

KOPYROLÝZA UHLÍ A BIOMASY NA POLOPROVOZNI JEDNOTCE

Lenka Jilková, Karel Ciahotný, Jaroslav Kusý, Radek Černý

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 extrahovaného řepkového šrotu na poloprovozní jednotce. Pyrolýzy byly prováděny při teplotě 650 °C. Žádaným produktem je kapalný kondenzát, ze kterého byla oddělena vodná fáze. Organická fáze bude v budoucnu využívána jako surovina pro katalytickou hydrogenační rafinaci za účelem získání látek, které by byly využitelné v rafinériích spolu s ropnými frakcemi.

Klíčová slova: pyrolýza, kopyrolýza, uhlí, řepkový šrot

ÚVOD

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

Již v 19. století se proces pyrolýzy využíval k výrobě olejů a parafinů [13]. K největšímu rozvoji pyrolýzy však došlo v období druhé světové války, kdy byly v Německu z uhlí získávány pohonné hmoty.

V posledních letech se vyvíjí převážně 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 energetickým využitím. Jako optimální řešení se jeví kopyrolýza biomasy s uhlím, kdy 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 [14].

Pyrolýza produkuje pevný pyrolýzní zbytek, který bývá označován jako koks nebo polokoks, kapalný produkt (organický a vodní podíl), který vzniká ochlazením těkavých produktů a pyrolýzní plyn [15]. 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 [16]. Maximum výtěžku žádaných kapalných produktů je zajištěno rychlou pyrolýzou a rychlým odvodem produktů z reakčního prostoru [17]. Vlastnosti produktů jsou úzce spojeny s vlastnostmi pyrolýzovaného materiálu a s podmínkami procesu [18]. 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 [19], [20].

Tepelnému rozkladu podléhají nejsnáze látky, které ve svých molekulách obsahují síru, dusík a kyslík, čímž dochází ke vzniku CO₂, CO, NH₃ a H₂S, pyrolýzní vody a dalších produktů [15]. Při zahřívání materiálu dochází při pyrolýze k typickým pochodům, které probíhají v určitých rozmezích teplot [21], [22]:

- do 150 °C – odpaření vody, desorpce adsorbovaných plynů (především CO₂, CH₄, C₂H₆, N₂, O₂)
- 200 - 300 °C – začátek rozkladu organické hmoty (odštěpování prvních uhlovodíkových par, CO₂, CO, H₂S)
- 300 – 400 °C – intenzivní vývoj dehtových par (CH₄ a vyšší uhlovodíky)
- 450 – 600 °C – další tepelný rozklad organických látek, vývin H₂, tvoří se pyrolýzní uhlík, vznik polokoksu
- 600 – 1000 °C – konec vývinu dehtových látek, ukončení rozkladu zbylých organických látek na uhlík a vodík (s rostoucí teplotou stoupá obsah H₂ a klesá obsah CH₄ 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), ke kondenzaci a polykondenzaci (vznik vysokomolekulárních látek), k cyklizaci

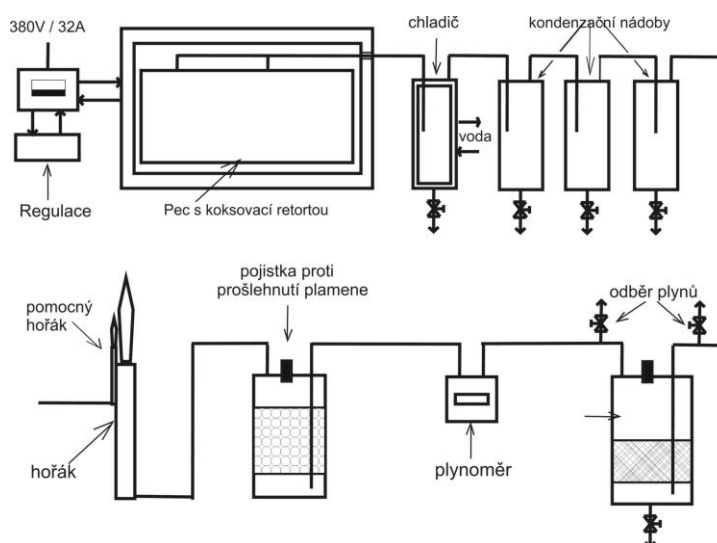
(vznik cykloalkanů a aromátů), k izomeraci (změna struktury primárních uhlovodíků), k dehydrogenaci (vznik nenasycených uhlovodíků, popř. až H_2 a pyrolýzního uhlíku) a k hydrogenaci (uvolněný vodík z dehydrogenace hydrogenuje nenasycené uhlovodíky na nasycené) [15].

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Směsi hnědého uhlí a extrahovaného řepkového šrotu (1:1 hm.) byly pyrolyzovány na poloprovozní jednotce. Po stanovení výtěžků jednotlivých produktů byla následně provedena jejich analýza.

Poloprovozní jednotka

Následující obrázek znázorňuje schéma poloprovozní testovací jednotky, která je umístěna ve Výzkumném ústavu hnědého uhlí v Mostě.



Obr. 7: Schéma poloprovozní jednotky ve VÚHU v Mostě [23]

Dvě identické ocelové retorty (71x51x6 cm) jsou umístěny v elektricky vytápěné peci. Retorty jsou uzavřeny přírubami, které umožňují naplnění retort vzorkem. Retorty jsou otápěné topnými stěnami (dvě pevné a jedna vyjímatelná) a opatřené třemi termočlánky, které snímají teplotu na topné stěně, na stěně retorty a uvnitř retorty. Těkavé produkty odchází potrubím do nepřímého vodního chladiče a následně do tří stejných kondenzačních nádob. Všechny tyto nádoby mají kónické dno, což usnadňuje jímání kondenzátu. Pyrolýzní plyn pokračuje přes adsorpční nádobu (naplněna aktivním uhlím pro záchyt zbytku dehtu a odstranění siřných látek z plynu). Plyn poté prochází plynoměrem a přes plynoměr do plynového hořáku, kde je spalován, aby neodcházel volně do ovzduší.

Všechny testy probíhaly stejným způsobem. Teplotní program byl nastaven tak, aby bylo dosaženo teploty 650 °C během dvou hodin a tato teplota byla držena další 4 hodiny. Po ukončení ohřevu docházelo k volnému chlazení systému. Hodnoty aktuálních teplot ze všech tří termočlánků a objem vyvíjeného plynu (z plynoměru) byly odečítány každých patnáct minut během testu. Pyrolýzní plyn byl odebírán každou hodinu v odběrném místě do plynotěsných vaků a během několika minut byl podroben GC analýze. Organická fáze byla z kapalného kondenzátu oddělena od pyrogenetické vody v dělicích nádobách (několik málo hodin potřebných k oddělení fází), a to na základě rozdílných hustot. Obě fáze byly posléze podrobeny analýze na GC-MS.

Off – line stanovení složení plynu

Pyrolýzní plyny, které byly odebírány každou hodinu do plynotěsných vaků, byly analyzovány téměř bezprostředně po odebrání ve VÚHU v Mostě, a to metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu GC 82TT LABIO Praha s dvojitým tepelně vodivostním detektorem (TCD), vybavenými pozlacenými wolframovými vlákny. Na prvním TCD detektoru byl při teplotě 150 °C stanovován H_2 , O_2 , N_2 , CH_4 a CO . Na dvoumetrové nerezové koloně, o průměru 3,2 mm, byla stacionární fáze molekulové síto 5A. Nosným plynem

byl argon o čistotě 5.0. Na druhém detektoru TCD byl při teplotě 150 °C stanovován CO₂. Na dvoumetrové teflonové koloně, o průměru 3,2 mm, byla stacionární fáze Porapak Q. Nosným plynem bylo helium o čistotě 4.8.

Off – line stanovení složení vodné a organické fáze pyrolýzníhokondenzátu

Kvalitativní stanovení složení organické i vodné části kondenzátu bylo provedeno metodou plynové chromatografie na chromatografu Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973. Plynový chromatograf byl opatřen kovovou kolonou MTX–1 o délce 30 m a průměru 250 µm. Nosným plynem bylo helium. Termostat udržoval první 2 minuty kolonu na teplotě 50 °C. Následně se teplota zvyšovala z 50 °C na 320 °C s teplotním gradientem 15 °C·min⁻¹. Na teplotu 320 °C byla kolona vyhřívána ještě po dobu dalších 5 minut.

Pyrolyzovaný materiál

Surovinami pro pyrolýzu bylo hnědé uhlí z lomu ČSA a extrahovaný řepkový šrot, které byly poskytnuty společností Preol a.s., Lovosice. Pro pyrolýzní testy byly použity směsi ve složení hnědé uhlí:biomasa 1:1 hm. Základní vlastnosti použitého hnědého uhlí a řepkových pokrutin jsou uvedeny v následující tabulce (Tab. 1).

Tab. 1 Základní vlastnosti hnědého uhlí a extrahovaného řepkového šrotu

parametr	hnědé uhlí, ČSA	extrahovaný řepkový šrot
W ^a [% hm.]	6,90	11,75
A ^a [% hm.]	5,31	6,85
S _t ^d [% hm.]	0,95	0,68
C ^d [% hm.]	74,6	49,12
V ^d [% hm.]	57,70	78,37
Q _s ^d [% hm.]	31,33	20,99

Z tabulky je patrné, že biomasa obsahovala vyšší podíl vody a prchavé hořlaviny, uhlí mělo naopak dle očekávání vyšší podíl uhlíku a vyšší hodnotu spalného tepla.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Hmotnostní bilance

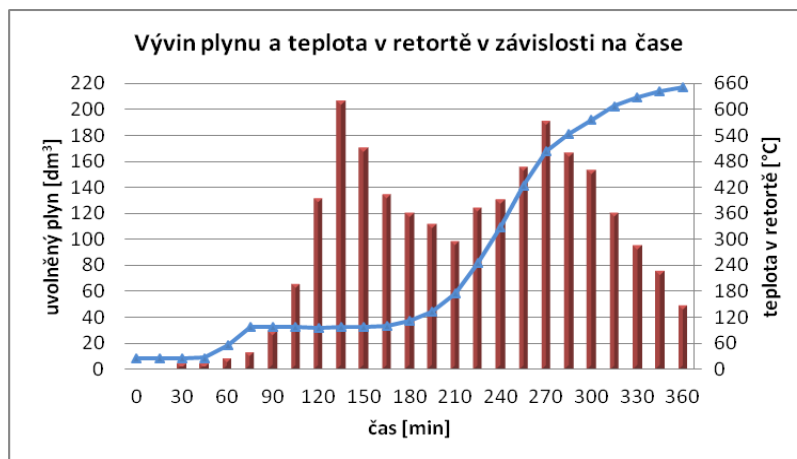
Po provedení pyrolýzy byla provedena hmotnostní bilance. Výsledky bilance jsou shrnuty v následující Tab. 2.

Tab. 2 Hmotnostní bilance

	g	% hm.
navážka	15000	100
pevný zbytek	6454	43,0
voda+dehet	4603,3	30,7
dehet	1801	12,0
pyr. voda	2756,8	18,4
ztráty při dělení	45,5	0,3
plyn	4010 l (3510 g)	23,4
ztráty	20,7	2,9

Z hmotnostní bilance vyplývá, že kapalný produkt činí 30,7 % hm. z výtěžku. Z toho, po oddělení kapalné fáze tvoří žádaný organický podíl (dehet) 12 % hm. z celkového množství produktů.

Vývin plynu a teplota v retortě v závislosti na čase



Obr. 8: Vývin plynu a teplota v retortě v závislosti na čase

Z předchozího grafu vyplývá, že během pyrolýzy došlo ke dvěma maximům ve vývinu plynů z pyrolyzovaného materiálu, a to při teplotě 100 °C, kdy se ze vzorku uvolňovala voda a adsorbované plyny a při teplotě cca 520 °C, kdy docházelo k nejvyššímu vývinu dehtových par.

Složení pyrolýzních plynů

Pyrolýzní plyny vyvíjené při pyrolýzách byly odebírány každou hodinu a poté byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Výsledky analýz jsou shrnuty v následující tabulce (Tab. 3).

Tab. 3 Složení pyrolýzních plynů

komponent	po 1 h.	po 2 h.	po 3 h.	po 4 h.	po 5 h.	po 6 h.
	55 °C	96 °C	111 °C	328 °C	576 °C	651 °C
	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.	% obj.
vodík	0,03	17,88	22,37	22,06	31,68	41,46
kyslík	20,30	0,09	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
dusík	76,32	1,18	0,43	0,51	0,54	1,31
oxid uhelnatý	<0,01	10,86	6,87	6,23	6,29	13,03
methan	<0,01	37,30	35,24	34,46	37,91	31,20
oxid uhličitý	0,09	7,19	6,73	5,38	5,14	3,12
ethen	<0,01	0,71	0,86	1,14	0,52	<0,01
ethan	<0,01	6,77	2,07	2,04	1,22	<0,01
propen	<0,01	0,54	0,59	0,72	0,29	<0,01
propan	<0,01	1,21	1,75	1,61	0,92	<0,01
do 100%	3,20	16,27	23,08	25,84	15,48	9,83

Z předchozí tabulky (Tab. 3) je zřejmé, že se pyrolýzní plyny skládaly zejména z methanu, oxidu uhličitého a z vodíku. Je patrné, že s rostoucí teplotou v reakčním prostoru klesá obsah methanu a oxidu uhličitého v odebíraném pyrolýzním plynu, naopak podíl vodíku roste.

Složení organického podílu kapalného produktu

Během pyrolýzy byl v kondenzačních nádobách jímán kapalný kondenzát. Po ukončení pyrolýzy byl kondenzát rozdělen na organickou a vodnou fázi, a to na základě rozdílných hustot. Obě fáze byly analyzovány na GC-MS (viz výše), z nichž ta organická je určena pro další použití, konkrétně katalytickou hydrogenační rafinaci.

Vodná fáze kondenzátu obsahovala v největší míře fenoly a jejich deriváty, dále pak karboxylové kyseliny.

Po provedení analýzy byly v organické fázi kondenzátu identifikovány následující látky: alifatické uhlovodíky (nasycené i nenasycené), benzen a fenol a jejich alkylované deriváty, aromatické uhlovodíky s více než jedním benzoovým jádrem a jejich deriváty.

ZÁVĚR

Na poloprovozní jednotce ve VÚHU, a.s. v Mostě byly provedeny pyrolýzy směsi hnědého uhlí a extrahovaného řepkového šrotu. Výtěžky kapalných produktů se pohybovaly okolo 30 % hm., organický podíl pak měl konkrétně výtěžek 12 % hm.

Během pyrolýzy došlo ke dvěma maximům, při teplotě 100 °C, kdy se ze vzorku uvolňovala voda a adsorbované plyny a při teplotě cca 520 °C, kdy docházelo k nejvyššímu vývinu dehtových par.

Pyrolýzní plyny odebrané při laboratorních pyrolýzách obsahovaly především methan, jehož podíl, spolu s CO₂ s rostoucí teplotou pyrolýzy klesal, a vodík, jehož podíl s rostoucí teplotou pyrolýzy naopak rostl.

Vodná fáze pyrolýzního kondenzátu obsahovala zejména kyslíkaté sloučeniny, především fenoly a jejich deriváty a karboxylové kyseliny.

V organické fázi pyrolýzního kondenzátu byly identifikovány následující látky: alifatické uhlovodíky (nasycené i nenasycené), benzen a fenol a jejich alkylované deriváty, aromatické uhlovodíky s více než jedním benzoovým jádrem a jejich deriváty.

POUŽITÁ LITERATURA

- [13] JÍLEK J. *Nízkotepečná karbonizace a tepelné zpracování hnědého uhlí*, Praha SNTL, 1954. ISBN 301-05-118
- [14] BARGER A. (2008) *Pyrolýza biomasy: bakalářská práce*. Praha: VŠCHT Praha, 48 s.
- [15] CIAHOTNÝ K., et al. *Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin*, *Aprochem* 2011, 11. - 13. 4. 2011, Kouty nad Desnou, sborník, 1. díl, 305-312
- [16] CORNELISSEN T., et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of analytical and applied Pyrolysis*, **2009**, 85, 87-97
- [17] VENDERBOSCH R. H., PRINS W. Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, **2010**, 6, 178-208
- [18] GERHARTZ W. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Weinheim: VCH, 1986. Volume A7. ISBN 3-527-20107-6
- [19] 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
- [20] CHEN Y., HE R. Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *Journal of analytical ad applied Pyrolysis*, **2011**, 90, 72-79
- [21] RIEDL R., VESELÝ V. *Technologie paliv*. Praha: SNTL, 1962
- [22] LANDA S. *Paliva a jejich využití*. Praha: SNTL, 1956
- [23] KUSÝ J., et al. Vývoj a testování poloprovozní koksovací jednotky, *Paliva*, **2011**, 3, 138-143