

STANOVENÍ NÍZKÝCH KONCENTRACÍ SÍRNÝCH LÁTEK V PLYNNÝCH A KAPALNÝCH PRODUKTECH TERMOCHEMICKÉ KONVERZE BIOMASY

Aleš Barger, Sjarhei Skoblia

Zájem o stanovení nízkých koncentrací sírných sloučenin v hořlavých plynech je vyvolán hlavně rozvojem moderních postupů výroby a spotřeby syntetických plynů a kapalných paliv a s tím spojeným dlouhodobým vlivem stopových množství sírných látek na spolehlivost použitých technologických zařízení a životnost aplikovaných katalyzátorů. Sírné látky, které jsou často přítomné ve formě organických sloučenin v procesních plynech i ve velmi nízkých koncentracích (pod 0,2 ppm), dlouhodobě působí jako katalytické jedy při nízké a středně teplotním parním reformingu uhlovodíků, výrobě syntetického ZP a kapalných paliv (FT syntéza), kdy jsou příčinou pozvolné (v případě nízkých koncentrací) deaktivace použitých katalyzátorů. Jejich přítomnost v nízké koncentraci je jedním z důvodů snížení výkonu a postupné deaktivace vysokoteplotních palivových článků s roztaveným uhlíčanem (MCFC typu), kde rovněž probíhá interní parní reforming (600 až 650°C). Pozvolnou deaktivaci způsobují velice nízké koncentrace sírných látek v plynu, jejichž stanovení prostřednictvím běžných analytických postupů je často stíženo nedostačující citlivostí. Uvedený článek proto obsahuje přehled analytických metod využívajících plynové chromatografie a různých selektivních sírných detektorů a poskytuje jejich srovnání z hlediska citlivosti a selektivity. V článku jsou také uvedeny praktické příklady stanovení nízkých koncentrací sírných látek v plynu za pomoci sírného chemiluminiscenčního detektoru (SCD), a to stanovení nízkých koncentrací sírných látek v plynu a také stanovení celkového obsahu organických sírných látek (součást dehtu) přítomných v plynu ze zplyňování biomasy.

Klíčová slova: nízké koncentrace síry, pyrolýza, produkty pyrolýzy

SELEKTIVNÍ DETEKTORY PRO STANOVENÍ SÍRNÝCH LÁTEK

Pro kvalitativní a kvantitativní stanovení nízkých koncentrací sírných látek v plynech lze použít plynovou chromatografii v kombinaci s různými sírnými selektivními detektory. Separace jednotlivých složek zpravidla probíhá na vhodné chromatografické koloně a jejich detekce na vhodném selektivním detektoru. V současné době je známo několik typů sírných selektivních detektorů, odlišujících se citlivostí a selektivitou. Citlivostí (sensitivitou) detektoru je definována velikost odezvy detektoru na jednotkové množství sledované látky. Uvedená charakteristika je často definována jako sklon křivky popisující závislost velikosti signálu detektoru na obsahu sledované cílové složky. Minimální detekční limit (MDL) je definován jako množství sledované látky odpovídající odezvě detektoru třikrát vyšší než hodnota jeho základního signálu (šumu). U hodnot 10x vyšších lze potom hovořit o minimálním vypočitatelném množství (QDL). Selektivitou detektoru se rozumí jeho schopnost poskytovat odezvu na cílové (selektivní) složky v přítomnosti složek neselektivních, aniž by docházelo ke změně odezvy detektoru. Tato hodnota se uvádí jako poměr odezvy určitého množství látky vykazující selektivní reakci a odezvu, kterou vyvolá stejné množství neselektivních látek, zastoupených hlavně uhlovodíkovými sloučeninami přítomnými v plynu. Dalším důležitým faktorem je lineární rozsah detektoru (často se uvádí jako jeho dynamický rozsah), který představuje oblast, ve které závislost odezvy detektoru na koncentraci je lineární [5].

Tab. 1 Porovnání základních charakteristik selektivních detektorů vhodných pro stanovení sírných látek [8]

Detektor	MDL [pg/s]	Linearita	Selektivita	Závislost odezvy na struktuře
FPD	20	Prop. kvadr.	$1,0 \cdot 10^5$	ANO
PFPD	0,5-1	Prop. kvadr.	$1,0 \cdot 10^7$	NE
SCD	0,5	$1,0 \cdot 10^5$	$1,0 \cdot 10^6$	NE
AED	2	$2,0 \cdot 10^4$	$1,5 \cdot 10^5$	NE
ECD	Až 0,005 *)	$1,0 \cdot 10^4$	**)	ANO

*) Nejnižší možný MDL (mezí detekční limit) pro látky s největší elektronegativitou. Podle elektronegativity prvků se liší i MDL pro molekuly, v nichž jsou tyto prvky obsaženy.

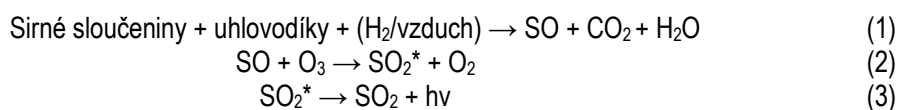
***) Selektivita závisí na elektronegativitě prvků v molekule a jejich počtu. Pro SF₇, na který je možno sírné sloučeniny převést, se pohybuje okolo 0,05 pg.s⁻¹.

K sirmým selektivním detektorům patří plamenově fotometrický detektor (FPD) a jeho pulzní model (PFPD), sirmý chemiluminiscenční detektor (SCD), atomový emisní detektor (AED), hmotnostně spektrometrický detektor (MSD) v režimu sledování vybraných iontů a fotoionizační detektor (PID). Srovnání základních charakteristik vybraných detektorů je uvedeno v Tab. 1.

Plamenově fotometrický detektor (FPD) je jedním z nejpoužívanějších a historicky nejstarších sirmých selektivních detektorů. Funkce FPD je založena na selektivní reakci sirmých sloučenin ve vodíkovém redukčním plameni, která vede k tvorbě excitované molekuly síry (S_2^*) emitující chemiluminiscenční záření. Specifické záření je odfiltrováno na vhodném optickém filtru a následně detekováno fotonásobičem a převedeno na měřitelný signál. S vhodným optickým filtrem před fotonásobičem umožňuje FPD selektivní stanovení sloučenin obsahujících fosfor, dusík. Jeho citlivost je do značné míry ovlivněna vlastnostmi plamene (redukčními, oxidačními) určenými vzájemným poměrem H / vzduch. V případě selektivní detekce sirmých látek je detekováno chemiluminiscenční záření vydávané excitovanými molekulami S_2^* o vlnové délce 394 nm. Praktické použití FPD však naráží hlavně na problémy s nelineární odezvou (úměrnou druhé mocnině obsahu síry ve vzorku), závislostí odezvy na molekulární struktuře sirmých sloučenin a podstatným snížením odezvy detektoru (quenchingem) při koeluci sirmých látek s uhlovodíky. [2, 3] Zde je nutno si uvědomit, že u koncentrací sirmých látek 2x nižších se odezva detektoru sníží 4x. Souhrn uvedených faktorů vede k tomu, že při běžné GC analýze plyných vzorků (syntézních, pyrolýzních plynů) není možné spolehlivě stanovit obsah H S nižší než 0,5 až 1 ppm. V důsledku překrývání organických sirmých sloučenin (merkaptany, sulfidy, thiofen, a jejich deriváty) u plynů bohatých na uhlovodíky (pyrolýzní, rafinerské) je skoro nemožné za běžných podmínek dosáhnout při uvedeném rozsahu přijatelných výsledků. Ještě horší situace nastává při analýze reálných petrochemických frakcí. Uvedený detektor patří k nejlevnějším z dnes dostupných selektivních chromatografických detektorů.

Uvedené problémy částečně řeší modifikovaná konstrukce detektoru (**pulzní plamenově fotometrický detektor (PFPD)**), který funguje na stejném principu jako klasický FPD s tím rozdílem, že měření chemiluminiscenčního záření uvolňovaného sirmými složkami v redukčním plameni probíhá v cyklických intervalech, spojených s periodickým zhasínáním a zapalováním plamene (2-4 krát za sekundu). Chemiluminiscenční záření vyzářované redukčním plamenem je emitováno v poměrně krátké době 3 až 4 milisekund, zatímco záření vydávané molekulami S_2^* nastává v delším časovém intervalu během 4 – 16 milisekund. Tento způsob měření umožňuje značné zvýšení selektivity a citlivosti stanovení, volbou vhodných spalovacích podmínek a použitím patřičného optického filtru lze PFPD přizpůsobit pro stanovení sloučenin obsahujících síru, dusík, fosfor a některé kovy. V důsledku lepšího poměru signál/šum lze za stejných chromatografických podmínek dosáhnout zhruba o jeden řád lepší meze detekce a stanovitelnosti (QDL). PFPD poskytuje ekvimolární odezvu na síru nezávisle na typu sloučeniny. Odezva je také úměrná druhé mocnině obsahu síry ve vzorku. [4] Bohužel se PFPD podobně jako FPD potýká s quenchingem, ale v poněkud menší míře. I tak však tato skutečnost znemožňuje jeho použití při stanovení nízkých koncentrací síry v pestrých uhlovodíkových frakcích. Vzhledem ke komplikovanější konstrukci je jeho cena v porovnání s klasickým FPD asi o 50% vyšší.

Sirmý chemiluminiscenční detektor (SCD) je atraktivní alternativou k plamenově fotometrickému detektoru pro stanovení sirmých sloučenin ve složitých směsích s vysokým obsahem uhlovodíků. Oproti FPD a PFPD je citlivější a selektivnější a navíc je jeho odezva na všechny typy sirmých sloučenin stejná, čehož lze se značnou výhodou využít pro stanovení celkového obsahu sirmých látek v plynu. Další výhodou je, že nejsou problémy s interferencemi s vodou a oxidem uhličitým. Princip funkce SCD je založen na konverzi sirmých sloučenin v redukujícím plameni na sirmý monoxid (SO, reakce 1). Chemická reakce SO s ozonem probíhá v reakční cele za mírného vakua, kde vzniká excitovaná molekula SO_2^* , která se vrací do neexcitovaného stavu vyzářením chemiluminiscenčního záření o vlnové délce 260 – 480 nm (reakce 2 a 3), jehož množství je měřeno fotonásobičem umístěným za vhodným optickým filtrem:



Díky uvedenému sledu chemických reakcí dosahuje SCD jak vysoké citlivosti, tak i selektivity. Závislost signálu SCD na obsahu síry ve vzorku je lineární a nezávisí na struktuře analyzovaných sirmých sloučenin. Značnou

výhodou je také absence snížení citlivosti detektoru v přítomnosti uhlovodíků a jeho vyšší (v porovnání s FPD) citlivost. [3].

Bohužel odezva a selektivita detektoru do značné míry závisí na způsobu spalování. U původní generace SCD spalování probíhalo přímo v hořáku plamenově-ionizačního detektoru a pouze část spalin vstupovala do detektoru. S rostoucím poměrem vodík/vzduch stoupá citlivost detektoru, ale klesá jeho selektivita, bohužel se také snižuje jeho dynamický rozsah. Vylepšení bylo dosaženo s použitím tzv. dvojitého plazmového hořáku (elektricky vyhřívaného na 800°C) obsahujícího oxidační a redukční zónu. Díky použité konstrukci se také podařilo zvýšit celkovou citlivost detektoru. SCD má oproti FPD méně symetrické píky, z čehož plyne poněkud horší chromatografická účinnost. K jeho hlavním nevýhodám patří také 2x vyšší cena oproti FPD. SC detektory využívající jiných médií k vyvolání chemiluminiscenční reakce (např. ClO_2 , F_2) se příliš neujaly kvůli nutnosti zacházení s nebezpečnými plyny a problémům s interferencemi.

Poněkud odlišný princip se uplatňuje při použití univerzálního **atomového emisního detektoru (AED)**, kde se uplatňuje ionizace pomocí vysokoenergetické plazmy. Hlavními typy plazmatu používanými v plynové chromatografii jsou mikrovlnně vázané heliové plazma (MIP), stejnosměrně (stejným proudem) vázané plazma (DCP) a indukčně vázané argonové plazma (ICP). Ze všech typů plazmatu je pro plynovou chromatografii nejlépe použitelné MIP. Je produkován nejmenší objem plazmatu, a proto představuje nejlepší řešení pro nízkoobjemovou chromatografickou detekci. Volné elektrony v plazmatu mají velkou kinetickou energii a způsobují fragmentaci molekul efluentu na jednotlivé atomy a zároveň excitaci těchto atomů. Atomy při návratu na nižší energetické hladiny emitují záření o charakteristické vlnové délce. Po spektrometrickém rozkladu tohoto záření na mřížce je záření měřeno fotometrickým detektorem s diodovým polem, což umožňuje současné stanovení více prvků. AED má velmi široké použití a detekuje současně přítomnost celé řady prvků (C, H, N, S, P, O, Cl, Br, F, Si). Atomová emisní spektra jsou zpravidla velice intenzivní, což zajišťuje většinou i dobrou citlivost. Odezva pro tentýž prvek v různých sloučeninách je konstantní a není závislá na struktuře sloučeniny. Pro kalibraci přístroje tak postačuje jediná sloučenina stanovovaného prvku. [3,5] Bohužel k značným nevýhodám uvedeného detektoru patří jeho vysoká cena (2x dražší než SCD), a to je také možná hlavním důvodem, proč není moc často používán jen pro stanovení sirných sloučenin.

Základní částí **detektoru elektronového záhytu (ECD)** jsou dvě elektrody: emitör, kde je jako zdroj měkkého radioaktivního záření použit izotop ^{63}Ni , a kolektor. Mezi elektrodami je vloženo napětí ze zdroje. Nosný plyn (N_2 , $\text{Ar} + \text{CH}_4$) vstupující do elektrody tryskou je radioaktivním zářením ionizován a mezi elektrodami prochází ionizační proud. Obsahuje-li nosný plyn molekuly s afinitou k elektronům, dojde k poklesu ionizačního proudu. Tento pokles je po zesílení zaznamenán. ECD je zvláště citlivý na některé typy sloučenin obsahujících ve svých molekulách elektronegativní složky, jako alkylhalogenidy, konjugované karbonylové sloučeniny, nitrily, nitráty a organokovové sloučeniny. Jeho citlivost ke všem sirným sloučeninám bohužel není stejná. V případě SO_2 a H_2S je jeho citlivost podstatně nižší. Z literatury jsou známy příklady, kdy byl použit pro stanovení sirných plynů v CO_2 , kde jeho citlivost na COS , CS_2 , CH_3SH , $(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$ a H_2S byla srovnatelná s běžně používanými FP detektory, ale jeho citlivost na $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ a thiofen byla mnohem nižší. ECD je však schopen detekovat hexafluorid síry (SF_6), obsahující nejelektronegativnější prvek (F), při extrémně nízkých koncentracích. Detekční limit pro stanovení SF_6 je $0,2 \text{ fmol}\cdot\text{s}^{-1}$. V literatuře je popsána metoda pro stanovení sirných látek prostřednictvím ECD a to po jejich redukci a následné fluoraci s využitím AgF_2 nebo CoF_3 . Výhodou extrémně citlivého detektoru je možnost analýzy buďto velmi malých vzorků nebo velkých vzorků s nízkým obsahem analytu. Širšímu využití ECD pro stanovení sirných látek brání problémy se závislostí odezvy na počtu atomů zachycujících elektrony v molekule a jejich elektronegativitě. Odezva není striktně lineární a dále závisí na teplotě a detektor je zvláště náchylný na znečištění nosného plynu. [3, 6, 7]

Fotoionizační detektor (PID) je charakterizován vysokou citlivostí a jistou selektivitou k řadě specifických skupin látek včetně sirných sloučenin. Molekuly analytu eluované z GC kolony procházejí skrz ionizační komoru mezi dvěma elektrodami. Zde jsou ozařovány UV zářením, probíhá ionizace a ve stejnosměrném elektrostatickém poli vzniklé ionty se pohybují k elektrodám. Proud, který je funkcí koncentrace analytu, je měřen citlivým elektroměrem. Ionizovány a detekovány jsou látky s nižším ionizačním potenciálem, než je energie záření. Na odezvu detektoru má vliv mnoho faktorů. Nejdůležitějším z nich je ionizační potenciál sledovaných sloučenin. Selektivita detektoru může být do jisté míry řízena volbou UV lampy o vhodné ionizační energii. Citlivost PID je

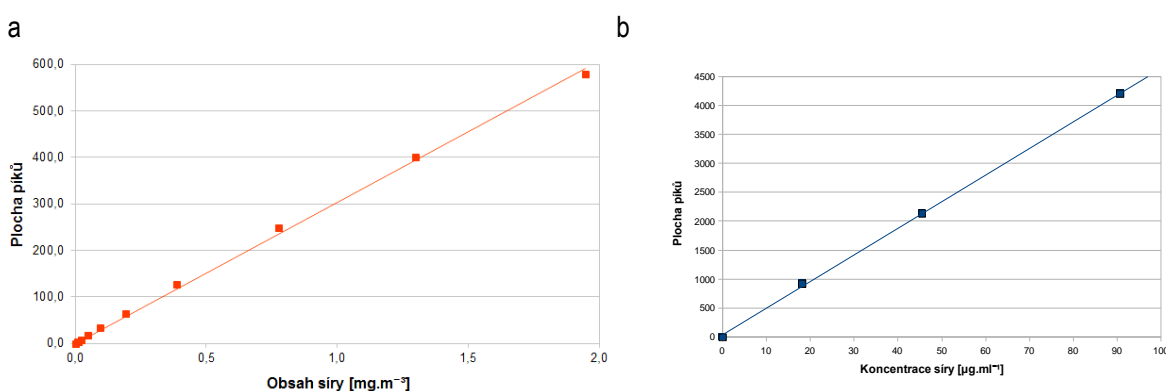
závislá na molekulární struktuře. I když je citlivost PID na některé sírné sloučeniny velmi dobrá, díky své nízké selektivitě je vhodný pouze pro stanovení síry v nepříliš složitých maticích. [3]

Mezi další detektory, které lze použít pro stanovení sírných látek v nízkých koncentracích také patří **héliový ionizační detektor (HID)** a **hmotnostní spektrometrický detektor (MSD)**. HID umožňuje dosažení citlivosti srovnatelné s PFPD, ale je detektorem univerzálním a má také odezvu na doprovodné plynné složky. V důsledku toho je jeho selektivita vůči sírným sloučeninám bohužel nízká. Úspěšná analýza vyžaduje v tomto případě perfektní chromatografickou separaci cílových složek od doprovodných složek, a tak bohužel vyhovuje jen pro stanovení nízkých koncentrací v relativně čistých plynech. MSD je dalším univerzálním detektorem, který lze použít pro stanovení vybraných sírných sloučenin v nízkých koncentracích. Pro stanovení vybraných sírných sloučenin se používá metoda záznamu vybraných iontů (SIM) vznikajících při štěpení molekulárních iontů (M^+) na pro danou sírnou látku specifické fragmenty (např. benzothiofen $m/z=134$; tetrahydrothiofen $m/z= 60,88$; tercbutylmerkaptan $m/z=41,57,90$). Metodu lze použít pro stanovení vybraných sírných látek v poměrně pestrých plynných směsích, bohužel však za podmínek, že cílové sírné látky poskytují odlišné ionty než ostatní složky směsi. Vzhledem k odlišnému způsobu fragmentace cílových složek je potom nutno pro každou takto sledovanou sírnou složku mít standardní plyn o jejím známém obsahu. Další nevýhodou je vysoká pořizovací cena detektoru, u nejlevnějších systémů (kvadrupólové detektory) začínající na ceně SCD.

Z uvedeného přehledu selektivních detektorů vyplývá, že optimální volbou pro stanovení sírných látek v nízkých koncentracích v různých hořlavých plynech je **sírný chemiluminiscenční detektor (SCD)**, a to hlavně díky jeho vysoké citlivosti, selektivitě, lineární odezvě na obsah síry ve vzorku a nezávislosti na struktuře analyzovaných sírných sloučenin.

POUŽITÉ PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Všechna měření byla provedena na plynovém chromatografu Agilent 7890 osazeném sírným chemiluminiscenčním detektorem Agilent 355 (vše od firmy Agilent Technologies, Inc., USA), jehož součástí byl systém dynamického ředění plynných vzorků, použitý pro přípravu plynů s nízkou koncentrací sírných látek a kalibraci detektoru. Veškeré součásti GC kontaktující se sírnými látky měly povrchovou úpravu Sulfinert (Restek). Pro měření byla použita analytická kapilární kolona DB-1 o délce 30 m, vnitřním průměru 0,32 mm a tloušťce filmu 1 μm , a to za konstantního průtoku He (2 ml/min). Průtoky plynů do dvojitého plazmového spalovacího hořáku (800 °C) byly nastavovány pomocí EPC modulů na následující hodnoty: vzduch – 320 kPa (cca 56 cm^3/min), vodík - 189 kPa (cca 42 cm^3/min). Teplotní program GC začínal na 30 °C (prodleva 1,5 minuty), poté zvyšován rychlostí 20 °C/min na 80 °C a zde udržován 2 minuty. V případě nástřiku kapalných vzorků s výševroucími sírnými sloučeninami pokračoval ohřev termostatu do 320 °C (prodleva 3 minuty). Nástřik plynného vzorku byl prováděn pomocí 6-ticestného dávkovacího ventilu (s dělicím poměrem 1/25), kapalně vzorky byly nástřikovány manuálně pomocí injekční stříkačky (objem vzorku 1 μl) přímo do injekčního portu (250 °C, Split/Splitless) s dělicím poměrem 1/5.



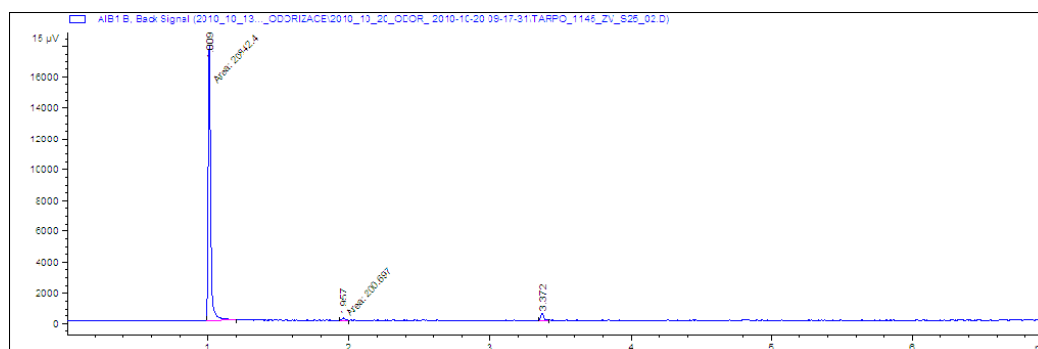
Obr. 1 Závislost odezvy SCD pro plynné (a) a kapalně vzorky (b)

Závislost odezvy SCD pro různé koncentrace tetrahydrothiofenu (THT) je uvedena na Obr. 1a, cílové koncentrace THT v plynu bylo dosaženo za pomoci ředícího systému. Kalibrace SCD pro stanovení síry v kapalném vzorku

byla provedena pomocí manuálního nástřiku roztoku standardů v toluenu o známém obsahu tetrahydrothiofenu (THT), thiofenu a methylthiofenu. Koncentrace jednotlivých sírných sloučenin byla přepočítána na obsah síry a pomocí získaných ploch byla sestavena kalibrační křivka, která je uvedena na Obr. 1b. Jak je vidět, v obou případech je závislost plochy signálu na celkovém obsahu síry v analyzovaném vzorku lineární a umožňuje stanovení nízkých koncentrací sírných látek přímo v plynu. Jak je vidět z kalibrační křivky naměřené pomocí kapalných roztoků různých sírných sloučenin v toluenu, odezva detektoru je v závislosti na koncentraci lineární a je nezávislá na tom, v jaké formě se síra v molekule nachází. Uvedená vlastnost SCD byla dále použita pro stanovení a výpočet obsahu sírných sloučenin v plynu.

ANALÝZA PLYNU ZE ZPLYŇOVÁNÍ BIOMASY POMOCÍ SCD

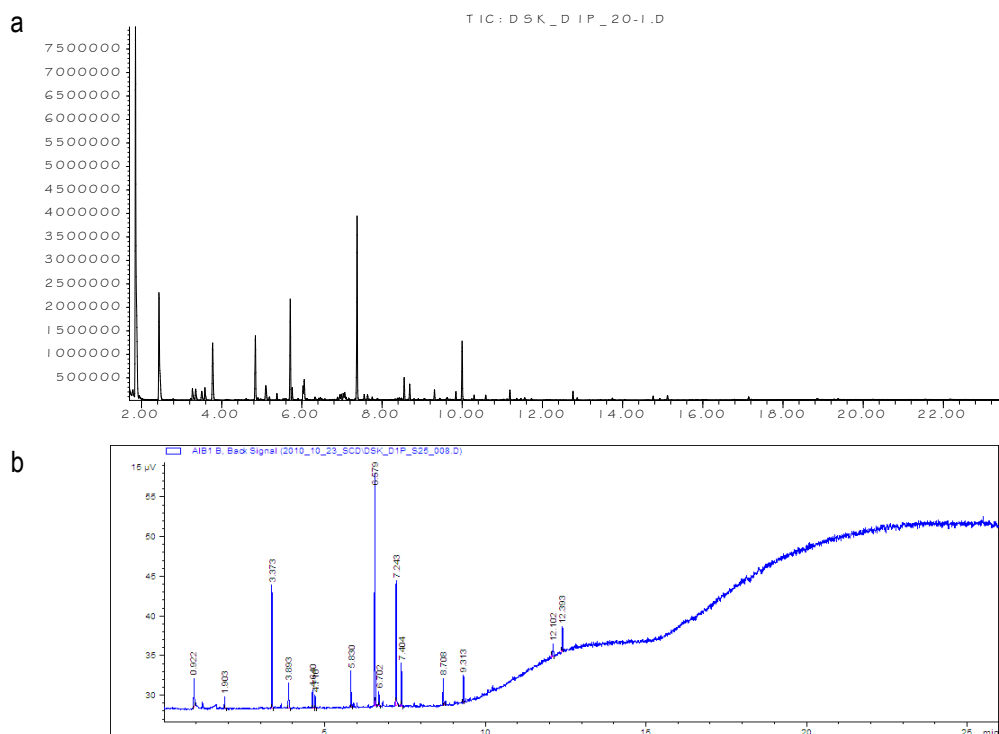
Po kalibraci SCD bylo provedeno stanovení složení a obsahu sírných látek v plynu ze zplyňování biomasy. Vzorek analyzovaného plynu byl odebrán za druhým stupněm vícestupňového zplyňovacího generátoru, množství znečišťujících látek by v něm tedy mělo být nižší. Chromatografický záznam sírných složek přítomných v plynu je uveden na Obr. 2, identifikace a jejich množství jsou uvedeny v Tab. 2. Hlavní složkou plynu je sirovodík, jeho obsah se pohybuje okolo 10 mg/m³. V důsledku toho, že zdrojem plynu je dřevo, obsah síry zpravidla nepřesahuje 0,02 % hm., a při jeho zplyňování se jen část síry transformuje do plynu, nepřesahují běžné koncentrace H₂S v plynu hodnotu 150 až 200 mg/m³. Obsah sirovodíku v plynu za prvním stupněm se pohyboval okolo 40 až 50 mg/m³. Za druhým stupněm poklesl jeho obsah na hodnotu 9,7 mg/m³, v plynu byl také nalezen thiofen, ale v koncentraci ještě nižší (0,57 mg/m³). V ještě nižší koncentraci byla nalezena další sírná sloučenina (R.T.=1,956 min), ale její identifikace se nezdařila.



Obr. 2 Chromatogram sírných sloučenin v plynu za druhým stupněm zplyňovacího generátoru

Tab. 2 Identifikace sírných sloučenin, jejich obsah v plynu a obsah síry v plynu

Ret. čas [min]	Sloučenina	Obsah síry [mg/m ³]	Obsah [mg/m ³]
1,009	H ₂ S	9,09	9,66
1,956	neidentifikován	0,08	-
3,372	Thiofen	0,22	0,57



Obr. 3 Chromatografický záznam z analýzy obsahu a složení dehtu (a) pomocí GC-MS a sirných sloučenin přítomných v něm (b) pomocí GC-SCD

Při provozu uvedeného generátoru byly odebírány vzorky plynu pro stanovení obsahu dehtu. Plyn byl odebírán bezprostředně za prvním a druhým stupněm zplyňovacího generátoru a dehet z něj byl odebrán a analyzován dle TAR Protokolu. [9] Stanovení obsahu dehtu z acetonového absorpčního roztoku s použitím GC-MS ukázalo (viz. Obr. 3a), že se jedná o směs terciálního a sekundárního dehtu a jeho obsah v plynu za prvním stupněm se pohyboval mezi 6 700 až 7 000 mg/m^3 . Do kategorie dehtu jsou započítány všechny uhlovodíky s bodem varu vyšším, než má toluen. Po průchodu uvedeného plynu druhým (čisticím) stupněm, realizovaným kombinací parciální oxidace a katalytického štěpení na uhlíkatém zbytku, poklesl jeho obsah na hodnotu 45 mg/m^3 . Jak je vidět na Obr. 3b, v dehtu za generátorem bylo přítomno široké spektrum sirných organických sloučenin. Bohužel přesná identifikace jednotlivých sirných sloučenin vzhledem k absenci vhodných chromatografických standardů provedena nebyla, ale pravděpodobně se jedná o thiofen, benzothiofen, dibenzothiofeny a jejich izomery a alkylderiváty. V absorpčním roztoku acetonu byla také nalezena i menší množství sirovodíku (je prvním pásem na GC-SCD záznamu). Celková plocha chromatografických pásů sirných sloučenin byla použita pro výpočet celkového obsahu síry v dehtu. Obsah organické síry v plynu jímáném za zplyňovacím generátorem byl 9,72 mg/m^3 . V plynu, který prošel čistícím stupněm, bylo naměřeno pouze 0,47 mg/m^3 . Jak je vidět, součástí dehtu jsou sirné sloučeniny, jejich podíl je sice nízký, ale přesto není zanedbatelný. Obsah organických sirných složek v plynu představuje jen zlomek z celkového obsahu sirných sloučenin v plynu, ale v důsledku toho, že mají odlišné fyzikálně-chemické vlastnosti, nemusí tyto látky být z plynu odstraněny společně s H_2S pomocí běžně používaných postupů. Zbylé organické sirné sloučeniny jsou hlavním zdrojem pozvolné deaktivace katalyzátorů používaných při FT syntézách, přípravě syntetického ZP, a také mohou být příčinou postupné deaktivace vysokoteplotních palivových článků pracujících při teplotách okolo 600 °C (MCFC). Celkové množství sirných látek v plynu za druhým stupněm generátoru je nízké (<10 mg/m^3), ale bohužel je už nepřijatelné pro procesy katalytického odstraňování na aktivních niklových katalyzátorech (při teplotách 500 - 550 °C), kde bezpochyby bude také pozorována jejich pozvolná deaktivace.

ZÁVĚR

Ze stručného přehledu analytických metod uvedených v daném článku vyplývá, že optimální pro stanovení nízkých koncentrací sirných látek přítomných v plynech z termické konverze biomasy je plynová chromatografie se sirným chemiluminiscenčním detektorem (GC-SCD). Metoda má vysokou citlivost a selektivitu, což umožňuje

přímé stanovení nízkých koncentrací siřných látek v plynu. Tato metoda byla použita pro stanovení složení a obsahu siřných látek přítomných v plynu z dvoustupňového zplyňování dřevní biomasy, kdy umožnila jak stanovení siřných látek přímo v plynu, tak i siřných sloučenin přítomných v dehtu. Získané znalosti ukazují na to, že hlavní složkou plynu je sirovodík (>90 %), v nižších koncentracích je v plynu přítomen thiofen. Dehet zachycený z plynu obsahuje i další siřné sloučeniny (benzothiofen a dibenzothiofeny), jejich podíl je nízký, přesto není zanedbatelný, a to hlavně z hlediska dalšího katalytického zušlechťování plynu. Nespornou výhodou uvedené analytické metody je absence vlivu uhlovodíků přítomných jak v plynu, tak v absorpčních roztocích s dehtem, a lineární odezva detektoru na obsah síry ve vzorku. Uvedená metoda je také komplementární k TAR Protokolu, a tak umožňuje odebrané vzorky použít pro stanovení siřných látek v nich zachycených.

Poděkování

Autoři děkují MŠMT ČR za podporu v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM6046137304. Část práce uvedená v dané publikaci byla provedena za podpory MPO, a to v rámci projektu FR-TI2/442.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] ŠAFÁŘOVÁ, M. a kol. (2010): Chování arzenu a síry v procesu pyrolýzy hnědého uhlí. Paliva č. 2, VŠCHT Praha, str. 93 – 97, dostupné na: http://paliva.vscht.cz/data/clanky/26_chovani_arzenu_a_siry_v_procesu_pyrolyzy_hnedeho_uhli.pdf&pli=1
- [2] WILSON, W. H.; KLEE, M. S. (1997): Analysis of Sulfur and Phosphorus Compounds with a Flame Photometric Detector on the Agilent 6890 Series Gas Chromatograph. Agilent Technologies, Inc..
- [3] WARDENCKI, W.; ZYGMUNT, B. (1991): Gas chromatographic sulphur-sensitive detectors in environmental analysis. Analytica Chimica Acta 255, str. 1 – 13.
- [4] KIRSHEN, N.: The Determination of Sulfur Gases in Natural Gas with Pulsed Flame Photometric Detector (PFPD). Varian Application Note number 60.
- [5] CHUDOBA, J. (2001): Diplomová práce. Analýza středních ropných frakcí s využitím plynové chromatografie. VŠCHT, Praha.
- [6] VOLKA, K. a kol. (1995): Skripta: Analytická chemie II. VŠCHT, Praha.
- [7] JOHNSON, J. E.; LOVELOCK, J. E. (1988): Electron Capture Sulfur Detector: Reduced Sulfur Species Detection at the Femtomole Level. Analytic Chem., 60, str. 812 – 816.
- [8] BARGER, A. (2010): Diplomová práce. Stanovení stopových koncentrací siřných látek v hořlavých plynech, VŠCHT, Praha.
- [9] BRAGE, C.; SJÖSTRÖM, K. (2002): An outline of R&D work supporting the Tar Guideline, KTH, Stockholm, Sweden, [cit. 5. 1. 2011], dostupné na: <http://www.tarweb.net/pdf/final-rd-report.pdf>