

## UPLATNĚNÍ KATALYZÁTORŮ PŘI ODSTRAŇOVÁNÍ DEHTU ZE ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY

JAN MARŠÁK A SERGEJ SKOBLJA

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: marsakj@vscht.cz, skobljas@vscht.cz*

Došlo dne 28.VI.2001

Klíčová slova: dehet, zplyňování biomasy, parní reforming, prereforming, katalyzátory

### Úvod

Biomasa představuje bezesporu jeden z nejperspektivnějších obnovitelných zdrojů energie. Ve formě odpadního dřeva a odpadu ze zemědělské výroby se většinou spaluje. Spalování, produkující jen užitkové teplo, ale není jediným možným způsobem využití energie biomasy.

Zplyňováním biomasy vzniká plyn, který lze přímo využít k výrobě tepla nebo elektrické energie. V závislosti na použitém zplyňovacím médiu, typu zařízení<sup>1</sup> a teplotě v reaktoru<sup>2</sup> se složení plynu pohybuje v rozmezí 8–25 % vodíku, 10–30 % oxidu uhelnatého, 45–60 % dusíku, 0–5 % methanu, 0–2 % ethanu<sup>3–5</sup>. Výhřevnost plynu se pohybuje v rozmezí 4,5–8 MJ.m<sup>-3</sup>. Hlavním problémem při výrobě elektrické energie ve spalovacích turbínách a motorech je přítomnost dehtovitých látek a prachových částic. Standardní metody používané při zplyňování nebo karbonizaci uhlí jsou použitelné, ale jejich aplikace u středních a malých jednotek (do 500 kW) vede ke vzniku obtížně zpracovatelných odpadů a značně zvyšuje investiční a provozní náklady.

K alternativním metodám snižování obsahu dehtu v plynu patří v současné době parciální oxidace<sup>6,7</sup> a termické katalytické štěpení<sup>8</sup>. Parciální oxidace snižuje jak koncentraci dehtovitých látek, tak i celkovou výhřevnost plynu. Katalytické čištění umožňuje zachovat, a někdy i zvýšit výhřevnost surového plynu.

V teoretické části práce je popsán mechanismus celkové reakce probíhající na katalyzátoru, vliv teploty, poměru vodní páry k uhlíku (dále S/C) a složení plynu a dehtu na účinnost odstraňování dehtu a odolnost katalyzátoru vůči deaktivaci. V experimentální části je prezentována rychlá a jednoduchá testovací metoda umožňující volbu vhodného katalyzátoru. Testovací metoda je založena na měření konverze modelových látek zastupujících dehet. Aplikace modelových podmínek umožňuje jak zjednodušit experimentální aparatury, tak i minimalizovat celkové náklady na testování. Jákýkoliv model, i ten nejlepší, nemůže dokonale nahradit reálný systém, a proto je u vybraných katalyzátorů nutno ověřit jejich vlastnosti testováním za reálných podmínek. Tento problém je také diskutován a rozebrán na konkrétním příkladu.

### Teoretická část – katalytické čištění plynu

V dnešní době se nejvíce používají parní reformingové katalyzátory a katalyzátory na bázi dolomitu, magnezitu<sup>8</sup> a niklu. Katalyzátory na bázi dolomitu se odlišují od niklových jak příznivou cenou, tak i odolností vůči deaktivaci<sup>9,10</sup>. Hlavně se používají kalcinovaný dolomit a vápenec. Chemicky se jedná o uhličitán vápenato-hořečnatý nebo vápenatý obsahující i různé příměsi<sup>11</sup> (oxidy železa, silikáty apod.). Při kalcinaci přecházejí uhličitany na oxidy (MgO, CaO), které vykazují katalytickou aktivitu. Pracovní teplota se pohybuje v rozmezí 800–900 °C. Při použití zvýšeného tlaku (2 MPa) se účinek dolomitu zvýší; naopak množství vodní páry přítomné v plynu na účinek dolomitu vliv nemá<sup>12</sup>. Pro dosažení 95 % konverze je nutno použít teplotu vyšší než 800 °C. Teplota reálného plynu za reaktorem je většinou nižší, a proto katalyzátory jen na bázi dolomitu často neumožňují kompletní odstranění dehtu. Kvůli zanášení katalyzátoru jemnými částicemi se plyn musí odprášit. Odstraňování prachu za tak vysokých teplot je problematické z hlediska použitých konstrukčních materiálů<sup>13</sup>, přítomnosti alkálií v plynné fázi<sup>14</sup> a spékání popela<sup>14,15</sup>. Proto je uvažování o katalytickém čištění mimo kontext celkového procesu problematické a ztěžuje použití získaných poznatků v reálném technologickém procesu.

Hlavní výhodou niklových reformingových katalyzátorů oproti dolomitu je jejich větší aktivita, a to i za nižších teplot (pod 650 °C). V tomto případě lze odprašování jemných prachových částic provést pomocí keramických a koláčových filtrů bez nebezpečného slinování popelovin a ucpávání filtru. Těkavé alkálie jsou za těchto teplot většinou adsorbované na prachových částicích.

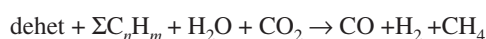
Jako katalyzátory parního reformingu se používají kovy osmé skupiny periodické soustavy. Nikl nanosený na nejrůznějších nosičích je nejběžnějším katalyzátorem. Jako nosiče lze použít aluminu, aluminosilikáty, žáruvzdorné materiály a kalcinované železité rudy<sup>9</sup>. Dalšími přísadami mohou být různé oxidy kovů (např. CuO, MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>). Přítomny jsou dále tzv. promotory<sup>16</sup>, např. K<sub>2</sub>O, MgO. Komerční niklové katalyzátory jsou mnohem aktivnější než kalcinované dolomity. Zkušenosti při aplikaci nízkých teplot jsou často spojené s rychlou deaktivací niklových katalyzátorů<sup>9,17</sup>.

Převážná většina prací z oblasti katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy je zaměřena na studium niklových reformingových katalyzátorů za teplot typických pro parní reforming zemního plynu<sup>18</sup>. Neuvádějí se aktivní prereformingové katalyzátory dobře známé z procesu nízkoteplotního adiabatického parního reformingu uhlovodíkových frakcí<sup>19</sup>, propan-butanových směsí<sup>20</sup> a zemních plynů s větším obsahem uhlovodíků<sup>21</sup>. Takzvaný adiabatický prereforming je už více než 30 let úspěšně aplikován jako první stupeň při produkci vodíku z uhlovodíkových frakcí například při výrobě amoniaku<sup>22–24</sup>. Prereformingová jednotka se umísťuje před reformingovým reaktorem a pracuje za adiabatických podmínek při teplotách v rozmezí 300–550 °C. Produkovaný plyn obsahuje jen komponenty C1 (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>), vodík a vodní páru<sup>18</sup>. Prereformingové katalyzátory se používaly pro produkci plynu z dieselových (diesel jet fuel) a benzinových frakcí (bod varu 130–360 °C) obsahujících až 30–40 % aromátů<sup>20,25</sup> a pro výrobu plynu bohatého na methan z destilačních ropných frakcí<sup>26</sup>, a to za teplot nižších než 500 °C. Ve všech výše zmíněných případech se uvádí jen pozvolná a velice

pomalá deaktivace katalyzátorů, která se zdá být v rozporu s rychlou deaktivací niklových katalyzátorů při čištění plynu ze zplyňování biomasy při teplotách pod 650 °C. Vysvětlení tohoto zvláštního chování reformingových a prereformingových niklových katalyzátorů spočívá v mechanismu reakce, která probíhá na niklovém povrchu a souvisí s odlišným mechanismem deaktivace při různých teplotách.

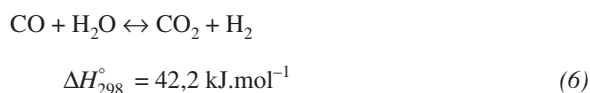
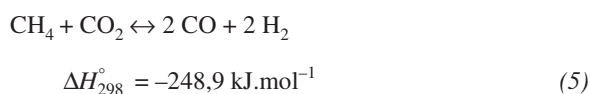
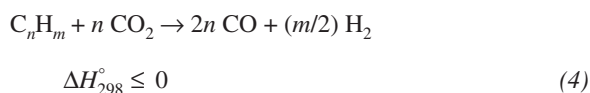
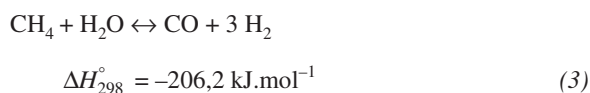
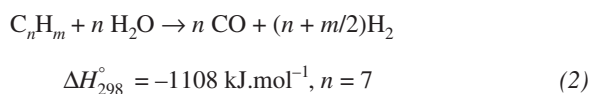
### Reakce probíhající na katalyzátoru

Celkovou reakci probíhající na katalyzátoru je možno popsat rovnicí (1). Z termodynamického hlediska je tato reakce nevratná a endotermní, množství potřebné energie závisí na teplotě, složení dehtu a uhlovodíků  $\Sigma C_n H_m$ :



$$\Delta H_{298}^{\circ} \leq 0 \quad (1)$$

Hlavní reakce snižující množství dehtu v plynu je reakce parního reformingu (2). Tato reakce je endotermní a pro uhlovodíky vyšší než methan i nevratná<sup>18</sup>. Podobným mechanismem probíhá reakce uhlovodíků s oxidem uhličitým (4). Reakce (5) s oxidem uhličitým, neboli reakce suchého reformingu<sup>18</sup>, je endotermnější než reakce (3) s vodní parou a pro dosažení stejného stupně přeměny je nutno použít vyšší teplotu<sup>27</sup>. Zároveň při teplotách nižších než 650 °C se reakce uhlovodíků s CO<sub>2</sub> uplatňují v menší míře a dominantní jsou reakce parního reformingu:



Na katalyzátoru probíhají i jiné reakce, které výrazným způsobem ovlivňují celkové složení plynu. Patří k nim reakce „vodního plynu“ (6) a methanizační reakce reverzní parního reformingu methanu (3). Tyto reakce zvyšují koncentrace methanu a oxidu uhličitého při teplotách pod 500 °C a jsou hlavním zdrojem methanu v plynu produkovaném prereformingem různých uhlovodíkových frakcí a paliv. Složení plynu vy-

stupujícího z katalyzátoru je řízeno termodynamickou rovnováhou skládající se ze všech reakcí probíhajících v systému<sup>18</sup>. Ustálení rovnováhy na katalyzátoru probíhá velice rychle<sup>28</sup>.

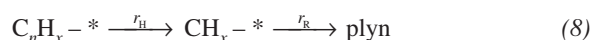
### Mechanismus povrchové reakce

Mechanismus reakce uhlovodíků s vodní parou za podmínek reformingu je poměrně komplikovaný a je diskutovaný ve velkém množství publikací věnovaných problematice parního reformingu<sup>24</sup>; pro zjednodušení může být shrnutý do následujících reakčních kroků:

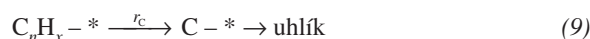
adsorpce uhlovodíků



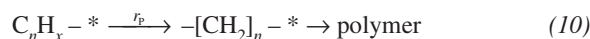
zplyňování



tvorba „vousatého“ (whisker) uhlíku



tvorba polymeru



kde symbol \* je aktivní centrum katalyzátoru.

První krok, adsorpce uhlovodíků na aktivních centrech niklu (7), začíná probíhat při teplotách v rozmezí 100 až 300 °C v závislosti na druhu uhlovodíků a formě použitého katalyzátoru. Dalším krokem je reakce  $\alpha$ -štěpení vazeb C–C vedoucí k tvorbě intermediátu C1 ( $CH_x - *$ ) a jejich následné dehydrogenace (9). Reakce dehydrogenace probíhá až k tvorbě volných atomů uhlíku ( $C - *$ ) adsorbovaných na povrchu niklu. Fragmenty C1, stejně jako i volné atomy uhlíku, podléhají povrchovým reakcím s adsorbovaným kyslíkem za tvorby oxidu uhelnatého. Intenzita adsorpce uhlovodíků na niklovém povrchu závisí na typu adsorbovaných uhlovodíků.

Alkeny a aromáty mají větší afinitu k niklovému povrchu a jejich adsorpce probíhá rychleji než u nasycených uhlovodíků<sup>29</sup>. Naopak štěpení u aromátů a alkenů probíhá pomaleji než u alkanů a může vést k hromadění adsorbovaných uhlovodíků a následné tvorbě povrchových polymerů<sup>29</sup>. Rychlost reakcí vedoucích k tvorbě plynných složek (8) závisí na povrchové koncentraci adsorbovaného kyslíku. Kyslík je produkován disociací adsorbované vodní páry (oxidu uhličitého). Adsorpce vodní páry (oxidu uhličitého) je závislá na vlastnostech systému katalyzátor–nosič a parciálním tlaku vodní páry (oxidu uhličitého). Afinitu vodní páry (oxidu uhličitého) lze zvýšit volbou vhodného nosiče, přidávkem alkálií a oxidů (K<sub>2</sub>O, CaO, MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) podporujících adsorpci vody<sup>30</sup> a adicí vhodných promotorů<sup>31</sup> (V, Cu, Mo, Mn).

### Deaktivace katalyzátoru

Deaktivace katalyzátoru se projevuje ztrátou jeho aktivity. Příčiny mohou být značně rozdílné. Deaktivace může být způsobena jak katalytickými jedy (H<sub>2</sub>S) či látkami blokuujícími mikroporézní systém katalyzátoru (alkalické kovy, SiO<sub>2</sub>), tak i nevratnými změnami systému nosič–katalyzátor (spékání,

slinování) a blokováním aktivních center katalyzátoru v důsledku zauhlíkování.

K hlavním katalytickým jedům patří u niklových katalyzátorů sloučeniny síry. Přestože v původní biomase je poměrně málo sirných látek, může se v plynu objevovat v koncentracích ppm především sirovodík a v menších množstvích i karbonylsulfid<sup>32</sup>. Sirovodík se váže chemisorpcí na povrchu kovu<sup>32</sup> za tvorby sulfidu niklu (11). Reakce je dynamická a reverzibilní, s klesající teplotou se tolerance katalyzátoru k množství sirovodíku snižuje. Bezpečný pro provoz reformingových katalyzátorů za vyšších teplot je poměr  $H_2S/H_2$  menší než  $7,5 \cdot 10^{-5}$  (cit.<sup>33</sup>). Při teplotách nižších než 500 °C jsou kvantitativně zachycována i podstatně menší množství  $H_2S$  a způsobují pomalou deaktivaci prereformingových katalyzátorů<sup>34</sup>. Regeneraci katalyzátoru lze provést za zvýšené teploty<sup>18</sup> jak vodíkem (redukční prostředí), tak i vodní parou (oxidační prostředí), nebo vymýváním hydroxidy, kyselinami a jinými rozpouštědly<sup>35</sup>



Slinování niklových krystalů probíhá v souladu s Tommanovým pravidlem<sup>18</sup> a může být očekáváno nad hraniční teplotou, která je ekvivalentní 50 % teplotě bodu tání. Pro nikl je tato teplota 591 °C. Jeho rychlost úzce souvisí s teplotou, morfologií povrchu, strukturou nosiče a podmínkami kalcinace a aktivace. Slinováním se zvětšuje velikost niklových krystalků a klesá plocha povrchu metalického niklu. Odolnost vůči slinování se zvýší volbou nosiče s termicky rezistentní mikroporézní strukturou<sup>36</sup>. Bylo také zjištěno, že menší niklové krystalky jsou více rezistentní vůči zauhlíkování<sup>36</sup>.

Deaktivace niklových katalyzátorů zauhlíkováním probíhá třemi odlišnými mechanismy: tvorbou dlouhých vláknitých úsad, zatahováním aktivního povrchu niklu povlakem organických polymerů a tvorbou pyrolyzního uhlíku. Všechny procesy úzce souvisí s mechanismem povrchové reakce, probíhající na katalyzátoru.

Volné atomy uhlíku, produkované v důsledku dehydrogenace fragmentů C1, se rozpouštějí v niklovém krystalu (9), migrují na opačnou stranu krystalu a po dosažení kritické hodnoty koncentrace se začínají vylučovat na povrchu krystalu ve formě uhlíkatých vláken – „vousů“ (whiskers). Růst se začíná uplatňovat při teplotách vyšších než 500 °C, a to pravděpodobně proto, že reakce štěpení adsorbovaných uhlovodíků (9) se stává rychlejší než reakce vedoucí k tvorbě plyných produktů. Vlákna uhlíku nezpůsobují přímo deaktivaci, ale při jejich nadměrném růstu nastává úplná nevratná fyzická destrukce částic katalyzátoru.

Tvorba jednovrstvých polymerních povlaků blokuje aktivní centra nastává naopak při nižších teplotách (reakce (10)) v důsledku zvýšení koncentrace adsorbovaných uhlovodíků a intermediátu C1 a jejich rekombinací<sup>34</sup>. Vznikající polymery jsou poměrně aktivní a jsou převážně složeny z fragmentů  $-CH_2-$ , ovšem časem se transformují na málo aktivní polymery aromatického charakteru. Deaktivace „polymerním uhlíkem“ při teplotách pod 400 °C může být až několikrát rychlejší než deaktivace sirnými látkami. Pro popis a kvantifikaci deaktivace se zavádí pojem rezistentního čísla ( $R'$ ) definovaného jako počet kilogramů uhlovodíků nutný k deaktivaci jednoho gramu katalyzátoru<sup>37</sup>. Větší hodnota  $R'$  znamená pomalejší deaktivaci. S rostoucí teplotou, poměrem S/C

a parciálním tlakem vodíku rychlost deaktivace klesá, naopak s rostoucím bodem varu uhlovodíků a obsahem aromatických látek roste.

Tvorba pyrolyzního uhlíku<sup>18</sup> na katalyzátorech může probíhat při teplotách vyšších než 650 °C. Snadněji probíhá pyrolyza nenasyčených uhlovodíků. Je podporována na nosičích s kyselou aktivitou a může způsobit úplné zanesení katalyzátoru. Dost často tvorba pyrolyzního uhlíku nastává v důsledku snížené aktivity katalyzátoru. Při vyšších teplotách (nad 700 °C) se začíná zvyšovat i rychlost zplyňování uhlíkatých usazenin vodní parou a oxidem uhličitým. Ztrátu aktivity za těchto podmínek lze minimalizovat zvýšením obsahu vodní páry.

Poměr S/C a složení plynu a uhlovodíků jsou hlavní parametry ovlivňující nejen rychlost, ale i mechanismus deaktivace katalyzátoru<sup>18</sup>.

## Experimentální uspořádání

### Popis experimentální aparatury

Testovací aparatura byla složena ze tří částí. První část sloužila pro přípravu plyné směsi, druhá obsahovala katalytický křemenný mikroreaktor a v třetí části se prováděla analýza plynu. Schéma měřicí aparatury je uvedeno na obrázku 1.

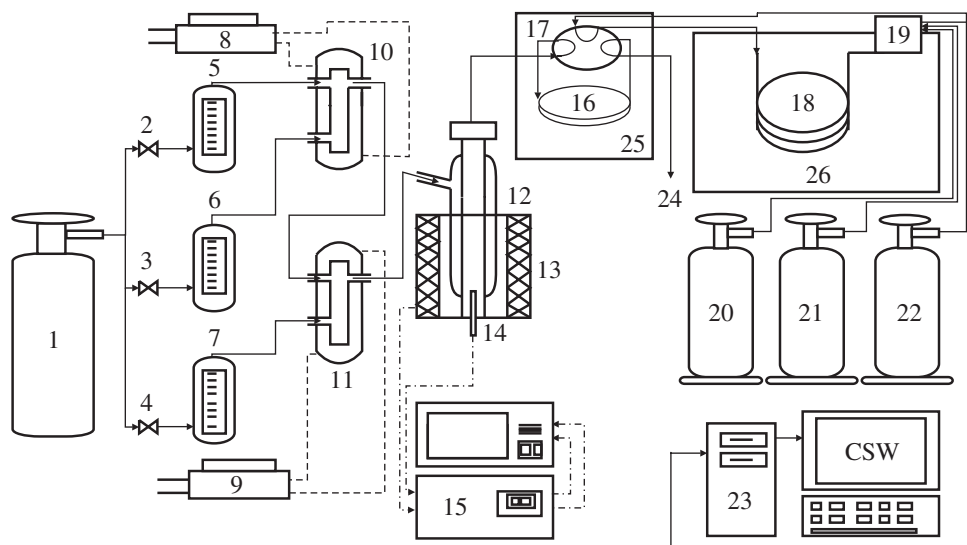
Směs plynu z tlakové láhve (1) se rozděluje do tří proudů. Jeden proudí do sytiče pro modelovou látku (11), druhý do vodního sytiče (10) a třetí se používá pro ředění prvních dvou (6). Průtoky všech proudů jsou regulovány jehlovými ventily (2–4) a aktuální hodnoty jsou měřeny kapilárními průtokoměry (5–7). Koncentrace vody a modelové látky v plynu je nezávisle nastavována pomocí průtoku plynu a konstantních teplot sytičích nádobek. V posledním sytiči probíhá příprava finální plyné směsi a těsně za ní plyn vstupuje do katalytického reaktoru (12).

Katalytický reaktor z křemenného skla je umístěn v elektricky vyhřívané peci (13). Teplota je řízena pomocí regulátoru (15) a je měřena termočlánkem přímo umístěným v katalytickém loži (14). Plyn z reaktoru je po filtraci přes mosazný filtr rozdělován do dvou proudů. První se používá pro analýzu, druhý proudí do manostatu udržujícího konstantní přetlak v reaktoru.

Pro stanovení koncentrace modelové látky v plynu byl použit plynový chromatograf CHROM 5 (Laboratorní přístroje Praha) (26), osazený plameno-ionizačním detektorem (FID) a náplňovou kolonou (1,5 m × 4 mm I.D., stac. fáze: 3 hm.% OV-17 na Chromatonu, 60–80 mesh). Vzorek plynu se dávkoval smyčkou o objemu 0,2 ml (16) pomocí šesticestného kohoutu (17). Pro zamezení kondenzace vody i modelové látky byly výstup reaktoru, mosazný filtr, smyčka a dávkovací kohout umístěny ve vyhřívaném boxu s teplotou 90–120 °C (25). Signál z detektoru byl snímán počítačovou měřicí kartou (PCL-812 PG) a následně zpracováván speciálním softwarem CSW. Podrobnější popis analytické metody je uveden v dřívější publikaci<sup>38</sup>.

### Volba modelových podmínek

Pro testování katalyzátoru byly do tlakových nádob namíchané směsi plynů s různým obsahem  $H_2$ ,  $CO_2$  a  $N_2$ . Reálný



Obr. 1. **Schéma měřicí aparatury**; 1 – zásobní láhev s plynnou maticí; 2, 3, 4 – jehlové ventily; 5, 6, 7 – kapilární průtokoměry; 8 – termostat pro syčení vodní parou; 9 – termostat pro syčení organickou látkou; 10 – vodní sytič; 11 – naftalenový sytič; 12 – katalytický reaktor; 13 – elektricky vyhřívaná pec; 14 – termočlánek v reaktoru; 15 – jednotka měřící teplotu (APS 5); 16 – dávkovací smyčka; 17 – šesticestný kohout; 18 – chromatografická kolona; 19 – plameno-ionizační detektor; 20, 21, 22 – tlakové láhve s vodíkem, vzduchem, dusíkem; 23 – počítačové vyhodnocení signálu z detektoru (program CSW); 24 – výstup plynu z dávkovací smyčky; 25 – vyhřívaný box; 26 – plynový chromatograf

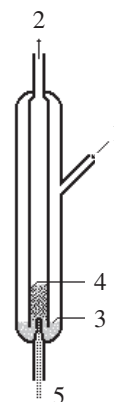
plyn ze zplyňování obsahuje navíc oxid uhelnatý a methan. Přesto, že z bezpečnostních důvodů byly v testovacích směsích tyto složky vynechány, vznikaly přímo v reaktoru na katalyzátoru. Analýza složení připravených plynů byla provedena pomocí plynové chromatografie. Podrobnější popis použité metody lze nalézt ve starších publikacích<sup>12,35,39</sup>.

Volba modelové látky je otázkou poměrně komplikovanou, úzce souvisí s typem zplyňovacího reaktoru a podmínkami jeho provozu. Nejperspektivnějšími pro aplikaci v průmyslu jsou reaktory fluidní a sesuvné. Produkují plyn z nízkým obsahem dehtu. Složení plynu a dehtu z fluidních reaktorů<sup>40</sup> bylo podrobně studováno v dřívějších pracích<sup>2,39,41</sup> a je dobře popsáno v literatuře<sup>32,42,43</sup>. Hlavní složkou vysokoteplotního dehtu jsou uhlovodíky aromatické: benzen, toluen, naftalen, acenaftalen. Nejnebezpečnější z hlediska rychlé deaktivace niklových katalyzátorů jsou těžší polyaromáty. Aznar<sup>9</sup> uvádí, že limitní hodnota, nad kterou může nastat deaktivace niklových katalyzátorů, je  $2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , Corella<sup>17</sup> problém deaktivace řeší pomocí ochranného lože (dolomit), které je schopno nejen snížit koncentraci dehtu pod tuto hodnotu, ale i měnit jeho složení na převážně aromatické uhlovodíky. To jsou hlavní důvody, proč byl naftalen přes jisté obtíže s přípravou modelové plyné směsi zvolen za modelovou látku.

#### Použití katalyzátory

Byly zkoušeny různé niklové katalyzátory. Před použitím byly katalyzátory nadrceny a rozsítovány. Byla provedena jejich analýza a změřen jejich povrch metodou BET (Coulter SA 3100). Pro testování byla použita frakce o velikosti 0,5–1 mm. Složení a vlastností použitých katalyzátorů jsou uvedeny v tabulce I.

Experimenty byly provedeny v křemenném mikroreaktoru o vnitřním průměru 7 mm a délce 250 mm. Reaktor je zobrazen



Obr. 2. **Schéma katalytického reaktoru**; 1 – vstup plynu, 2 – výstup plynu, 3 – vrstva křemenného skla, 4 – katalytická vrstva, 5 – termočlánek

na obr. 2. Katalyzátory byly plněny do reaktoru společně s křemennou drtí o stejné velikosti a hmotnostním poměru 1:1. Ředění inertním materiálem bylo aplikováno pro snížení objemových teplotních efektů v reaktoru a dodržení izotermních podmínek podél reaktoru. Křemenná drt byla zároveň použita pro zaplnění prostoru pod katalytickým ložem (10 mm), kde sloužila pro ohřátí plynu. Před každým měřením bylo do reaktoru vloženo 0,3 g čerstvého katalyzátoru a 0,3 g křemenného skla. Tato směs tvořila katalytickou vrstvu o výšce přibližně 30 mm.

#### Obecný popis měření

Testování katalyzátoru se skládalo z jeho aktivace a vlastního měření. Vlastní měření se provádělo ve dvou odlišných uspořádáních. První spočívalo v měření závislosti konverze na

Tabulka I  
Složení a vlastnosti použitých katalyzátorů

Producent Katalyzátor Plocha [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Leuna Werke LW 6524 178,8	Süd Chemie G56A 58,8	Chemopetrol		ICI K179 87,1	Haldor-Topsoe RKS-2 0,3	BASF G1-25S 2,0
			Cherox 34-02 31,4	Cherox 37-06 30,6			
<i>Složka</i>	<i>Obsah [hm.%]</i>						
NiO	68,9	33,2	14,51	22,5	14,8	9,58	15,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,81	55,74	40,38	1,10	n.d. <sup>a</sup>	68,99	83,93
SiO <sub>2</sub>	0,036	0,26	10,05	72,16	n.d. <sup>a</sup>	0,40	0,18
Na <sub>2</sub> O	0,22	0,38	0,03	0,20	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	0,13
MgO	0,06	0,08	< <sup>b</sup>	0,03	n.d. <sup>a</sup>	20,26	0,04
CaO	0,49	9,64	0,72	0,12	n.d. <sup>a</sup>	0,31	0,11
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,13	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>	2,84	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,37	0,07	0,29	0,05	n.d. <sup>a</sup>	0,11	0,05
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0,23	0,03	0,01	0,02	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>
CuO	0,21	0,03	< <sup>b</sup>	0,01	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>
ZnO	0,04	0,02	0,01	< <sup>b</sup>	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>
WO <sub>3</sub>	0,08	0,01	33,47	0,12	n.d. <sup>a</sup>	< <sup>b</sup>	< <sup>b</sup>

Pozn.: Použitá metoda určení složení (rentgenová fluorescenční analýza) vyhodnocuje obsahy prvků ve formě oxidů; <sup>a</sup> složka není určena, <sup>b</sup> obsah prvku ve vzorku je menší než 0,01 g.kg<sup>-1</sup>

teplotě a druhé ve sledování konverze v závislosti na čase při konstantní teplotě.

Aktivace katalyzátoru je důležitým krokem a její podmínky do značné míry ovlivňují jak katalytickou aktivitu, tak i odolnost vůči deaktivaci<sup>18</sup>. Aktivace se prováděla vždy za stejných podmínek, aby bylo možno porovnat jak výsledky z různých experimentů, tak i výsledky pro různé katalyzátory. Během aktivace se teplota v reaktoru zvyšovala z počáteční teploty 200 °C rychlostí 10 °C.min<sup>-1</sup> na 850 °C a po dobu 70 minut byla konstantní. Během celé aktivace reaktorem proudil jen modelový plyn (120 ml.min<sup>-1</sup>) nasycený vodní parou (50 g.m<sup>-3</sup>). Po aktivaci se koncentrace vodní páry a modelové látky nastavily na požadované hodnoty a byl spuštěn teplotní program měření. Při konstantním snižování teploty (10 °C.min<sup>-1</sup>) v rozmezí 850–200 °C se měřila koncentrace modelové látky v plynu za reaktorem. Analýza se prováděla v intervalech 2–3 min. Jako výsledek měření se získala konverzní charakteristika katalyzátoru – závislost konverze na teplotě.

Měření deaktivace katalyzátoru se provádělo při konstantní teplotě a složení plynu. Po aktivaci se teplota v reaktoru snížila na předem zvolenou hodnotu nad bodem 100% konverze. Měřil se čas nutný pro začátek deaktivace a byla sledována její rychlost. Pro zhodnocení různých vlivů byla deaktivace katalyzátorů zkoušena při měnící se koncentraci modelové látky a za různých teplot.

## Výsledky a diskuse

### Křemenný reaktor a jeho katalytická aktivita

Před studiem aktivity a deaktivace katalyzátorů bylo nutno zjistit, do jaké míry křemenné sklo reaktoru a použitá křemenná drť ovlivňují výsledky měření. Proto byla změřena

konverze naftalenu v reaktoru s křemennou drtí místo katalyzátoru. Měření bylo provedeno s různými plyny a různou koncentrací vodní páry. Jistá konverze naftalenu byla pozorována, a to hlavně při teplotách nad 800 °C. V případě použití „suchého“ dusíku odpovídala tato konverze jen reakcím nekatalytické pyrolýzy a při teplotě 870 °C byla menší než 20 %, v přítomnosti vodní páry (22,4 g.m<sup>-3</sup>) se tato hodnota nepatrně zvýšila na 25 % díky reakcím nekatalytického parního reformingu.

Další nárůst byl zaznamenán u plynu obsahujícího H<sub>2</sub> a CO<sub>2</sub>. V tomto případě se navíc uplatňovaly nekatalytické reakce reformingu CO<sub>2</sub> a hydrokrakování. Jistá konverze byla pozorována při 750 °C (15 %). Při 850 °C se hodnota konverze zvýšila až na 55 %. Tento nárůst byl zvýšen na 59 % přítomností vodní páry, která se účastní reakcí parního nekatalytického reformingu. Na základě naměřených hodnot lze konstatovat, že při teplotách pod 700 °C jsou materiál reaktoru a použitá křemenná drť dostatečně inertní a nezkreslují naměřené výsledky.

### Aktivita komerčních niklových katalyzátorů

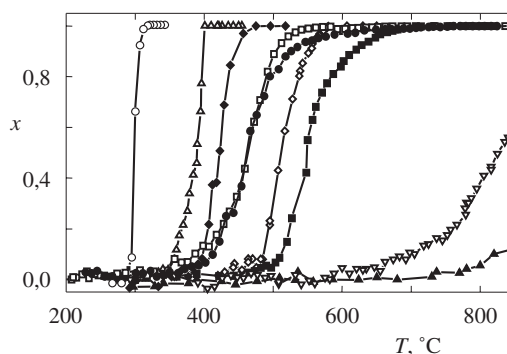
Výsledky měření konverze naftalenu na komerčních niklových katalyzátorech jsou shrnuty na obr. 3. Všechny testované katalyzátory se rozdělily do dvou skupin. K první patří aktivní prereformingové katalyzátory s velkou plochou povrchu a vysokým obsahem niklu. Jejich teplota 100 % konverze se zvyšuje v pořadí od LW 6524 (310 °C) přes G56A (400 °C) až ke K179 (470 °C). Velkou aktivitu katalyzátoru LW 6524 lze vysvětlit vysokým obsahem niklu (68,9 % NiO), velkou plochou povrchu (178,8 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), podporující disperzi niklových krystalků na nosiči a přítomností promotoru (Cu, Co, Cr). Aktivita čerstvého katalyzátoru dokonce umožňovala skoro kompletní hydrogenaci naftalenu na tetrahydronaftalen při teplotách okolo 130 °C. Kladnou roli sehrála i alumina,

použitá jako nosič s velkým povrchem. Druhý neaktivnější katalyzátor G56A obsahoval menší množství niklu (33,2 % NiO) a byl připravený na bázi silikátu zřejmě z důvodu aplikace při vyšších teplotách. Přítomnost značného množství CaO (9,6 %) by měla zvyšovat adsorpční vlastnosti katalyzátoru vůči vodní páře a snížit riziko jeho zauhlíkování. Menší povrch ( $58,8 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) a obsah aktivní složky si vyžádaly i vyšší provozní teplotu. Třetí nejlepší katalyzátor K179 má sice větší celkový povrch ( $87,1 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), ale obsah niklu (14,8 % NiO) a teplota 100 % konverze ho řadí spíše k aktivním reformingovým katalyzátorům.

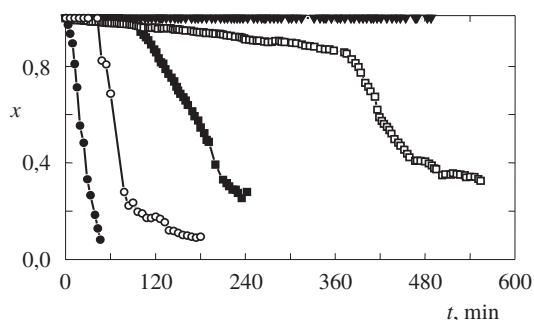
Dále lze podle rostoucí teploty 100 % konverze seřadit následující katalyzátory: Cherox 37-06 (530 °C), Cherox 34-02 (570–600 °C), RKS-2 (580 °C) a G1-25S (650–690 °C). Poslední dva katalyzátory patří ke skupině vysokoteplotních reformingových katalyzátorů s relativně malou plochou povrchu a nízkým obsahem niklu (<15 %) a jejich hlavní aplikací je vysokoteplotní parní reforming methanu. Katalyzátor G1-25S je dokonce typickým katalyzátorem pro vysokoteplotní parní reforming methanu a používá se i při čištění plynu ze zplyňování biomasy<sup>7,9</sup>. Pro srovnání je v obrázku uvedena i konverzní křivka pro dolomit a reaktor s křemennou drtí. Všechny niklové katalyzátory jsou aktivnější než dolomit.

Při katalytickém odstraňování naftalenu, podobně jako i v případě odstraňování toluenu<sup>35</sup>, byl zaznamenán jen nepatrný vliv změny složení plynu ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ). Podstatnější vliv na teplotu úplné konverze měla změna koncentrace vodní páry. Díky přítomnosti  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  vznikala voda přímo na katalyzátoru reakcí vodního plynu (6) a methanizační reakcí (5). Aktuální koncentrace vodní páry se řídí termodynamickou rovnováhou. Proto i v „suchém“ plynu obsahujícím  $\text{H}_2$  a  $\text{CO}_2$  probíhaly na katalyzátoru reakce parního reformingu. Potvrzuje to i značný nárůst methanu u prereformingových katalyzátorů při teplotách pod 500 °C. Například při teplotě 380 °C a 100 % konverze naftalenu na katalyzátoru LW 6524 dosahovala koncentrace methanu v plynu 1,6 obj.%. Tak velké množství nemůže být dle stechiometrie produkováno z naftalenu. Ovšem při nasycování plynu dodatečnou vodní parou před reaktorem byla její koncentrace v reaktoru větší. Zvýšení obsahu vodní páry (sycení na  $24,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) podporovalo adsorpci vodní páry na povrchu katalyzátoru a projevovalo se mírným posunem konverzní křivky směrem k nižším teplotám.

Koncentrace modelové látky (naftalenu) byla jedním z hlavních parametrů ovlivňujících vlastnosti katalyzátoru. Zvýšení koncentrace naftalenu vedlo fakticky ke snížení poměru S/C. Je známo, že pod určitou kritickou teplotou a hodnotou S/C pro danou látku probíhá deaktivace<sup>18,29</sup>. Ve všech případech zvýšení koncentrace z  $0,85$  až na  $3,2 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  vedlo k posunu konverzní křivky směrem k vyšším teplotám. U katalyzátorů LW 6524 (obr. 4) a G56A byl tento posun  $60$  °C, u RKS-2  $70$  °C u K179  $120$  °C a u G1-25S až neuvěřitelných  $200$  °C. Tímto zvláštním chováním katalyzátoru G1-25S lze částečně vysvětlit ztrátu jeho aktivity pozorovanou při reálných testech<sup>9,17</sup>. Vliv typu modelové látky na aktivitu katalyzátoru lze zjistit ze srovnání s dřívějšími výsledky<sup>35</sup> naměřenými při katalytickém odbourávání toluenu. U všech katalyzátorů pro totální konverzi naftalenu bylo nutno použít vyšší teplotu. O  $40$  °C teplota vyrostla u katalyzátoru LW 6524, o  $70$  °C u G56A, o  $80$  °C u K179, o  $110$  °C u RKS-2 a o  $100$ – $110$  °C u G1-25S. Naftalen je za podmínek parního reformingu pravděpodobně stabilnější než toluen, a proto je jako modelová látka vhodnější volbou.



Obr. 3. Závislost konverze naftalenu ( $x$ ) na teplotě ( $T$ ) pro různé katalyzátory; ○ LW 6524, △ G56A, ◆ K179, □ cherox 37-06, ● cherox 34-02, ◇ RKS-2, ■ G1-25S, ▲ křemenné sklo, ▽ dolomit



Obr. 4. Závislost konverze naftalenu ( $x$ ) na době provozu ( $t$ ) za různých podmínek pro katalyzátor Leuna Werke (LW) 6524; podmínky měření: voda  $24,4 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ , průtok plynu  $112 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , složení plynu (PL1):  $10,50$  %  $\text{H}_2$ ,  $17,50$  %  $\text{CO}_2$ ,  $71,90$  %  $\text{N}_2$ ; LW 6524 (deaktivace, PL1) ▼ s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ■ bez  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), □ s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $420$  °C,  $3,0 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ● s  $\text{H}_2\text{O}$  ( $370$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen), ○ bez  $\text{H}_2\text{O}$  ( $370$  °C,  $1,5 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$  naftalen)

#### Deaktivace niklových katalyzátorů

Měření konverzních závislostí dovoluje provést srovnání katalyzátorů dle jejich aktivity, ale bohužel není dostačující pro aplikaci zvolených katalyzátorů v reálném procesu, zvláště v případě čištění plynu ze zplyňování biomasy. Hlavním důvodem je deaktivace katalyzátoru.

Deaktivace aktivních prereformingových katalyzátorů LW 6524 a G56A je způsobena tvorbou polymerního uhlíku blokujícího povrch niklového katalyzátoru<sup>20,34</sup>. Při teplotách v okolí 100% konverze byla pozorována rychlá deaktivace katalyzátoru. Současně byly blokovány i všechny chemické reakce, vyžadující přítomnost katalyzátoru. Proto byl při deaktivaci pozorován nejen nárůst koncentrace naftalenu na výstupu z reaktoru, ale i rapidní pokles koncentrace methanu. V případě pomalejší deaktivace za vyšších teplot byl pozorován pozvolný pokles koncentrace methanu.

Teplota katalytického lože a poměr mezi vodní parou a modelovou látkou (S/C) jsou hlavními parametry ovlivňujícími rychlost tvorby polymerního uhlíku<sup>20,29,34</sup>. Tento fakt lze ilustrovat obrázkem 4, kde je uvedena závislost konverze na čase při různých teplotách, koncentrace vodní páry a naftalenu. Za vyšších teplot se zvyšuje rychlost štěpení adsor-

bových molekul naftalenu a snižuje se nebezpečí tvorby polymerních povlaků. Např. deaktivace LW 6524 při teplotě 370 °C se objevila již po prvních 10 minutách provozu a během dalších 60 minut se konverze snížila z původních 100 % na 10 %. Při teplotě 380 °C se známky deaktivace začaly projevovat po více než dvou hodinách a za dalších 5 hodin konverze naftalenu poklesla ze 100 % jen na 85 %. Při teplotě 420 °C po více než 8 hodinách nebyl zaznamenán žádný pokles konverze naftalenu, jediným nepřímým náznakem pomalé tvorby polymerního uhlíku byl konstantní pokles (o 10 % za celou dobu pokusu) koncentrace methanu v plynu. Velice podobná situace byla pozorována i u katalyzátoru G56A, jenom s tím rozdílem, že pro více než desetihodinový provoz bez deaktivace bylo nutno teplotu v reaktoru zvýšit na 500 °C.

Závislost deaktivace na koncentraci vody a naftalenu v plynu byla přímo v souladu s teorií tvorby polymerního uhlíku<sup>20,29,34</sup>. Zmenšením hodnoty S/C, a to buď zvýšením koncentrace naftalenu z 1,5 g.m<sup>-3</sup> na 3,2 g.m<sup>-3</sup>, nebo snížením přídavku vodní páry z 24,2 na 0 g.m<sup>-3</sup> („suchý“ plyn) byla podporována rychlejší deaktivace, projevující se po kratší době. U takto exponovaných prereformingových katalyzátorů byl zjištěn značný pokles celkového povrchu. Například u vzorku G56A bylo zaznamenáno snížení plochy povrchu z původních 58 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> u čerstvého katalyzátoru na 22 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> u katalyzátoru exponovaného při 450 °C a na 20 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> při 470 °C. Srovnáním distribuce pórů čerstvého a exponovaného katalyzátoru byl zjištěn úbytek pórů o velikosti pod 5 nm, který byl částečně kompenzován nárůstem objemu pórů o velikosti 7 nm a více. Tyto výsledky ukazují na možnost, že mimo tvorbu polymerního povlaku se mohl za těchto podmínek na katalyzátoru vylučovat i jiný typ uhlíku. Deaktivace byla také pozorována i u všech reformingových niklových katalyzátorů. U katalyzátorů pracujících při teplotách nad 550 °C byl její mechanismus odlišný. Deaktivace byla pravděpodobně způsobena tvorbou „vousatého“ uhlíku a při teplotách vyšších než 650 °C i tvorbou pyrolýzního uhlíku hlavně v důsledku malého poměru S/C a obtížné odbouratelnosti naftalenu. Katalyzátor K179 se při zvyšování teploty z 510 na 550 °C choval podobně jako prereformingové katalyzátory a rychlost deaktivace v jeho případě poklesla, ovšem její počátek zůstal ve stejném čase. Zajímavý je i vliv zvýšení koncentrace naftalenu v plynu z 0,82 na 3,20 g.m<sup>-3</sup> – čas počátku deaktivace se zkracoval nepřímo úměrně koncentraci naftalenu a její rychlost rostla přímo úměrně. Velice podobná situace byla pozorována i u ostatních katalyzátorů, u kterých ani zvýšení teploty (až na 660 °C u Cheroxu 37-06, 650 °C u G1-25S, 700 °C u RKS-2 a 710 °C u Cheroxu 34-02) nepomohlo vyřešit problém deaktivace. Zvýšení poměru S/C u některých katalyzátorů zmírnilo její dopad, přesto nedovolovalo dosáhnout podobných výsledků jako u prereformingových katalyzátorů.

#### Použitelnost katalyzátorů za reálných podmínek

Ze srovnání experimentálních výsledků, získaných za modelových podmínek, lze konstatovat, že v procesu katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy mohou být aplikovány aktivní prereformingové katalyzátory. Otázka odolnosti těchto katalyzátorů vůči deaktivaci za reálných podmínek není zodpovězena úplně, protože použitý model se zaměřuje hlavně na deaktivaci způsobenou vysokoteplotním dehtem. Volba

naftalenu jakožto látky stabilní, těžce odbouratelné a způsobující deaktivaci katalyzátorů, je z tohoto hlediska volbou velice vhodnou. Přesto může deaktivace v reálném plynu nastávat také v důsledku tvorby uhlíku disproportionací CO (Boudouardova reakce), zvýšené adsorpce nenasycených uhlovdíků (ethylen, acetylen) a otravy katalyzátoru sirnými sloučeninami (H<sub>2</sub>S). Podrobné informace lze získat jenom ze studia aktivity katalyzátorů za reálných podmínek.

Testování katalyzátoru G56A za reálných podmínek se provádělo při teplotě 530 °C a ukázalo jeho vysokou aktivitu<sup>45</sup>. Zvolená teplota byla jen o 30 °C vyšší než u měření při modelových podmínkách. Pro minimalizaci nežádoucí Boudouardovy reakce byla do plynu před katalytickým reaktorem nastříkována dodatečná vodní pára. Kvůli zvláštní konstrukci katalytického reaktoru trval pokus jen tři hodiny. Během celého experimentu bylo zaznamenáno kompletní odstraňování látek vyšších než methan a byla zjištěna změna složení hlavních komponent plynu. Po celou dobu testu nebyly zaznamenány náznaky deaktivace katalyzátoru i přesto, že použitý zplyňovací reaktor produkoval větší množství dehtu (1–1,5 g.m<sup>-3</sup>) než jiné typy souprůdných reaktorů a plyn obsahoval malé množství ethylenu, acetyleny a jiných nenasycených uhlovdíků. Podrobnější informace o podmínkách experimentu a vlastnostech plynu před a za reaktorem jsou mimo rámec tohoto příspěvku a budou předmětem zvláštní publikace. Výsledky i tak krátkodobého provozu ukazují na možnost použití niklových prereformingových katalyzátorů v procesech katalytického čištění plynu ze zplyňování biomasy.

#### Závěr

Použitá laboratorní metoda umožňuje na základě jednoduchého měření konverze modelové látky (naftalenu) volbu katalyzátoru vhodného pro čištění plynu ze zplyňování biomasy. Mimo měření závislosti konverze na teplotě byla sledována i rychlost deaktivace.

Bylo odzkoušeno několik různých průmyslových niklových katalyzátorů. Nejlepší vlastnosti byli zaznamenány u aktivních niklových prereformingových katalyzátorů, které byly schopné kompletně odstraňovat naftalen již při teplotách pod 500 °C. Za těchto podmínek byla deaktivace způsobena prostřednictvím polymerních usazenin a byla pozorována jen po delší době a za sníženého poměru S/C. Prereformingové katalyzátory proto mohou být vhodnou volbou pro procesy nízkoteplotního čištění plynu ze zplyňování biomasy.

Reformingové niklové katalyzátory měly dostatečnou aktivitu při teplotách nad 500 °C a byly schopné konvertovat naftalen ze 100 %. Slabá odolnost vůči deaktivaci byla hlavní překážkou pro aplikaci těchto katalyzátorů při teplotách v rozmezí 500 až 700 °C. Pro úspěšné použití těchto katalyzátorů je nutno použít teplot vyšších než 700 °C a dostatečně velký přebytek vodní páry pro minimalizaci jejich deaktivace.

#### LITERATURA

1. Beenaackers A. A. C. M., Maniatis K.: 9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg

- S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1399. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
2. Pešlová K., Skoblja S., Koutský B., Malecha J., Maršák J.: *48. konference chemického a procesního inženýrství, Chisa 2001, Srní, 15.–18. října 2001*. ČSCHI, Srní 2001. (plný text přednášky na CD ROM ISBN 80-86059-32-4).
  3. Aznar M. P., Corella J., Delgado J., Lahoz J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 1, 1 (1993).
  4. García L., Salvador M. L., Arauzo J., Bilbao R.: *Energy Fuels* 13, 851 (1999).
  5. Reed T. B.: *Biomass Gasification, Principles and Technology*. Noyes Data Corporation, New Jersey 1981.
  6. Myren C., Hornell C.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1283. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  7. Jensen P.A., Larsen E., Jorgensen K. H.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1271. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  8. Sutton D., Keleher B., Ross R. H. J.: *Fuel Process. Technol.* 73, 155 (2001).
  9. Aznar M. P., Caballero M. A., Gil J., Martin J. A., Corella J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 7, 2668 (1998).
  10. Lammers G., Orío A., Beenackers A. A. C. M.: *9<sup>th</sup> Eur. Biom. Conf.: Biomass for Energy and Environmental Proceedings* (Chartier P., Ferrero G. L., Henius U. M., Hultberg S., Sachau J., Wiinblad M., ed.), str. 1416. Pergamon/Elsevier Publishers, Copenhagen 1996.
  11. Simell P. A., Jukka K.: *Fuel* 71, 211 (1992).
  12. Jochová M.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1999.
  13. Alvin M. A.: *Fuel Process. Technol.* 56, 143 (1998).
  14. Olsson J. G., Pettersson J. B. C.: *Energy Fuels* 12, 626 (1998).
  15. Natarajan E., Ohman S.: *Biomass Bioenergy* 15, 163 (1998).
  16. Bangala D. N., Abatzoglou N., Martin J., Chornet E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 10, 4184 (1997).
  17. Corella J., Orío A., Toledo J. M.: *Energy Fuels* 3, 702 (1999).
  18. Rostrup-Nielsen J. R.: *Catalytic Steam Reforming*. Springer-Verlag, Berlin 1984.
  19. Rostrup-Nielsen J. R.: *Ammonia Plant Saf.* 15, 82 (1973).
  20. Christensen T. S.: *Appl. Catal., A* 138, 285 (1996).
  21. Verduijn W. D.: *Ammonia Plant Saf.* 33, 165 (1993).
  22. Rickard V., Winter Madsen S. E. L.: *Ammonia Plant Saf.* 32, 122 (1992).
  23. Nielsen S. E., Dybkjaer I. B.: *Ammonia Plant Saf.* 37, 125 (1997).
  24. Littlewood S., Gamlin T., Linthwaite M.: *Ammonia Plant Saf.* 40, 13 (2001).
  25. Pieweth; M., Larsen J. S., Christensen T. S.: *Proceedings of the 1996 Fuel Cell Seminar*. Book of Abstracts, str. 780. Courtesy Associates Fuel Cell Seminar Organizing Committee, Orlando 1996.
  26. Steinfeld G., Sanderson R., Ghezel-Ayagh H., Abens S.: *AICHE Spring Meeting: Fuel Selection for Fuel Cell Based Power System*, March 5–9, Atlanta 2000. ([http://www.ercc.com/marine\\_distillate.pdf](http://www.ercc.com/marine_distillate.pdf))
  27. Simell P. A., Hakala N. A. K., Haario H. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 42 (1997).
  28. Bridger G. W., Gard N. R., Warson H.: *Chem. Eng. World* 1, 93 (1970).
  29. Rostrup-Nielsen J. R.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 113, 81 (1998).
  30. Zamazaky O., Tomishige K., Fujimoto K.: *Appl. Catal., A* 136, 49 (1996).
  31. Kepinsky L., Stasinska B., Borowiecky T.: *Carbon* 38, 1945 (2000).
  32. Simmel P.: *Catalytic Hot Gas Cleaning of Gasification Gas*. VTT Publications, Espoo 1997.
  33. Trimm D. L.: *Catal. Today* 49, 3 (1999).
  34. Christensen T. S., Rostrup-Nielsen J. R.: *Deactivation and Testing of Hydrocarbon Processing Catalysts*. American Chemical Society, Washington 1996.
  35. Vodrážka S.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 1998.
  36. Kim J. H., Suh D. J.: *Appl. Catal., A* 197, 191 (2000).
  37. Moseley F., Stephens R. W., Stewart K. D., Wood J.: *J. Catal.* 24, 18 (1972).
  38. Maršák J.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2000.
  39. Skoblja S., Koutský B., Malecha J., Najst J.: *Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen, Velen/Westfalen, 10.–12.4. 2000*. Book of Abstracts, str. 319.
  40. Simell P. A., Kurkella E., Stahlberg P.: *Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion, Inter-laken, May 11–15, 1992* (Bridgwater A., ed.).
  41. Skoblja S., Koutský B., Malecha J.: *1. konference absolventů kursu celoživotního vzdělávání plynárenství Rožnov pod Radhoštěm, 18.–19. května 2000*. Sborník (Buryan P., ed.), str. 68. VŠCHT, Praha 2000.
  42. Reed T. B., Gaur S.: *A Survey of Biomass Gasification 2000*. National Renewable Energy Laboratory and The Biomass Energy Foundation, Colorado 2000.
  43. Knoef H. A. M.: *Biomass Bioenergy* 18, 39 (2000).
  44. Risner H., Skoblja S.: *Nepublikovaná data*, 2002.

**J. Maršák and S. Skoblja** (*Department of Gas Manufacture, Coke Chemistry and Atmosphere Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Role of Catalysts in Tar Removal from Biomass Gasification**

The article is focused on potential utilization of catalysts in tar removal from biomass gases. In the theoretical part it deals with the use of catalytic purification and application of reforming and prereforming catalysts. The processes occurring on the catalyst and their mechanisms including carbon formation and catalyst deactivation are described and minimization of the undesirable processes is discussed. A laboratory method for selection of an appropriate catalyst is described in the experimental part. Several commercially available reforming and prereforming nickel catalysts were tested. In application of classic reforming catalysts, temperatures higher than 700 °C and steam excess must be used to minimize deactivation. If the gas does not contain sulfur compounds and catalyst regeneration proceeds in the catalytic unit, active prereforming catalysts can be already used at 450–550 °C.