ČESKÉ VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V PRAZE
FAKULTA STROJNÍ
ÚSTAV PROCESNÍ A ZPRACOVATELSKÉ TECHNIKY

ZPRACOVÁNÍ A ČIŠTĚNÍ SYNTÉZNÍHO PLYNU
SYNTHESIS GAS TREATMENT

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2019 Bc. MILAN NOVÁK

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

I. OSOBNÍ A STUDIJNÍ ÚDAJE

Příjmení: **Novák** Jméno: **Milan** Osobní číslo: **423331**

Fakulta/ústav: **Fakulta strojní**

Zadávající katedra/ústav: **Ústav procesní a zpracovatelské techniky**

Studijní program: **Strojní inženýrství**

Studijní obor: **Procesní technika**

II. ÚDAJE K DIPLOMOVÉ PRÁCI

Název diplomové práce:

Zpracování a čištění syntézního plynu

Název diplomové práce anglicky:

Synthesis gas treatment

Pokyny pro vypracování:

Vypracujte literární rešerši se zaměřením na způsoby čištění syntézního plynu pro další termochemickou konverzi. Při rešerši se zaměřte na stávající způsoby odstranění jednotlivých nečistot a dosahované parametry vyčištění.
Na základě poznatků z rešerše:
* Navrhněte vhodné technologické uspořádání a definujte procesní parametry.
* Proveďte základní bilanční výpočty pomocí MS EXCEL pro zvolené uspořádání a pro různé provozní stavy.
* Na základě dostupných dat se pokuste zhruba odhadnout provozní náklady na separaci.

Seznam doporučené literatury:

Podle doporučení vedoucího práce.

Jméno a pracoviště vedoucí(ho) diplomové práce:

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D., ústav procesní a zpracovatelské techniky FS

Jméno a pracoviště druhé(ho) vedoucí(ho) nebo konzultanta(ky) diplomové práce:

Datum zadání diplomové práce: **23.04.2019** Termín odevzdání diplomové práce: **07.06.2019**

Platnost zadání diplomové práce: _____

doc. Ing. Radek Šulc, Ph.D. podpis vedoucí(ho) práce	prof. Ing. Tomáš Jirout, Ph.D. podpis vedoucí(ho) ústavu/katedry	prof. Ing. Michael Valášek, DrSc. podpis děkana(ky)

III. PŘEVZETÍ ZADÁNÍ

Diplomant bere na vědomí, že je povinen vypracovat diplomovou práci samostatně, bez cizí pomoci, s výjimkou poskytnutých konzultací. Seznam použité literatury, jiných pramenů a jmen konzultantů je třeba uvést v diplomové práci.

30-04-2019
Datum převzetí zadání

Podpis studenta

© ČVUT v Praze, Design: ČVUT v Praze, VIC

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a uvedl jsem všechny použité podklady a literaturu.

V Praze dne ....

Milan Novák

Poděkování

Rád bych poděkoval svému vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Radkovi Šulcovi Ph.D. za pomoc, cenné rady a věcné připomínky při zpracování diplomové práce. Dále pak rodině za podporu a trpělivost při studiu.

Anotační list

Jméno autora:	Milan
Příjmení autora:	Novák
Název práce česky:	Zpracování a čištění syntézního plynu
Název práce anglicky:	Synthesis gas treatment
Rozsah práce:	počet stran: 95 počet obrázků: 13 počet tabulek: 34 počet příloh: 2
Akademický rok:	2018/2019
Jazyk práce:	český
Ústav:	Ústav Procesní technika (39097012)
Studijní program:	Strojní inženýrství (N2301)
Vedoucí práce:	doc. Ing. Radek Šulc Ph.D.
Konzultant	
Klíčová slova:	syntézní plyn, čištění syntézního plynu, hmotnostní a entalpická bilance
Key words:	synthesis gas, synthesis gas treatment, mass and enthalpy balance

Anotace: Tato diplomová práce se zabývá způsoby čištění syntézního plynu. Popisuje různé požadavky na čistotu syntézního plynu pro různé aplikace, a jak požadované čistoty dosáhnout. Výpočetní část je zaměřena na hmotnostní bilanci, entalpickou bilanci aparátů. Dále práce obsahuje ekonomický odhad cen aparátů a odhad provozních nákladů.

Abstract: This diploma thesis focused on Synthesis gas treatment. It describes various purity requirements for synthesis gas for different applications and how purifies it. The calculation part is focused on mass balance and enthalpy balance of apparatuses. Further the work contains en economic estimate of apparutuses prices and en estimate of operating costs.

Obsah

1. Seznam symbolů a zkratek 9

2. Úvod 12

3. Literární rešerše 13

3.1 Produkce a složení syntézního plynu 13

3.1.1 Zplyňování surovin 13

3.1.2 Složení syntézního plynu 14

3.2 Hlavní typy nečistot 15

3.2.1 Pevné částice 15

3.2.2 Dehet 16

3.2.3 Sloučeniny síry 17

3.2.4 Dusíkaté sloučeniny 17

3.2.5 Alkalické kovy 18

3.3 Čištění „horkého“ plynu (Hot gas cleanup) 18

3.3.1 Pevné částice 19

3.3.2 Dehet 22

3.3.3 Sloučeniny síry 25

3.3.4 Dusíkaté sloučeniny 26

3.3.5 Alkalické kovy 27

3.4 Čištění „studeného“ plynu (Cold gas cleanup) 28

3.4.1 Prachové částice 28

3.4.2 Dehet 29

3.4.3 Sloučeniny síry 30

3.4.4 Dusíkaté sloučeniny 32

4. Návrh linky pro čištění surového syntézního plynu 33

4.1 Koncepční návrh linky 34

4.2 Hmotnostní bilance linky 36
4.2.1 Složení surového syntézního plynu – toky složek a složení 36
4.2.2 Postup bilancování 38
4.3 Entalpická bilance syntézního plynu 45
4.3.1 Entalpická bilance cyklonů 47
4.3.2 Entalpická bilance přehříváku a parogenerátoru 2 48
4.3.3 Entalpická bilance ekonomizéru a parogenerátoru 1 50
4.3.4 Entalpická bilance vypírky 1 51
5. Základní návrh jednotlivých aparátů 53
5.1 Návrh reaktoru pro odstranění NH_3 53
5.2 Návrh reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin 53
5.3 Návrh cyklonu pro odstranění prachových částic 54
5.3.1 Výpočtové vztahy pro návrh cyklonu 54
5.3.2 Návrh cyklonu V1 57
5.3.3 Návrh cyklonu V2 60
5.4 Vypírka 1 63
5.5 Vypírka 2 69
5.5.1 Provozní stav 1 69
5.5.2 Provozní stav 2 72
5.6 Návrh přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru 75
5.6.1 Návrh přehříváku 77
5.6.2 Návrh parogenerátoru 2 78
5.6.3 Návrh ekonomizéru 79
5.6.4 Návrh parogenerátoru 1 80
6. Odhad investičních nákladů na aparáty 82
6.1 Odhad ceny cyklonu 82
6.2 Odhad ceny reaktoru pro odstranění amoniaku 82

6.3 Odhad ceny reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin 82
6.4 Odhad ceny vypírky 1 83
6.5 Odhad ceny vypírky 2 83
6.6 Odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru 84
6.7 Odhad provozních nákladů na separaci 85
6.7.1 Odpisy zařízení 85
6.7.2 Náklady na opravy 85
6.7.3 Náklady na výměnu katalyzátorů 85
6.7.4 Náklady na chemikálie 85
6.7.5 Celkové provozní náklady 85
6.7.6 Jednotkové provozní náklady 86
7. Závěr 87
8. Seznamy 89
8.1 Seznam obrázků 89
8.2 Seznam tabulek 90
8.4 Seznam grafů 92
8.5 Seznam zdrojů 93

1. Seznam symbolů a zkratek

a	cenová konstanta [-]
b	cenová konstanta [-]
c_i^m	hmotnostní koncentrace [%]
c_i^n	molová koncentrace [%]
c_p	měrná tepelná kapacita [kJ/(kmol*K)]
C	cena [dolar]
c	konstanta [-]
$doba_{provoz}$	doba provozu [hod]
D_{50}	kritický průměr [m]
D_i	průměr částice [m]
d	průměr kolony [m]
F	faktor náplně [-]
f	součinitel tření částic o stěnu [-]
$H_{cp(20°C)}$	Henryho konstanta (20°C) [$kmol/m^3kPa$]
H_a	Henryho konstanta [kPa]
H	výška náplně [m]
H	výška [m]
h_i	entalpie [kJ/kmol]
k	součinitel přestupu tepla [W/(m^2*K)]
k^*	relativní drsnost [-]
$k_{stř}$	absolutní drsnost [m]
$k_{\varphi t}$	parametr [-]
$k_{\varphi e}$	parametr [-]
K_x	kritérium [-]
K_y	konstanta [-]
K	teplotní konstanta [-]
$K_g a$	koeficient prostupu hmoty [$kmol/(hft^3kPa)$]
Ly_{50}	Ljaščenkovo číslo [-]
L_i	reakční spotřeba abs. činidla [kg/h]
$(\frac{L}{G})_i$	minimální poměr plynu ku abs. činidlu [-]
$\dot{m}$	hmotnostní průtok [kg/h]

$\dot{m}_\iota$	hmotnostní tok složky [kg/h]
M	molární hmotnost [kg/kmol]
n	exponent [-]
$\dot{n}_\iota$	molový tok složky [kmol/h]
n_φ	parametr [-]
N_t	počet teoretických pater [-]
p	tlak [kPa]
$p''_{(T)}$	tlak sytých par při teplotě T [kPa]
p_{H2O}	parciální tlak vody [kPa]
$\dot{Q}_\iota$	tepelný výkon [kW]
R	univerzální plynová konstanta [J/(K*mol)]
R_s	poloměr [m]
Re_{50}	Reynoldsovo číslo [-]
S_1	vstupní průřez [m^2]
S_p	plocha průřezu [m^2]
S	teplosměnná plocha [m^2]
T_i	teplota [K]
T_0	referenční teplota [°C]
T_1	pracovní teplota [°C]
t	teplota rosného bodu [°C]
u_{0g}	fiktivní rychlost zahlcení [m/s]
u_g	pracovní rychlost zahlcení [m/s]
$\dot{V}$	objemový průtok [Nm^3/h]
V_{kat}	objem katalyzátoru [m^3]
VETP	výškový ekvivalent teoretického patra [m]
V	objem náplně [m^3]
$\frac{w_{0l}}{w0g}$	poměr hmotových rychlostí [-]
X_i	relativní molový zlomek složky [-]
x_a	molová koncentrace složky v kapalině [-]
X	relativní mol. koncentrace složky v kapalině [-]
x^*_{out}	max. koncentrace sl. v H_2O na výstupu ve stavu rovnováhy [mol_a/mol_b]
Y_i	relativní molový zlomek složky [-]

Y	relativní mol. koncentrace složky v plynu [-]

Řecké symboly

α	součinitel [-]
η	dynamická viskozita [Pa.s]
θ_a	účinek absorpce [-]
λ_1	součinitel hydraulického tření [-]
λ_s	součinitel [-]
μ	dynamická viskozita [Pa/s]
ρ	hustota [kg/m^3]
φ_a	absorpční faktor [-]
$\varphi_i(D_i)$	průběh frakční odlučivosti [-]

Horní a dolní indexy

in	vstup
min	minimální
out	výstup
provoz	provozní

Zkratky

BTX	směs benzenu, toluenu a xylenu
DEA	diethanolamin
DGA	diglycolamin
DIPA	diisopropylamin
FT	Fischer – Tropschova syntéza
MDEA	methyldethanolamin
MEA	monoethanolamin
TEA	trietanolamin

2. Úvod

Syntézní plyn je směs skládající se z vodíku (H_2) a oxidu uhelnatého (CO) v různém poměru. Syntézní plyn je obvykle produkt zplyňování, je hořlavý, dá se využít jako palivo, má ale méně než polovinu energetické hustoty zemního plynu. Syntézní plyn je klíčový meziprodukt pro výrobu vodíku, amoniaku, metanolu a syntetických uhlovodíkových paliv. Syntézní plyn se také používá jako meziprodukt při výrobě syntetické ropy, která slouží jako palivo nebo mazivo pomocí Fischer-Tropschovy syntézy. [1]

V současnosti, kdy se zvyšuje zájem o využití biomasy, tak roste tlak na využívání zplynovacích zařízení pro výrobu syntetických paliv, kvůli snížení používání fosilních paliv a obavám z jejich nedostatku. Klíčovým faktorem pro jeho použití je však zajištění čistoty syntézního plynu požadované pro jeho použití.

3. Literární rešerše

3.1 Produkce a složení syntézního plynu

Zplyňování je „stará“ technologie termochemické přeměny biomasy při vysokých teplotách za přítomnosti zplynovače, nejčastěji vzduchu, kyslíku, páry, CO_2, nebo směsí těchto složek. Aplikace syntézního plynu (syngasu) získávaného z uhlí, ropného koksu nebo biomasy byla komerčně dostupná již v roce 1812 a první pokus použití syntézního plynu jako paliva pro spalovací motor byl proveden v roce 1881. Zplyňovací zařízení byly rozšířené a používané pro průmyslové aplikace na výrobu elektřiny a tepla. V Evropě v letech 1920 až 1940 kvůli blížící se druhé světové válce a nespolehlivému zásobování ropou, byly zplynovače velice rozšířeny. Po válce, kdy byla ropa opět dostupná a levná, byla většina zplynovačů vyřazena z provozu. V současnosti, kdy se zvyšuje zájem o využití biomasy, roste tlak na využívání zplynovacích zařízení pro výrobu syntetických paliv, kvůli snížení používání fosilních paliv a obavám z jejich nedostatku. [2][15]

3.1.1 Zplyňování surovin

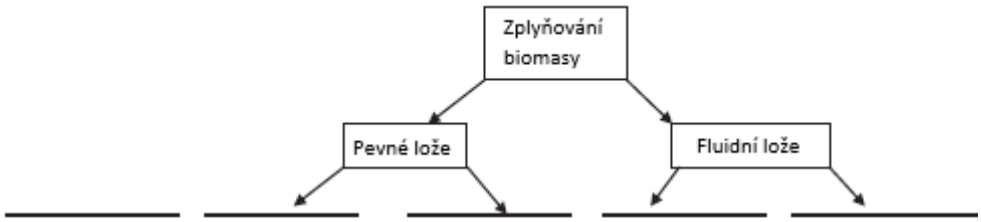
Možností, jak zplyňovat suroviny, je několik. Přímé zplyňovaní nastává, když oxidační zplyňovací činidlo částečně oxiduje surovinu a zajišťuje teplo pro vlastní zplyňování. Přímé zplyňování při nízkých teplotách pod 900 °C, lze provádět v pevném loži, fluidním loži nebo v cirkulačním loži. Přímé zplyňování při teplotách nad 1300 °C lze provádět v průtočném zplynovači. Při přímém zplyňování se vzduchem je vytvořen plyn s výhřevností 4-7 MJ/Nm^3, který je ale nevhodný pro syntézu biopaliv. [3][4][15]

Při nepřímém zplyňování je produkován syngas s výhřevností 12-20 MJ/Nm^3. Používá se dvojitý zplynovač s fluidním ložem, který využívá páru jako zplyňovací činidlo. Pára je zde použita, protože se snadno vyrábí a zvyšuje obsah vodíku v syngasu. Zplynovač se skládá ze dvou oddělených reaktorů: parního zplynovače, který přeměňuje vstupní surovinu na syntézní plyn, a spalovací komoru se vzduchem, která spaluje palivo a zajišťuje potřebné teplo pro zplyňování suroviny. [3][4][5][15]

3.1.2 Složení syntézního plynu

Koncentrace nečistot v produkovaném plynu závisí na mnoha faktorech, ale nejdůležitější jsou dva faktory: typ použitého reaktoru a procesní podmínky při zplyňování. Asadullah [6] shrnul nejčastěji používané reaktory pro zplyňování biomasy a pro tyto typy uvedl, jaké je složení výstupního plynu, viz tabulka 1. Dále uvádí, jaké jsou požadavky na čistotu syntézního plynu pro jeho použití. Nejvíce náročná na čistotu plynu je Fischer-Tropschova (FT) syntéza, plynová turbína má nižší požadavky na čistotu plynu. Nejnižší požadavky na čistotu plynu má spalovací motor. Přesné požadavky na čistotu plynu jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 1: Složení syntézního plynu podle typu zplynovače (zpracováno dle [6])



Složky plynu	Souproudý	Protiproudý	Probublávající fluidní vrstva	Cirkulační fluidní vrstva
Dehtové č., mg/Nm³	10-6000	10000-150000	1500-9000	9000-10000
Pevné č., mg/Nm³	100-8000	100-3000	12000-16000	7000-12000
LHV, MJ/Nm³	4.0-5.6	3.7-5.1	3.5-5.0	3.6-5.9
H_2, vol%	15-21	10-14	10-15	15-17
CO, vol%	10-22	15-20	13-20	15-18
CO_2, vol%	11-13	8-10	17-22	16-18
CH_4, vol%	1-5	2-3	1-4	4-6
C_nH_n, vol%	0.5-2	nd	nd	1.0-1.5
N_2, vol%	zbytek	zbytek	zbytek	zbytek

Tabulka 2: Kvalita syntézního plynu pro různé aplikace (zpracováno dle [6])

Složky plynu	Spalovací motor	Plynová turbína	F-T syntéza
Dehtové č., mg/Nm³	< 100	< 5 (vše v plynné fázi)	< 1[a]
Prachové č., mg/Nm³	< 50	< 20	0
Prachové č., velikost μm	< 10	< 0.1	
Minimum LHV, MJ/Nm³	-	4-6	-
Minimum H_2, vol%	-	10-20	-
Maximální koncentrace alkálií, ppb	-	20-1000	< 10
Sloučeniny síry (H_2S, SO_2, CS_2) S_2, ppm	-	< 1	< 1
Sloučeniny dusíku (NH_3, HCN), ppb	-	-	< 20
HCl, ppm	-	< 0.5	< 0.1
Alkalické kovy, ppb		< 50	< 10

[a] jednotka ppmV

Boerrigter a kol. [7] se zabýval získáním a čištěním syntézního plynu použitého pro Fischer-Tropschovu syntézu. Syntézní plyn získaný při zplyňování dřeva při teplotě 850 °C a při použití zplynovače s cirkulačním fluidním ložem obsahuje 18 % oxidu uhelnatého, 16 % vodíku, 16 % oxidu uhličitého, 42 % dusíku, 5,5 % metanu, 1,8 % různých uhlovodíků, 0,7 % BTX (benzen, toluen a xyleny) a 13 % vody vztaženo na suchý plyn. Dále plyn obsahuje další nečistoty, 9 400 mg/Nm^3 dehtových sloučenin, 2 000 mg/Nm^3 pevných částic, 2 200 mg/Nm^3 amoniaku, 130 mg/Nm^3 HCl, 150 mg/Nm^3 H_2S a 25 mg/Nm^3 HCN.

3.2 Hlavní typy nečistot

Při zplyňování surovin se do syntézního plynu dostávají různé částice, které jsou nežádoucí. Například kondenzované uhlovodíky (např.: dehet), sloučeniny síry, dusíkaté sloučeniny, prachové částice atd. Množství těchto nečistot v syntézním plynu je ovlivněno jednak nečistotami vstupních surovin při výrobě, ale také způsobem, jakým se syntézní plyn vyrábí. Požadovaná úroveň na čistotu syntézního plynu se liší v závislosti na použité technologii na konci procesu nebo v závislosti na emisních normách, které musí syntézní plyn, resp. palivo z něj vyrobené splňovat. [6][7]

3.2.1 Pevné částice

Rozsah velikosti tvořících se částic je od 100 µm až 1 µm a liší se podle suroviny, ze které se plyn vyrábí, a způsobem, jakým se plyn vyrábí. Anorganické sloučeniny jako například: alkalické kovy (draslík a sodík), kovy alkalických zemin (většinou vápník), oxid křemičitý (SiO2) a zbytkový pevný uhlík ze zplyňování biomasy tvoří velkou část částic, ale plyn může obsahovat i částice z katalyzátoru. Mnoho aplikací, které využívají syntézní plyn, vyžaduje odstranění 99 % až 100 % pevných částic ze syntézního plynu. Pevné částice se rozlišují podle aerodynamického průměru. Například PM10 značí částice menší než 10 µm, PM2.5 značí částice menší než 2,5 µm. Syntézní plyn nelze použít před odstraněním pevných částic, protože pevné částice způsobují znečistění, korozi a erozi, které ovlivňuje efektivitu a bezpečnost následných operací. [6][8][9]

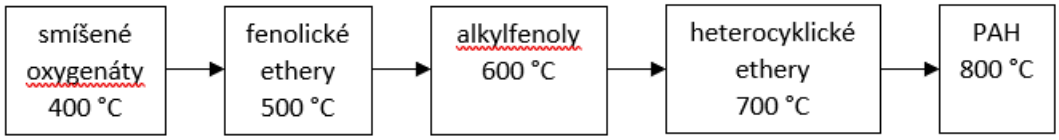
3.2.2 Dehet

Během procesu zplyňování biomasy vzniká velké množství dehtu. Dehet je směs kondenzovatelných uhlovodíků. Různá výzkumná střediska definují dehty různě. V roce 1998 se v Bruselu odborníci dohodli na definování dehtu jako všech organických kontaminantů s molekulovou hmotností větší než benzen. Kromě této definice byl vytvořen široce uznávaný "dehtový standard", který nyní poskytuje technické specifikace pro vzorkování a analýzu dehtových sloučenin. Tato směrnice byla navržena tak, aby poskytovala konzistentní základ pro měření obsahu dehtu mezi výzkumnými pracovníky. [9][10][23]

Dehet může způsobovat provozní problémy v downstream procesech, blokováním potrubí, filtračních prvků nebo znehodnocením katalyzátoru. Proto je důležité dehet ze syntézního plynu odstranit, aby byl syntézní plyn použitelný pro další operace. Během zplyňování se tvoří dehty v sérii složitých reakcích. Tvorba dehtu je závislá na reakčních podmínkách. Vzhledem k vyšší reakční teplotě se v plynné fázi objevují sekundární reakce, které přeměňují okysličené sloučeniny dehtu na lehké uhlovodíky, aromáty a olefiny, které následně vytvářejí vyšší uhlovodíky. [9][11][23]

Dehty se skládají z kondenzovaných organických sloučenin od primárních okysličených produktů až po těžší dioxidované uhlovodíky a polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH). Termochemické procesy přeměny tvoří stovky až tisíce různých druhů dehtů v reakci na provozní parametry. Důležité je složení surovin a podmínky zpracování, zejména teplota, tlak, množství a typ oxidantu a doba zdržení vstupní suroviny. Například při zplyňování dřeva je koncentrace dehtu a množství stabilních aromátů větší než při zplyňování uhlí nebo rašeliny. [9][11][12]

Dlouhé reakční doby a vyšší teploty snižují obsah dehtu, ale vedou k těžším uhlovodíkům, které jsou velmi odolné vůči další reakci. Tyto sloučeniny jsou seskupeny do primárních, sekundárních a terciálních dehtů viz. obrázek 1. Primární dehty jsou organické sloučeniny, které jsou uvolňovány ze vstupní suroviny (uhlí nebo biomasa). Vyšší teploty a delší doba pobytu vedou k sekundárním dehtům, včetně fenolů a olefinů. Další zvýšení teploty a reakční doby vedou ke vzniku terciárních dehtů, jako jsou PAH. [9][10][11]



Obrázek 1: Dělení dehtových sloučenin (zpracováno dle [9])

3.2.3 Sloučeniny síry

Sirné nečistoty se převážně vyskytují jako sirovodík (H_2S) s menším obsahem karbonylsulfidu (COS). Sloučeniny síry je ze surového syntézního plynu třeba odstranit z důvodů, že sloučeniny síry korodují na kovovém povrchu, při spalovaní syntézního plynu se sirné nečistoty oxidují na oxid siřičitý (SO_2), což je regulovaná znečisťující látka. A zejména sirné nečistoty znehodnocují katalyzátory používané pro čištění a úpravu syntézního plynu. Maximálně možné množství sirných nečistot ve vyčištěném syntézním plynu je požadováno v řádech ppb, proto aby nedošlo k výše zmíněným problémům. [9][10]

3.2.4 Dusíkaté sloučeniny

Dusíkaté nečistoty se v surovém syntézním plynu převážně vyskytují jako amoniak (NH_3) a v menším množství jako kyanovodík (HCN). Pyrolytický stupeň zplyňování a spalovaní uvolňuje dusík z proteinových struktur nebo heterocyklických aromatických sloučenin ve vstupní surovině. Množství uvolněného NH_3 a HCN je silně závislé na chemických vlastnostech (obsahu dusíku) a fyzikálních vlastnostech (velikosti částic), ale také na podmínkách procesu, tedy na teplotě**,** tlaku… Amoniak může být vytvořen přímo z biomasy při primárních reakcích nebo z HCN v sekundárních reakcích v plynné fázi. Koncentrace amoniaku v surovém syngasu obvykle nepřesahuje řád několika stovek ppm. Dusíkaté sloučeniny je třeba ze syntézního plynu odstranit, protože mohou ohrožovat správnou funkci následných operací, tak že budou reagovat s katalyzátory, nebo kvůli omezení emisí oxidu dusíku. [10][13]

3.2.5 Alkalické kovy

Mnoho surovin používaných pro zplyňování obsahuje alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Koncentrace alkálií v biomase bývá obvykle větší než u uhlí. Alkalické kovy (draslík a sodík) jsou v následných aplikacích zpracování syntézního plynu problematičtější než kovy alkalických zemin kvůli jejich vyšší reaktivitě. Některé reakce alkalických látek s jinými složkami popela z biomasy tvoří netěkavé sloučeniny, které zůstávají ve spalovacím zařízení jako spodní popel. Avšak některé alkalické sloučeniny se taví, nebo nad teplotou 600 °C se mohou odpařovat a opouštět reaktor jako aerosoly a páry. Alkalické sloučeniny přeměněné v reaktoru na formy chloridů, hydroxidů a sulfátů mohou způsobovat značné znečištění a korozi v downstream procesech. Biomasa není jediných zdrojem alkalických kovů v zplyňovacích systémech. Některé katalyzátory používané k odstranění kontaminantů ze syngasu nebo ke změně struktury syngasu obsahují katalyzátory na bázi alkalických kovů jako je kobalt, molybden, rubidium, cesium a lithium. Tyto kovy se spolu s draslíkem a sodíkem z biomasy ve vysokoteplotních úsecích procesu odpaří a kondenzují v chladnějších úsecích, kde mohou způsobit korozi nebo znečištění popelu. Odstranění alkalických kovů je důležité, proto, aby se zabránilo slinování a spékání popelu v kotlích a korozi za tepla ve zplyňovacích systémech. Katalyzátory jsou extrémně citlivé na obsah alkalických kovů a mohou být snadno znehodnoceny. Proto musí být obsah alkalických kovů někdy snížen z koncentrace řádu několika gramů na kilogram až na koncentraci řádu několik mikrogramů na kilogram. [9][14]

3.3 Čištění „horkého“ plynu (Hot gas cleanup)

Nečistoty můžeme z plynu odstraňovat dvěma hlavními metodami, které se liší v teplotě čistícího plynu během čištění, a to na metodu čištění za vyšších teplot nad 200°C (*Hot gas cleanup*) a metodu čištění za nízkých teplot pod 200°C (*Cold gas cleanup*). [9]

Metoda čištění horkých plynů za vyšších teplot nad 200°C se zaměřovala zejména na odstranění prachových částic a dehtu. Od roku 1970, kdy byly zavedeny zákony o čistotě ovzduší, se zvýšily normy na odstranění znečisťujících látek vypouštěných do ovzduší. Zvýšený zájem o výrobu syntetických paliv a požadovaná vysoká kvalita syngasu vedla k dalšímu rozvoji této metody pro odstraňování dalších složek. Obecně platí, čištění

plynu za teplot vyšších než 200°C může ovlivňovat snížení odpadu, zvýšení účinnosti následných procesů nebo lepší konverzi syngasu a méně vedlejších produktů. [9]

3.3.1 Pevné částice

Odstranění pevných částic z plynu za vyšších teplot je jedním z nejdůležitějších zlepšení pro následné operace. K jejich odstranění je možno použít mnoho zařízení, která jsou založena na jednom nebo kombinací více z následujících principů: inerční separace, bariérová filtrace, elektrostatická separace. V tabulce 3 jsou uvedena některá zařízení a jejich základní parametry jako je efektivita odstranění prachových částic, tlaková ztráta, obvyklé průtoky a spotřeba energie. [9]

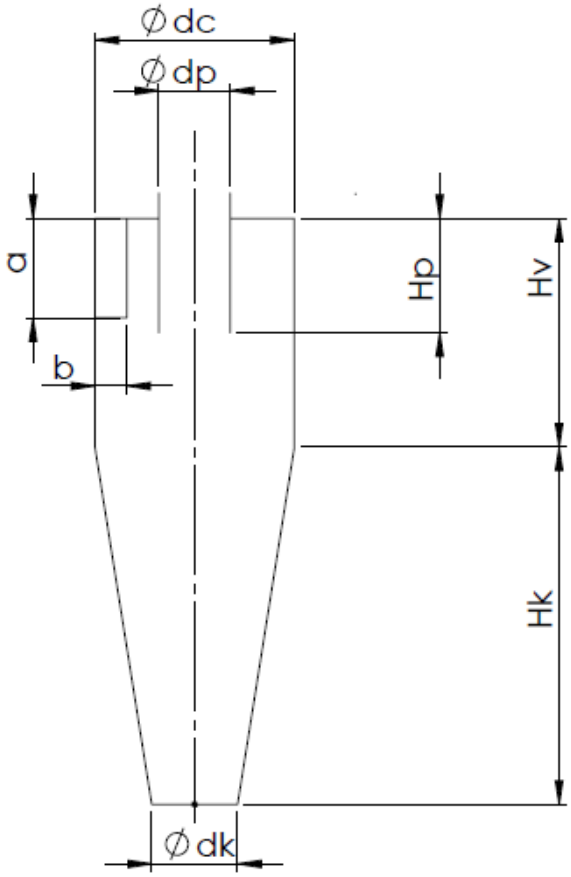
Tabulka 3: Separace p. částic za vyšších teplot – vybraná zařízení a jejich parametry [9]

zařízení	účinnost (%)	tlaková ztráta (kPa)	průtok (m3/sm2)	spotřeba energie
cyklon	90-95	střední až vysoká	vysoký	malá
náplňový filtr	>99	střední (6-10)	vysoký (0,15-0,2)	vysoká
elektrostatický odlučovač		velmi malá (0,3-0,6)	malý (0,01-0,03)	střední až vysoká
plazmový filtr		malá	malý až střední	vysoká
keramický svíčkový filtr	>99,5	střední až vysoká (5-25)	střední až vysoký (0,03-0,07)	střední
keramický trubkový filtr		střední (8-12,5)	střední až vysoký (0,03-0,07)	střední

Inerční separace

Zařízení pro inerční separaci pracují s využitím principů setrvačnosti a zrychlení pro oddělení těžších pevných látek od lehčích plynů. Nejvýznamnější zařízení v této kategorii je cyklon, existují však alternativní řešení jako např.: nárazové odlučovače nebo prachové aglomerátory. Pracovní teploty cyklonu někdy překračují 1 000 °C, a proto jsou cyklony nejčastěji využívaná zařízení pro separaci pevných nečistot za vyšších teplot. Princip cyklonu je znázorněn na obrázku 2. Proud plynu vstupuje tangenciálně do válcové části, v kuželové části se zvětšuje rychlost, dochází k odstranění pevných částic z plynu

pomocí odstředivé síly. Ve spodní třetině kuželové části dojde k obrácení směru proudu plynu a plyn středovou částí cyklonu odchází. Technické omezení cyklonu je díky jeho jednoduchosti a absenci pohyblivých částí zpravidla omezen~~a~~ pouze mechanickou pevností konstrukčních materiálů. [9] [17][18]



Obrázek 2: Cyklon – hlavní geometrické parametry

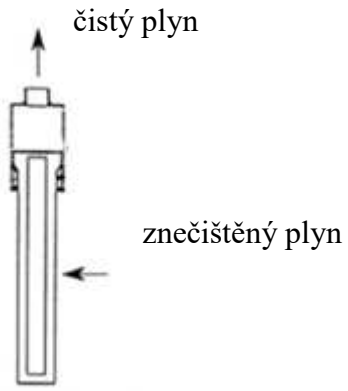
Bariérová filtrace

Filtry jsou jedním z nejběžnějších zařízení pro odstranění částic. Bariérová filtrace nastane, když plyn prochází kolem vláken, granulí nebo přes porézní monolitickou tuhou látku. Částice se během filtrace odstraňují kombinací čtyř různých mechanismů: difuze, inerční efekt, přímé zachycení nebo gravitační usazení. Porózní materiály lze také využít k odstranění částic menších, než je specifický průměr. Jak se pevné částice usazují na povrchu, efektivita se zvětšuje se zvětšující se tvorbou koláče, což způsobuje odstranění menších částic, než je specifický průměr. Když je dosažena maximální výška „koláče“, dojde k jeho odstranění a proces se může opakovat. [9][17]

Látkové filtry se k čištění plynu používají již od roku 1960. Mají vysokou efektivitu, s jejích pomocí lze odstranit částice o velikostech větších než 1 μm. Ale tyto filtry mají omezení v pracovní teplotě, kdy je lze použít do teplot maximálně 250 °C. [9]

Pevné filtry jsou většinou tvořeny keramickými nebo kovovými materiály. Jsou průběžně vylepšovány a v současnosti dokáží odstranit 99.99 % částic menší než 100 μm a mohou fungovat za teplot až 400 °C. [9][17]

Svíčkové filtry jsou typickým příkladem bariérových filtrů pro čistění plynu za vyšších teplot. Jsou to duté porézní trubky tvořené porózním keramickým materiálem viz obrázek 3. Plyn obsahující prachové částice proudí z venku přes porézní stěnu dovnitř porézní trubky, částice jsou zachytávány na povrchu porézní trubky, kde se vytváří filtrační koláč. Plyn, který projde stěnou trubky, je zbaven nečistot a odchází středem trubky k následným operacím. Odstranění filtračního koláče se provádí periodicky, kdy se do filtru pustí v protisměru inertní plyn, typicky se používá dusík. Zapojení svíčkových filtrů je většinou paralelní proto, aby v jedné větvi filtrů probíhal proces odstranění částic z plynu a v druhé větvi probíhalo čištění filtrů. [17][18]



Obrázek 3: Svíčkový filtr [9]

Elektrostatická separace

K odstranění prachových částic z plynu lze také využít jejich elektrostatických vlastností. Částice projdou silných elektrickým polem, kde se nabijí**,** a poté jsou přitahovány k uzemněné elektrodě, kde jsou neutralizovány a shromažďují se pomocí systému zachytávajících elektrod. Elektrostatické odlučovače se používají při odstranění popílku v uhelných elektrárnách při teplotách do 200 °C. Příležitostně byly použity i při teplotách nad 400 °C. Elektrostatické odlučovače mají dvě hlavní konstrukční řešení:

trubkový odlučovač a deskový odlučovač. Výkon odlučovače je ovlivněn geometrií zařízení, napětím, elektrických odporem plynu a částic a velikostí a tvarem částic. [9] [18]

3.3.2 Dehet

Dehet z plynu můžeme odstranit následnými postupy: 1) tepelné krakování, 2) katalytické krakování nebo 3) fyzikální separace. Chemická rovnováha předpokládá nepřítomnost dehtových sloučenin během zplyňování. V praxi se však během výroby vyskytuje určité množství dehtu, které se snižuje se zvyšující teplotou zplyňování. Použitím tepelného krakování nebo katalytického krakování se pokoušíme blíže přiblížit chemické rovnováze zvýšením reakčních rychlostí rozkladu dehtu. Ochlazením plynu dojde ke kondenzaci dehtových sloučenin, díky čemuž dojde ke změně skupenství na kapalinu, která je odvedena k dalšímu zpracování. Požadavky na čistotu plynu v následných operacích zpracování jsou důležitým kritériem při volbě metody pro odstranění dehtu. Při použití syntézního plynu jako palivo pro spalovací motor, může syntézní plyn obsahovat vyšší procento dehtových sloučenin a při spalování je přeměnit na jiné sloučeniny. Metody, které využívají přeměny dehtu na jiné sloučeniny**,** mohou také změnit složení plynu (např. zvýší obsah oxidu uhličitého), což může mít vliv na další syntézy nejrůznějších uhlovodíků. [11][12]

Tepelné krakování

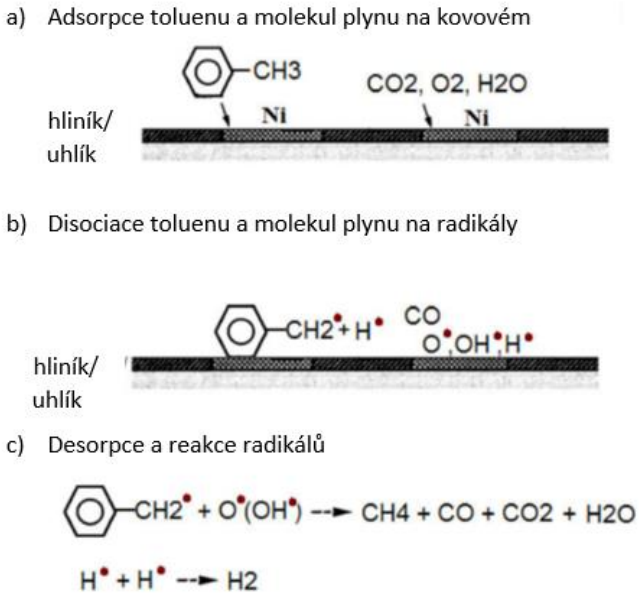
Tepelné krakování využívá vysoké teploty k rozkladu organických sloučenin na nekondenzovatelné plyny. Teploty se obvykle pohybují v rozmezí 1 100 °C až 1 300 °C, přičemž nižší teploty vyžadují delší doby zdržení pro účinné krakování. Například naftalen při teplotě 1 150 °C může být redukován o více než 80 % za přibližně 1 s, ale při teplotě 1 075 °C pro dosažení podobných výsledků je třeba více jak 5 s. Přesto**,** že je odstraňování dehtu pomocí tepelného krakování jednoduchý proces, jsou zde určité nevýhody, jako např.: je finančně náročné zakomponovat tento proces do navazujících downstream procesů. Použití tepelného krakování může zvýšit produkci sazí, což zvyšuje vytížení separačních zařízení pro odstranění pevných částic. Při použití nepřímého ohřevu syntézního plynu za zplyňovacím zařízením s fluidním ložem dochází k polymeraci dehtových sloučenin do velkých PAH a sazí. Odstranění dehtu jako sazí je také volbou, ale negativně ovlivňuje energetický obsah syngasu, dále také plyn nemusí dosahovat požadované čistoty pro navazující použití jako třeba pro palivové články. [9][13]

Katalytické krakování

Proces katalytického krakování probíhá za nižších teplot než tepelné krakování snížením aktivační energie potřebné pro rozložení dehtových sloučenin. S nižší teplotou jsou spojené i nižší náklady, ale je třeba zajistit, aby nedocházelo k poškození katalyzátoru nechtěnou chemickou reakcí. Ke znehodnocení katalyzátoru dochází, když se kontaminující molekuly v plynu adsorbují do katalyzátoru. Síra je běžným katalytickým jedem, který je schopen znehodnotit katalyzátor, způsobuje jeho popraskání (zejména kovových katalyzátorů). [3][13][19]

Při katalytickém krakování dochází k uhlíkové depozici. Organické sloučeniny se adsorbují na aktivních místech katalyzátoru, kde jsou dekarboxylovány na pevný uhlík, který se hromadí a znehodnocuje katalyzátor. Tento jev lze odstranit změnou geometrie aktivních míst nebo adsorbční/desorpční charakteristikou povrchu katalyzátoru. Optimalizace provozních podmínek jako jsou teploty, tlaky nebo složení vstupujícího plynu, může spíše ovlivnit tvorbu požadovaných produktů než tvorbu koksu. Modifikováním katalyzátoru můžeme docílit změnu rychlosti katalytické reakce nebo zvýšit odolnost katalyzátoru vůči otěru, čímž zvýšíme trvanlivost katalyzátoru. [19]

Mechanismus katalytického krakování dehtu (toluen je použit jako modelová sloučenina) probíhá jako na obrázku 4. Dehtová molekula se absorbuje na povrchu katalyzátoru a tvoří meziprodukty. CO_2, O_2, H_2O v plynu se absorbují na povrchu katalyzátoru a disociují se na CO, který se desorbuje do plynné fáze a na volné radikály O, OH a H. Reakce volných radikálů tvoří CH_4, CO_2 a H_2 a malé množství benzenu. [13]



Obrázek 4: Absorpce dehtové molekuly na povrchu katalyzátoru [13]

Katalyzátory pro krakování dehtu můžeme rozdělit do několika skupin. Torres [22] rozděluje katalyzátory podle chemických mechanismů, které zahrnují kyselé katalyzátory, katalyzátory na bázi železa a niklu. Sutton [21] rozděluje katalyzátory podle složení, na kompozice obsahující dolomity, alkalické sloučeniny a niklové sloučeniny. Dayton [19] klasifikuje pouze reformovací katalyzátory používané za zplyňovacím zařízením. Young [20] rozšiřuje Daytonovu klasifikaci katalyzátorů podle dalších kritérií. Přidává základní konstrukční parametry, jako je plocha povrchu, chemické prvky, na kterých je založen katalyzátor. V tabulce 4 jsou uvedeny některé nejčastěji používané katalyzátory pro odstranění dehtu včetně složení, pracovních podmínek a dosahované účinnosti separace. [13]

Tabulka 4: Přehled nejčastěji používaných katalyzátorů pro separaci dehtových sloučenin (zpracováno dle [13])

Katalyzátor	Chemické složení katalyzátoru	GHSV (h^{-1})	Teplota (°C)	Složení surového plynu	Účinnost separace dehtových sloučenin (%)
Fe_2O_3/SiO_2	55 wt.% SiO_2–45 wt.% Fe_2O_3	90,000	650	300 ppm C_6H_6, 10% H_2, N_2 balance	100
North Carolina Olivine	6 wt.% Fe_2O_3–31 wt.% MgO–19 wt.% SiO_2	1166	800–900	16% H_2, 8% CO, 12.0% CO_2, 16% H_2O, 4% CH_4, balance N_2, 400 ppm $C_{10}H_8$	75–98
Calcined Austrian Olivine	7 wt.% Fe_2O_3–28 wt.% MgO–21 wt.% SiO_2				32–92
Austrian Olivine	7 wt.% Fe_2O_3–28 wt.% MgO–21 wt.% SiO_2				90–100
Washington Olivine	6 wt.% Fe_2O_3–29 wt.% MgO–18 wt.% SiO_2				60–97
Australian limonite	57 wt.% Fe_2O_3–2 wt.% SiO_2–1 wt.% Al_2O_3	0.5 LHSV	440–460	80 wt.% –vacuum residue–20 wt.% decant oil	54–83
$NiO–MoO_2/Al_2O_3$	2 wt.% Ni–7 wt.% Mo–1.4 wt.%P		450–460		64–77
South American limonite	90 wt.% FeOOH–4.2 wt.% SiO_2–5.8 wt.% Al_2O_3	8200	650	1400 ppm C_6H_6, 9.6% H_2, 13% CO, 9.5% CO_2, 2.5% CH_4, 15% H_2O, He balance	95

Katalyzátor	Chemické složení katalyzátoru	GHSV (h^{-1})	Teplota (°C)	Složení surového plynu	Účinnost separace dehtových sloučenin (%)
Various dolomites	(18–21) wt.% MgO–(30–32) wt.% CaO–(0–3) wt.% SiO_2–(0–0.8) wt.% Fe_2O_3–(0–1) wt.% Al_2O_3	10,600–12,000	794–850	Gas from air-blown biomass gasifier	84–91
		11,000–12,000	814–923		94–97
		13,000–16,000	805–810		71–92
Chinese dolomite	20 wt.% MgO–31 wt.% CaO–0.7 wt.% SiO_2–0.5 wt.% Al_2O_3	12,000	650–850	N_2 bubbled through melted biomass tar	43–95
Chinese dolomite modified with Fe_2O_3	Dolomite with 5% Fe_2O_3				44–97
ICI-46-1[a]	24 wt.% NiO–13 wt.% MgO–13 wt.% CaO–14 wt.% SiO_2–29 wt.% Al_2O_3				87–99
Z4091[a]	5 wt.% Fe_2O_3–22 wt.% NiO–11 wt.% MgO–13 wt.% CaO–11 wt.% SiO_2–23 wt.% Al_2O_3				82–98
Ni/dolomite	n.a.				84–98
Metallic iron Fe	n.a.	n.a.	600–800	Gas from fluidized-bed gasification Swedish birch	10–90
Fe_2O_3	n.a.				6–22

3.3.3 Sloučeniny síry

Na rozdíl od dehtu se síra ze syntézního plynu odstraňuje pomocí sorbentu. Síru ze syntézního plynu odstraňujeme adsorpcí. Adsorpce probíhá ve třech fázích: redukce, sulfidace a regenerace. V prvním kroku se pevný sorbent redukuje na oxid, což je nezbytný krok pro chemickou adsorpci. Sulfidační reakce typicky kombinuje oxid kovu se sírou, čímž vzniká kovová sloučenina síry, jako je ZnS nebo FeS. Během regeneračního procesu dojde k obnově původního sorbentu a regenerační plyn je obohacen o oxid siřičitý. Takto na síru bohatý plyn se vede na jednotku rekuperace síry, která síru z plynu odebere a přemění ji na kyselinu sírovou nebo na elementární síru. [9][10][26]

Nejčastěji používané adsorbenty jsou oxidy kovů jako ZnO nebo Cu_2O, jelikož při použití těchto absorbentů je účinnost separace síry 99 %. V tabulce 5 jsou uvedeny nejpoužívanější sorbenty pro separaci sirných sloučenin. [9]

Tabulka 5: Přehled nejpoužívanějších sorbentů pro separaci sirných sloučenin (zpracováno dle [9])

Sorbent	Chemické složení	Kapacita (%[a])	Účinnost separace H_2S[b] ($\mu L\ L^{-1}$)	Teplotní rozsah (°C)
Zinc copper ferrite	$0.86ZnO0.14CuOFe_2O_3$	39.83	<1[c]	540–680
Copper manganese oxide	$CuMn_2O_4$	53.78	<1[d]	510–650
Zinc oxide	ZnO	39.51	7[d]	450–650
Iron oxide	Fe_3O_4	41.38	560[d]	450–700
Copper oxide	Cu_2O	22.38	<1[c]	540–700
Lime	CaO	57.14	150[e]	815–980

a Teoretické zatížení sírou na nový sorbent. (kg kg^{-1})
b Notestein uvádí pro toto prostředí molární poměr H_2O ku H_2 20-25%
c při 590 °C.
d při 650 °C.
e při 980 °C; teploty byli přepočítány z °F, původní data citovány z: Update on DEO hot gas cleanup programs form Notestein, 1989

3.3.4 Dusíkaté sloučeniny

Aktivační energie potřebná pro rozklad amoniaku je tak vysoká, že ani ve zplynovači s fluidním ložem, kde se teploty pohybují v rozmezí 800 až 900 °C, není ani takto vysoká teplota ještě dostatečně vysoká pro rozklad amoniaku bez vhodného katalyzátoru. Pro rozklad amoniaku se používá mnoho podobných katalyzátorů jako pro rozklad dehtu, jako např.: dolomitové katalyzátory nebo katalyzátory na bázi železa a niklu. Nejběžnější katalyzátory pro rozklad NH_3 jsou na bázi niklu, ruthenia a železa, viz tabulka 6. [6][13]

Tabulka 6: Přehled nejpoužívanějších katalyzátorů pro separaci dusíkatých sloučenin (zpracováno dle [13])

Katalyzátor	Chemické složení katalyzátoru	GHSV (h^{-1})	Teplota (°C)	Složení surového plynu	Účinnost separace amoniaku (%)
Ru/Al_2O_3	10 wt.% Ru	30,000	450	Pure NH_3	32
Ru/SiO_2	10 wt.% Ru		400		35
Ru/TiO_2	4.8 wt.% Ru	30,000	400	Pure NH_3	27
Ru/MgO	2.8 wt.% Ru	30,000	400	Pure NH_3	41
Ni on $Ce0.9La0.1O_2$	10 wt.% Ni	100,000	750	500 ppm NH_3 in H_2, CO, CO_2, CH_4	97
$Ru–Ni/Al_2O_3$	(2–5) wt.% Ru–(2–5) wt.% Ni	20,000	900	1040 ppm NH_3 in 10.5% H_2, 28.4% CO, 3.6% CO_2, 3.1% H_2O, N_2 balance	~90
Ru/SiO_2	10 wt.% Ru	30,000	500	Pure NH_3	64
Ni/SiO_2	10 wt.% Ni		500		10
Ni/Fumed SiO_2	5 wt.% Ni		700		93
Ru/Fumed SiO_2	5 wt.% Ru		550		97
Ni/Al_2O_3	1.2 wt.% Ni	30,000	500	15% NH_3–85% He	38
$Ni–Ce/Al_2O_3$	1.2 wt.%-1% Ce				72
146 (Johnson Matthey)	0.5% Ru/Al_2O_3	12,000	500–700	Pure NH_3	7–84
Ni monolith ($Ni/A1_2O_3$)	n.a.	2500	900	4400 ppm NH_3, in 11% CO, 14% CO_2, 5% CH_4, 10% H_2, 12% H_2O, 0–500 ppm H_2S, 3200 ppm	100
Iron containing dolomite	n.a.			toluene, N_2 balance	53
Australian limonite	90 wt.% α-FeOOH	45,000	500	2000 ppm NH_3 in He	99
Australian limonite	90 wt.% α-FeOOH	45,000	750	2000 ppm NH_3 in 20% CO, 10% H_2, 3% H_2O, He balance	90
Australian limonite	90 wt.% α-FeOOH	45,000	750	2000 ppm NH_3 in 100 ppm H_2S, He balance	99
Coal-char-supported Fe	2–6 wt.% Fe	45,000	650	2000 ppm NH_3 in He	~100

Ve srovnání s jinými katalyzátory, např. niklovými katalyzátory nebo katalyzátory na bázi železa, je dolomit pro rozklad amoniaku méně účinný. Corella a kol. [24] odpozoroval, že přidání dolomitu jako primárního katalyzátoru do zplyňovacího zařízení pro účely rozkladu dehtu zvyšuje množství amoniaku v produkovaném plynu. To je způsobeno tím, že dolomit při krakování dehtu uvolňuje dehtem vázaný dusík na amoniak. Proto, i když se amoniak může rozkládat na dolomitu, přítomnost dalších složek, jako je dehet, sníží jeho aktivitu při rozkladu amoniaku.

3.3.5 Alkalické kovy

Pro snížení koncentrace alkálií v syntézním plynu při zvýšených teplotách se běžně používají 2 procesy: 1) kondenzace alkálií jinými částicemi a 2) adsorpce na tuhé sorbenty. S klesající teplotou plynu pod kondenzační teplotu, alkalické páry kondenzují a aglomerují se nebo se zachytávají pevných částic v plynu. Aby byla dosažena efektivní účinnost odstranění, teploty musí být menší než 600 °C proto, aby se netvořily výpary alkalických látek, které by prošly přes zařízení pro odstranění částic. Sorbent k odstraňování alkalických kovů je vybírán podle několika kritérií. Musí odolávat vysokým teplotám, musí mít velkou rychlost adsorpce a vytváří přednostně nevratné adsorpce (dokáže zadržovat alkalické látky i přes kolísání provozních podmínek). Mezi další důležité faktory patří také životnost sorbentu, schopnost regenerace sorbentu. Sorbent může být na bázi přírodních materiálů jako např. jílu nebo kaolinu. Minerál jako např. bauxit je schopen odolávat teplotám až 1 000 °C. Ostatní nerosty jako je emathilit, mohou být použity pouze při nižších teplotách, neboť tvoří s alkalickými sloučeninami eutektikum s nízkým bodem tání. Bauxit odstraňuje alkálie fyzikální adsorpcí. Dosahuje efektivitu odstranění až 99 % za pouhých 0,2 s. Dá se snadno regenerovat vroucí vodou, což umožňuje jeho opětovné použití. [14]

3.4 Čištění „studeného“ plynu (Cold gas cleanup)

Hlavní charakteristikou metod čištění „studeného plynu“ (cold gas celanup), jsou její nízké provozní teploty, které se pohybují pod 200 °C, nejčastěji kolem teplot 20°C. Pokud jde o náklady, tato metoda je vhodná při aplikaci v širším měřítku, kvůli potřebě dalšího zpracování odpadních vod vznikajících při čištění plynu. Vzhledem k tomu, že se zplyňování provádí při vysokých teplotách 800 °C a více, hlavní nevýhodou metody jsou náklady spojené s ochlazením plynu. [6][9]

Metody čištění plynu za nízkých teplot můžeme rozdělit na „mokré“ a „suché“ procesy. Proces čištění plynu „za mokra“ využívá mycí věže, Venturiho pračky, mokré elektrostatické odlučovače nebo cyklony. V těchto zařízeních dochází k odstranění kontaminantů pomocí adsorpce a absorpce, filtrací, pomocí setrvačných sil nebo jejich kombinací. Procesy čištění „za sucha“ plynu využívají mechanické, fyzikální a elektrostatické odlučování pomocí cyklonů, adsorpční vrstvou nebo suchých elektrostatických odlučovačů. Aplikace „suchého“ nebo „mokrého“ procesu čištění jsou nejčastěji používané, protože umožňují snadné odstranění více kontaminantů. Například NH_3 a HCl jsou snadno rozpustné ve vodě, proto mycí věže, pračky používají vodu jako rozpouštědlo, které odstraní všechny tyto kontaminanty na základě jejich rozdílné rozpustnosti. [9][10]

3.4.1 Prachové částice

Prachové částice z plynu o teplotě kolem 20 °C můžeme odstraňovat pomocí vody. Vlhké čištění je v průmyslu velmi rozšířeno, vzhledem k jeho relativní jednoduchosti a účinnosti. Nejčastěji se pro odstranění částic v tomto případě používají pračky s rozprašovačem, pračky s nárazovými tělesy, Venturiho pračka, elektrostatické pračky. Při odstranění prachových částic pomocí praní kapalinou při použití vody jako rozpouštědla dochází současně k absorpci rozpustných kontaminantů z plynu. V tomto případě však použití vody vyžaduje nákladné zařízení na čištění vody. [9][10]

Pro odstranění částic větších než 3 mm se využívají inerciální síly. Pro částice menší než 3 mm se využívá elektrostatických sil, teplotních gradientů, vyšších tlaků kapalných par a menších velikostí kapiček kapaliny. Kombinací těchto parametrů můžeme dosáhnout optimálního výkonu odstranění částic ale za cenu vyšší spotřeby energie. [9]

Nejjednodušším technickým řešením je rozprašovací pračka. Rozprašovací trysky uvnitř komory dispergují kapalinu do souběžného nebo protiběžného proudu plynu. Toto

technické řešení zajišťuje velkou plochu pro náraz a oddělení částic kapalinou. Rozprašovací pračka má účinnost kolem 90 % pro částice větší než 5 mm a až 40 % pro sub mikronové částice. [9]

Venturiho pračka pracuje na principu nástřiku vymývací kapaliny do proudu čištěného plynu. Kapalina je pomocí trysky rozptýlena na malé kapičky, tak je dosaženo velké pravděpodobnosti kontaktu kapek s prachovými částicemi. Velikost kapek je závislá na proudění plynu a povrchovém napětí vymývací kapaliny, čím vyšší je rychlost tím klesá průměr kapek. [9]

„V první fázi čistícího procesu je v zúženém profilu proudového odlučovače rychlost proudícího plynu nesoucího prachové částice výrazně vyšší, než je rychlost kapiček nastřikované vypírací kapaliny. Proto se kapky opožďují za plynem nesoucím prachové částice a vzájemně do sebe narážejí. Kapky jsou plynem urychlovány, získávají kinetickou energii. V další fázi se v rozšiřujícím průřezu proudového odlučovače (difuzoru) rychlost plynu s prachem snižuje pod rychlost pohybu kapek kapaliny – kapky předbíhají plyn nesoucí prach – rychlostní poměry jsou proti první fázi obrácené, ale částice prachu se s kapkami opět vzájemně srážejí. Ve třetí fázi procesu jsou za proudovým odlučovačem kapky vypírací kapaliny odděleny zproudu plynu. Odlučovač kapek pracuje na principu cyklónu s využitím odstředivé síly. Odlučivost přesahuje 99 % pro částice o velikosti kolem 1 μm.“ [25]

3.4.2 Dehet

V případě čištění plynu za nízkých teplot se dehet ze surového syntézního plynu odstraňuje kapalným absorpčním činidlem. Výběr rozpouštědla je klíčový pro maximální efektivitu odstranění dehtu. Voda je jedno ze základních rozpouštědel při odstranění dehtových sloučenin ze surového syntézního plynu, protože je nejlevnější. Ve vodě se rozpouští lehké a okysličené dehtové sloučeniny, ale nepolární těžké dehtové sloučeniny a heterocyklické dehtové sloučeniny se ve vodě téměř nerozpouští, a proto je třeba zvolit jiné rozpouštědlo, viz tabulka 7. [9]

Tabulka 7: Přehled rozpouštědel pro separaci dehtových sloučenin za nízkých teplot

Absorbent	Účinnost absorpce (%)				
	Voda	Nafta fuel	Bionafta fuel	Rostlinný olej	Motorový olej
Benzene	24.1	77	86.1	77.6	61.7
Toluene	22.5	63.2	94.7	91.1	82.3
Xylene	22.1	n/a	97.8	96.4	90.7
Styrene	23.5	57.7	98.1	97.1	91.1
Phenol	92.8	n/a	99.9	99.7	97.7
Indene	28.2	97.9	97.2	97.6	88.7
Naphthalene	38.9	97.4	90.3	93.5	76.2

n/a – bylo vynecháno v primárním zdroji

Pro odstranění dehtových sloučenin, které jsou těžko rozpustné ve vodě, lze použít absorpční činidla na bázi oleje, které mají vysokou účinnost odstraňování těžkých a heterocyklických dehtových sloučenin, nebo motorovou naftu. Použití motorové nafty jako absorpčního činidla, umožňuje zařízení pracovat za vyšších teplot, čímž se zvyšuje celková účinnost procesu. Nevýhoda procesu praní fungujících na bázi ropných absorpčních činidel je ve složitosti procesu a nákladech na absorpční činidla, což vede k nárůstu ceny. Z tohoto důvodu je použití absorpčních činidel na bázi ropy ekonomicky výhodné jen pro velká zařízení. [10]

3.4.3 Sloučeniny síry

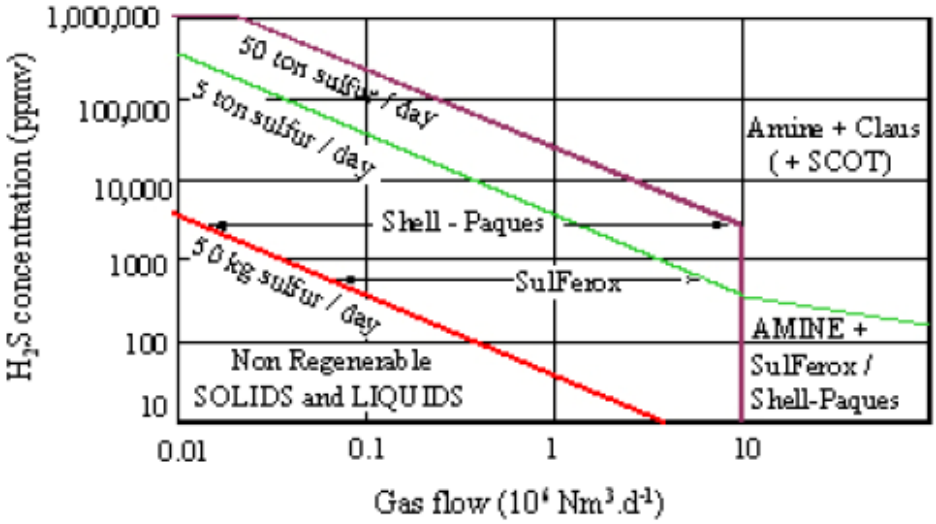
V případě čištění plynu za nízkých teplot se k odstranění sloučenin síry ze surového syntézního plynu používá „mokrý“ způsob čistění. Při „mokrém“ čištění syntézního plynu se používají dvě metody: 1) fyzikální absorpce nebo 2) chemická absorpce (absorpce s chemickou reakcí). Jako absorpční činidla se používají alkanolaminy, alkalické soli a organická rozpouštědla s vysokou afinitou. Níže jsou uvedeny nejběžnější fyzikální, chemická a hybridní rozpouštědla, která se používají k odstranění sirných sloučenin. [9] Mondal a kol. [16] uvádí, že mezi nejběžnější procesy odstranění síry patří metody MDEA, Selexol a Rectisol. Vybrané parametry těchto procesů a čistota plynu, které lze dosáhnout, jsou uvedeny v tabulce 8. Jak vybrat vhodnou metodu odstranění H_2S je prezentováno dle [26] v grafu 1. Volba metody závisí na průtoku plynu a koncentraci H_2S.

Přehled nejběžněji používaných rozpouštědel pro separaci sloučenin síry

- Fyzikální
  - Polyethylen Glykol Alkyl ether
    - Selexon
    - Castal AGR
    - Genosorb
  - Metanol
    - Rectisol
    - Ifpexol
  - N-Metyl-2-Pyrrolidone
    - Purisol
- Chemický
  - Primární aminy
    - MEA
    - DGA
  - Sekundární aminy
    - DEA
    - DIPA
  - Terciální aminy
    - MDEA
    - TEA
  - Uhličitan draselný
- Hybridní
  - Sulfinol-M
    - MEA a Sulfolan
  - Sulfinol-D
    - DIPA a Sulfolan
  - Amisol
    - Metanol a MDEA
  - Flexsorb

Tabulka 8: Absorpční vypírka pomocí procesů MDEA, Selexol a Rectisol

Rozpouštědlo	Mechanismus	Účinnost separace (%)	Typické podmínky procesu	Kvalita výstupního plynu
MDEA	Chemický	H_2S: 98–99 CO_2: ⩽30	*T*: 30–35 °C *P*: ⩽2.94 MPa	H_2S: 10–20 ppmv
Selexol	Fyzikální	H_2S: 99 CO_2: proměnná	*T*: 7–4 °C *P*: 6.87 MPa	H_2S: <30 ppmv
Rectisol	Fyzikální	H_2S: 99.5–99.9 CO_2: 98.5	*T*: 35–60 °C *P*: 8.04 MPa	H_2S: <0.1 ppmv CO_2: až na pár ppmv



Graf 1: Volba metody separace H_2S podle průtoku plynu a koncentrace H_2S [26]

3.4.4 Dusíkaté sloučeniny

Odstranění dusíkatých sloučenin především NH_3 a HCN ze surového syntézního plynu za nízkých teplot se provádí absorpcí především ve vodě. Amoniak NH_3 je vysoce rozpustný ve vodě, což z vody činí běžnou absorpční kapalinu pro separaci NH_3. K odstranění NH_3 dochází i při kondenzaci vodní páry obsažené v syntézním plynu. Obsah CO_2 a SO_2 v syntézním plynu může mít vliv na absorpci amoniaku do prací kapaliny na bázi vody. Velké množství CO_2 v syntézním plynu například zvyšuje absorpci amoniaku a kyselých plynů do vody, čímž je dosaženo vyšší hodnoty vyčištění syntézního plynu. Toho se využívá v několika aplikacích, jako je odstranění kyselého plynu vodným amoniakem jako čistícím činidlem. [9]

K odstranění dusíkatých sloučenin můžeme využít adsorpce pomocí adsorpčních činidel jako například aktivní uhlí nebo zeolity. Ale velké množství různých nečistot obsažených v syntézním plynu, která mohou být adsorbována znemožňuje ekonomické využití aplikace sorbentů. Selektivita sorbentů pro sloučeniny, jako COS a H_2S, také znesnadňuje bezpečnou a ekonomickou regeneraci sorbentů. [9][13]

4. Návrh linky pro čištění surového syntézního plynu

Podle poznatků z rešeršní části jsem navrhl zapojení linky pro čištění surového syntézního plynu, který je získáván při zplyňování dřevní štěpky, tak aby se dal vyčištěný plyn použít pro Fischer-Tropschovu (FT) syntézu k získání dalších produktů. Pro to, aby byl plyn použitelný pro FT syntézu, musí dosahovat vysoké čistoty viz. tabulka 9.

Tabulka 9: Maximální povolené koncentrace nečistot v syntézním plynu pro FT syntézu (zpracováno dle [6])

Složky plynu	F-T syntéza
Dehtové č., mg/Nm^3	< 1[a]
Prachové č., mg/Nm^3	0
Prachové č., velikost μm	
Minimum LHV, MJ/Nm^3	-
Minimum H_2, vol%	-
Maximální koncentrace alkálií, ppb	< 10
Sloučeniny síry (H_2S, SO_2, CS_2) S_2, ppm	< 1
Sloučeniny dusíku (NH_3, HCN), ppb	< 20
HCl, ppm m	< 0.1
Alkalické kovy, ppb	< 10

[a] jednotka ppmV

Pro návrh linky jsem uvažoval zpracování 10 tun dřevní štěpky za hodinu, což odpovídá produkci 11 700 kg/h syntézního plynu dle [39]. Návrh linky byl proveden pro surový syntézní plyn o složení viz tabulka 10. Data o složení surového syntézního plynu byla převzata z Boerrigter H. a kol. [7].

Tabulka 10: Složení surového syntézního plynu [7]

složka	č. složky	hodnota	jednotka
prach. částice	1	2 000	mg/Nm3
NH_3	2	2 200	mg/Nm3
dehet	3	9 400	mg/Nm3
HCl	4	130	mg/Nm3
H_2S	5	150	mg/Nm3
HCN	6	25	mg/Nm3
N_2	7	42	obj %
CO_2	8	16	obj %
CO	9	18	obj %
H_2	10	16	obj %
CH_4	11	5,5	obj %
CnH_n	12	1,8	obj %
H_2O	13	13	obj % vztaženo na suchý plyn
BTX	14	0,7	obj %

4.1 Koncepční návrh linky

Na základě uvažovaného složení surového syntézního plynu a požadavků na čistotu syntézního plynu pro FT syntézu jsem navrhl následující sestavu linky pro čištění surového syntézního plynu, viz obrázek 5.

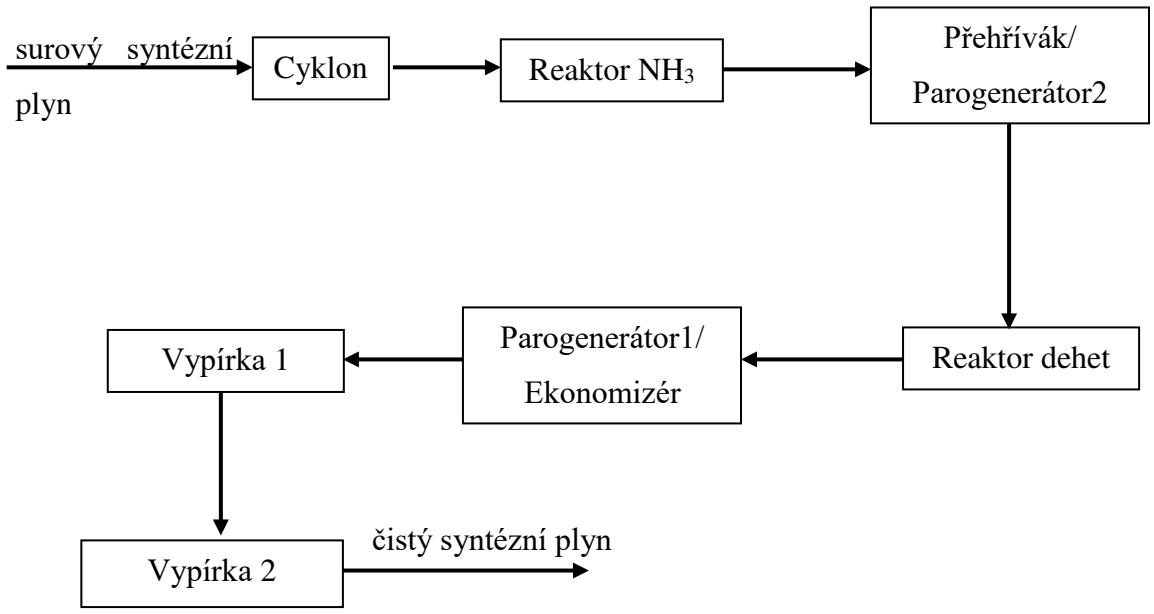
Jako první zařízení byl zařazen cyklon. Účelem cyklonu je separovat pevné částice, které by mohly způsobovat abrazi potrubí a aparátů. Cyklon byl zvolen pro jeho jednoduchost a nenáročnost na údržbu. Dalším důvodem byla vysoká teplota. Plyn vystupující ze zplynovače má teplotu 855°C. Následně byl zařazen reaktor pro katalytické odstranění NH_3 dle Ohtsuka Y. a kol [27]. Jako katalyzátor je autory navrženo aktivované uhlí modifikované železem (coal-char-supported Fe). Dle autorů je při použití tohoto katalyzátoru při teplotě 850°C konverze amoniaku 100 %. Je třeba ověřit, zda katalyzátor není náchylný na otravu dehtovými sloučeninami. Tuto informaci, resp. katalytické jedy autoři neuvádějí. [27]

Pro odstranění dehtových částic je navržen reaktor pracující při teplotě 650°C. Z toho důvodu je mezi reaktor pro odstranění amoniaku a reaktoru pro odstranění dehtových částic zařazen přehřívák a parogenerátor 2. Energie ochlazovaného plynu je využívána pro výrobu přehřáté páry.

Reaktor pro katalytické odstranění dehtových částic je navržen dle Nordgreen T. a kol. [28]. Jako katalyzátor je autory navržen katalyzátor Fe_2O_3/SiO_2. Dle autorů je při použití tohoto katalyzátoru při teplotě 650 °C konverze dehtových částic 100 %. Na základě poznatků z rešerše předpokládám, že reaktor dále odstraňuje i aromatické uhlovodíky BTX. Při výpočtu hmotnostní bilance byla uvažována konverze 99,99 %.

Dále je třeba ochladit čištěný plyn před absorbéry na teplotu cca 60°C. Z toho důvodu je mezi reaktor pro separaci dehtových částic a absorbéry zařazen parogenerátor 1 a ekonomizér. Energie ochlazovaného plynu je využívána pro předehřev vody a výrobu syté páry. Následně je zařazena absorpční vypírka HCl a HCN, kde se odstraní HCl a HCN a současně zbytkové množství prachových částic, které nebyly odseparovány v cyklonu. Jako absorbent je použita voda. Účinnost absorpce se předpokládá 100 %. Dále se předpokládá, že v koloně zároveň dojde k ochlazení plynu na teplotu 50 °C. Následuje další absorpční kolona, kde se vypere H_2S. Jako absorpční činidlo je použit uhličitan sodný Na_2CO_3. Účinnost absorpce se předpokládá 99,9 %.

Návrhové účinnosti aparátů a konverze v reaktorech jsou souhrnně uvedeny v tabulce 11.



Obrázek 5: Linka pro čištění syntézního plynu - schéma

Tabulka 11: Návrhové účinnosti aparátů a konverze v reaktorech

Zařízení		X
Cyklon	účinnost separace pevných částic	0,95
Reaktor NH_3	účinnost separace NH3	1
Reaktor dehet	účinnost separace dehtu	0,9999
Reaktor dehet	účinnost separace BTX	0,9999
Vypírka 1	účinnost separace HCL	1
Vypírka 1	účinnost HCN	1
Vypírka 1	účinnost separace částic	1
Vypírka 2	účinnost H2S	0,999

4.2 Hmotnostní bilance linky

Hmotnostní bilance linky byla provedena dle postupu Ditl, Netušil [29] v programu MS EXCEL. Jako bilancovaná veličina byl zvolen hmotnostní průtok.

4.2.1 Složení surového syntézního plynu – toky složek a složení

Objemový průtok za normálních podmínek

Pro výpočet hmotnostních toků nečistot (prachové částice, amoniak, dehet, HCl, H_2S, HCN) bylo nutné stanovit objemový průtok za normálních podmínek.

Výpočet byl proveden pomocí následujících vztahů a podmínek:

tlak p = 101,325 kPa

univerzální plynová konstanta R = 8,314 $J*K^{-1}*mol^{-1}$

teplota T = 273,15 K

molová hmotnost plynu M_{sm} = 25,2 kg/kmol

hustota plynu $\rho(T,p) = \frac{p*M}{R*T}$ (4.2.1)

hmotnostní průtok plynu $\dot{m} = 11\ 700$ kg/h

objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 10\ 518{,}6\ Nm^3/h$ (4.2.2)

hmotnostní tok složky $\dot{m}_\iota = c_i * \dot{V}$ (4.2.3)

Výpočet byl proveden pro molovou hmotnost syntézního plynu 25,2 kg/kmol, která byla vypočtena pro uvažované složení surového plynu. Vypočtené hmotnostní toky nečistot jsou uvedeny v tabulce 12.

Na základě složení suchého surového plynu a obsahu vody ve vlhkém plynu bez nečistot byl proveden výpočet hmotnostního složení bez nečistot a následně hmotnostních toků jednotlivých složek. Následně jsem vypočítal hmotnostní a molové složení surového syntézního plynu dle vztahů:

hmotnostní koncentrace $$c_i^m = \frac{m_i}{\sum m_i} \quad (4.2.4)$$

molová koncentrace $$c_i^n = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (4.2.5)$$

Vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 12.

Tabulka 12: Surový syntézní plyn – výpočtové hodnoty

složka	c_i	jednotka	$\dot{n}_i$ (kmol/h)	$\dot{m}$ (kg/h)	M (kg/kmol)	c_i^m (%)	c_i^n (%)
prach. část	2 000	mg/Nm3	0,351	21,037	60	0,180	0,076
NH_3	2 200	mg/Nm3	1,361	23,141	17	0,198	0,294
dehet	9 400	mg/Nm3	0,529	98,875	187	0,845	0,114
HCl	130	mg/Nm3	0,038	1,367	36,46	0,012	0,008
H_2S	150	mg/Nm3	0,046	1,578	34,1	0,013	0,010
HCN	25	mg/Nm3	0,010	0,263	27	0,002	0,002
N_2*1	42	obj %	168,611	4 721,112	28	40,351	36,356
CO_2*1	16	obj %	64,233	2 826,244	44	24,156	13,850
CO*1	18	obj %	72,262	2 023,334	28	17,293	15,581
H_2*1	16	obj %	64,233	128,466	2	1,098	13,850
CH_4*1	5,5	obj %	22,080	353,280	16	3,019	4,761
C_nH_n*1	1,8	obj %	7,226	202,333	28	1,729	1,558
H_2O*2	13	obj %	59,988	1 079,776	18	9,229	12,935
BTX*1	0,7	ob %	2,810	219,194	78	1,873	0,606
suma			463,777	11 700		100	100

*1 Složení suchého plynu

*2 Obsah vody ve vlhkém plynu

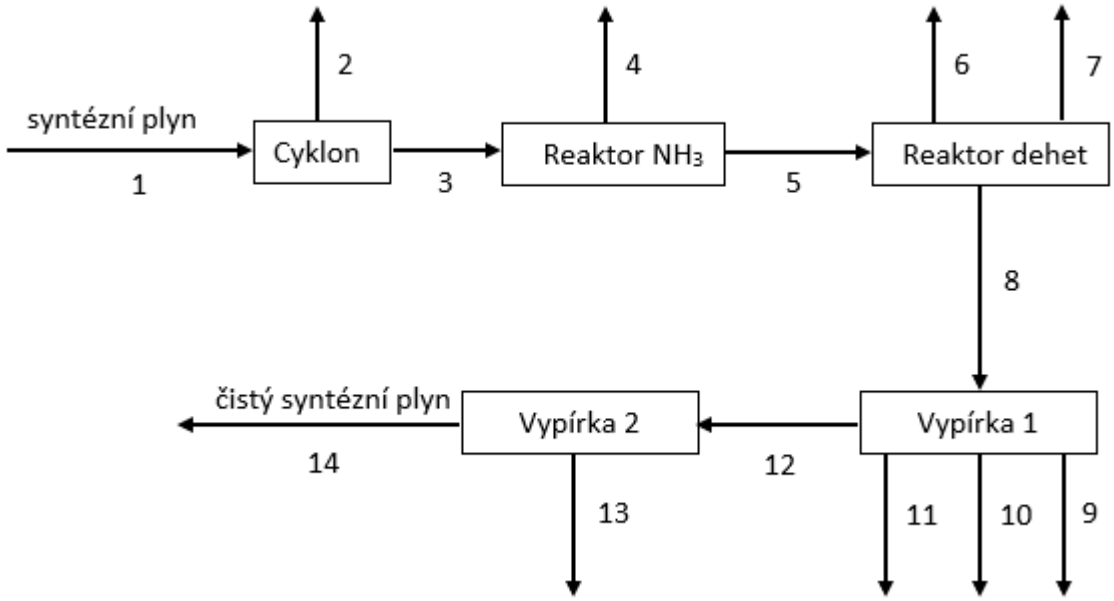
4.2.2 Postup bilancování

Číselné označení proudů, složek a aparátů

Každému procesnímu aparátu, složce a proudu jsem přiřadil číslo viz tabulka 13, podle obrázku 6

Tabulka 13: Číselné označení proudů, složek a aparátů

číslo proudu	seznam proudů	složky v proudu	číslo složky	složka	číslo aparátu	aparáty
1	syngas	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14	1	prach. část	1	Cyklon
2	prachové částice	1	2	dehet	2	Reaktor NH3
3	syngas	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14	3	NH_3	3	Reaktor dehet
4	dusík	2	4	HCl	4	Vypírka 1
5	syngas	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14	5	H_2S	5	Vypírka 2
6	dehet	3	6	HCN		
7	BTX	14	7	N_2		
8	syngas	1,2,3,4,5,6,7,8,9,10,11,12,13,14	8	CO_2		
9	HCL	4	9	CO		
10	HCN	6	10	H_2		
11	prachové částice	1	11	CH_4		
12	čistý syngas	3,5,7,8,9,10,11,12,13,14	12	C_nH_n		
13	H2S	5	13	H_2O		
14	čistý syngas	3,5,7,8,9,10,11,12,13,14	14	BTX		



Obrázek 6: Schéma číselného označení proudů, složek a aparátů

Matice konektivity

Dalším krokem je sestavení matice konektivity, která dává do spojitosti jednotlivé aparáty a proudy, které s nimi souvisí. Matice konektivity je prezentována v tabulce 14.

Tabulka 14: Matice konektivity

aparáty	proud													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	-1	-1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	1	-1	-1	-1	0	0	0	0	0	0
4	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1	-1	-1	0	0
5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	-1	-1

Tabulka dat

Dalším krokem je sestavení tabulky dat, která dává do souvislosti, jaká složka se vyskytuje v jakém proudu, viz tabulka 15.

Tabulka 15: Tabulka dat

proud														
č. složky	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	1	1	1	0	1	0	0	1	0	1	0	0	0	0
2	1	0	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	1	0	1	0	1	1	0	1	0	0	0	1	0	1
4	1	0	1	0	1	0	0	1	1	0	0	0	0	0
5	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	1	1
6	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	1	0	0	0
7	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
8	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
9	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
10	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
11	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
12	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
13	1	0	1	0	1	0	0	1	0	0	0	1	0	1
14	1	0	1	0	1	0	1	1	0	0	0	1	0	1

Počet neznámých parametrů

Součtem všech nenulových parametrů, které jsou v tabulce dat, se určí počet neznámých parametrů. V daném případě součet všech nenulových parametrů, tj. počet neznámých parametrů, je 82.

Počet bilančních rovnic

Součinem matice tabulky dat a absolutní hodnoty transponované matice konektivity se získá matice bilančních rovnic viz tabulka 16.

Potřebný počet bilančních rovnic se získá součtem všech nenulových polí matice bilančních rovnic. V daném případě součet nenulových polí matice bilančních rovnic, tj. potřebný počet bilančních rovnic, je 64.

Tabulka 16: Matice bilančních rovnic

složky	aparáty				
	1	2	3	4	5
1	3	2	2	2	0
2	2	2	0	0	0
3	2	2	3	2	2
4	2	2	2	2	0
5	2	2	2	2	3
6	2	2	2	2	0
7	2	2	2	2	2
8	2	2	2	2	2
9	2	2	2	2	2
10	2	2	2	2	2
11	2	2	2	2	2
12	2	2	2	2	2
13	2	2	2	2	2
14	2	2	3	2	2

Počet a definice doplňkových vztahů

V případě, že počet bilančních rovnic a počet neznámých parametrů je stejný, není třeba definovat další doplňkové vztahy. V případě, že počet neznámých parametrů je vyšší, než je počet bilančních rovnic, je třeba formulovat tzv. doplňkové vztahy, aby soustava rovnic byla řešitelná.

V daném případě počet neznámých parametrů je 81 a počet bilančních rovnic je 64, tj. potřebný počet bilančních doplňkových vztahů je 82 – 64 = 18.

Doplňkové vztahy použité v bilanci jsou uvedeny v tabulce 17.

Tabulka 17: Doplňkové vztahy použité v bilanci

číslo vztahu	název vztahu	hodnota	jednotka
1	referenční proud	11700	kg
2	účinnost separace p. částic	0,95	-
3	účinnost separace dehtových č.	0,999	-
4	účinnost separace H2S	0,99	-
5	účinnost separace BTX	0,9999	-
6	koncentrace prach. částic	0,001798	hmotnostní koncentrace
7	koncentrace dehtu	0,001978	hmotnostní koncentrace
8	koncentrace NH3	0,008451	hmotnostní koncentrace
9	koncentrace HCL	0,000117	hmotnostní koncentrace
10	koncentrace H2S	0,000135	hmotnostní koncentrace
11	koncentrace HCN	2,25E-05	hmotnostní koncentrace
12	koncentrace N2	0,403514	hmotnostní koncentrace
13	koncentrace CO2	0,241559	hmotnostní koncentrace
14	koncentrace CO	0,172934	hmotnostní koncentrace
15	koncentrace H2	0,01098	hmotnostní koncentrace
16	koncentrace CH4	0,030195	hmotnostní koncentrace
17	koncentrace C2H4	0,017293	hmotnostní koncentrace
18	koncentrace BTX	0,018735	hmotnostní koncentrace

Matice koeficientů

Matice koeficientů je čtvercová matice o rozměru odpovídajícím počtu neznámých parametrů. V daném případě je matice koeficientů čtvercová matice o 82 sloupcích a 82 řádcích. Ve sloupcích jsou zapsány jednotlivé proudy a složky, které se v proudech nacházejí.

V řádcích jsou uvedeny všechny aparáty a složky, které aparátem prochází, což v daném případě odpovídá 64 řádkům (odpovídá počtu bilančních rovnic). Zbylých 18 řádků jsou doplňkové vztahy, jako je referenční proud, hmotnostní koncentrace jednotlivých složek plynu a účinnosti jednotlivých zařízení.

V tabulce 18 níže je uveden pro ilustraci výřez části matice koeficientů. Kompletní matice koeficientů je uvedena v příloze práce.

Tabulka 18: Matice koeficientů – část

proud		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
složka		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
aparát	složka	m1;1	m1;2	m1;3	m1;4	m1;5	m1;6	m1;7	m1;8	m1;9	m1;10
1	1	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
1	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0
1	3	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
1	4	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0
1	5	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0
1	6	0	0	0	0	0	1	0	0	0	0
1	7	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
1	8	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0
1	9	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
1	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1

Vektor pravých stran

Vektor pravých stran má všechny řádky rovné nule kromě řádku referenčního proudu. V tomto případě je tak v tomto řádku uveden průtok zpracovávaného plynu, tj. 11 700 kg/h.

Vektor neznámých

Vektor neznámých obsahuje vypočtené hodnoty neznámých parametrů. V tomto případě vektor neznámých obsahuje tok jednotlivých složek v jednotlivých proudech.

Vektor neznámých se vypočte jako součin matice koeficientů a vektoru pravých stran.

V tabulce 19 níže je pro ilustraci uvedena část vektoru neznámých. Kompletní vektor neznámých je uveden v příloze práce.

Tabulka 19: Vektor neznámých - část

složka	hodnota	jednotka
m1;1	21,04	kg/h
m1;2	23,14	kg/h
m1;3	98,87	kg/h
m1;4	1,37	kg/h
m1;5	1,58	kg/h
m1;6	0,26	kg/h
m1;7	4721,11	kg/h
m1;8	2826,24	kg/h
m1;9	2023,33	kg/h
m1;10	128,47	kg/h

Účelem navržené linky je vyčištění surového syntézního plynu na parametry vhodné pro FT syntézu. Vypočtené složení a toky jednotlivých složek čistého syntézního plynu jsou uvedeny v tabulce 20. Z výsledků vyplývá, že za daných předpokladů jsou požadavky na čistotu syntézního plynu pro FT syntézu, tj. aby plyn neobsahoval více jak 1 ppmV dehtových sloučenin a 1 ppmV H_2S, splněny.

Tabulka 20: Vypočtené toky a složení čistého syntézního plynu – proud 14

č. proudu; č. složky	složka	hodnota	jednotka	hodnota	jednotka
m14;3	dehet	0,01	kg/h	0,115	ppmV
m14;5	H_2S	0,002	kg/h	0,101	ppmV
m14;7	N_2	4721,1	kg/h	4987,8	kg/h
m14;8	CO_2	2826,2	kg/h	2985,9	kg/h
m14;9	CO	2023,3	kg/h	2137,6	kg/h
m14;10	H_2	128,47	kg/h	135,72	kg/h
m14;11	CH_4	353,28	kg/h	339,3	kg/h
m14;12	C_nH_n	202,33	kg/h	118,76	kg/h
m14;13	H_2O	1079,8	kg/h	992,46	kg/h
m14;14	BTX	0,022	kg/h	0,613	ppmV

4.3 Entalpická bilance syntézního plynu

Surový syntézní plyn vzniká při zplyňování při teplotách cca 855 °C a obsahuje různé nežádoucí nečistoty. Pro jejich odstranění se používají různé procesy, které vyžadují různé pracovní teploty. Na začátku procesu čištění má tak plyn teplotu 855 °C a na konci u mokré vypírky cca 50 °C. Během procesu čištění se tak musí plyn ochladit. Pro vyšší ekonomičnost provozu můžeme toto odvedené teplo využít k výrobě páry.

Při výpočtu se předpokládá, že:
1) Plyn nejprve vstupuje do cyklonu, kde se tepelnými ztrátami ochladí o 5 °C.
2) Poté vstupuje do reaktoru, kde se odstraní sloučeniny amoniaku. Na výstupu z reaktoru má plyn teplotu 850 °C a je třeba jej zchladit na teplotu 650 °C, než vstoupí do reaktoru, kde se odstraní dehtové sloučeniny. Mezi reaktory je vložen přehřívák a parogenerátor 2.
3) Na výstupu z reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin má plyn teplotu 650 °C a musí být zchlazen na teplotu 60 °C před tím, než vstoupí do vypírky 1. Proto je mezi reaktorem a kolonou instalován parogenerátor 1 a ekonomizér.
4) Ve vypírce 1 se plyn při styku s vodou ochladí na 50 °C.
5) Ve vypírce 2 se změna teploty plynu již neuvažuje vzhledem k teplotě absorpčního roztoku.

Pro výpočty měrné tepelné kapacity a entalpie byla použita teplotní závislost měrné tepelné kapacity, resp. molové tepelné kapacity ve tvaru polynomiální závislosti:

$$c_p = a + b.T + c.T^2 + d.T^3 \qquad (4.3.1)$$

Konstanty polynomiální závislosti hlavních složek (vliv nečistoty zanedbávám) jsou uvedené v tabulce 21.

Tabulka 21: Molová tepelná kapacita - konstanty teplotní závislosti [30]

složka	a	b	c	d
N_2	31,15	-0,01357	0,000026796	-1,1681E-08
CO_2	19,795	0,07344	-0,00005602	1,328E-08
CO	30,869	-0,01285	0,00002789	-1,272E-08
H_2	27,143	0,009274	-0,00001381	7,645E-09
CH_4	19,25	0,05213	0,00001197	-1,132E-08
C_nH_n	3,806	0,1566	-0,00008348	1,755E-08
H_2O	32,243	0,0019238	0,000010555	-3,596E-09

Kondenzace/vypařování vody - kontrola rosného bodu vody

tlak $p = 101{,}325\ kPa$

koncentrace vody v plynu $c^n_{H2O} = 0{,}13$

parciální tlak vody $p_{H2O} = 12{,}159\ kPa$

konstanty Antoinovy rovnice $A = 7{,}19621$

$B = 1730{,}63$

$C = 233{,}426$

teplota rosného bodu $t = \frac{B}{A - \log p} - C = 51{,}2°C$ (4.3.2)

Výpočet kondenzace

molový tok plynu $\dot{n_{gin}} = 0{,}128\ kmol/s$

molový tok H2O vstup $\dot{n_{H2Oin}} = 0{,}016\ kmol/s$

molový tok suchého plynu $\dot{n_s} = \dot{n_{gin}} - \dot{n_{H2O\ in}} = 0{,}11 kmol/s$ (4.3.3)

tlak sytých par (T=50 °C) $p''_{(tgout)} = 12{,}3$ kPa

koncentrace H2O výstup $c^n_{H2Oout} = \frac{p''_{(tgout)}}{p} = 0{,}121$ (4.3.4)

koncentrace suchý plyn výstup $c^n_{s\,out} = 1 - c_{nH2Oout} = 0{,}87$ (4.3.5)

molový tok plynu výstup $\dot{n_{gout}} = \frac{\dot{n_s}}{c^n_{s\,out}} = 0{,}128\ kmol/s$ (4.3.6)

molový tok H2O výstup $\dot{n_{H2Oout}} = \dot{n_{gout}} - \dot{n_s} = 0{,}0155\ kmol/s$ (4.3.7)

zkondenzované množství

$$\Delta\dot{n_{kond}} = \dot{n_{H2Oin}} - \dot{n_{H2Oout}} = 0{,}0004\ kmol/s \quad (4.3.8)$$

hmotnostní tok zkondenzované H2O

$$\Delta\dot{m}_{kond} = \Delta\dot{n}_{kond} * M_{H2O} = 0{,}007 kg/s = 26 \text{ kg/h} \qquad (4.3.9)$$

Předpokládaná teplota plynu ve vypírce 1 (50°C) je jen těsně pod vypočtenou teplotou rosného bodu (51,2°C). Vykondenzované množství vody tvoří pouze 2,5 % z celkového toku vodní páry. Z toho důvodu byla kondenzace zanedbána a nebyla při výpočtu uvažována.

4.3.1 Entalpická bilance cyklonů

teplota vstup $T_{in} = 855°C$

teplota výstupu $T_{out} = 850°C$

měrná tepelná kapacita $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (4.3.10)

entalpie $h_i = aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 + C$ (4.3.11)

rozdíl entalpie $\Delta h_i = h_1 - h_2$ (4.3.12)

molový tok $\dot{n}_\iota = \frac{\dot{m}_\iota}{M_i}$ (4.3.13)

tepelný výkon $\dot{Q} = \sum \Delta h_i * \dot{n}_\iota$ (4.3.14)

Vybrané vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 22. Vypočtené tepelné ztráty cyklonů činí 25,3 kW.

Tabulka 22: Entalpická bilance cyklonů

složka	cp_1 (kJ/kmol*K)	cp_2 (kJ/kmol*K)	h_1 (kJ/kmol)	h_2 (kJ/kmol)
N_2	33,17	33,16	34600,92	34435,09
CO_2	50,42	50,43	47632,33	47380,22
CO	33,60	33,60	34844,94	34676,94
H_2	31,01	30,97	33009,31	32854,37
CH_4	77,04	76,86	56035,23	55650,47
C_nH_n	99,43	99,25	71100,74	70604,05
H_2O	42,68	42,62	41194,65	40981,38
složka	Δ h (kJ/kmol)	$\dot{m}$ (kg/s)	$\dot{n}_\iota$(kmol/s)	Δ h*$\dot{n}_\iota$ (kJ/s)
N_2	165,84	1,31	0,0468	7,77
CO_2	252,11	0,79	0,0178	4,50
CO	168,00	0,56	0,0201	3,37
H_2	154,94	0,04	0,0178	2,76
CH_4	384,76	0,10	0,0061	2,36
C_nH_n	496,69	0,06	0,0020	1,00
H_2O	213,27	0,30	0,0167	3,55
$\dot{Q}$				25,3 kW

4.3.2 Entalpická bilance přehříváku a parogenerátoru 2

Horká strana:

Plyn vstupuje do aparátu při teplotě 850 °C a vystupuje při teplotě 650 °C.

teplota vstup $T_{in} = 850°C$

teplota výstupu $T_{out} = 650°C$

měrná tepelná kapacita $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (4.3.15)

entalpie $h_i = aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 + C$ (4.3.16)

rozdíl entalpie $\Delta h_i = h_1 - h_2$ (4.3.17)

množství látky $\dot{n}_\iota = \frac{\dot{m}_\iota}{M_i}$ (4.3.18)

tepelný výkon $\dot{Q} = \sum \Delta h_i * n_i$ (4.3.18)

Vybrané vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 23. Vypočtený tepelný výkon přehříváku a parogenerátoru 2 (resp. potřebný chladící výkon plynu) činí 994,7 kW.

Tabulka 23: Entalpická bilance přehříváku a parogenerátoru 2 – horká strana

složka	cp_1 (kJ/kmol*K)	cp_2 (kJ/kmol*K)	h_1 (kJ/kmol)	h_2 (kJ/kmol)
N_2	33,16	32,27	34435,09	27879,99
CO_2	50,43	50,30	47380,22	37287,35
CO	33,60	32,77	34676,94	28025,62
H_2	30,97	29,95	32854,37	26775,29
CH_4	76,86	68,67	55650,47	41067,07
C_nH_n	99,25	91,04	70604,05	51536,05
H_2O	42,62	40,18	40981,38	32699,88
složka	Δ h (kJ/kmol)	$\dot{m}$ (kg/s)	$\dot{n}_\iota$ (kmol/s)	Δ h*$\dot{n}_\iota$ (kJ/s)
N_2	6555,10	1,31	0,0468	307,02
CO_2	10092,87	0,79	0,0178	180,08
CO	6651,32	0,56	0,0201	133,51
H_2	6079,08	0,04	0,0178	108,47
CH_4	14583,40	0,10	0,0061	89,44
C_nH_n	19068,00	0,06	0,0020	38,27
H_2O	8281,50	0,30	0,0167	138,00
Q				994,7 kW

4.3.3 Entalpická bilance ekonomizéru a parogenerátoru 1

Horká strana:

Plyn vstupuje do aparátu při teplotě 650 °C a vystupuje při teplotě 60 °C.

teplota vstup	$T_{in} = 650°C$	
teplota výstupu	$T_{out} = 60°C$	
měrná tepelná kapacita	$c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$	(4.3.19)
entalpie	$h = aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 + C$	(4.3.20)
rozdíl entalpie	$\Delta h_i = h_1 - h_2$	(4.3.21)
množství látky	$\dot{n}_\iota = \frac{\dot{m}_\iota}{M_i}$	(4.3.22)
tepelný výkon	$\dot{Q} = \sum \Delta h_i * \dot{n}_\iota$	(4.3.23)

Vybrané vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 24. Vypočtený tepelný výkon ekonomizéru a parogenerátoru 1 (resp. potřebný chladící výkon plynu) činí 2643,5 kW.

Tabulka 24: Entalpická bilance ekonomizéru a parogenerátoru 1 – horká strana

složka	cp_1 (kJ/kmol*K)	cp_2 (kJ/kmol*K)	h_1 (kJ/kmol)	h_2 (kJ/kmol)
N_2	32,27	29,17	27879,99	9918,86
CO_2	50,30	38,53	37287,35	10020,65
CO	32,77	29,21	28025,62	9875,48
H_2	29,95	28,98	26775,29	9410,68
CH_4	68,67	37,53	41067,07	9418,74
C_nH_n	91,04	47,36	51536,05	8983,53
H_2O	40,18	33,92	32699,88	10967,54
složka	Δ h (kJ/kmol)	$\dot{m}$ (kg/s)	$\dot{n}_\iota$ (kmol/s)	Δ h*$\dot{n}_\iota$ (kJ/s)
N_2	17961,13	1,31	0,0468	841,24
CO_2	27266,70	0,79	0,0178	486,50
CO	18150,14	0,56	0,0201	364,32
H_2	17364,61	0,04	0,0178	309,83
CH_4	31648,34	0,10	0,0061	194,11
C_nH_n	42552,52	0,06	0,0020	85,41
H_2O	21732,35	0,30	0,0167	362,13
$\dot{Q}$				2643,5 kW

4.3.4 Entalpická bilance vypírky 1

Horká strana:

Plyn vstupuje do aparátu při teplotě 60 °C a vystupuje při teplotě 50 °C. Plyn se ochlazuje při kontaktu s absorpčním roztokem. Absorpční teplo se neuvažuje.

teplota vstup $T_{in} = 60°C$

teplota výstupu $T_{out} = 50°C$

měrná tepelná kapacita $c_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (4.3.24)

entalpie $$h = aT + \frac{1}{2}bT^2 + \frac{1}{3}cT^3 + \frac{1}{4}dT^4 + C \quad (4.3.25)$$

rozdíl entalpie $$\Delta h_i = h_1 - h_2 \quad (4.3.25)$$

množství látky $$\dot{n}_\iota = \frac{\dot{m}_\iota}{M_i} \quad (4.3.26)$$

tepelný výkon $$\dot{Q} = \sum \Delta h_i * \dot{n}_\iota \quad (4.3.27)$$

Vybrané vypočtené hodnoty jsou uvedeny v tabulce 25. Vypočtený tepelný výkon převedený z plynu do absorpčního roztoku, resp. potřebný chladící výkon pro chlazení absorpčního plynu činí 40,4 kW.

Tabulka 25: Entalpická bilance vypírky 1 – horká strana

složka	cp_1 (kJ/kmol*K)	cp_2 (kJ/kmol*K)	h_1 (kJ/kmol)	h_2 (kJ/kmol)
N_2	29,17	29,17	9918,86	9627,16
CO_2	38,53	38,13	10020,65	9637,34
CO	29,21	29,20	9875,48	9583,42
H_2	28,98	28,96	9410,68	9120,98
CH_4	37,53	36,96	9418,74	9046,28
C_nH_n	47,36	46,29	8983,53	8515,29
H_2O	33,92	33,85	10967,54	10628,70
složka	Δh (kJ/kmol)	$\dot{m}$ (kg/s)	$\dot{n}_\iota$ (kmol/s)	Δ h*$\dot{n}_\iota$ (kJ/s)
N_2	291,70	1,31	0,0468	13,66
CO_2	383,31	0,79	0,0178	6,84
CO	292,06	0,56	0,0201	5,86
H_2	289,69	0,04	0,0178	5,17
CH_4	372,45	0,10	0,0061	2,28
C_nH_n	468,25	0,06	0,0020	0,94
H_2O	338,84	0,30	0,0167	5,65
Q				40,4 kW

5. Základní návrh jednotlivých aparátů

5.1 Návrh reaktoru pro odstranění NH_3

Pro odstranění amoniaku byl použit katalytický reaktor dle Yasuo Ohtsuka a kol. [27]. Jako katalyzátor je autory navrženo aktivované uhlí modifikované železem (coal-char-supported Fe). Dle autorů je při použití tohoto katalyzátoru při teplotě 850 °C konverze amoniaku 100 % při objemovém zatížení 45 000 h^{-1}.

Objem katalyzátoru byl navrhnut dle následujícího postupu:

Tlak p = 101,325 kPa

Teplota T = 1123,15 K

Hustota $\rho_{(850\,°C)}$ = 0,273 kg/m^3

Hmotnostní průtok plynu $\dot{m}$ = 11680 kg/h

Objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 42661{,}8\ m^3/h$ (5.1.1)

Objem katalyzátoru

$$V_{kat} = \frac{průtok\ v\ m^3/h}{objem.zatížení\ v\ 1/h} = 0{,}948\ m^3 = 948\ l \quad (5.1.2)$$

5.2 Návrh reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin

Pro odstranění dehtových sloučenin byl použit katalytický reaktor dle Nordgreen T. a kol. [28]. Jako katalyzátor je autory navržen Fe_2O_3/SiO_2 katalyzátor o složení 55 obj. % SIO_2 a 45 obj. % Fe_2O_3. Dle autorů je při použití tohoto katalyzátoru při teplotě 650 °C konverze dehtových částic 100 % při objemovém zatížení 90 000 h^{-1}.

Objem katalyzátoru byl navrhnut dle následujícího postupu:

Tlak p = 101,325 kPa

Teplota T =923,15 K

Hustota $\rho_{(650\,°C)}$ = 0,329 kg/m^3

Hmotnostní průtok plynu $\dot{m}$ = 11656,9 kg/h

Objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 34994{,}5\ m^3/h$ (5.2.1)

Objem katalyzátoru

$$V_{kat} = \frac{průtok\ v\ m^3/h}{objem.zatížení\ v\ 1/h} = 0{,}388\ m^3 = 388\ l \qquad (5.2.2)$$

5.3 Návrh cyklonu pro odstranění prachových částic

Cyklon byl navržen ve dvou variantách. Pro každou variantu byl vypočítán kritický průměr D_{50} a křivka frakční odlučivosti.

Geometrie cyklonu –varianta 1 (dále jen Cyklon V1) byla navržena na základě geometrické podobnosti z návrhu cyklonu převzatého ze skript Novák a kol.: Hydraulické pochody v chemickém a potravinářském průmyslu [31].

Geometrie cyklonu – varianta 2 (dále jen Cyklon V2) byla převzata pro cyklon od výrobce TEMA AERNOVA [32], dle dostupných parametrů z katalogu a v případě potřebných rozměrů, které nebyly uvedené v katalogu, byly tyto rozměry dopočítány podle měřítka výkresu. V podkladech výrobce není křivka frakční odlučivosti prezentována.

Objemový průtok plynu:

Tlak	p = 101,325 kPa	
Teplota	T =1128,15 K	
Hustota	$\rho_{(855\,°C)}$ = 0,272 kg/m^3	
Hmotnostní průtok plynu	$\dot{m}$ = 11 700 kg/h	
Objemový průtok plynu	$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 42\ 930{,}82\ m^3/h$	(5.3.1)

Pro vypočtený celkový objemový průtok plynu 43 443 m^3/h navrhuji použít dva cyklony.

5.3.1 Výpočtové vztahy pro návrh cyklonu

Návrh cyklonu je proveden podle následujících vztahů dle Novák a kol. [31]:

objemový průtok	$\dot{V} = \frac{\dot{V_{celkem}}}{2}$	(5.3.2)
poměr S_1/S_p	$\frac{S_1}{S_p} = 0{,}9$	(5.3.3)
vstupní průřez	$S_1 = ab$	(5.3.4)

plocha průřezu $S_p = \frac{\pi d_p^2}{4}$ (5.3.5)

hodnota poměru $\frac{2*b}{D_c}$ (5.3.6)

součinitel hydraulického tření

$$\lambda_1 = \left\{\left(\frac{0{,}628 H_c (D_c - d_p)\eta}{\dot{V}_1 d_p \rho}\right)^{1{,}63} + \{40{,}3 + 5{,}4 * 10^{-3}[-\ln(k^* + 10^{-6})]^5\}^{-2}\right\}^{0{,}4} \quad (5.3.7)$$

absolutní drsnost $k_{stř} = 3 * 10^{-6} m$

relativní drsnost $k^* = \frac{k_{stř}}{D_c}$ (5.3.8)

dyn. viskozita plynu (= vzduch) $\eta = 0{,}000044252$ Pa.s

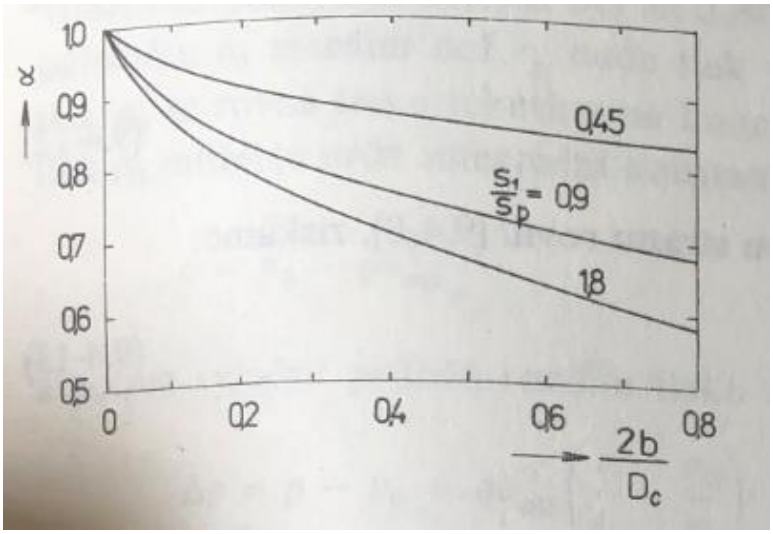
součinitel $\lambda_s = 1{,}7 f (\frac{\rho_s - \rho}{\rho}) \frac{S_1 w_1 \alpha}{R_s \sqrt{D_c d_p}}$ (5.3.9)

součinitel tření částic o stěnu $f = 0{,}6$

poloměr R_s $R_s = \frac{D_c - b}{2}$ (5.3.10)

exponent n $n = 1 - \frac{\ln[\frac{S_1 \alpha}{S_1 \alpha + (\lambda_1 + \lambda_s)\pi R_s H_c}]}{\ln \frac{d_p}{D_c}}$ (5.3.11)

součinitel α hodnota α je odečtena z z grafu 2



Graf 2: Graf pro určení součinitele α [31]

výška H_o $$H_0 = H_v - H_p + \frac{D_c - d_p}{D_c - d_k} H_k \quad (5.3.12)$$

Ljaščenkovo číslo Ly_{50} $$Ly_{50} = \frac{u_1 S_1^3 \rho^2}{2\pi H_0^3 d_p^2 (\rho_s - \rho)\eta} \left(\frac{\alpha D_c}{2R_s}\right)^2 \left(\frac{d_p}{D_c}\right)^{2n} \quad (5.3.13)$$

Reynoldsovo číslo Re_{50} $$Re_{50} = [(18Ly_{50})^{0,42} + (0,3Ly_{50})^{0,84}]^{1,19} \quad (5.3.14)$$

kritický průměr D_{50} $$D_{50} = \frac{\pi Re_{50} d_p H_0 \eta}{u_1 S_1 \rho} \quad (5.3.15)$$

parametry modelu frakční odlučivosti:

parametr $k_{\varphi t}$ $$k_{\varphi t} = 1{,}862 - 0{,}723n \quad (5.3.16)$$

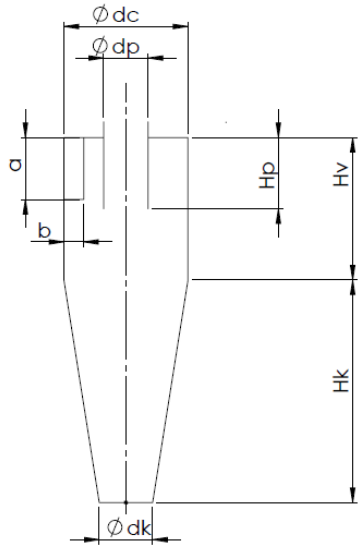
exponent n_φ $$n_\varphi = \frac{0{,}3665}{\ln k_{\varphi t}} \quad (5.3.17)$$

parametr $k_{\varphi e}$ volím $k_{\varphi e} = 1$

průběh frakční odlučivosti $$\varphi_i(D_i) = 1 - \exp\left[-\left(\frac{D_i}{D_{50} k_{\varphi t} k_{\varphi e}}\right)^{n_\varphi}\right] \quad (5.3.18)$$

5.3.2 Návrh cyklonu V1

Rozměry cyklonu jsou uvedeny v tabulce 26. Geometrie cyklonu včetně označených rozměrů je prezentována na obrázku 7. Průběžné vypočtené parametry jsou uvedeny v tabulce 26. Vypočtený kritický rozměr částice D_{50} je $2{,}8*10^{-5}$ m.



Obrázek 7: Geometrie cyklonu V1

Tabulka 26: Cyklon V1: geometrie a vypočtené parametry

veličina	hodnota	jednotka
V	21 465	m^3/h
poměr S_1/S_p	0,9	
u	10,5	m/s
S_1	0,57	m^2
b	0,4	m
a	1,2	m
S_p	0,7	m^2
d_p	0,9	m
d_c	1,9	m
$2b/D_c$	0,42	
d_k	0,3	m
H_v	3,8	m
H_p	1,9	m
H_k	2,85	m
H_o	3,68	m
H_c	6,65	m
dyn. visk. -vzduch	4,43E-05	kg/m*s
R_s	0,35	m
alfa	0,75	
hustota plynu při 855 °C	0,272	kg/m^3
hustota prach. částic	2600	kg/m^3
$k_{stř}$	0,000003	m
k*	1,58E-06	
$\lambda 1$	0,003464	
součinitel tření f	0,6	
w1	0,001798	
λs	0,00099	
n	0,90126	
Ly50	0,00053	
Re50	0,09865	
D50	2,79E-05	m
k_{fit}	1,21038	
n_{fi}	1,91945	
k_{fie}	1	

Vypočtené hodnoty frakční odlučivosti φ_i pro zvolené hodnoty D_i jsou uvedeny v tabulce 27 a graficky prezentovány v grafu 3.

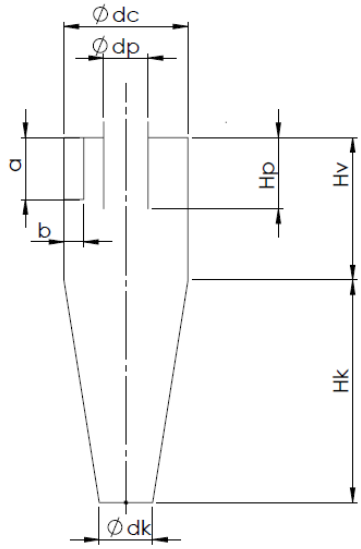
Tabulka 27: Cyklon V1 – vypočtené hodnoty frakční odlučivosti

Di (m)	φ_i (-)
0,000001	0,001159
0,000004	0,016452
0,000015	0,189187
0,000025	0,428258
0,000035	0,65578
0,000045	0,822293
0,000055	0,921085
0,000065	0,969783
0,000075	0,990003
0,000085	0,997138

Graf 3: Cyklon V1 - frakční odlučivost cyklonu

5.3.3 Návrh cyklonu V2

Geometrie cyklonu V2 byla převzata pro cyklon od výrobce TEMA AERNOVA [32], dle dostupných parametrů z katalogu a v případě potřebných rozměrů, které nebyly uvedené v katalogu, byly tyto rozměry dopočítány podle měřítka výkresu. Rozměry cyklonu jsou uvedeny v tabulce 28. Geometrie cyklonu včetně označených rozměrů je prezentována na obrázku 8. Průběžné vypočtené parametry jsou uvedeny v tabulce 28. Vypočtený kritický rozměr částice D_{50} je $2{,}5*10^{-5}$ m.



Obrázek 8: Geometrie cyklonu V2

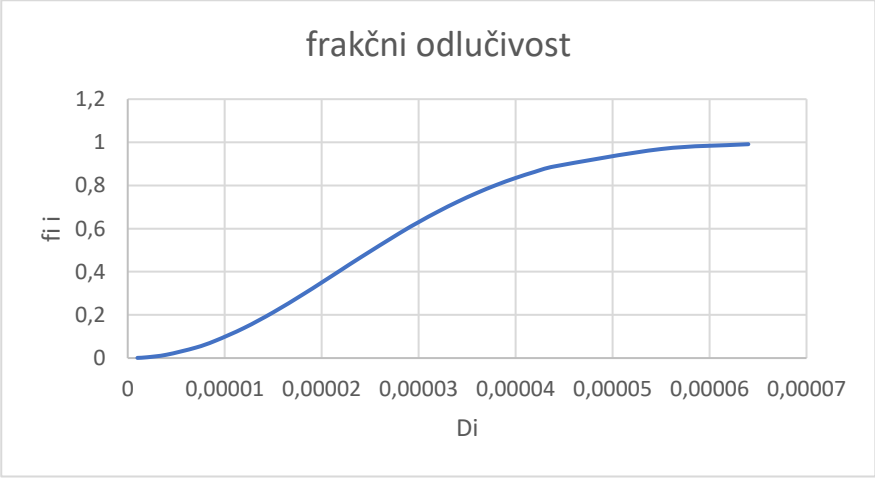
Tabulka 28: Cyklon V2: geometrie a vypočtené parametry

veličina	hodnota	jednotka
V	21 465,41	m3/h
poměr S1/Sp	0,9	
u	14,59636	m/s
S1	0,4085	m2
b	0,43	m
a	0,95	m
Sp	0,45	m
dp	0,84	m
dc	1,5	m
2b/Dc	0,573333	
dk	0,67	m
Hv	1,885	m
Hp	0,94	m
Hk	2,4	m
Ho	2,853434	m
Hc	4,285	m
dyn. visk.-vzduch	4,43E-05	kg/m*s
alfa	0,72	
hustota plynu při 855 °C	0,272	kg/m3
hustota prach. částic	2600	kg/m3
$k_{stř}$	0,000003	m
k*	0,000002	
$\lambda 1$	0,002812	
Rs	0,275	m
součinitel tření f	0,6	
w1	0,001798	
λs	0,000801	
n	0,923301	
Ly50	0,000835	
Re50	0,123517	
D50	2,53E-05	m
k_{fit}	1,194454	
n_{fi}	2,062593	
k_{fie}	1	

Vypočtené hodnoty frakční odlučivosti φ_i pro zvolené hodnoty D_i jsou uvedeny v tabulce 29 a graficky prezentovány v grafu 4.

Tabulka 29: Cyklon V2 – vypočtené hodnoty frakční odlučivosti

D_i (m)	φ_i (-)
0,000001	0,000882
0,000004	0,015284
0,000009	0,078757
0,000015	0,209643
0,00002	0,346791
0,000024	0,462203
0,00003	0,625742
0,000034	0,719811
0,000038	0,798178
0,000042	0,860167
0,000055	0,967648
0,000064	0,990814



Graf 4: Cyklon V2 - frakční odlučivost cyklonu

5.4 Vypírka 1

Absorpční kolona pro vypírku HCl a HCN byla navržena dle HCl, protože obsah HCl v plynu je cca 5x větší než HCN. Předpokládám, že za těchto podmínek bude HCN zcela odstraněno. Jako absorpční činidlo bude použita voda. Návrh byl proveden metodou absorpčního faktoru. Pro výpočet výšky náplně předpokládám pro danou náplň výškový ekvivalent VETP = 0,8 m. Při výpočtu se předpokládá absorpce při vstupní teplotě plynu 60°C.

Výpočet vstupních parametrů

teplota plynu vstup $T_{in} = 60°C = 333{,}15\ K$

tlak p = 101,325 kPa

molární hmotnost plynu $M_{plynu} = 25{,}22\ kg/kmol$

univerzální plynová konstanta R=8,314 $J*K^{-1}*mol^{-1}$

hustota plynu $\rho_{(60\,°C)} = 0{,}912\ kg/m^3$

hmotnostní průtok plynu $\dot{m} = 11338{,}8\ kg/h$

objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho_{(60\,°C)}} = 12427{,}5\ m^3/h$ (5.4.1)

molární hmotnost HCl $M_{HCl} = 36{,}46\ kg/kmol$

molární hmotnost H_2O $M_{H2O} = 18\ kg/kmol$

Plyn

množství HCl - vstup $c_{in} = 130\ mg/m^3 = 0{,}00013\ kg/m^3$

množství HCl - výstup $c_{out} = 0 mg/m^3 = 0\ kg/m^3$

koncentrace HCl – vstup $y_{in} = \frac{\frac{m_a}{M_a}}{\frac{pV}{RT}} = 9{,}746 * 10^{-5}$ (5.4.2)

relativní molový zlomek HCl – vstup

$$Y_{in} = \frac{y_{in}}{1-y_{in}} = 9{,}747 * 10^{-5} \quad (5.4.3)$$

koncentrace HCl – výstup $y_{out} = 0$ (účinnost separace 100 %)

molární tok na vstupu $n_g^{in} = \frac{p\dot{V}}{RT} = 454{,}6\ kmol/h$ (5.4.4)

mol. tok HCl - vstup $n_a^{in} = n_g^{in} * y_a^{in} = 0{,}044 kmol/h$

mol. tok HCl - výstup $n_a^{out} = 0$

mn. absorbovaného HCl $\Delta n_a = n_a^{in} - n_a^{out} = 0{,}044\ kmol/h$ (5.4.5)

Absorpční roztok

voda - vstup $x_{in} = 0$ (předpoklad je čistá voda na vstupu)

Výpočet Henryho konstanty pro teplotu absorpce

Hodnoty Henryho konstanty pro teplotu 20 °C byly převzaty z webu Henry law´s Constants. [33]

Na pracovní teplotu byla Henryho konstanta přepočtena dle vztahu:

$$\ln H_{cp(T)} = K * \frac{1}{T_0} + c \quad (5.4.6)$$

Henryho konstanta (20°C) $H_{cp(20°C)} = 0{,}19\ kmol/m^3 kPa$ [33]

teplotní konstanta K = 600 [33]

referenční teplota $T_0 = 293{,}15$ K

pracovní teplota $T_1 = 333{,}15$ K

konstanta $c = \ln H_{cp(20°C)} - K * \frac{1}{T_0} = -3{,}708$ (5.4.7)

$$\ln H_{cp(60°C)} = K * \frac{1}{T_1} + c \quad (5.4.8)$$

$$\ln(H_{cp(60°C)}) = 0{,}148$$

$$H_a = 367{,}5\ kPa$$

Výpočet rovnovážné křivky

molová koncentrace složky v kapalině $x_a = \frac{py_a}{H_a}$ (5.4.9)

relativní mol. koncentrace složky v plynu $Y = \frac{y}{1-y}$ (5.4.10)

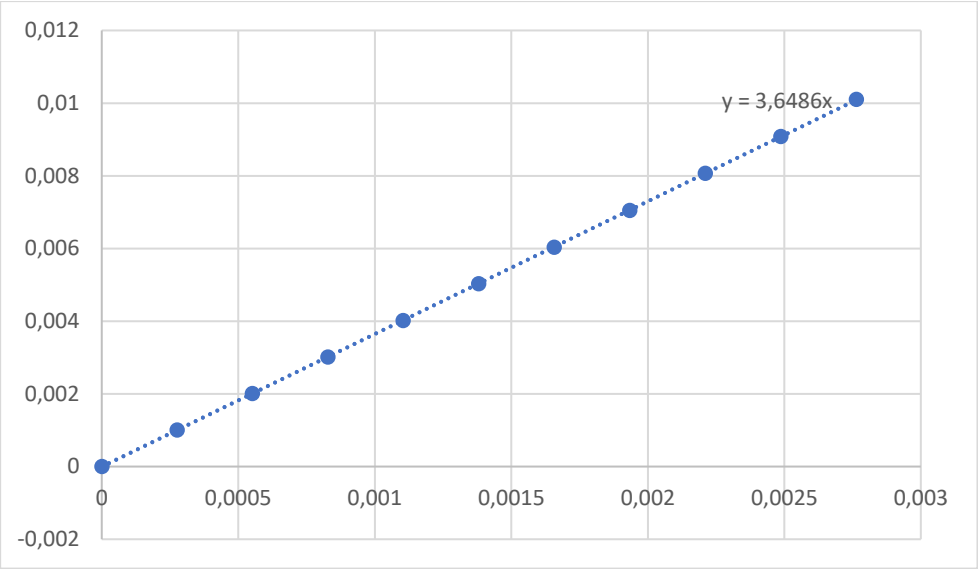
relativní mol. koncentrace složky v kapalině $X = \frac{x}{1-x}$ (5.4.11)

rovnovážná křivka $Y_a^* = m * X_a^*$ (5.4.12)

Vypočtené hodnoty rovnovážné křivky jsou uvedeny v tabulce 30 a graficky prezentovány v grafu 5. Grafem hodnot byla proložena přímka a vyhodnocena směrnice přímky m = 3,64.

Tabulka 30: Vypírka 1 – rovnovážná křivka pro absorpci HCl

ya	xa	Xa	Ya
0	0	0	0
0,001	0,000275652	0,00027573	0,001001
0,002	0,000551305	0,00055161	0,00200401
0,003	0,000826957	0,00082764	0,00300903
0,004	0,001102609	0,00110383	0,00401606
0,005	0,001378261	0,00138016	0,00502513
0,006	0,001653914	0,00165665	0,00603622
0,007	0,001929566	0,0019333	0,00704935
0,008	0,002205218	0,00221009	0,00806452
0,009	0,00248087	0,00248704	0,00908174
0,01	0,002756523	0,00276414	0,01010101



Graf 5: Vypírka 1 – rovnovážná křivka pro absorpci HCl

Výpočet měrné spotřeby absorpčního činidla

maximální koncentrace složky ve vodě na výstupu ve stavu rovnováhy

$$x^*_{out} = \frac{Y_{in}}{m} = 2{,}67 * 10^{-5}\ {mol_a}/{mol_l} \quad (5.4.13)$$

minimální spotřeba vody $$(\frac{L}{G})_{min} = \frac{Y_{in}-Y_{out}}{x^*_{out}-x_{in}} = 3{,}64 \quad (5.4.14)$$

$$L_{\min i} = (\frac{L}{G})_{min} * G = 1654{,}6\ kmol/h \quad (5.4.15)$$

$$L_{min} = L_{\min i} * M_{H2O} = 29783\ kg/h \quad (5.4.16)$$

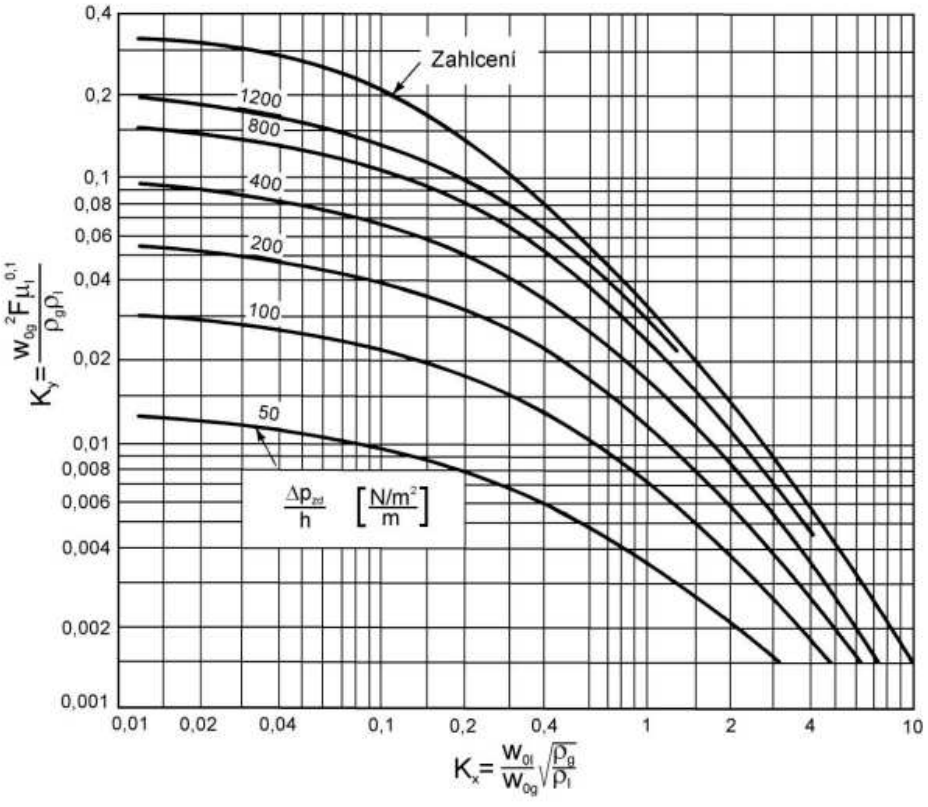
provozní spotřeba vody $$(\frac{L}{G})_{provoz} = (\frac{L}{G})_{min} * 1{,}5 = 5{,}46 \quad (5.4.17)$$

$$L_{provoz\,i} = \left(\frac{L}{G}\right)_{provoz} * G = 2482\ kmol/h \quad (5.4.18)$$

$$L_{provoz} = L_{provoz\,i} * M_{H2O} = 44676\ kg/h \quad (5.4.19)$$

Výpočet průměru kolony

Návrh průměru kolony byl proveden na základě zahlcení pro stupeň zahlcení 80 %. Potřebné hodnoty byly převzaty z grafu uvedeného v podkladech pro cvičení z Hydromechanických procesů [34]. Jako náplň kolony navrhuji použít Raschigovy kroužky kovové tl. stěny 1,6mm 50x50mm.



Graf 6: Graf pro výpočet zahlcení kolony [34]

poměr hmotových rychlostí $\frac{w_{0l}}{w0g} = \frac{L_{provoz} M_{H2O}}{G\ M_{plynu}} = 3{,}89$ (5.4.20)

kritérium K_x $K_x = \frac{w_{0l}}{w0g} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = 0{,}12$ (5.4.21)

odečtení z grafu $K_y = 0{,}2$

Náplň kolony: Raschigovy kroužky kovové tl. stěny 1,6mm 50x50mm

faktor náplně F = 57

dynamická viskozita vody $\mu_{l(60\,°C)} = 0{,}000653\ Pa/s$

hustota vody při 60 °C $\rho_{l(60\,°C)} = 983\ kg/m^3$

fiktivní rychlost zahlcení $u_{0g} = \sqrt{\frac{K_y \rho_l}{F \rho_g \mu_l^{0,1}}} = 2{,}8\ m/s$ (5.4.22)

pracovní rychlost $u_g = 0{,}8 * u_{0g} = 2{,}24\ m/s$ (5.4.23)

průměr kolony $d = \sqrt{\frac{4\dot{V}}{\pi u_g}} = 1{,}39\ m\ volím\ d = 1{,}4\ m$ (5.4.24)

Výpočet výšky a objemu náplně

absorpční faktor $\varphi_a = \frac{(\frac{L}{G})_{provoz}}{m} = 1{,}5$ (5.4.25)

účinek absorpce $\theta_a = 0{,}99$ uvažován pro výpočet výšky náplně

počet teoretických pater $N_t = \frac{\log(\frac{\varphi_a - \theta_a}{1-\theta_a})}{\log \varphi_a} = 8{,}69$ (5.4.26)

výškový ekvivalent teoretického patra VETP = 0,8 m

výška náplně $H = VETP * N_t = 6{,}95 => 7\ m$ (5.4.27)

objem náplně $V = \pi r^2 H = 10{,}77\ m^3$ (5.4.28)

5.5 Vypírka 2

Pro odstranění H_2S byla zvolena chemická absorpce. Jako absorpční činidlo byl vybrán roztok Na_2CO_3. M. Azizi a kol. [35] uvádí pro tento roztok a požadovanou konverzi 99,9 % H_2S měrnou spotřebu absorpčního činidla (L/G) = 3. pH roztoku musí být udržováno na hodnotě 11. Při výpočtu předpokládám, že absorbované H_2S je okamžitě chemicky vázáno a koncentrace rozpuštěného H_2S v roztoku je prakticky nulová. Výška náplně byla vypočtena pomocí součinitele prostupu hmoty. Při výpočtu byla použita hodnota koeficientu prostupu hmoty $K_g a = 5{,}37\ kmol/hft^3kPa$ dle Kohl A. a kol. [36]. Při výpočtu se předpokládá absorpce při teplotě 50°C. Výpočet byl proveden pro dva provozní stavy. Provozní stav 1 průtok plynu je 11 336,1 kg/h, množství H_2S na vstupu je 150 mg/m^3. Provozní stav 2 stejný průtok plynu jako u provozního stavu 1, ale množství H_2S na vstupu je dvakrát více tedy 300 mg/m^3.

5.5.1 Provozní stav 1

Výpočet vstupních parametrů

teplota plynu vstup $T_{in} = 50°C = 323{,}15\ K$

tlak p = 101,325 kPa

molární hmotnost plynu $M_{plynu} = 25{,}2\ kg/kmol$

univerzální plynová konstanta R = 8,314 J*K^{-1}*mol^{-1}

hustota plynu $\rho_{(50\,°C)} = 0{,}951\ kg/m^3$

hmotnostní průtok plynu $\dot{m} = 11336{,}1\ kg/h$

objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 11909{,}2\ m^3/h$ (5.5.1)

molární hmotnost H_2S $M_{H2S} = 34{,}1\ kg/kmol$

molární hmotnost Na_2CO_3 $M_{Na2CO3} = 105\ kg/kmol$

Plyn

množství H_2S - vstup $c_{in} = 150\ mg/m^3 = 0{,}00015\ kg/m^3$

množství H_2S - výstup $c_{out} = 8{,}3 * 10^{-7}\ kg/m^3$

koncentrace H2S - vstup $y_{in} = \frac{\frac{c_{in}}{M_a}}{\frac{pV}{RT}} = 0{,}000116$ (5.5.2)

rel. mol. zlomek H2S – vstup $Y_{in} = \frac{y_{in}}{1-y_{in}} = 0{,}000116$ (5.5.3)

koncentrace H2S - výstup $y_{out} = \frac{\frac{c_{out}}{M_a}}{\frac{pV}{RT}} = 6{,}45 * 10^{-7}$ (5.5.4)

rel. mol. zlomek H2S – vstup $Y_{out} = \frac{y_{out}}{1-y_{out}} = 6{,}45 * 10^{-7}$ (5.5.5)

molový tok plynu - vstup $n_g^{in} = \frac{p\dot{V}}{RT} = 449{,}1\ kmol/h$ (5.5.6)

molový tok H_2S - vstup $n_a^{in} = n_g^{in} * y_a^{in} = 0{,}05228\ kmol/h$ (5.5.7)

molový tok inertu $\dot{n_\iota} = G = n_g^{in} - n_a^{in} = 449\ kmol/h$ (5.5.8)

molový tok H_2S – výstup $n_a^{out} = G * y_{out} = 2{,}8 * 10^{-4}\ kmol/h$ (5.5.9)

mn. absorbovaného H_2S $\Delta n_a = n_a^{in} - n_a^{out} = 0{,}052\ kmol/h$ (5.5.10)

Absorpční roztok

absorbent - vstup $x_{in} = 0$ (předpoklad: H_2S okamžitě chemicky vázán)

Výpočet průtoku absorpčního roztoku

měrná provoz. spotřeba absorbentu $(\frac{L}{G})_{provoz} = 3$ [35]

molový tok roztoku

$$L_{provoz\,i} = \left(\frac{L}{G}\right)_{provoz} * G = 1347{,}3\ kmol/h \quad (5.5.11)$$

hmotnostní tok roztoku

$$L_{provoz} = L_{provoz\,i} * M_{Na2CO3} = 141464{,}3\ kg/h \quad (5.5.12)$$

Výpočet spotřeby Na_2CO_3

Předpokládaný průběh reakce [35]: $H_2S + CO_3^{2-} \leftrightarrow HS^- + HCO_3^-$ (5.5.13)

$$Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad (5.5.14)$$

Reakční spotřeba Na_2CO_3 (množství Na_2CO_3, které se musí doplnit, aby neklesalo pH)

$$L_i = \Delta n_a * M_{Na2CO3} = 5{,}47\ kg/h \quad (5.5.15)$$

Výpočet průměru kolony

Návrh průměru kolony byl proveden na základě zahlcení pro stupeň zahlcení 80 %. Jako náplň kolony navrhuji použít sedla Intalox 50x50mm.

poměr hmotových rychlostí $\frac{w_{0l}}{w0g} = \frac{L_{provoz} M_{Na2CO3}}{G\ M_{plynu}} = 12{,}48$ (5.5.16)

kritérium K_x $K_x = \frac{w_{0l}}{w0g}\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = 0{,}38$ (5.5.17)

odečtení z grafu $K_y = 0{,}09$

náplň kolony: sedla Intalox 50x50mm (volba dle [36])

faktor náplně F = 21

dynamická viskozita vody $\mu_l = 0{,}000653\ Pa/s$

hustota H_2O při 50 °C $\rho = 988\ kg/m^3$

Hustota roztoku Na_2CO_3 není v článku M. Azizi uvedena, proto byla použita hustota vody.

fiktivní rychlost zahlcení $u_{0g} = \sqrt{\frac{K_y \rho_l}{F \rho_g \mu_l^{0,1}}} = 3{,}04\ m/s$ (5.5.18)

pracovní rychlost $u_g = 0{,}8 * u_{0g} = 2{,}43\ m/s$ (5.5.19)

průměr kolony $d = \sqrt{\frac{4\dot{V}}{\pi u_g}} = 1{,}31\ m\ volím\ d = 1{,}3\ m$ (5.5.20)

Výpočet objemu náplně

koeficient prostupu hmoty $K_g a = 5{,}37\ kmol/hft^3kPa$ [36]

parc. tlak H_2S na vstupu $p_{in} = c^n_{H2S} * p = 0{,}101325$ (5.5.21)

parc. tlak H_2S na výstupu $p_{out} = 0{,}001 * p_{in}$ =0,000101325 (5.5.22)

hnací síla Δp

$$\Delta p = \frac{p_{in} - p_{out}}{\ln \frac{p_{in}}{p_{out}}} = 0{,}146\ Pa = 1{,}46 * 10^{-4} kPa \quad (5.5.23)$$

objem náplně $V = \frac{\Delta \dot{n_a}}{K g_a \Delta p} = 67{,}5\ ft^3 = 1{,}88\ m^3$ (5.5.24)

výška náplně $H = \frac{V}{\pi r^2} = 1{,}4\ m$ (5.5.25)

5.5.2 Provozní stav 2

Výpočet vstupních parametrů

teplota plynu vstup $T_{in} = 50°C = 323{,}15\ K$

tlak p = 101,325 kPa

molární hmotnost plynu $M_{plynu} = 25{,}2\ kg/kmol$

univerzální plynová konstanta R = 8,314 $J*K^{-1}*mol^{-1}$

hustota plynu $\rho_{(50\,°C)} = 0{,}951\ kg/m^3$

hmotnostní průtok plynu $\dot{m} = 11\,336{,}1\ kg/h$

objemový průtok plynu $\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = 11909{,}2\ m^3/h$ (5.5.26)

molární hmotnost H_2S $M_{H2S} = 34{,}1\ kg/kmol$

molární hmotnost Na_2CO_3 $M_{Na2CO3} = 105\ kg/kmol$

Plyn

množství H_2S - vstup $c_{in} = 300\ mg/m^3 = 0{,}00030\ kg/m^3$

množství H_2S - výstup $c_{out} = 8{,}3 * 10^{-7}\ kg/m^3$ (5.5.27)

koncentrace H_2S - vstup $y_{in} = \frac{\frac{c_{in}}{M_a}}{\frac{pV}{RT}} = 0{,}000233$ (5.5.28)

rel. mol. zlomek H_2S – vstup $Y_{in} = \frac{y_{in}}{1-y_{in}} = 0{,}000233$ (5.5.29)

koncentrace H_2S - výstup $y_{out} = \frac{\frac{c_{out}}{M_a}}{\frac{pV}{RT}} = 6{,}45 * 10^{-7}$ (5.5.30)

rel. mol. zlomek H_2S – vstup $Y_{out} = \frac{y_{out}}{1-y_{out}} = 6{,}45 * 10^{-7}$ (5.5.31)

molový tok plynu - vstup $n_g^{in} = \frac{p\dot{V}}{RT} = 449{,}1\ kmol/h$ (5.5.32)

molový tok H_2S - vstup $n_a^{in} = n_g^{in} * y_a^{in} = 0{,}1047\ kmol/h$ (5.5.33)

molový tok inertu $\dot{n_\iota} = G = n_g^{in} - n_a^{in} = 449\ kmol/h$ (5.5.34)

molový tok H_2S – výstup $n_a^{out} = G * y_{out} = 2{,}8 * 10^{-4}\ kmol/h$ (5.5.35)

mn. absorbovaného H_2S $\Delta n_a = \dot{n_a^{in}} - \dot{n_a^{out}} = 0{,}1044\ kmol/h$ (5.5.36)

Absorpční roztok

absorbent - vstup $x_{in} = 0$ (předpoklad: H_2S okamžitě chemicky vázán)

Výpočet průtoku absorpčního roztoku

měrná provoz. spotřeba absorbentu $(\frac{L}{G})_{provoz} = 3$ [35]

molový tok roztoku

$$L_{provoz\ i} = \left(\frac{L}{G}\right)_{provoz} * G = 1347{,}1\ kmol/h \quad (5.5.37)$$

hmotnostní tok roztoku

$$L_{provoz} = L_{provoz\,i} * M_{Na2CO3} = 141447{,}8\ kg/h \quad (5.5.38)$$

Výpočet spotřeby Na_2CO_3

Předpokládaný průběh reakce [35]: $H_2S + CO_3^{2-} \leftrightarrow HS^- + HCO_3^-$ (5.5.39)

$$Na_2CO_3 \leftrightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad (5.5.40)$$

Reakční spotřeba Na_2CO_3 (množství Na_2CO_3, které se musí doplnit, aby neklesalo pH)

$$L_i = \Delta n_a * M_{Na2CO3} = 11\ kg/h \quad (5.5.41)$$

Výpočet průměru kolony

Návrh průměru kolony byl proveden na základě zahlcení pro stupeň zahlcení 80 %. Jako náplň kolony navrhuji použít sedla Intalox 50x50mm.

poměr hmotových rychlostí $\frac{w_{0l}}{w0g} = \frac{L_{provoz} M_{Na2CO3}}{G\ M_{plynu}} = 12{,}48$ (5.5.42)

kritérium K_x $K_x = \frac{w_{0l}}{w0g}\sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}} = 0{,}38$ (5.5.43)

odečtení z grafu $K_y = 0{,}09$

náplň kolony: sedla Intalox 50x50mm

faktor náplně F = 21

dynamická viskozita vody $\mu_l = 0{,}000653\ Pa/s$

hustota H_2O při 50 °C $\rho = 988\ kg/m^3$

fiktivní rychlost zahlcení $u_{0g} = \sqrt{\frac{K_y \rho_l}{F \rho_g \mu_l^{0,1}}} = 3{,}04\ m/s$ (5.5.44)

pracovní rychlost $u_g = 0{,}8 * u_{0g} = 2{,}43\ m/s$ (5.5.45)

průměr kolony $d = \sqrt{\frac{4\dot{V}}{\pi u_g}} = 1{,}31\ m\ volím\ d = 1{,}3\ m$ (5.5.46)

Výpočet objemu náplně

koeficient prostupu hmoty $K_g a = 5{,}37\ kmol/hft^3kPa$ [36]

parc. tlak H_2S na vstupu $p_{in} = c_{H2S}^n * p = 0{,}101325$ (5.5.47)

parc. tlak H_2S na výstupu $p_{out} = 0{,}001 * p_{in}$ =0,000101325 (5.5.48)

hnací síla Δp

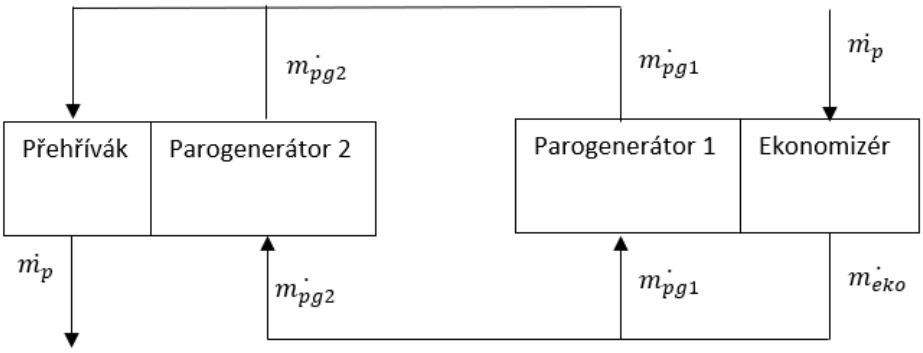
$$\Delta p = \frac{p_{in} - p_{out}}{\ln \frac{p_{in}}{p_{out}}} = 0{,}146\ Pa = 1{,}46 * 10^{-4} kPa \quad (5.5.49)$$

objem náplně $$V = \frac{\Delta \dot{n_a}}{K g_a \Delta p} = 133\ ft^3 = 3{,}76\ m^3 \quad (5.5.50)$$

Při provozním stavu 2, kdy je v plynu na vstupu 300 mg/m^3 H_2S, vyšel potřebný objem náplně 2x větší než při provozním stavu 1. Z hlediska provozu proto navrhuji postavit 2 aparáty o stejných rozměrech**,** jaké měl aparát pro provozní stav 1. Za provozního stavu 1 bude druhý aparát sloužit jako rezervní, aby byla zajištěna funkce i v případě poruchy. Když se za nějakého provozního stavu zvýší obsah H_2S v plynu, tak se zapojí i druhý aparát, aby došlo k separaci H_2S na požadovanou čistotu.

5.6 Návrh přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru

Schéma zapojení přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru je prezentováno na obrázku 9. Při výpočtu se předpokládá napájecí voda o teplotě 40 °C a tlaku 4 MPa a výroba přehřáté páry o teplotě 400 °C a tlaku 4 MPa. Hodnoty entalpií napájecí vody, syté kapaliny a syté páry při varu a přehřáté páry jsou uvedeny v tabulce 31. Celkový tepelný výkon využitý pro výrobu páry je 3 638,3 kW, z toho 994,7 kW na přehříváku a parogenerátoru 2 a 2 643,5 kW na parogenerátoru 1 a ekonomizéru. Při návrhu přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru předpokládám součinitele prostupu tepla 50 W/(m^2.K) pro přehřívák, 1 000 W/(m^2.K) pro parogenerátory a 200 W/(m^2.K) pro ekonomizér.



Obrázek 9: Zapojení přehřívák, parogenerátor 1, parogenerátor 2, ekonomizér

Tabulka 31: Výroba páry - entalpie

Napájecí voda	h (40 °C, p = 4MPa)	171	KJ/Kg
Var - sytá kapalina	h (240 °C, p = 4MPa)	1037,5	KJ/Kg
Var - sytá pára	h (250 °C, p=4MPa)	2800	KJ/Kg
Přehřátá pára	h (400 °C, p=4MPa)	3214,3	KJ/Kg

Výpočet množství vyrobené páry

celkový výkon $\dot{Q} = \dot{Q_1} + \dot{Q_2} = 3638{,}3\ kW$ (5.6.1)

dodaný entalpický rozdíl $\Delta h_{(400°C-40°C)} = 3043{,}3\ kJ/kg$ (5.6.2)

množství páry $\dot{m_p} = 1{,}19\ kg/s$

Výpočet výkonu přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru

mn. páry v přehříváku $\dot{m_{přehřívák}} = m_p = 1{,}19\ kg/s$ (5.6.3)

rozdíl entalpií $\Delta h_{(400°C-250°C)} = 414{,}3\ kJ/kg$

výkon přehříváku $\dot{Q_p} = \dot{m_p} * \Delta h_{(400°C-250°C)} = 495{,}3\ kW$

výkon parogenerátoru 2 $\dot{Q_{pg2}} = \dot{Q_1} - \dot{Q_p} = 499{,}5\ kW$ (5.6.4)

mn. páry v parogen. 2 $\dot{m_{pg2}} = \frac{\dot{Q_{pg2}}}{\Delta h_{(250°C-240°C)}} = 0{,}28\ kg/s$ (5.6.5)

mn. páry v ekonomizéru $\dot{m_{eko}} = \dot{m_p} = 1{,}19\ kg/s$ (5.6.7)

rozdíl entalpií $\Delta h_{(240°C-40°C)} = 414{,}3\ kJ/kg$ (5.6.8)

výkon ekonomizéru

$$\dot{Q_{eko}} = \dot{m_{eko}} * \Delta h_{(240°C-40°C)} = 1035{,}9\ kW \quad (5.6.9)$$

výkon parogenerátoru 1 $\dot{Q_{pg1}} = \dot{Q_2} - \dot{Q_{eko}} = 1607{,}6\ kW$ (5.6.10)

mn. páry v parogen. 1 $\dot{m_{pg1}} = \frac{\dot{Q_{pg1}}}{\Delta h_{(250°C-240°C)}} = 0{,}91\ kg/s$ (5.6.11)

5.6.1 Návrh přehříváku

výkon přehříváku $\dot{Q_p} = 495{,}3\ kW$

teplota plynu vstup $T_{gin} = 1123{,}15\ K$

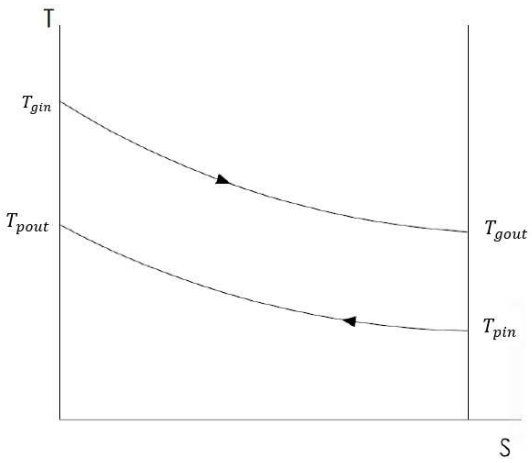
teplota plynu výstup $T_{gout1} = T_{gin} - \frac{\dot{Q_p}}{\dot{n}c_p} = 1023{,}65\ K$ (5.6.12)

molový tok $\dot{n} = 0{,}127\ kmol/s$

měrná tep. kapacita $c_p = 40\ kJ/(kmol.K)$

teplota páry vstup $T_{pin} = 523{,}15\ K$

teplota páry výstup $T_{pout} = 673{,}15\ K$



Obrázek 10: Přehřívák - průběh teplot

stř. tepl. log. spád $\Delta_1 = T_{gin} - T_{pout} = 450$ (5.6.13)

$\Delta_2 = T_{gout} - T_{pin} = 500{,}5$ (5.6.14)

$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\ln\frac{\Delta_2}{\Delta_1}} = 474{,}8$ (5.6.15)

součinitel prostupu tepla $k = 50\ W/(m^2K)$

teplosměnná plocha $S = \frac{\dot{Q_p}}{k\Delta T_{ln}} = 21\ m^2$ (5.6.16)

5.6.2 Návrh parogenerátoru 2

výkon parogenerátoru 2 $\dot{Q_{pg2}} = 499{,}5\ kW$

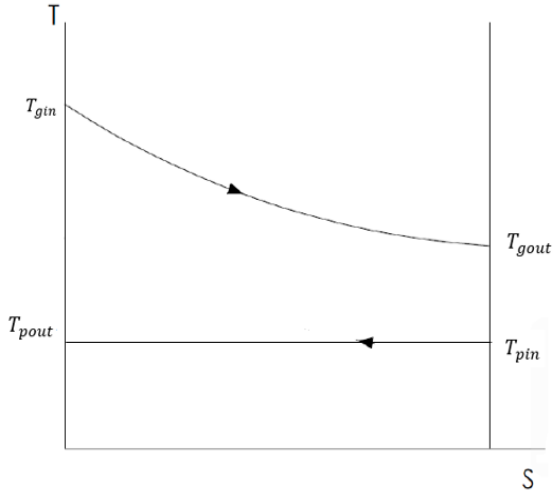
teplota plynu -vstup $T_{gin} = T_{gout1} = 1023{,}65\ K$ (5.6.17)

teplota plynu -výstup $T_{gout} = 923{,}15\ K$

teplota syté vody - vstup $T_{pin} = 523{,}15\ K$

teplota páry - výstup $T_{pout} = 523{,}15\ K$

Pozn. pro zjednodušení výpočtu se na vstupu do parogenerátoru předpokládá sytá kapalina; v praxi je na vstupu vždy kapalina částečně podchlazená.



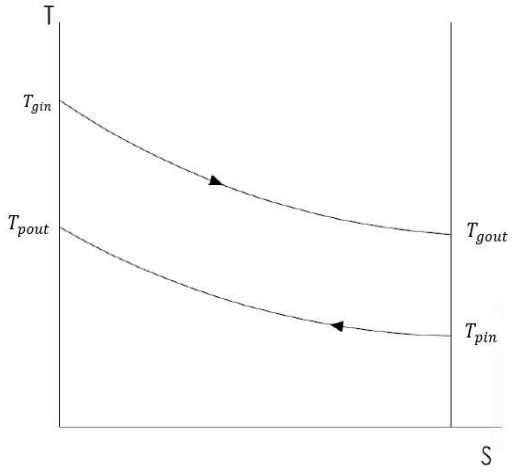
Obrázek 11: Parogenerátor 2 - průběh teplot

stř. tepl. log. spád	$\Delta_1 = T_{gin} - T_{pout} = 500{,}5$	(5.6.18)
	$\Delta_2 = T_{gout} - T_{pin} = 400$	(5.6.19)
	$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\ln\frac{\Delta_2}{\Delta_1}} = 448{,}4$	(5.6.20)
součinitel prostupu tepla	$k = 1\,000\ W/(m^2K)$	
teplosměnná plocha	$S = \frac{\dot{Q_p}}{k\Delta T_{ln}} = 1{,}1m^2$	(5.6.21)

5.6.3 Návrh ekonomizéru

výkon ekonomizéru	$\dot{Q_{eko}} = 1035{,}9\ kW$	
teplota plynu vstup	$T_{gin1} = \frac{\dot{Q_{eko}}}{\dot{n}c_p} + T_{gout} = 564{,}6\ K$	(5.6.22)
molový tok	$\dot{n} = 0{,}127\ kmol/s$	
měrná tep. kapacita	$c_p = 35{,}2\ kJ/(kmol.K)$	
teplota plynu - výstup	$T_{gout} = 333{,}15\ K$	
teplota vody - vstup	$T_{pin} = 313{,}15\ K$	
teplota vody - výstup	$T_{pout} = 523{,}15K$	

Pozn. pro zjednodušení výpočtu se na výstupu z ekonomizéru předpokládá sytá kapalina; v praxi je na výstupu vždy kapalina částečně podchlazená.



Obrázek 12: Ekonomizér - průběh teplot

stř. tepl. log. spád $\Delta_1 = T_{gin} - T_{pout} = 41{,}5$ (5.6.23)

$\Delta_2 = T_{gout} - T_{pin} = 20$ (5.6.24)

$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\ln\frac{\Delta_2}{\Delta_1}} = 29{,}5$ (5.6.25)

součinitel prostupu tepla $k = 200\ W/(m^2K)$

teplosměnná plocha $S = \frac{\dot{Q_p}}{k\Delta T_{ln}} = 175\ m^2$ (5.6.26)

5.6.4 Návrh parogenerátoru 1

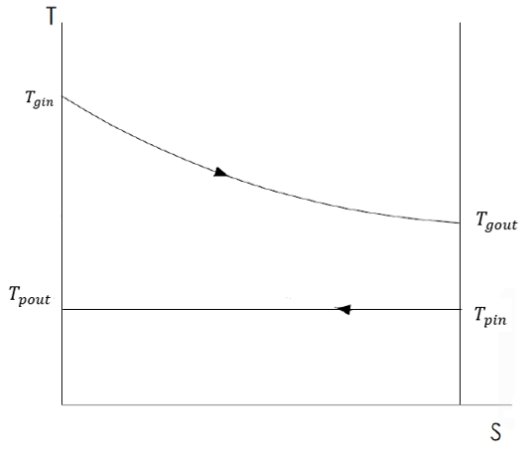
výkon parogenerátoru $Q_{pg1} = 1607{,}6\ kW$

teplota plynu -vstup $T_{gin} = 923{,}15\ K$

teplota plynu -výstup $T_{gout} = T_{gin1} = 564{,}6\ K$ (5.6.27)

teplota páry - vstup $T_{pin} = 523{,}15\ K$

teplota páry - výstup $T_{pout} = 523{,}15\ K$



Obrázek 13: Parogenerátor 1 - průběh teplot

stř. tepl. log. spád $\Delta_1 = T_{gin} - T_{pout} = 400$ (5.6.28)

$\Delta_2 = T_{gout} - T_{pin} = 41{,}5$ (5.6.29)

$\Delta T_{ln} = \frac{\Delta_2 - \Delta_1}{\ln \frac{\Delta_2}{\Delta_1}} = 158{,}2$ (5.6.30)

součinitel prostupu tepla $k = 1\,000\ W/(m^2K)$

teplosměnná plocha $S = \frac{\dot{Q_p}}{k\Delta T_{ln}} = 10{,}2\ m^2$ (5.6.31)

6. Odhad investičních nákladů na aparáty

Na základě výpočtů velikosti jednotlivých aparátů byl proveden hrubý odhad ceny.

6.1 Odhad ceny cyklonu

Odhad ceny cyklonu byl proveden podle webu Matches. [37] Vstupním údajem pro výpočet ceny je objemový průtok cyklonem v jednotkách ft^3/min.

přepočet průtoku $$\dot{V}_a = \frac{\dot{V}_1 * 34{,}3}{60} = 12\ 628\ ft^3/min \quad (6.1.1)$$

Odhad ceny cyklonu pro průtok 12 780 ft^3/min je 22 300 dolarů. [12]

6.2 Odhad ceny reaktoru pro odstranění amoniaku

Cenu reaktoru pro odstranění amoniaku tvoří cena nádoby a cena katalyzátoru. Cena nádoby o velikosti 0,948 m^3 byla odhadnuta podle webu Matches [37] na 58 000 dolarů. Cena katalyzátoru byla odhadnuta na 100 dolarů za kg. Sypná hustota byla odhadnuta na 0,9 kg/L.

výpočet ceny katalyzátoru $$C_k = 0{,}9 * 948 * 100 = 42\ 661\ dolarů \quad (6.2.1)$$

cena celkem $$C_{reaktor} = C_{kat} + C_n = 100\ 661\ dolarů \quad (6.2.2)$$

Výsledný odhad ceny reaktoru pro odstranění amoniak je 100 661 dolarů.

6.3 Odhad ceny reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin

Cenu reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin tvoří cena nádoby a cena katalyzátoru. Cena nádoby o velikosti 0,388 m^3 byla odhadnuta podle webu Matches [37] na 30 300 dolarů. Cena katalyzátoru byla odhadnuta na 250 dolarů za kg. Sypná hustota byla odhadnuta na 0,8 kg/L.

výpočet ceny katalyzátoru $$C_k = 0{,}8 * 250 * 388 = 77\ 765\ dolarů \quad (6.3.1)$$

cena celkem $$C_n = C_k + C_n = 108\ 065\ dolarů \quad (6.3.2)$$

Výsledný odhad ceny reaktoru pro odstranění dehtových sloučenin je 108 065 dolarů.

6.4 Odhad ceny vypírky 1

Pro odhad ceny absorpční kolony pro separaci HCl a HCN byla použita metoda odhadu podle kapacity (velikosti) zařízení [38]. Cena zařízení C se odhadne pomocí vztahu:

$$C = a + bS^n \tag{6.4.1}$$

kde a, b jsou cenové konstanty, S je kapacita (charakteristická velikost) zařízení, n je exponent podle typu zařízení [38]. Cenu kolony tvoří nádoba a náplň. Cenové koeficienty použité při výpočtu a vypočteny ceny jsou uvedeny v tabulce 32.

Tabulka 32: Odhad ceny vypírky 1

Položka	S typ a jednotka	S hodnota	a	b	n (-)	Cena (USD)
nádoba	m^3	12	17 400	79	0,85	18 053
náplň	m^3	10,77	0	8 000	1	86 205
celkem						104 258

Výsledný odhad ceny absorpční kolony pro separaci HCl a HCN na základě cen pro tok 2010 je 104 258 dolarů.

6.5 Odhad ceny vypírky 2

Pro odhad ceny absorpční kolony pro separaci H_2S byla použita metoda odhadu podle kapacity (velikosti) zařízení [38]. Cenu kolony tvoří nádoba a náplň. Cenové koeficienty použité při výpočtu a vypočteny ceny jsou uvedeny v tabulce 33.

Tabulka 33: Odhad ceny vypírky 2

Položka	S typ a jednotka	S hodnota	a	b	n (-)	Cena (USD)
nádoba	m^3	3	17 400	79	0,85	18 053
náplň	m^3	1,88	0	8 000	1	3 766
celkem						21 367

Výsledný odhad ceny absorpční kolony pro separaci H_2S na základě cen pro tok 2010 je 21 367 dolarů.

6.6 Odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru

Pro odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru byla použita metoda odhadu podle kapacity (velikosti) zařízení [38]. Cenové koeficienty použité při výpočtu a vypočteny ceny jsou uvedeny v tabulce 34.

Tabulka 34: Odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru

Položka	S jednotka	S hodnota	a	b	n (-)	Cena (USD)
přehřívák	m^2	21	28 000	54	1,2	30 068
parogenerátor 2	m^2	1,1	28 000	54	1,2	28 061
parogenerátor 1	m^2	10,2	28 000	54	1,2	28 872
ekonomizér	m^2	175	28 000	54	1,2	54 701
celkem						

Celkové investiční náklady

$$C = \sum c_n = 479\,905\ dolarů \tag{6.6.1}$$

Výsledný odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru, na základě cen z roku 2010 je 479 905 dolarů.

6.7 Odhad provozních nákladů na separaci

6.7.1 Odpisy zařízení

životnost 10 let

investiční náklady $C_n = 479905\ dolarů$

roční odpisy

$$odpisy = \frac{investiční\ náklady}{životnost} = 47\ 990{,}5\ dolarů/rok \quad (6.7.1)$$

6.7.2 Náklady na opravy

10 % z investičních nákladů bez nákladů na katalyzátory a Na_2CO_3

investiční náklady bez katalyzátorů a Na_2CO_3

$$C_{ni} = 359478\ dolarů$$

opravy

$$C_{opravy} = 0{,}1 * C_{ni} = 35947\ dolarů/rok \quad (6.7.2)$$

6.7.3 Náklady na výměnu katalyzátorů

je uvažována výměna katalyzátorů každý rok

cena kat.: coal chart supported Fe $C_{kat1} = 42\ 661\ dolarů$

cena kat.: Fe_2O_3/SiO_2 $C_{kat2} = 77\ 765\ dolarů$

6.7.4 Náklady na chemikálie

cena 1 kg Na_2CO_3 $c_{nNa2CO3} = 0{,}72\ dolarů/kg$

reakční spotřeba Na_2CO_3 $L_i = 5{,}47\ kg/h$

doba provozu je uvažována na 320 dní a 24 hodin denně

$$doba_{provoz} = 320 * 24 = 7\ 680\ hodin \quad (6.7.3)$$

Spotřeba Na_2CO_3 za roční dobu provozu

$$\dot{m_{nA2CO3}} = L_i * doba_{provozu} = 42010{,}9 kg/rok \quad (6.7.4)$$

cena Na_2CO_3

$$C_{Na2CO3} = c_{nNa2CO3} * \dot{m_{Na2CO3}} = 30247{,}9\ dolarů/rok \quad (6.7.5)$$

6.7.5 Celkové provozní náklady

$$C = odpisy + o + C_{Na2CO3} + C_{k1} + C = 234611\ dolarů/rok \quad (6.7.6)$$

Celkové provozní náklady za rok činí 234 611 dolarů.

6.7.6 Jednotkové provozní náklady

Hodinové provozní náklady $C_h = \frac{C}{doba_{provozu}} = 30{,}5\ USD/h$ (6.7.7)

Provozní náklady na jednotku množství plynu

Hmotnostní průtok plynu $\dot{m} = 11\ 700\ kg/h$

Objemový průtok plynu $\dot{V} = 10\ 518\ Nm^3/h$

cena USD/t

$$C_t = \frac{C}{\dot{m} * doba_{pprovozu}} = 2{,}61\ USD/t \quad (6.7.8)$$

cena USD/Nm^3

$$C_{Nm3} = \frac{C}{\dot{V} * doba_{provozu}} = 2{,}9\ USD/(tis.Nm^3) \quad (6.7.9)$$

7. Závěr

Tématem této diplomové práce bylo zpracování a čištění surového syntézního plynu pro termochemickou konverzi CO_2 včetně návrhu vhodného technologického uspořádání, definice procesních podmínek a odhadu investičních a provozních nákladů.

V rešeršní části jsou shrnuty jednotlivé postupy a způsoby separace nečistot ze surového syntézního plynu. Je uvedeno složení syntézní plyn při použití různých zplynovačů. Dále jsou uvedeny požadavky na čistotu syntézního plynu pro jeho další použití při různých aplikacích.

Na základě rešerše jsem navrhl sestavu linky pro čištění surového syntézního plynu, který je získáván při zplyňování dřevní štěpky, tak aby se dal vyčištěný plyn použít pro Fischer-Tropschovu (FT) syntézu. Pro návrh linky jsem použil postupy pro čištění plynu za vyšších teplot. Při návrhu předpokládám, že na začátku procesu čištění má plyn teplotu 855 °C a na konci u mokré vypírky cca 50 °C. Během procesu čištění se tak musí plyn ochladit. Pro vyšší ekonomičnost provozu navrhuji toto odvedené teplo využít k výrobě páry.

Pro návrh linky jsem uvažoval zpracování 10 tun dřevní štěpky za hodinu, což odpovídá produkci 11 700 kg/h surového syntézního plynu. Pro toto množství jsem provedl hmotnostní a entalpickou bilanci. Při výpočtu hmotnostní bilance bylo zjištěno, že při dodržení navržených parametrů dojde k vyčištění plynu na hodnoty požadované pro FT syntézu.

Entalpickou bilancí bylo zjištěno, že tepelné ztráty cyklonů činí 25 kW, tepelný výkon převedený z plynu do absorpčního roztoku, resp. potřebný chladící výkon pro chlazení absorpčního plynu činí 41 kW a tepelný výkon využitelný pro výrobu páry je 3 638 kW, z toho 995 kW na přehříváku a parogenerátoru 2 a 2 643 kW na parogenerátoru 1 a ekonomizéru. Tento výkon umožňuje výrobu 4,284 t/h přehřáté páry o teplotě 400 °C a tlaku 4 MPa z napájecí vody o teplotě 40 °C a tlaku 4 MPa.

V další části jsem provedl základní návrh jednotlivých aparátů. Vypočítal jsem pro daný průtok potřebný objem katalyzátoru pro separaci amoniaku (0,948 m^3) a dehtových sloučenin (0,388 m^3). Dále jsem provedl návrh cyklonu včetně výpočtu kritického průměru D_{50} a křivky frakční odlučivost pro dvě varianty. Pro variantu 1- Cyklon V1- byl vypočten kritický průměr D_{50} $2{,}79*10^{-5}$ m a pro variantu 2 - Cyklon V2- byl vypočten kritický průměr D_{50} $2{,}53*10^{-5}$ m. Dále jsem navrhl průměr a výšku náplně kolony pro separaci HCl

a HCN metodou absorpčního faktoru pro 80 % zahlcení. Vypočtený průměr kolony je 1,4 m, výška kolony je 7 m, objem náplně (Raschigovy kroužky) činí 10,8 m^3.

Dále jsem navrhl průměr a výšku náplně kolony pro separaci H_2S pomocí součinitele prostupu hmoty pro 80% zahlcení. Kolona byla navržena pro dva provozní stavy při stejném průtoku plynu: 1) koncentrace H_2S 150 mg/Nm^3 (stav 1) a 2) koncentrace H_2S 300 mg/Nm^3 (stav 2). Pro provozní stav 1 je potřebný průměr kolony 1,3 m, výška náplně 1,4 m a objem náplně (sedla Intalox) 1,9 m^3. Pro provozní stav 2 jsem vypočítal, že je třeba 2x větší objem náplně. Z hlediska provozu proto navrhuji postavit 2 aparáty o stejných rozměrech**,** jaké měl aparát pro provozní stav 1. Za provozního stavu 1 bude druhý aparát sloužit jako rezervní, aby byla zajištěna funkce i v případě poruchy. Když se za nějakého provozního stavu zvýší obsah H_2S v plynu, tak se zapojí i druhý aparát, aby došlo k separaci H_2S na požadovanou čistotu. V této části jsem také stanovil potřebné teplosměnné plochy pro přehřívák, parogenerátory a ekonomizér. Potřebná teplosměnná plocha přehříváku činí 21 m^2, teplosměnná plocha parogenerátoru 2 činí 1,1 m^2, teplosměnná plocha parogenerátoru 1 činí 10,2 m^2, teplosměnná plocha ekonomizéru činí 175 m^2. Při návrhu přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru předpokládám součinitele prostupu tepla 50 W/(m^2.K) pro přehřívák, 1 000 W/(m^2.K) pro parogenerátory a 200 W/(m^2.K) pro ekonomizér.

V poslední části jsem na základě výpočtů velikosti jednotlivých aparátů provedl hrubý odhad ceny zařízení a odhadl provozní náklady na separaci nečistot. Odhad ceny zařízení byl proveden podle webu Matches [37], podle kilogramové ceny nebo pomocí metody odhadu podle kapacity (velikosti) zařízení [38]. Celkové investiční náklady odhadnuté na základě cen z roku 2010 jsou 479 905 US dolarů. Dále byly odhadnuty provozní náklady na separaci nečistot. Pro odpisy byla uvažována životnost 10 let. Celkové provozní náklady za rok činí 234 611 dolarů. Hodinové provozní náklady pro uvažovanou provozní dobu 7 680 hodin činí 30,5 US dolarů/h. Odhadované provozní náklady na jednotku množství plynu (11 700 kg/h) jsou 2,61 US dolarů/t.

8. Seznamy

8.1 Seznam obrázků

Obrázek 1: Dělení dehtových sloučenin [9] 17
Obrázek 2: Cyklon – hlavní geometrické parametry 20
Obrázek 3: Svíčkový filtr 21
Obrázek 4: Absorpce dehtové molekuly na povrchu katalyzátoru [13] 24
Obrázek 5: Linka pro čištění syntézního plynu - schéma 35
Obrázek 6: Schéma číselného označení proudů, složek a aparátů 39
Obrázek 7: Geometrie cyklonu V1 57
Obrázek 8: Geometrie cyklonu V2 60
Obrázek 9: Zapojení přehřívák, parogenerátor 1, parogenerátor 2, ekonomizér 76
Obrázek 10: Přehřívák - průběh teplot 77
Obrázek 11: Parogenerátor 2 - průběh teplot 78
Obrázek 12: Ekonomizér - průběh teplot 80
Obrázek 13: Parogenerátor 1 - průběh teplot 81

8.2 Seznam tabulek

Tabulka 1: Složení syntézního plynu podle typu zplynovače (zpracováno dle [6]) 14
Tabulka 2: Kvalita syntézního plynu pro různé aplikace (zpracováno dle [6]) 14
Tabulka 3: Separace pevných částic za vyšších teplot – vybraná zařízení a jejich parametry 19
Tabulka 4: Přehled nejčastěji používaných katalyzátorů pro separaci dehtových sloučenin (zpracováno dle [13]) 25
Tabulka 5: Přehled nejpoužívanějších sorbentů pro separaci sirných sloučenin (zpracováno dle [9]) 26
Tabulka 6: Přehled nejpoužívanějších katalyzátorů pro separaci dusíkatých sloučenin (zpracováno dle [13]) 26
Tabulka 7: Přehled rozpouštědel pro separaci dehtových sloučenin za nízkých teplot 30
Tabulka 8: Absorpční vypírka pomocí procesů MDEA, Selexol a Rectisol 31
Tabulka 9: Maximální povolené koncentrace nečistot v syntézním plynu pro FT syntézu [6] 33
Tabulka 10: Složení surového syntézního plynu [7] 34
Tabulka 11: Návrhové účinnosti aparátů a konverze v reaktorech 36
Tabulka 12: Surový syntézní plyn – výpočtové hodnoty 37
Tabulka 13: Číselné označení proudů, složek a aparátů 38
Tabulka 14: Matice konektivity 39
Tabulka 15: Tabulka dat 40
Tabulka 16: Matice bilančních rovnic 41
Tabulka 17: Doplňkové vztahy použité v bilanci 42
Tabulka 18: Matice koeficientů – část 43
Tabulka 19: Vektor neznámých - část 44
Tabulka 20: Vypočtené toky a složení čistého syntézního plynu – proud 14 44
Tabulka 21: Molová tepelná kapacita - konstanty teplotní závislosti [30] 46
Tabulka 22: Entalpická bilance cyklonů 48
Tabulka 23: Entalpická bilance přehříváku a parogenerátoru 2 – horká strana 49
Tabulka 24: Entalpická bilance ekonomizéru a parogenerátoru 1 – horká strana 51
Tabulka 25: Entalpická bilance vypírky 1 – horká strana 52
Tabulka 26: Cyklon V1: geometrie a vypočtené parametry 58
Tabulka 27: Cyklon V1 – vypočtené hodnoty frakční odlučivosti 59

Tabulka 28: Cyklon V2: geometrie a vypočtené parametry 61
Tabulka 29: Cyklon V2 – vypočtené hodnoty frakční odlučivosti 62
Tabulka 30: Vypírka 1 – rovnovážná křivka pro absorpci HCl 65
Tabulka 31: Výroba páry - entalpie 76
Tabulka 32: Odhad ceny vypírky 1 83
Tabulka 33: Odhad ceny vypírky 2 83
Tabulka 34: Odhad ceny přehříváku, parogenerátorů a ekonomizéru 84

8.4 Seznam grafů

Graf 1: Volba metody separace H_2S podle průtoku plynu a koncentrace H_2S [26] 32
Graf 2: Graf pro určení součinitele α [31] 56
Graf 3: Cyklon V1 - frakční odlučivost cyklonu 59
Graf 4: Cyklon V2 - frakční odlučivost cyklonu 62
Graf 5: Vypírka 1 – rovnovážná křivka pro absorpci HCl 66
Graf 6: Graf pro výpočet zahlcení kolony [34] 67

8.5 Seznam zdrojů

[1] Beychok, M.R., Process and environmental technology for producing SNG and liquid fuels, U.S. EPA report EPA-660/2-75-011, May 1975

[2] Výroba syntézního plynu z pevné biomasy, dostupné online z: https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyroba-syntezniho-plynu-z-pevne-biomasy

[3] Göransson K., a kol., Review of syngas production via biomass DFBGs, Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 15, 2011, pp. 482-492

[4] Tadeáš O., a kol. Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy

[5] Feng Yan a kol., Hydrogen-rich gas production by steam gasification of char from biomass fast pyrolysis in a fixed-bed reactor: Influence of temperature and steam on hydrogen yield and syngas composition

[6] Asadullah Mohammad, Biomass gasification gascleaningfordownstreamapplications: A comparativecriticalreview (schema hot a cold), Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 40, 2014, pp. 118–132

[7] Boerrigter H., a kol., Green Diesel from Biomass via Fischer-Tropsch synthesis: New Insights in Gas Cleaning and Process Design, Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste, Expert Meeting, 30 September - 1 October 2002, Strasbourg, France

[8] Leibold H. a kol., HTHP syngas cleaning concept of two stage biomass gasification for FT synthesis, Elsevier, Powder Technology, vol. 180, pp 265-270

[9] Woolcock J. P., a kol., A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas, Elsevier, Biomass and bioenergy, vol. 52, pp 54-84

[10] Abdoulmoumine N., a kol., A review on biomass gasification syngas cleanup, Elsevier, Applied Energy, vol. 155, pp. 254-307

[11] Rios V. L. M., a kol., Reduction of tar generated during biomass gasification: A review, Elsevier, Bimass and Bioenergy, vol. 108, pp. 345-370

[12] Chunshan Li, a kol., Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification—An overview, Elsevier, Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 13, pp. 594-604

[13] Charles Xu, a kol., Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH3 from biomass gasification, Elsevier, Fuel, vol. 89, pp. 1784-1795

[14] Punjak A. W., a kol., Control of ash deposition through the high temperature adsorption of alkali vapors on solid sorbents, Department of Chemical Engineering, University of Arizona, pp. 399-406

[15] Dahmen N., a kol., Synthesis gas biorafinery, Adv Biochem Eng Biotechol, Springer International Publishing, 2017

[16] Mondal P., a kol., Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications — Recent developments, Elsevier, Fuel Processing Technology, vol. 92, 2011, pp. 1396-1410

[17] Heidenreich S., Hot gas filtration – A review, Elsevier, Fuel, vol. 104, pp. 83-94

[18] Villot A., a kol., Separation of particles from syngas at high-temperatures with an electrostatic precipitator, Elsevier, Separation and Purification Technology, vol. 92, 2012, pp. 191-190

[19] Dayton D., A review of the literature on catalytic biomasss tar destruction, Milestone completion report, Golden, 2002

[20] Young M. M., a kol., Review of Catalytic Conditioning of Biomass-Derived Syngas, Energy fuels, 2009, pp. 1874-1887

[21] Sutton D, a kol., Review of literature on catalysts for biomass gasification, Elsevier, Fuel Processing Technology, vol. 73, 2001, pp. 155-173

[22] Torres W., a kol., Hot Gas Removal of Tars, Ammonia, and Hydrogen Sulfide from Biomass Gasification Gas, Taylor and Francis, Catalysis reviews, 2007, pp. 407-456

[23] Hamelinck C. N., a kol., Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential, Elsevier, Energy, vol. 29, 2004, pp. 1743-1771

[24] Corella J., a kol., Biomass gasification with air in a fluidized-bed: exhaustive tar elimination with commercial steam reforming catalysts, Energy fuels, vol. 13, 1999, pp. 702-709

[25] Odlučovače tuhé fáze, výukový materiál [cit.1.7.2019], dostupné online z: http://fzp.ujep.cz/ktv/uc_texty/pt3/13%20CisteniPlynu.pdf

[26] Hinge J., a kol., Biogas upgrading Evaluation of methods for H2S removal, Danish Technological Institute, 2014

[27] Ohtsuka Y., a kol. Decomposition of ammonia with iron and calcium catalystssupported on coal chars, Elsevier, Fueal, vol. 83, 2004, pp. 685-692

[28] Nordgreen T., a kol., Metallic iron as a tar breakdown catalyst related to atmospheric, fluidised bed gasification of biomass, Elsevier, Fuel, vol. 85, 2006, pp. 689-694

[29] Ditl, P., Netušil, M.: Bilancování a simulace systémů v MS EXCEL. Vydavatelství ČVUT, 2018. ISBN 978-80-01-06396-5

[30] Dufek Milan, Termodynamika látkových soustav, vyd. 3., ČVUT, Zikova 4,16636 Praha 6, 2000

[31] Novák a kol.: Hydraulické pochody v chemickém a potravinářském průmyslu, Praha, 1989

[32] Katalog cyklonu výrobce TEMAAERNOVA, dostupné online z: https://www.tamaaernova.com/public/file/SCHEDE%20TECNICHE%20PRODOTTI/cyclone-ht-aren.pdf

[33] Henry law´s Constants, dotupné online z: http://satellite.mpic.de/henry/casrn/7647-01-0

[34] Jirout Tomáš, Hydromechanické procesy, výukový materiál, dostupné z: http://users.fsid.cvut.cz/~jiroutom/vyuka/hmp/hmp_soubory/hmp4c.pdf

[35] Azzizi M., a kol. Simulation of hydrogen sulphide absorption in alkaline solution using a packed column, Tayolor and Francis, Enviroment technology, 2014

[36] Kohl A., a kol., Gas purification, vy. 5., Library of Congress Cataloging in Publication data, 1997

[37] Odhad cen zařízení, dostupné online z: http://matche.com/equipcost/DustCollector.html

[38] Towel G., a kol., Capital cost estimating, Chapter 7, Elsevier, Principles, Practice and Economics of Plant and Process design, 2013

[39] Co je zplyňování a pyrolýza, dostupné online z: http://www.cpga.cz/?fbclid=IwAR2j0THfvW0bORTMZ_Ty9qo_VUuc966yyJUuitp-QV1cnPx9fYcslv513wQ#cojezplynovani