

STUDIUM PRODUKTŮ PYROLÝZY VZORKU DŘEVNÍCH PELET PŘI VSÁZKOVÉ PYROLÝZE V ROZMEZÍ TEPLOT 400 AŽ 800 °C

Aleš Barger, Sjarhei Skoblia

Pyrolýza je termickým rozkladem organické hmoty za nepřítomnosti vzduchu, kdy je energie přítomná v původním vzorku transformována do plyných, kapalných a pevných produktů pyrolýzy a jejich složení a množství je ovlivněno podmínkami experimentu. Pro studium distribuce a složení produktů byl vybrán vzorek dřevních pelet, který byl podroben vsázkové pyrolýze v rozmezí teplot od 400 do 800 °C.

Klíčová slova: biomasa, pyrolýza, dřevní pelety

V současné době je energie z biomasy získávána především přímým spalováním. Existuje však i řada dalších procesů, mezi něž patří například fermentace, esterifikace, zplyňování, atd.. Pomocí těchto procesů je možno získat energeticky hodnotné produkty jako bioethanol, estery rostlinných olejů nebo bioplyn. V neposlední řadě patří mezi tyto procesy pyrolýza. Pyrolýza patří svou fyzikálně – chemickou podstatou mezi procesy termické konverze a může vést k transformaci biomasy na ušlechtlejší plyná a kapalná paliva. Neméně významná je i možnost využití pyrolýzy k získávání cenných chemických surovin. [1]

VLASTNOSTI POUŽITÉHO VZORKU

Pro experiment byly použity dřevní pelety z měkkého dřeva. Vlastnosti použitých pelet jsou přehledně shrnuty v Tab. 1.

Tab. 1 Vlastnosti použitých pelet

Technická analýza		Elementární analýza (daf)	
voda [% hm.]	8,40	C [% hm.]	48,70
popel [% hm.]	1,00	O [% hm.]	44,00
prchavá hořlavina [% hm.]	90,60	N [% hm.]	0,10
Qs [MJ/kg]	18,10	H [% hm.]	6,10
Qi [MJ/kg]	16,70	S [% hm.]	0,10
		S _{spal} [% hm.]	0,03
		Cl [% hm.]	0,03

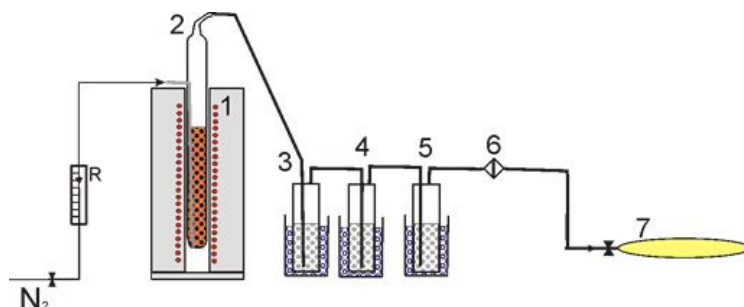
PODMÍNKY PYROLÝZY

Pro pyrolýzu dřevních pelet byla použita laboratorní aparatura (schéma Obr. 1, fotografie Obr. 2), jejíž základ tvořila elektricky vytápěná pec s křemenným reaktorem o vnějším průměru 35 mm a délce 450 mm. Teplota uvnitř pece byla regulována termočlánkem typu K.

Horní část reaktoru byla uzavřena koncovkou se zábrusem, která byla opatřena trubkovým vývodem pro odvod kapalných a plyných produktů pyrolýzy. Na boku byl reaktor opatřen přívodem inertního plynu zavedeným na dno reaktoru křemennou trubičkou (150 ml.min⁻¹), která byla umístěna na vnitřní stěně křemenného reaktoru. Proplach sloužil pro odstranění vzduchu z reaktoru a navazující části aparatury před pyrolýzou a také měl napomáhat odvodu vznikajících pyrolýzních produktů z reaktoru v průběhu experimentu.

Část reaktoru, kterou nebylo možno zasunout do pece, byla pro zamezení akumulace kapalných produktů ohřívána na teplotu 140 °C. Teflonovou hadicí byl plyn odváděn do soustavy tří za sebou zapojených promývacích baněk naplněných skleněnými kuličkami. První dvě promývací baňky byly chlazeny na 0 °C lázní z ledové tříště, třetí byla chlazená v lázni tvořené suchým ledem v ethanolu (-78 °C). Poté byl plyn veden přes keramickou fritu, která měla odstranit zbytky aerosolu, do předem evakuovaného tedlarového vaku.

Hmotnostní bilance pevného a kapalného podílu byla provedena na základě vážení pyrolýzního reaktoru a všech částí použité aparatury (teflonové hadičky, spojky, promývací baňky, frity) před a po experimentu. Celková hmotnostní bilance pevného zbytku a kapalného kondenzátu spolu s vypočtenou hmotností vzniklého plynu jsou uvedeny v Tab. 2.



Obr. 1 Schéma pyrolýzní aparatury

R – regulátor průtoku inertního plynu, *1* – elektricky vytápěná pyrolýzní pec, *2* – křemenný reaktor, *3, 4, 5* – promývací baňky naplněné skleněnými kuličkami, umístěné v chladicích lázních, *6* – porézní keramický filtr, *7* – tedlarový plynotěsný vzorkovací vak



Obr. 2 Fotografie experimentální aparatury (a) a pyrolýzního reaktoru (b), označení jako na Obr. 1

Tab. 2 Hmotnostní bilance hlavních produktů pyrolýzy

Teplota [°C]	Navážka [g]	Pyrolýzní zbytek		Kondenzát		Plyn *		Suma	
		[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]	[g]	[% hm.]
400	50,85	16,85	33,14	28,31	55,67	6,83	13,42	51,99	102,23
500	50,02	12,83	25,65	29,97	59,92	7,80	15,60	50,60	101,17
600	50,40	11,18	22,18	30,20	59,92	9,10	18,05	50,48	100,15
700	50,72	10,37	20,45	29,69	58,54	10,63	20,95	50,69	99,94
800	50,15	10,17	20,28	27,43	54,70	12,52	24,96	50,12	99,93

* hodnota byla vypočtena ze složení

PRŮBĚH EXPERIMENTU

Reaktor byl naplněn známým množstvím předem vysušených dřevních pelet a po důkladném propláchnutí celé aparatury inertním plynem byl zasunut do vyhřáté pece. Experiment byl po celou dobu sledován a první desetilitrový tedlarový vak sloužící k jímání pyrolýzního plynu byl podle potřeby po naplnění vzorkem plynu nahrazen ještě dodatečným pětilitrovým vakem.

Složení plynu bylo stanoveno pomocí plynového chromatografu HP 6890, který byl osazen dvěma nezávislými kanály pro stanovení permanentních plynů (TCD) a uhlovodíků (FID). Pro analýzu bylo použito definované množství zachyceného plynu z vaku. Použitý analytický systém detekuje vodík, kyslík (+ argon), dusík, oxid uhličitý, oxid uhelnatý, methan, ethan, ethylen, propan, propen, propin, cyklopropan, propandien, C₄ uhlovodíky (včetně cyklické a nenasycených forem), i-pentan, n-pentan, penteny, n-hexan, benzen a toluen.

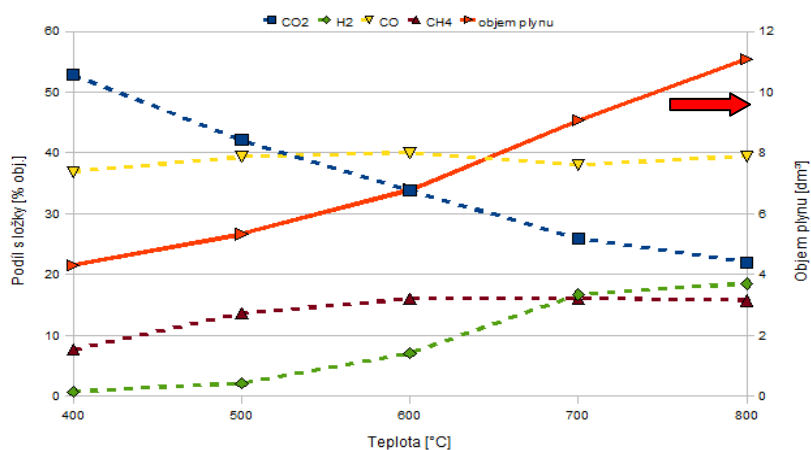
Po skončení analýzy plynu z vaků byl zjišťován celkový objem plynu ve vaku. Objem odebraného plynu byl měřen pomocí mokrého plynoměru zapojeného za čerpadlem odčerpávajícím plyn z vaku. Po analýze byl proveden přepočítání na suchý stav a stav prostý dusíku, jímž byla aparatura po celou dobu proplachována. Objem, složení a spalné teplo plynu z jednotlivých experimentů jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 3 Obsah popela a hodnota spalného tepla pevného pyrolýzního zbytku

Teplota [°C]	Obsah popela [% hm.]	Spalné teplo [MJ/kg]
400	1,30	30,45
500	1,67	32,86
600	1,87	33,65
700	2,03	33,67
800	2,03	33,50

Tab. 4 Obsah pyrolýzní vody v pyrolýzním kondenzátu

Teplota [°C]	Celkový kondenzát [g]	Pyrolýzní voda [g]	Pyrolýzní voda [% hm.]	Organický podíl [g]	Organický podíl [% hm.]
400	28,31	14,97	52,87	13,34	47,13
500	29,97	11,22	37,44	18,75	62,56
600	30,20	10,02	33,17	20,18	66,83
700	29,69	11,50	38,73	18,19	61,27
800	27,43	11,16	40,69	16,27	59,31



Obr. 3 Zastoupení majoritních složek plynu v závislosti na teplotě pyrolýzy

Tab. 5 Vlastnosti pyrolyzního plynu uvolňovaného při různých teplotách. Objem, složení a spalná tepla pyrolyzního plynu

Teplota experimentu, [°C]	400	500	600	700	800
Původní objem plynu, [dm ³]	13,924	13,530	14,013	14,486	15,295
Objem plynu (bez inertu), [dm ³]	4,299	5,321	6,783	9,069	11,073
Složení	% obj.				
CO ₂	52,865	42,101	33,819	25,910	21,987
H ₂	0,683	2,080	7,042	16,685	18,461
CO	36,879	39,307	39,966	37,920	39,451
CH ₄	7,629	13,557	15,928	16,017	15,679
ethan	0,695	1,188	1,124	0,996	1,008
ethylen	0,494	0,764	0,904	1,133	1,609
acetylen	0,000	0,002	0,000	0,062	0,118
propan	0,196	0,234	0,206	0,165	0,151
propen	0,298	0,393	0,451	0,534	0,725
propin	0,000	0,003	0,013	0,029	0,052
butany	0,038	0,041	0,034	0,025	0,021
SC ₄ (=)	0,117	0,155	0,177	0,189	0,242
1,3-butadien	0,019	0,028	0,044	0,071	0,114
1-buten-3-in	0,000	0,001	0,001	0,003	0,006
cyklopentadien	0,002	0,004	0,009	0,015	0,024
benzen	0,019	0,035	0,073	0,046	0,051
toluen	0,001	0,002	0,008	0,009	0,017
ostatní	0,065	0,105	0,201	0,191	0,282
Suma, [%]	100	100	100	100	100
Spalné teplo, [MJ/m ³]	9,44	13,10	15,09	16,25	17,38
Hmotnost odebraného plynu*, [g]	6,825	7,803	9,096	10,628	12,515

* *hmotnost plynu byla vypočtena pro 20 °C s použitím stavové rovnice ideálního plynu*

Tab. 6 Základní vlastnosti agrotechnického odpadu

Technická analýza		Elementární analýza (daf)	
voda [% hm.]	8,96	C [% hm.]	47,09
popel [% hm.]	6,24	O [% hm.]	45,03
prchavá hořlavina [% hm.]	68,57	N [% hm.]	0,96
C _{fix} [% hm.]	16,23	H [% hm.]	6,55
Q _{s,d} [MJ/kg]	16,64	S [% hm.]	0,19
Q _{s,daf} [MJ/kg]	17,75	Cl [% hm.]	0,15
Sypná hmotnost [kg/m ³]	124	P [% hm.]	0,03

Naměřené hodnoty byly srovnány s výsledky dřívější pyrolýzy agrotechnického odpadu (drť slámy, tráva a šťovíku). Vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v Tab. 6. Materiál byl podroben pomalé pyrolýze ve vsázkovém režimu v rozmezí teplot 300 – 600 °C. Podmínky experimentů byly stejné jako při pyrolýze dřevních pelet, pouze část pyrolyzní aparatury použitá pro zachycení plynu byla mírně odlišná. Pro záchyt

kondenzátu bylo použito 4 promývacích baněk (jedna pouze s filtrem, nově nahrazena fritou), vzorky pyrolýzního plynu byly odebírány do skleněných vzorkovnic a objem vznikajícího plynu byl přímo při experimentu měřen na mokřém plynoměru.

Vzorek dřevních pelet byl pomocí pyrolýzy transformován na pevné, kapalné a plynné pyrolýzní produkty v jiném poměru než vzorek agrotechnického odpadu. Zastoupení a vzájemné porovnání produktů pyrolýzy v obou případech je shrnuto v Tab. 7.

Tab. 7 Porovnání výsledků pyrolýzy dřevních pelet a agrotechnického odpadu

Teplota [°C]	Pyrolýzní zbytek [% hm.]		Kondenzát [% hm.]		Plyn [% hm.]	
	Pelety	A. O.	Pelety	A. O.	Pelety	A. O.
300	-	50,52	-	30,93	-	18,56
400	32,41	36,00	54,46	40,00	13,13	24,00
500	25,35	28,65	59,23	42,19	15,42	29,17
600	22,15	27,17	59,83	41,30	18,02	31,52
700	20,46	-	58,57	-	20,97	-
800	20,29	-	54,73	-	24,97	-

DISKUZE VÝSLEDKŮ

Hmotnostní bilance pyrolýzy při různých teplotách je shrnuta v Tab. 2. Hmotnost pyrolýzního zbytku se s rostoucí teplotou pyrolýzy snižovala z 33,1 % hm. při 400 °C až na 20,3 % hm. při 800 °C. Pyrolýzní kondenzát dosáhl svého maxima 59,9 % hm. při teplotách 500 a 600 °C. Při 400 °C ještě nedocházelo k úplnému uvolnění prchavé hořlaviny z pyrolýzního zbytku a při 700 a 800 °C již docházelo k dalšímu štěpení kondenzátu. Podíl uvolněného plynu se s rostoucí teplotou zvyšoval v důsledku štěpení pevného zbytku a kapalného kondenzátu z 13,4 % hm. při 400 °C až na 25,0 % hm. při 800 °C.

V Tab. 3 jsou uvedeny hodnoty obsahu popelovin a spalného tepla v pevném pyrolýzním zbytku. Se vzrůstající teplotou pyrolýzy dochází ke stále většímu štěpení původního vzorku pelet a veškeré popeloviny jsou zakoncentrovávány v pevném zbytku. Obsah popelovin byl stanoven na 1,30 % hm. při 400 °C a 2,03 % hm. při 800 °C. Obsah popelovin v původním vzorku je 0,4 % hm.. Hodnota spalného tepla pevného pyrolýzního zbytku se kvůli vyššímu stupni prouhelňování a ztrátě většího podílu kyslíku zvyšovala z 30,45 MJ/kg při 400 °C až přes 33,50 MJ/kg při teplotách nad 600 °C.

Obsah organických látek a pyrolýzní vody v kondenzátu je uveden v Tab. 4. Obsah pyrolýzní vody v kondenzátu byl zjištěn pomocí plynové chromatografie s MS detektorem. Obsah organických látek byl pak dopočítán do celkové hmotnosti kondenzátu. Obsah pyrolýzní vody byl nejvyšší ve vzorku obdrženém při 400 °C (52,9 % hm.), nejnižší naopak při teplotě 600 °C (33,2 % hm.). V ostatních experimentech se držel blízko hodnoty 40 % hm.. Organický podíl dosáhl svého maxima při teplotě 600 °C, a to hodnoty 66,8 % hm.. Při dalším zvyšování teploty pyrolýzy již docházelo k jeho dalšímu štěpení.

Z hlediska kinetiky pyrolýzního procesu byl nejintenzivnější vývoj plynu pozorován v krátkém čase (3-5 min) po vložení reaktoru do pece. Intenzita vývoje plynu stoupala s rostoucí teplotou experimentu. Většina kondenzujících sloučenin byla zachycena v promývacích baňkách se skleněnými kuličkami a na porézním keramickém filtru. Po určité době, závislé na teplotě pyrolýzy, se vývoj pyrolýzního plynu podstatně snížil. Obsah majoritních složek (CH₄, CO₂, ethan, ethylen) přítomných ve druhém odběrovém vaku se podstatně snížil, podíl inertního dusíku se zvýšil a při vyšších teplotách se v této fázi uvolňoval ve větší míře vodík vznikající dalším štěpením pyrolýzního zbytku.

Z 0 je patrné, že objem pyrolýzního plynu a jeho energetický obsah narůstají spolu s teplotou. Nárůst spalného tepla z 9,4 až na 17,4 MJ.m⁻³ je zapříčiněn změnami složení plynu, kdy se s rostoucí teplotou pyrolýzy snižuje

obsah CO₂ v plynu a naopak roste podíl vodíku a methanu. Obsah CO v plynu si stále udržuje téměř stejnou hladinu. Porovnání obsahu majoritních složek plynu v závislosti na teplotě pyrolýzy je uvedeno na Obr. 3.

V porovnání se směsí drcené slámy, trávy a šťovíku vzniká při pyrolýze dřevních pelet výrazně větší podíl kapalného kondenzátu. Naopak při pyrolýze agrotechnického odpadu vzniklo více pyrolýzního plynu. Množství pevného pyrolýzního zbytku se nijak výrazně neliší, větší ovšem bylo u vzorku agrotechnického odpadu. Z těchto výsledků lze vyvodit, že podíl jednotlivých produktů pyrolýzy lze ovlivnit nejen teplotou pyrolýzy, ale i volbou výchozí suroviny.

PODĚKOVÁNÍ

Autoři děkují MŠMT ČR za finanční prostředky poskytnuté v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR č. MSM6046137304. Část práce uvedená v dané publikaci byla provedena za podpory MPO, a to v rámci projektu FT-T11/219.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] BARGER, A. (2008): Pyrolýza biomasy. Bakalářská práce. VŠCHT Praha, 47 s.
- [2] BARGER, A.; SKOBLIA, S.; BURYAN, P. (2008): Zpracování agrotechnického odpadu pomocí pomalé nízkoteplotní pyrolýzy. Sborník příspěvků z konference Energie z biomasy IX. Vysoké učení technické v Brně. str. 8 – 13. ISBN: 978 - 80 - 214 - 3803 - 3