář Brno*, 2007, Viděno: 29. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2007/28_Pekarek.pdf
- [39] M. Pohořelý *et al.*, "Vysokoteplotní čištění plynu pro SOFC", *Energie z biomasy XV*, roč. 5, s.
 166–194, 2014, Viděno: 29. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2014/15_Pohorely.pdf
- [40] "PALIVOVÉ ČLÁNKY", Viděno: 30. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.mpoefekt.cz/dokument/008098.pdf

- [41] B. Horák, Z. Szeliga, a M. Kopřiva, "Studie instalace stacionárního vysokoteplotního palivového článku", 2005. Viděno: 30. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.mpoefekt.cz/dokument/5065.pdf
- [42] C. Bao, Y. Wang, D. Feng, Z. Jiang, a X. Zhang, "Macroscopic modeling of solid oxide fuel cell (SOFC) and model-based control of SOFC and gas turbine hybrid system", *Prog Energy Combust Sci*, roč. 66, s. 83–140, kvě. 2018, doi: 10.1016/J.PECS.2017.12.002.
- [43] J. Ghojel, *Fundamentals of Heat Engines: Reciprocating and Gas Turbine Internal Combustion Engines*, 1st ed. John Wiley & Sons, 2020.
- [44] Z. Beňo a S. Skoblia, "Porovnání kvality plynů produkovaných souproudými generátory v české republice", *Energie z biomasy XI. odborný seminář*, 2010, Viděno: 30. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/file/Sbornik-EnBio/2010/04_BENO.pdf
- [45] L. Jílková a L. Gál, "Přehled zplyňovacích technologií použitelných v regionálním měřítku", *Paliva 10 (2018)*, s. 1–16, 2018, doi: 10.35933/paliva.2018.01.01.
- [46] "CHP Fröling". https://www.froeling.com/en-gb/products/heat-and-electricity/chp/ (viděno 1. květen 2023).
- [47] "Biomass power plant from Spanner Re²". https://www.holz-kraft.com/en/products/biomasschp.html (viděno 1. květen 2023).
- [48] "LiPRO wood gasification power plant LiPRO energy". https://www.liproenergy.de/en/products-and-services/lipro-wood-gasification-power-plant/ (viděno 1. květen 2023).
- [49] G. G. Jankes, M. R. Trninić, M. S. Stamenić, T. S. Simonović, N. D. Tanasić, a J. M. Labus, "Biomass gasification with CHP production: A review of the state-of-the-art technology and near future perspectives", *Thermal Science*, roč. 16, č. SUPPL. 1, 2012, doi: 10.2298/TSCI120216066J.
- [50] S. Garcia-Freites, A. Welfle, A. Lea-Langton, P. Gilbert, a P. Thornley, "The potential of coffee stems gasification to provide bioenergy for coffee farms: a case study in the Colombian coffee sector", *Biomass Convers Biorefin*, roč. 10, č. 4, s. 1137–1152, pro. 2020, doi: 10.1007/S13399-019-00480-8.
- [51] A. T. Hoang, "Waste heat recovery from diesel engines based on Organic Rankine Cycle", *Appl Energy*, roč. 231, s. 138–166, pro. 2018, doi: 10.1016/J.APENERGY.2018.09.022.
- [52] S. Schütz, "Výpočet regeneračního výměníku tepla", Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2017. 65 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Bohuslav Kilkovský, Ph.D., Brno, 2017. Viděno: 2. květen 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.vut.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=149828
- [53] P. J. Beggs, "REGENERATIVE HEAT EXCHANGERS", 2011, doi: 10.1615/ATOZ.R.REGENERATIVE_HEAT_EXCHANGERS.
- [54] V. Bašta, "Vysokoteplotní skladování tepla pro Carnotovy baterie perspektiva systémů se štěrkovými loži", Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Praha, 2021. Viděno: 2. květen 2023. [Online]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/96319/F2-BP-2021-Basta-Vit-Bakalarska%20prace_Vysokoteplotni%20skladovani%20tepla%20pro%20Carnotovy%20bateri

e%2c%20perspektiva%20systemu%20se%20sterkovymi%20lozi.pdf?sequence=-1&isAllowed=y

- [55] M. Hofman, "Přímá integrace organického Rankinova oběhu do spalovacího motoru pro komplexní využití odpadního tepla", Fakulta strojní, České vysoké učení technické v Praze, Praha, 2021. Viděno: 2. květen 2023. [Online]. Dostupné z: https://dspace.cvut.cz/bitstream/handle/10467/96222/F2-DP-2021-Hofman-Martin-DP_Hofman.pdf?sequence=-1&isAllowed=y
- [56] J. Novák, Fyzikální chemie bakalářský kurz VŠCHT PRAHA. Praha: VŠCHT v Praze, 2008.
- [57] "NIST WebBook Chemie". https://webbook.nist.gov/chemistry/ (viděno 21. březen 2023).
- [58] J. Hunt, A. Ferrari, A. Lita, M. Crosswhite, B. Ashley, a A. E. Stiegman, "Microwave-specific enhancement of the carbon-carbon dioxide (boudouard) reaction", *Journal of Physical Chemistry C*, roč. 117, č. 51, s. 26871–26880, pro. 2013, doi: 10.1021/JP4076965/SUPPL_FILE/JP4076965_SI_001.PDF.
- [59] T. Lindstad, M. Syvertsen, R. J. Ishak, H. B. Arntzen, a P. O. Grøntvedt, "THE INFLUENCE OF ALKALIS ON THE BOUDOUARD REACTION", *Proceedings: Tenth International Ferroalloys Congress*, roč. 1, 2004.
- [60] Z. Skála a T. Ochodek, "Energetické parametry biomasy", 2007, Viděno: 12. březen 2023.
 [Online]. Dostupné z: https://eu.fme.vutbr.cz/userfiles/admin/files/Energeticke_parametry_biomasy.pdf
- [61] Ö. Ç. Mutlu a T. Zeng, "Challenges and Opportunities of Modeling Biomass Gasification in Aspen Plus: A Review", *Chem Eng Technol*, roč. 43, č. 9, s. 1674–1689, zář. 2020, doi: 10.1002/CEAT.202000068.
- [62] M. Puig-Arnavat, J. C. Bruno, a A. Coronas, "Review and analysis of biomass gasification models", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 14, č. 9, s. 2841–2851, pro. 2010, doi: 10.1016/J.RSER.2010.07.030.
- [63] A. Ramos, E. Monteiro, a A. Rouboa, "Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 110, s. 188– 206, srp. 2019, doi: 10.1016/J.RSER.2019.04.048.
- [64] T. K. Patra a P. N. Sheth, "Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-theart review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 50, s. 583–593, kvě. 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2015.05.012.
- [65] M. Puig-Gamero, D. T. Pio, L. A. C. Tarelho, P. Sánchez, a L. Sanchez-Silva, "Simulation of biomass gasification in bubbling fluidized bed reactor using aspen plus[®]", *Energy Convers Manag*, roč. 235, s. 113981, kvě. 2021, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2021.113981.
- [66] A. Martínez González, E. E. Silva Lora, J. C. Escobar Palacio, a O. A. Almazán del Olmo, "Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes", *Int J Hydrogen Energy*, roč. 43, č. 16, s. 7808–7822, dub. 2018, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2018.03.025.
- [67] D. T. Pio a L. A. C. Tarelho, "Empirical and chemical equilibrium modelling for prediction of biomass gasification products in bubbling fluidized beds", 2020, doi: 10.1016/j.energy.2020.117654.

- [68] M. Večeř, *Úvod do modelování chemicko-technologických procesů*. Ostrava: VŠB Technická univerzita Ostrava, 2013.
- [69] A. M. A. Ahmed, A. Salmiaton, T. S. Y. Choong, a W. A. K. G. Wan Azlina, "Review of kinetic and equilibrium concepts for biomass tar modeling by using Aspen Plus", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, roč. 52, s. 1623–1644, pro. 2015, doi: 10.1016/J.RSER.2015.07.125.
- [70] M. B. Nikoo a N. Mahinpey, "Simulation of biomass gasification in fluidized bed reactor using ASPEN PLUS", *Biomass Bioenergy*, roč. 32, č. 12, s. 1245–1254, pro. 2008, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2008.02.020.
- [71] M. Puig-Gamero, D. T. Pio, L. A. C. Tarelho, P. Sánchez, a L. Sanchez-Silva, "Simulation of biomass gasification in bubbling fluidized bed reactor using aspen plus[®]", *Energy Convers Manag*, roč. 235, s. 113981, kvě. 2021, doi: 10.1016/J.ENCONMAN.2021.113981.
- [72] D. Neves, H. Thunman, A. Matos, L. Tarelho, a A. Gómez-Barea, "Characterization and prediction of biomass pyrolysis products", *Prog Energy Combust Sci*, roč. 37, č. 5, s. 611–630, zář. 2011, doi: 10.1016/J.PECS.2011.01.001.
- [73] Ö. Ç. Mutlu a T. Zeng, "Challenges and Opportunities of Modeling Biomass Gasification in Aspen Plus: A Review", *Chem Eng Technol*, roč. 43, č. 9, s. 1674–1689, zář. 2020, doi: 10.1002/CEAT.202000068.
- [74] N. Ramzan, A. Ashraf, S. Naveed, a A. Malik, "Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solid and poultry waste", *Biomass Bioenergy*, roč. 35, č. 9, s. 3962–3969, říj. 2011, doi: 10.1016/J.BIOMBIOE.2011.06.005.
- [75] M. Niu, J. Xie, S. Liang, L. Liu, L. Wang, a Y. Peng, "Simulation of a new biomass integrated gasification combined cycle (BIGCC) power generation system using Aspen Plus: Performance analysis and energetic assessment", *Int J Hydrogen Energy*, roč. 46, č. 43, s. 22356–22367, čer. 2021, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.04.076.
- [76] "Gas Engines for Power Generation", Viděno: 30. březen 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.engines.man.eu/man/media/content_medien/doc/global_engines/power/Powe r_Gas_EN_181016_web.pdf
- [77] *VDI Heat Atlas*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2010. doi: 10.1007/978-3-540-77877-6.
- [78] "MOL Thermol 68 heat transfer oil", 2021, Viděno: 31. březen 2023. [Online]. Dostupné z: https://molcesko.cz/images/content/LUB_repo/TDS_MOL%20Thermol%2068_GB.pdf
- [79] "Natural gas engine E 0836 LE 202 Technical data", Viděno: 2. duben 2023. [Online]. Dostupné z: http://www.martinenergygroup.com/inventory/wpcontent/uploads/2016/09/0410_E0836LE202_erd-eng.pdf
- [80] "Wave vývoj a experimentální provoz malého kogeneračního zařízení na biomasu TZBinfo". https://energetika.tzb-info.cz/kogenerace/16842-wave-vyvoj-a-experimentalni-provozmaleho-kogeneracniho-zarizeni-na-biomasu (viděno 2. duben 2023).
- [81] S. Huang, C. Li, T. Tan, P. Fu, L. Wang, a Y. Yang, "Comparative Evaluation of Integrated Waste Heat Utilization Systems for Coal-Fired Power Plants Based on In-Depth Boiler-Turbine

Integration and Organic Rankine Cycle", *Entropy 2018, Vol. 20, Page 89*, roč. 20, č. 2, s. 89, led. 2018, doi: 10.3390/E20020089.

- [82] M. Ozonoh, B. O. Oboirien, A. Higginson, a M. O. Daramola, "Performance evaluation of gasification system efficiency using artificial neural network", *Renew Energy*, roč. 145, s. 2253–2270, led. 2020, doi: 10.1016/J.RENENE.2019.07.136.
- [83] D. Mallick, P. Mahanta, a V. S. Moholkar, "Co-gasification of biomass blends: Performance evaluation in circulating fluidized bed gasifier", *Energy*, roč. 192, s. 116682, úno. 2020, doi: 10.1016/J.ENERGY.2019.116682.
- [84] "Welcome to CoolProp CoolProp 6.4.3 documentation". http://coolprop.org/index.html (viděno 5. květen 2023).
- [85] M. Chlubna, "Zplyňování biomasy se směsí kyslíku a vodní páry ", Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Marek Baláš, Brno, 2020. Viděno: 25. duben 2023. [Online]. Dostupné z: https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/124379
- [86] "Therminol[®] 68 Heat Transfer Fluid | TDS | Eastman Chemical Company".
 https://productcatalog.eastman.com/tds/ProdDatasheet.aspx?product=71093442#_ga=2.260
 527885.1838538560.1683364017-1935010302.1677882697 (viděno 6. květen 2023).
- [87] "MOL Thermol 68 heat transfer oil", 2021, Viděno: 6. květen 2023. [Online]. Dostupné z: https://molcesko.cz/images/content/LUB_repo/TDS_MOL%20Thermol%2068_GB.pdf

Seznam příloh

Příloha 1 – Kompletní PFD schéma IGCHP vlastní koncepce v Aspenu Plus