

## KOPYROLÝZA UHLÍ A BIOMASY

Lenka Jílková, Karel Ciahotný, Jaroslav Kusý, Jaroslav Káňa

VŠCHT Praha, FTOP, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: lenka.jilkova@vscht.cz

*Příspěvek se zabývá kopyrolýzou směsí hnědé uhlí a řepkových pokrutin v různých poměrech za různých teplot. Pyrolýza byla prováděna dvěma způsoby, a to na laboratorní aparatuře a na mikropyrolýzní jednotce. Kapalné a plynné produkty z laboratorní pyrolýzy byly identifikovány metodou plynové chromatografie. Těkavé produkty z mikropyrolýzy byly analyzovány plynovým chromatografem s hmotnostním detektorem. Obě metody pyrolýzy byly porovnávány z hlediska složení jednotlivých produktů.*

Klíčová slova: pyrolýza, kopyrolýza, uhlí, biomasa, řepkové pokrutiny

### ÚVOD

V současné době je energie z uhlí i z biomasy získávána především spalováním. K získávání energeticky významných produktů z uhlí a biomasy se dále využívá procesů zplyňování, zkapalňování, esterifikace a fermentace.

Již v 19. století se pyrolýza využívala k výrobě olejů a parafínů [1]. K největšímu rozvoji pyrolýzy však došlo v období druhé světové války, kdy byly v Německu pohonné hmoty získávány z uhlí, a to především využitím tohoto procesu.

V posledních letech se vyvíjí převážně různé technologie pyrolýzy biomasy. Problémem je však vysoký podíl vody a kyslíku, obsaženého v biomase, a její nízká měrná hmotnost. S tím souvisí vysoké náklady na dopravu, skladování a úpravu suroviny před vlastním energetickým využitím. Jako optimální řešení se jeví kopyrolýza biomasy s uhlím, při které se výhodně skloubí chemické složení obou materiálů a zvýší se produkce kapalných produktů.

### TEORETICKÁ ČÁST

Pyrolýza je fyzikálně - chemický děj, který probíhá za nepřístupu vzduchu a který je řazen k termickým procesům: tzn., že na organický materiál působí teplota vyšší, než je mez jeho termické stability. Vlivem vysoké teploty dochází k rozkladu materiálu na stabilní nízkomolekulární látky a tuhý zbytek [2].

Pyrolýza produkuje pevný pyrolýzní zbytek, který bývá označován jako koks nebo polokoks, kapalný produkt (organické látky a voda), který vzniká ochlazením těkavých produktů a pyrolýzní plyn [3]. Pevný zbytek se využívá jako palivo nebo jako adsorbent. Kapalný produkt lze rafinačně zpracovat a následně využívat jako náhradu za automobilový benzín, motorovou naftu a letecký petrolej. Pyrolýzní plyn se v procesu používá především k ohřevu pyrolýzního reaktoru. Dalším produktem je pyrogenická voda, ze které se dají získat fenoly a čpavek [4]. Maximum výtěžku žádaných kapalných produktů je zajištěno rychlou pyrolýzou a rychlým odvodem produktů z reakčního prostoru [5]. Vlastnosti produktů jsou úzce spojeny s vlastnostmi pyrolýzovaného materiálu a s podmínkami procesu [6]. S rostoucí teplotou pyrolýzy roste výtěžek prchavých látek a klesá výtěžek polokoksu. Zároveň s rostoucí dobou zdržení dochází k sekundárním reakcím (termické krakování, polymerizace, kondenzace), čímž klesá množství žádaných kapalných produktů [7], [8].

Tepelnému rozkladu podléhají nejsnáze látky, které ve svých molekulách obsahují síru, dusík a kyslík, čímž dochází ke vzniku CO<sub>2</sub>, CO, NH<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>S, pyrolýzní vody a dalších produktů [3]. Při zahřívání materiálu dochází při pyrolýze k typickým pochodům, které probíhají v určitých rozmezích teplot [9], [10]:

- do 200 °C – odpaření vody, desorpce adsorbovaných plynů (především CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>)
- 200 - 300 °C – začátek rozkladu organické hmoty (odštěpování prvních uhlovodíkových par, CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>S)
- 300 – 400 °C – intenzivní vývoj dehtových par (CH<sub>4</sub> a vyšší uhlovodíky)

- 450 – 600 °C – další tepelný rozklad organických látek, vývin  $H_2$ , tvoří se pyrolýzní uhlík, vznik polokoksů
- 600 – 1000 °C – konec vývinu dehtových látek, ukončení rozkladu zbylých organických látek na uhlík a vodík (s rostoucí teplotou stoupá obsah  $H_2$  a klesá obsah  $CH_4$  v plynu), polokoks se mění na koks.

Během pyrolýzy dochází k velkému množství chemických reakcí, zejména k štěpení (vysokomolekulární látky se štěpí na látky s nižší molekulovou hmotností), k polymeraci (nenasycené sloučeniny polymerují na vysokomolekulární látky dehtovité povahy), ke kondenzaci a polykondenzaci (vznik vysokomolekulárních látek), k cyklizaci (vznik cykloalkanů a aromátů), k izomeraci (změna struktury primárně vzniklých uhlovodíků), k dehydrogenaci (vznik nenasyčených uhlovodíků, popř. až na  $H_2$  a pyrolýzního uhlíku) a k hydrogenaci (uvolněný vodík z dehydrogenace hydrogenuje nenasyčené uhlovodíky na nasycené) [3].

## EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Směsi hnědého uhlí a biomasy, v různých poměrech, byly za srovnatelných podmínek pyrolyzovány na laboratorní aparatuře. Pyrolýzy směsí, také v různých poměrech hnědé uhlí: biomasa, byly posléze prováděny za různých teplot i v mikroměřítku na přístroji Pyroprobe 5200. Po stanovení výtěžků produktů byla následně provedena jejich analýza.

### Laboratorní aparatura

Laboratorní aparatura, na které byly prováděny pyrolýzní testy, se nacházela v laboratoři VÚHU Most (Obr. 1).



Obr. 1 Laboratorní aparatura umístěná v laboratoři Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí v Mostě.

Vsázka (1 kg) byla nasypána do kovové retorty (200x165x74 mm, objem cca 2,45 l), ta byla umístěna do elektricky vyhřívané pece. Retorta byla vyhřívána z teploty 25 °C na 650 °C teplotním gradientem 3,5 °C·min<sup>-1</sup> s prodlevou jedné hodiny na konečné teplotě. Vyvíjené páry a aerosoly byly vedeny do nepřímého vodního chladiče a následně do čtyř za sebou řazených odlučovačů, do kterých byl jímán kapalný kondenzát. Pyrolýzní plyn byl odebírán do tedlarových vaků, a to při teplotě 510 °C v retortě, pro následnou analýzu metodou plynové chromatografie. Přebytky plynu byly spalovány v plynovém hořáku. Po skončení pyrolýzy byl systém samovolně ochlazen na laboratorní teplotu 25 °C. Po ukončení každého pyrolýzního testu byla provedena hmotnostní bilance (množství plynu dopočítáno do 100 %) a analýza produktů.

### Mikropyrolýzér Pyroprobe 5200

Směsi hnědého uhlí a řepkových pokrutin byly pyrolyzovány v mikroměřítku s použitím přístroje Pyroprobe 5200. V tomto případě pyrolyzována pouze malá navážka vzorku (jednotky mg), která byla zahřívána velkým teplotním gradientem 100 °C·s<sup>-1</sup>. Vzorek směsi byl umístěn v křemenné kapiláře a během ohřevu byl proplachován inertním

plynem, heliem. Uvolněné látky byly transportovány do plynového chromatografu. Tam byly rozděleny na skleněné koloně (30 m,  $\varnothing$  25 mm) se zakotvenou stacionární fází PDMS a následně byly detekovány hmotnostním detektorem. Po ukončení pyrolýzy byl zvážen pevný zbytek.

### Pyrolyzovaný materiál

Surovinami pro pyrolýzu bylo hnědé uhlí z lomu ČSA a řepkové pokrutiny (výlisky semen z lisování řepkového oleje), které byly poskytnuty společností Preol a.s., Lovosice.

Pro testy na laboratorní aparatuře byly použity směsi ve složení:

- 80 % hnědého uhlí a 20 % řepkových pokrutin
- 70 % hnědého uhlí a 30 % řepkových pokrutin
- 60 % hnědého uhlí a 40 % řepkových pokrutin

Pro mikropyrolýzu byly použity směsi od 100 do 0 % hnědého uhlí s odpovídajícím množstvím řepkových pokrutin a krokem 10 %.

Základní vlastnosti použitého hnědého uhlí a řepkových pokrutin jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1).

Tab. 1 Základní vlastnosti hnědého uhlí a řepkových pokrutin.

| parametr                            | hnědé uhlí, ČSA | řepkové pokrutiny, Preol, a.s. |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| W <sup>a</sup> [% hm.]              | 5,98            | 6,31                           |
| A <sup>a</sup> [% hm.]              | 4,06            | 6,36                           |
| S <sub>t</sub> <sup>d</sup> [% hm.] | 0,75            | 0,68                           |
| C <sup>d</sup> [% hm.]              | 72,3            | 49,12                          |
| V <sup>d</sup> [% hm.]              | 54,83           | 78,11                          |
| Q <sub>s</sub> <sup>d</sup> [% hm.] | 31,34           | 21,99                          |

## VÝSLEDKY A DISKUZE

### Hmotnostní bilance

#### Pyrolýza na laboratorní aparatuře

Po provedení pyrolýz na laboratorní aparatuře byla provedena hmotnostní bilance. Výsledky bilance jsou shrnuty v následující Tab. 2.

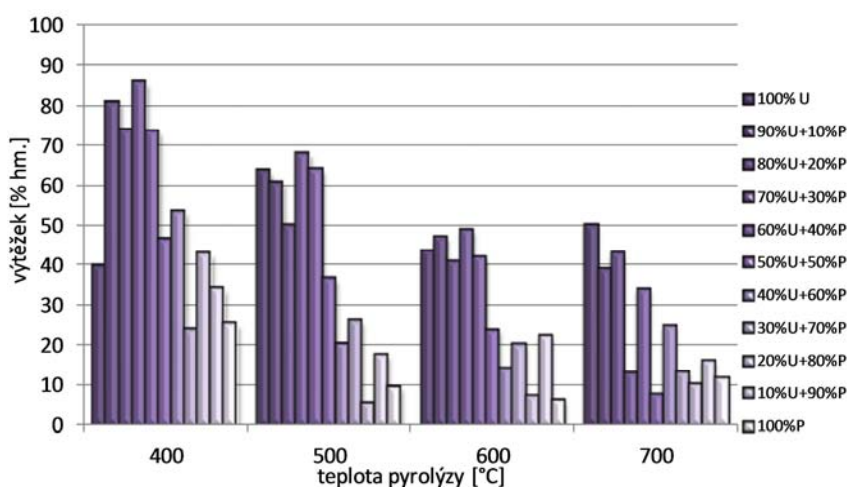
Tab. 2 Hmotnostní bilance z pyrolýz provedených na laboratorní aparatuře.

| [% hm.]        | 80% U + 20% P | 70% U + 30% P | 60% U + 40% P |
|----------------|---------------|---------------|---------------|
| pevný zbytek   | 45,4          | 43,5          | 40,8          |
| pyrolýzní voda | 16,5          | 17,1          | 18,6          |
| org. kondenzát | 17,4          | 18,5          | 19,2          |
| plyn + ztráty  | 20,7          | 20,9          | 21,4          |

Z hmotnostní bilance vyplývá, že s rostoucím podílem biomasy v původním vzorku klesá výtěžek polokoksu. Výtěžek kapalných produktů a pyrolýzních plynů naopak roste, což je způsobeno snadnějším rozkladem řepkových pokrutin oproti hnědému uhlí.

## Mikropyrolýza

Následující graf (Obr. 2) znázorňuje hmotnostní podíly pevných zbytků, které zůstaly po jednotlivých pyrolýzách směsí hnědého uhlí (U) a řepkových pokrutin (P) v křemenné kapiláře.



Obr. 2 Pevné zbytky po jednotlivých pyrolýzách.

Z grafu (Obr. 2) je zřejmé, že výtěžek polokoksu klesá s klesajícím množstvím hnědého uhlí v pyrolyzovaném vzorku. To vypovídá o skutečnosti, že pokrutiny podléhají rozkladným reakcím snadněji než hnědé uhlí a poskytují tak více těkavých produktů. Zároveň klesá výtěžek pevného zbytku s rostoucí teplotou pyrolýzy, kdy dochází k dalšímu rozkladu pyrolyzovaného materiálu.

## Složení pyrolýzních plynů z laboratorní aparatury

Pyrolýzní plyny vyvíjené při pyrolýzách, prováděných na laboratorní aparatuře, byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Výsledky analýz jsou shrnuty v následující tabulce (Tab. 3).

Tab. 3 Složení pyrolýzních plynů.

| [% obj.]             | 80% U + 20% P | 70% U + 30% P | 60% U + 40% P |
|----------------------|---------------|---------------|---------------|
| vodík                | 22,72         | 17,27         | 16,95         |
| Kyslík               | < 0,01        | 0,28          | < 0,01        |
| Dusík                | 0,86          | 2,84          | 0,66          |
| methan               | 36,41         | 34,43         | 33,93         |
| oxid uhelnatý        | 9,73          | 10,60         | 9,83          |
| oxid uhličitý        | 20,07         | 24,74         | 25,43         |
| uhlovodíky + amoniak | 10,21         | 9,84          | 13,19         |

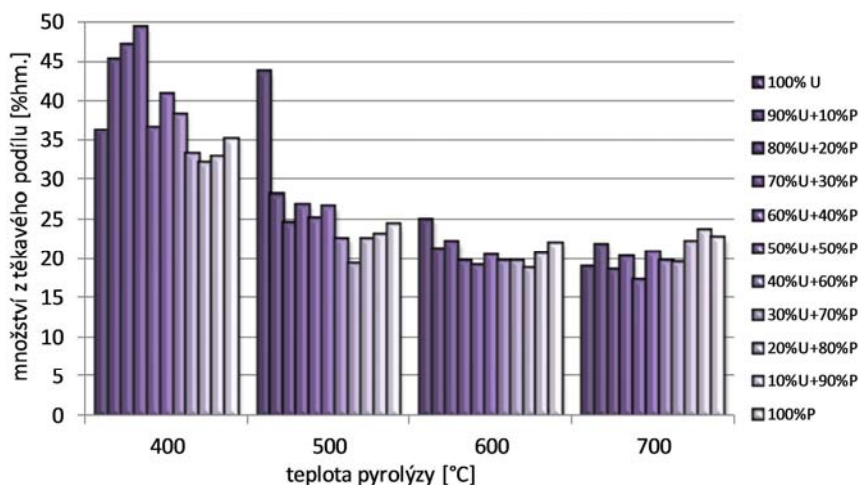
Z předchozí tabulky (Tab. 3) je zřejmé, že se pyrolýzní plyny skládají zejména z methanu, oxidu uhličitého a z vodíku. Je patrné, že s rostoucím podílem řepkových pokrutin v původním vzorku roste obsah methanu a oxidu uhličitého v odebraném pyrolýzním plynu, a to na úkor vodíku.

## Frakční rozdělení těkavých produktů z mikropyrolýz

Těkavé produkty z jednotlivých mikropyrolýz byly analyzovány metodou plynové chromatografie s hmotnostním detektorem. Produkty byly rozděleny do frakcí, které svým destilačním rozmezím odpovídaly frakci plynů, automobilového benzínu (BA), motorové nafty (NM), nebo frakci zbytku z atmosférické destilace ropy. Za frakci plynů byly považovány produkty, které eluovaly před n-pentanem (b. v. 36 °C), který je za normálních podmínek kapalný. Za předělovou mez mezi frakcí BA a NM byl vybrán n-undekan (b. v. 196 °C). Látky, které eluovaly

až za n-pentakontanem (b. v. 402 °C), byly zařazeny do frakce s destilačním rozmezím, které odpovídá zbytku z atmosférické destilace ropy.

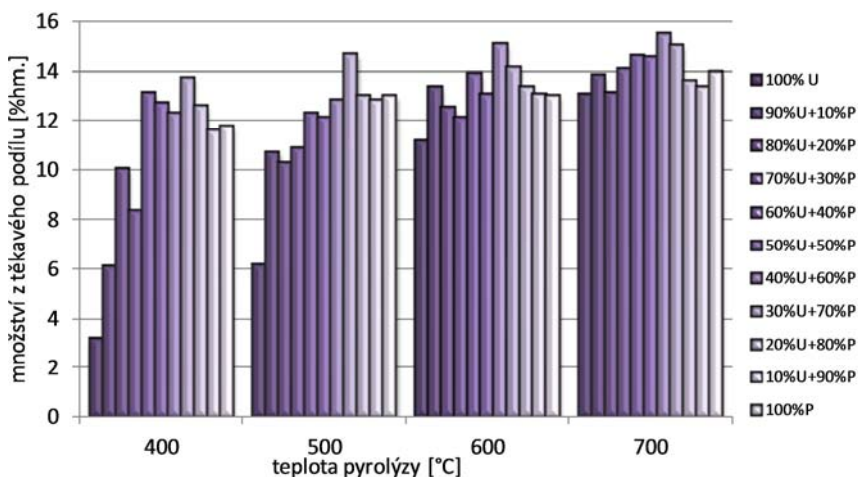
Podíly produktů, odpovídající svým destilačním rozmezím frakci plynů, jsou znázorněny v následujícím grafu (Obr. 3).



Obr. 3 Obsah frakce odpovídající plynu.

Z grafu (Obr. 3) pro frakci odpovídající plynu vyplývá, že složení pyrolyzovaných směsí nemá na výtěžek plyné frakce výrazný vliv. Je však patrné, že nejvyššího výtěžku plynů je dosahováno při teplotě pyrolýzy 400 °C. S rostoucí teplotou se výtěžky ustalují na hodnotách okolo 20 – 25 % hm z celkového množství těkavého podílu.

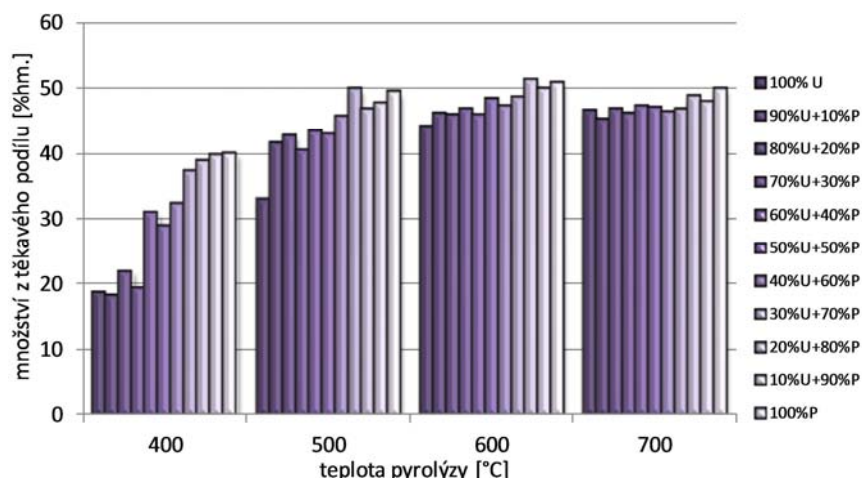
V dalším grafu (Obr. 4) jsou znázorněny výtěžky frakce, která svým destilačním rozmezím odpovídá BA.



Obr. 4 Obsah frakce odpovídající automobilovému benzínu (BA).

Graf na Obr. 4 ukazuje, že při teplotách 400 °C a 500 °C roste výtěžek frakce odpovídající BA až do pyrolyzovaného vzorku s 60 % hm. hnědého uhlí. Poté se výtěžek benzinové frakce ustaluje s rostoucím podílem biomasy ve vzorku na hodnotě kolem 14 % hm. z těkavého podílu.

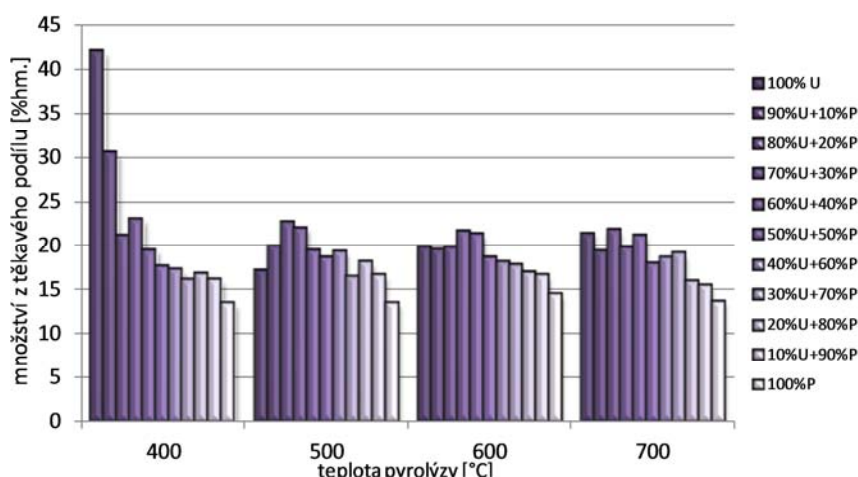
Následující graf (Obr. 5) znázorňuje, jak vysoké byly výtěžky frakce, která svým destilačním rozmezím odpovídá motorové naftě (NM).



Obr. 5 Obsah frakce odpovídající motorové naftě (NM).

Výtěžek frakce, která odpovídá motorové naftě, výrazně narůstal s rostoucí teplotou pyrolýzy a zároveň rostl také s klesajícím podílem hnědého uhlí v pyrolyzované směsi (při teplotách 600 °C a 700 °C jen mírně). Výtěžky frakce odpovídající NM dosahovaly až k 50 % hm. z těkavého podílu.

Další graf (Obr. 6) ukazuje, jaké byly výtěžky frakce odpovídající zbytku z atmosférické destilace ropy.



Obr. 6 Obsah frakce odpovídající zbytku z atmosférické destilace ropy.

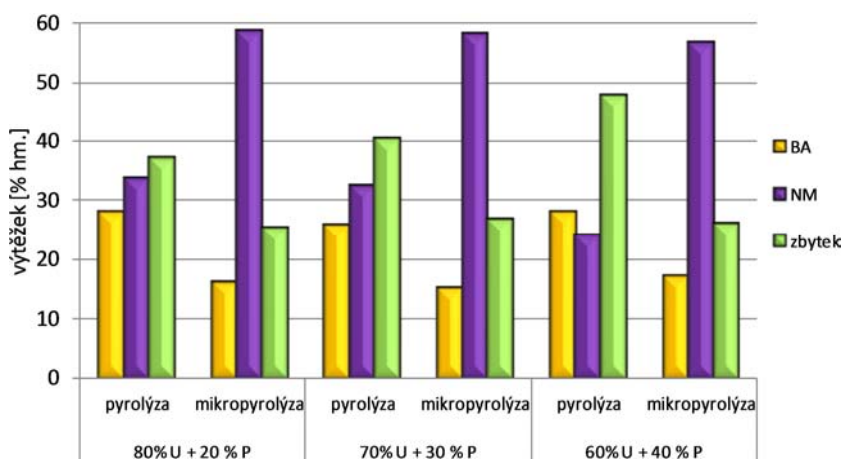
Z grafu (Obr. 6) je patrné, že výtěžek frakce, odpovídající destilačním rozmezím zbytku z atmosférické destilace ropy, klesá s rostoucí podílem pokrutin v původním vzorku, což se nejvíce projevuje při teplotě 400 °C. Vliv teploty se nijak výrazně neuplatňuje.

### Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy

Jednotlivé metody pyrolýzy byly porovnávány dvěma způsoby. Nejprve dle obsahu frakcí v kondenzátech z laboratorních pyrolýz a v těkavém podílu z mikropyrolýz, posléze bylo provedeno porovnání dle jednotlivých látek, jež byly identifikovány jak v kondenzátech z pyrolýz, tak v těkavých podílech z mikropyrolýz. Pro porovnání byly vybrány mikropyrolýzy při 600 °C, a to pro stejné směsi jako u laboratorních pyrolýz.

### Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy podle obsahu jednotlivých frakcí

Rozdělení těkavých podílů z mikropyrolýz bylo popsáno již výše. Stejným způsobem byly rozděleny i kondenzáty, získané při laboratorních pyrolýzách. Porovnání obou metod pyrolýz dle výtěžků jednotlivých frakcí je ukázáno v následujícím grafu (Obr. 7).

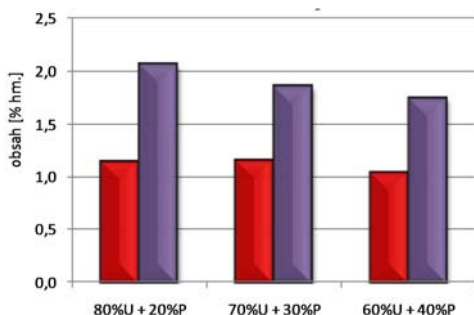


Obr. 7 Srovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy na základě frakcí.

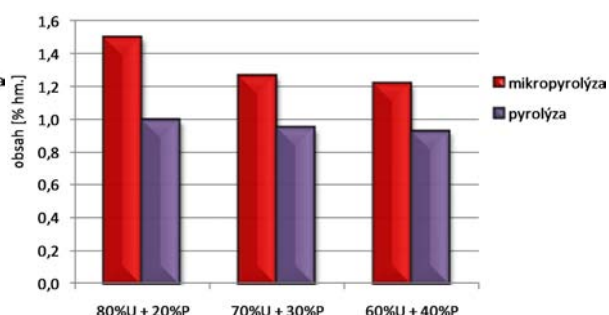
Graf na Obr. 7 dokládá, že výtěžky frakce odpovídající BA jsou ve všech třech případech vyšší pro laboratorní pyrolýzu. Ten samý trend lze vysledovat i u frakce, která odpovídá zbytku z atmosférické destilace ropy. V tomto případě navíc dochází ke zvyšování výtěžku s rostoucím podílem biomasy v původním vzorku. Těkové podíly z mikropyrolýz obsahovaly naopak vyšší podíl frakce, která svým destilačním rozmezím koresponduje s NM (téměř 60 % hm.). Podíl této frakce klesal s množstvím pokrutin v pyrolyzované směsi jak u pyrolýzy, tak u mikropyrolýzy.

#### Porovnání pyrolýzy a mikropyrolýzy podle obsahu vybraných látek

Grafy na Obr. 8 a Obr. 9 porovnávají jednotlivé metody pyrolýzy podle vybraných látek, které obsahovaly kapalné kondenzáty z pyrolýzy i těkové podíly z mikropyrolýzy.



Obr. 8 Výtěžky 2 – methylfenolu.



Obr. 9 Výtěžky heptadekanu.

Pro zhodnocení trendu byl jako zástupce aromatických sloučenin vybrán 2-methylfenol. Z Obr. 8 je patrné, že vyšší výtěžek 2-methylfenolu vykazuje laboratorní pyrolýza, což potvrzuje vliv sekundárních reakcí, ke kterým dochází kvůli delší době zdržení uvolňovaných látek v reaktoru a pomalejšímu ohřevu materiálu.

U alifatických látek je tomu právě naopak, jak dokládá graf (Obr. 9) pro heptadekan. Při mikropyrolýze patrně nedochází k sekundárním reakcím v takové míře (rychlý ohřev materiálu a odvod uvolněných produktů nosným plynem), což má za následek vyšší výtěžky primárně uvolňovaných alifatických uhlovodíků.

## ZÁVĚR

Na laboratorním zařízení byly provedeny pyrolýzy a mikropyrolýzy směsí hnědého uhlí a řepkových pokrutin v různých poměrech. Z hmotnostní bilance je patrný klesající výtěžek polokoxsu s rostoucím podílem biomasy v pyrolyzovaném vzorku z důvodu vyššího obsahu těkavých látek v pokrutinách (viz. Tab. 1). Výtěžky kapalných a plyných produktů rostou s rostoucí teplotou pyrolýzy, kdy dochází k překročení meze termické stability dalších součástí pyrolyzované hmoty, které se rozkládají na látky s nižší molekulovou hmotností.

Pyrolýzní plyny odebrané při laboratorních pyrolýzách obsahují především metan a vodík, jejichž podíl s rostoucím množstvím pokrutin v pyrolyzovaném vzorku klesá, a oxid uhličitý s oxidem uhelnatým, jejichž podíl s rostoucím podílem biomasy v pyrolyzovaném vzorku naopak roste.

Těkavé podíly z mikropyrolýzy obsahují rostoucí podíly frakcí odpovídající svým destilačním rozmezím automobilovému benzínu a motorové naftě, a to jak s teplotou, tak s rostoucím podílem řepkových pokrutin v pyrolyzovaném vzorku. Naopak u frakcí, které odpovídají plynům a zbytku z atmosférické destilace ropy, byl s rostoucí teplotou a s rostoucím podílem biomasy v pyrolyzovaném vzorku zaznamenán trend klesající.

Z porovnání metod laboratorní pyrolýzy a mikropyrolýzy vyplývá, že podmínky procesu a sekundární reakce, ke kterým dochází ve velké míře především u laboratorních pyrolýz, mají za následek vyšší produkci frakcí odpovídající automobilovému benzínu a zbytku z atmosférické destilace ropy. Výtěžek frakce, která svým destilačním rozmezím odpovídá motorové naftě, byl naopak vyšší u mikropyrolýz.

Srovnání obou metod pyrolýzy ukázalo na vyšší výtěžky aromatických látek v kondenzátu z laboratorních pyrolýz a zároveň vyšší výtěžky alifatických látek v těkavých podílech u mikropyrolýzy, což je opět způsobeno sekundárními reakcemi při pyrolýzách, které byly prováděny na laboratorní aparatuře.

### POUŽITÁ LITERATURA

- [1] JÍLEK J. *Nízkoteplotná karbonizace a tepelné zpracování hnědého uhlí*, Praha SNTL, 1954. ISBN 301-05-118
- [2] BARGER A. (2008) *Pyrolýza biomasy: bakalářská práce*. Praha: VŠCHT Praha, 48 s.
- [3] CIAHOTNÝ K., et al. *Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin*, *Aprochem* 2011, 11. - 13. 4. 2011, Kouty nad Desnou, sborník, 1. díl, 305-312
- [4] CORNELISSEN T., et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 2009, 85, 87-97
- [5] VENDERBOSCH R. H., PRINS W. Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2010, 6, 178-208
- [6] GERHARTZ W. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Weinheim: VCH, 1986. Volume A7. ISBN 3-527-20107-6
- [7] CARRIER M., et al. Comparison of slow and v vacuum pyrolysis of sugar cae bagasse. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, 2011, 90, 12-26
- [8] CHEN Y., HE R. Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of analytical ad applied Pyrolysis*, 2011, 90, 72-79
- [9] RIEDL R., VESELÝ V. *Technologie paliv*. Praha: SNTL, 1962
- [10] LANDA S. *Paliva a jejich využití*. Praha: SNTL, 1956