



Získávání vodíku z dřevní biomasy

Pavel LEŠTINSKÝ^{}, Ivan KOUTNÍK, Barbora GRÝCOVÁ, Adrian PRYSZCZ, Kristýna PLÁNKOVÁ, Zdeněk ZIKMUND*

Institut environmentálních technologií (IET), VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, Ostrava, 70833

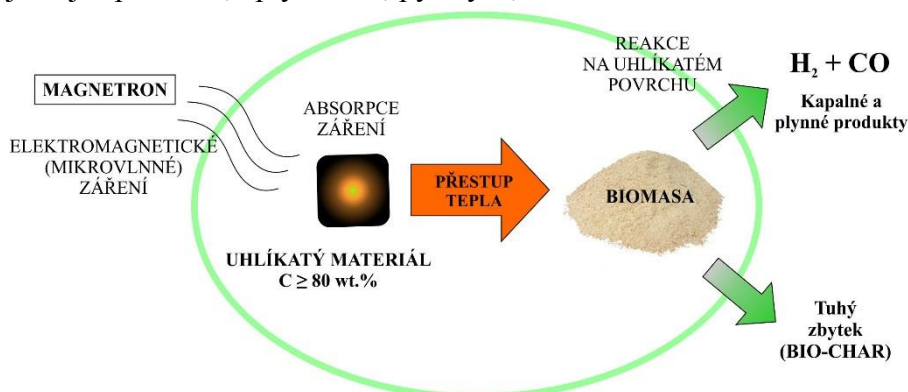
*** Email:** pavel.lestinsky@vsb.cz

Mikrovlnný ohřev je často označován jako ohřev budoucnosti a stále proniká do dalších a dalších aplikací. Příspěvek se zabývá využitím mikrovlnné pyrolýzy při získávání vodíku z dřevní biomasy. V kombinaci s vhodným katalyzátorem bylo dosaženo až 45 % účinnosti získávání vodíku z původní biomasy. Použití katalyzátoru významně napomohlo ke štěpení dehtů a suchému reformování oxidu uhličitého a metanu na vodík a oxid uhelnatý.

Klíčová slova: vodík, mikrovlny, pyrolýza, katalyzátor, reforming

1 Úvod

Vodík je nejstarší a zároveň nejjednodušší prvek ve vesmíru. Je neodmyslitelnou součástí mnoha chemických výrob, zejména výroby amoniaku a metanolu. Využívá se také pro hydrogenační reakce, v rafinérském a farmaceutickém průmyslu, v metalurgii apod. Zatímco využití vodíku je velice široké, jeho výroba probíhá jen několika způsoby. Převážně jde o parní reformování, následované separací z rafinérských a petrochemických procesů (katalytické reformování), v drobné míře pak parciální oxidací (POX), elektrolýzou či zplyňováním. Obecně lze říci, že více než 95 % světové produkce vodíku je vyrobeno z fosilních zdrojů jako zemní plyn, ropa a uhlí. Právě pokles zásob fosilních zdrojů a nepříznivé dopady využití fosilních energií na životní prostředí vedou k silnému zájmu o obnovitelnou energii. Právě dřevní biomasa může být v našich podmínkách použita jako vhodný obnovitelný zdroj energie. Existuje již několik možných způsobů průmyslového zpracování, jako je spalování, zplyňování, pyrolýza, nebo torrefikace.



Obr. 1 Zjednodušený princip mikrovlnné pyrolýzy [2]



Mikrovlnný ohřev je jednou z nejslibnějších metod zvýšení účinnosti a zrychlení chemických reakcí. Rychlý, selektivní a rovnoměrný ohřev je základní výhodou této technologie, která umožňuje i zpracování a využití nehomogenních odpadů a biomasy s velkou velikostí části [1]. Princip mikrovlnného ohřevu je vidět na Obr 1.

Důležitou roli v mikrovlnném ohřevu hraje výběr absorbentu elektromagnetického, tedy mikrovlnného záření. Např. aktivní uhlí či uhlíkatý materiál z biomasy (bio-uhel) mají až 10x větší absorbanci mikrovlnného záření než destilovaná voda. Jelikož samotná biomasa není příliš dobrým absorbentem mikrovlnného záření (má nízký dielektrický ztrátový faktor materiálu), je nutné k ní přidat materiál, který dokáže toto mikrovlnné záření transformovat na teplo. Právě takovými jsou materiály na bázi uhlíku, s obsahem uhlíku více než 70-80 hm.%.

Cílem této práce je ověřit možnost získávání vodíku pomocí mikrovlnné pyrolýzy dřevní biomasy, popř. katalytické pyrolýzy.

2 Experimentální část

2.1 Surovina

Jako dřevní biomasa byly použity smrkové piliny, které byly před experimentem sušeny 24h při 105°C. Termogravimetrická a elementární analýza byly provedeny na přístrojích LECO TGA701 a LECO CHSN628 (viz Tab. 1). Před experimenty byly smrkové piliny rozsítovány a dále byla použita jen frakce 0,63-1,6 mm (tento rozměr frakce byl použit i pro uhlíkatý materiál).

Tab.1. Složení dřevní biomasy – smrkových pilin

Termogravimetrická analýza (hm. %)	
Vlhkost	0,6
Prchavá hořlavina	77,5
Neprchavá hořlavina	21,3
Popel	0,6
Elementární analýza (hm. %)	
C	51,7
N	1,0
H	6,1
O	41,2



2.2 Příprava uhlíkatého materiálu pro absorpci mikrovln

Ke smrkovým pilinám bylo přidáno několik gramů uhlíkatého materiálu z pyrolýzy v klasické peci. Tato směs byla v mikrovlnném reaktoru zpyrolyzována při 400 W asi 20 min. Vzniklý tuhý zbytek byl použit pro pyrolýzu pilin s označením „bez katalyzátoru“.

Smrkové piliny byly smíseny s 0,1 M vodným roztokem $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Piliny byly v těchto roztocích 24 h impregnovány. Poté byly piliny sušeny 24 h při 110 °C. Vysušené naimpregnované piliny byly smíseny s uhlíkatým materiálem z předešlé pyrolýzy v poměru 5:1 a pyrolyzovány v mikrovlnné troubě 20 min. při 400 W.

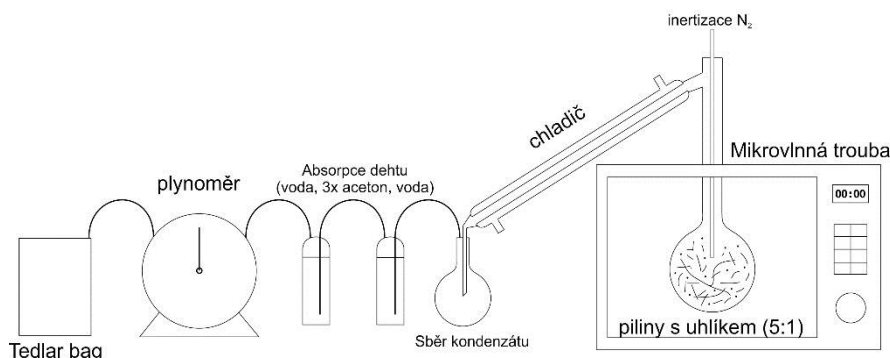
2.3 Charakterizace katalyzátoru a uhlíkatého materiálu

Texturní vlastnosti byly stanoveny na základě adsorpce dusíku na přístroji 3Flex Instrument. Byl stanoven specifický povrch pomocí teorie BET, dále byl stanoven objem mikro- a mezopórů. Složení fází bylo určeno pomocí X-ray difrakce. XRD spektrum bylo změřeno na přístroji Rigaku Smart-Lan Diffractometer. Byly také provedeny Ultimate and Proximate analýzy.

2.4 Aparatura

Laboratorní aparatura se skládala z mikrovlnné trouby (upravené pro laboratorní účely), skleněné baňky 250 ml, dále skleněného chladiče pro chlazení produktů pyrolýzy, skleněné baňky 100 ml pro sběr kondenzátu a dále pak 5 promývacích baněk pro zachycení dehtové mlhy (první obsahovala vodu, dále pak tři byly naplněné acetonem a poslední opět vodou). Poté následoval plynoměr pro měření průtoku generovaného plynu a Tedlar vzorkovnice pro záchyt pyrolýzního plynu.

Pro každý experiment bylo naváženo 50 g smrkových pilin a 10 g uhlíkatého materiálu (katalyzátoru). Pyrolýza probíhala po dobu 20 min. při výkonu 400 W (frekvence 2450 MHz). Poměr směsi, stejně jako čas a výkon ohřevu byly nastaveny s ohledem na předešlé parametrické studie [3].



Obr. 2 Experimentální aparatura mikrovlnné pyrolýzy

2.5 Charakterizace produktů

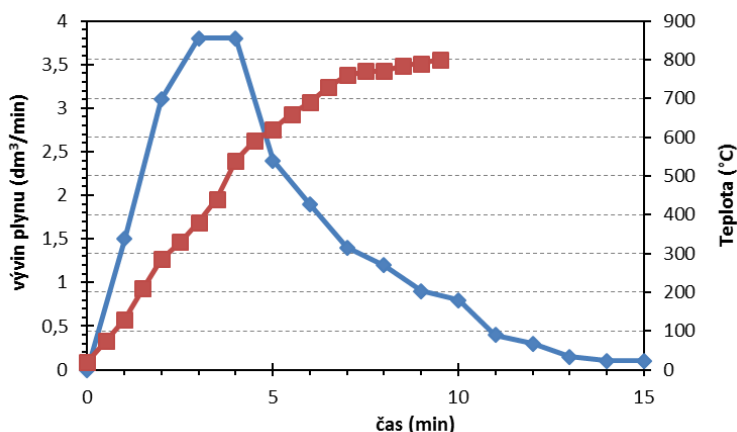


Pyrolýzní plyn byl analyzován na plynovém chromatografu Agilent 7890A s detektory FID a TCD. Pro separaci jednotlivých plynů byla použita kolona Micropacked (2 m x 0.53 mm). Kapalný produkt byl rozpuštěn v přesném objemu methanolu a pomocí Karl-Fischer titrace na přístroji TitroLine 7500 KF byl změřen obsah vody v kondenzátu.

3 Výsledky a diskuze

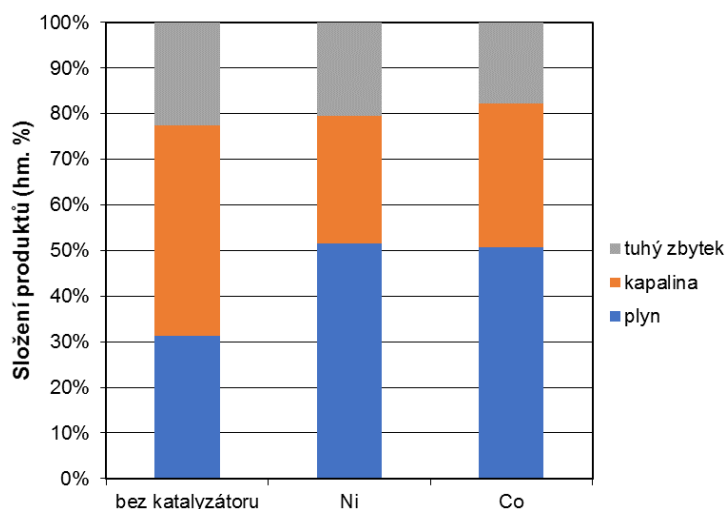
3.1 Výsledky experimentu

Byly provedeny experimenty mikrovlnné pyrolýzy a katalytické mikrovlnné pyrolýzy. Průběh experimentů byl velice rychlý, což je patrné z Obr. 3. Pomocí mikrovlnného ohřevu bylo v reaktoru dosaženo teploty 600 °C během 5 minut. Největší generace plynu a par proběhla mezi teplotami 300 až 500 °C, což odpovídá termogravimetrické křivce tohoto materiálu. Po 15 min. již k tvorbě plynu nedocházelo, teplota v reaktoru se po 10 min. ustálila na zhruba 800 °C.



Obr. 3 Množství generovaného plynu se závislostí na teplotním nárůstu (bez katalyzátoru)

Jednotlivé produkty – plyn, kapalný kondenzát a tuhý zbytek byly podrobeny analýzám, viz kapitoly výše. Rozložení produktů je zobrazeno na Obr. 4. Je zřejmé, že přítomnost katalyticky aktivního kovu na povrchu uhlíkatého materiálu má významný vliv na štěpení dehtových par a tvorbu pyrolýzního plynu. Při pyrolýze bez katalyzátoru se kondenzát rozdělil na dvě fáze – olejovou a vodnou (1/4 a 3/4). Obsah vody ve vodné fázi byl 63 hm. %, v olejové 4 hm. %. Při katalytické pyrolýze se olejová vrstva netvořila (nebo jen nepatrně malá, těžko dělitelná), obsah vody ve vodné fázi byl také zhruba 65-68 hm. %



Obr. 4 Rozložení produktů mikrovlnné pyrolýzy

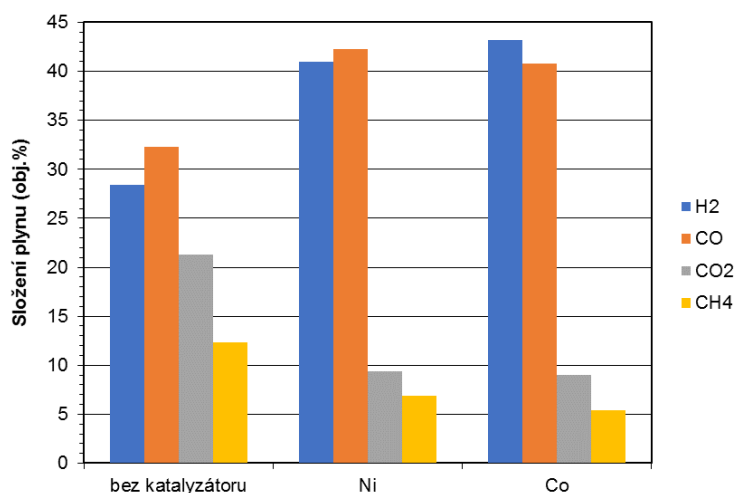
Při pohledu na složení pyrolýzního plynu (viz Obr. 5) je pak zřejmé, že přítomnost katalyzátoru má také zásadní vliv na složení plynu, hlavně na obsah vodíku a oxidu uhelnatého. Snižující se množství oxidu uhličitého a uhlovodíků naznačuje probíhající suché reformování na povrchu katalyzátoru (niklu a kobaltu). Koncentrace oxidu uhličitého klesla s 25 % na 9 %. Při použití kobaltového katalyzátoru tvořila směs H_2+CO téměř 85 %. Přesné složení pyrolýzního plynu i s uhlovodíky je vypsáno v Tab. 2.

Tab.2. Složení pyrolýzního plynu

	bez katalyz. (vol. %)	Ni (vol. %)	Co (vol. %)
H_2	28.4	41.0	43.2
CO	32.3	42.3	40.8
CO ₂	21.3	9.4	9.0
CH ₄	12.3	6.9	5.4
C ₂ H ₂	0.16	0.02	0.02
C ₂ H ₄	2.1	0.4	0.26
C ₂ H ₆	0.7	0.3	0.27
C ₃ H ₆	0.18	0.09	0.07
C ₃ H ₈	0.08	0.05	0.04
H_2+CO	60.6	83.3	84.0



$\text{CH}_4 + \text{C}_x\text{H}_y$	15.7	7.8	6.1
--------------------------------------	------	-----	-----



Obr. 5 Složení pyrolýzního plynu

3.2 Charakterizace uhlíkatého materiálu a katalyzátoru

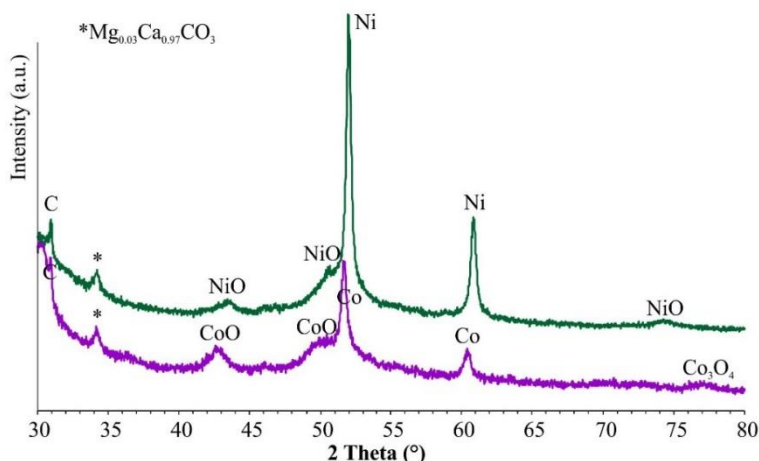
Uhlíkatý materiál i katalyzátory byly podrobeny měření adsorpční izotermy a stanovení BET. Výsledky měření jsou vypsány v Tab. 3.

Tab. 3 Analýza povrchu

	S_{BET} (m ² /g)	S_{meso} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ liq/g)	V_{total} (cm ³ liq/g)
uhlík. mat.	341	35	0,150	0,192
Ni	343	104	0,118	0,267
Co	335	134	0,099	0,275

Povrch obou katalyzátorů se vyznačuje značně velkým povrchem mezopórů, které jsou nezbytné pro krakování dehtů a organických látek. To potvrzuje i výsledek měření (viz Obr. 3).

Z rentgenové difrakce je zřejmé, že při pyrolýze impregnovaných pilin došlo díky přítomnosti vodíku v pyrolýzním plynu ke vzniku čistých kovových forem (výrazné píky) niklu a kobaltu. Kromě čistých kovových forem se tyto kovy vyskytují i v oxidické formě (NiO, CoO a Co₃O₄). Spektrum XRD je zobrazeno níže na Obr. 6. Kromě samotných kovů je ve spektru patrný grafit, ale také magnezium kalcit, který je důkazem přítomnosti popelovin z biomasy.

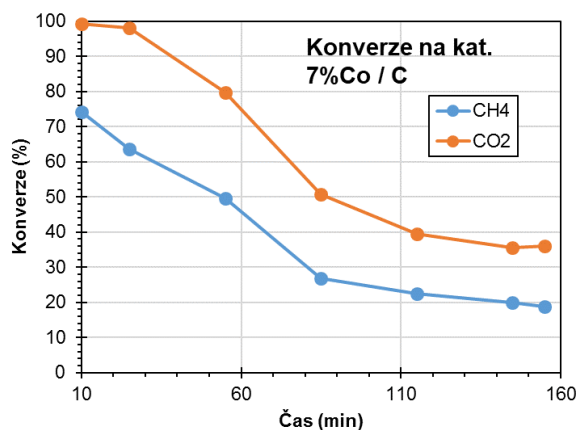


Obr. 6 XRD spektrum Co a Ni katalyzátoru

3.3 Ověření funkčnosti katalyzátoru

Jelikož katalyzátor vykazoval dobré vlastnosti, byly provedeny dodatečné experimenty suchého reformování metanu a oxidu uhličitého v laboratorním průtočném reaktoru se sypaným ložem. Průměr reaktoru byl 4 mm, navážka katalyzátoru 0,2 g, předpokládaná délka katalytického lože 40 mm. Teplota lože byla 800 °C (měřeno termočlánkem před a za ložem). Do reaktoru byla přivedena ekvimolární směs CH₄ a CO₂ o průtoku 24 ml/min. Takto malý průtok spolu s rozměry katalytického lože dovoluje zanedbat vlivy vnější a vnitřní difuze, a umožňuje tak např. studium kinetiky. Směs plynů po průchodu reaktoru byla odebírána do Tedlarových vzorkovnic v časových intervalech 15 min. Výsledná konverze metanu a oxidu uhličitého je zobrazena na Obr. 7.

Ze záznamu konverze je zřejmé, že v průběhu reakce dochází ke snižování aktivity katalyzátoru, patrně díky zanášení povrchu katalyzátoru uhlíkem, který vzniká jako vedlejší produkt štěpení metanu. Z literatury vyplývá, že proti zanášení povrchu katalyzátoru je vhodné ke katalyzátoru přidat promotor v podobě zirkonu, cesia či praseodymu.



Obr. 7 Konverze metanu a oxidu uhličitého při suchém reformování na 7%Co / C katalyzátoru



4 Závěr

Účinnost procesu katalytické mikrovlnné pyrolýzy při získávání vodíku byla až 45 %. To znamená, že z 1 kg suché biomasy (s obsahem 61 g H₂) je možné získat zhruba 27,5 g vodíku. Značným problémem je zde vsádkové uspořádání, které neumožňuje plně využít potenciál katalyzátoru. Díky velmi krátké době zdržení par v reaktoru nebyla všechna hmota vystavena kontaktu s povrchem katalyzátoru. Tento problém by mělo vyřešit průtočné uspořádání s dvěma oddělenými loži, jedno pro termický rozklad biomasy, druhé pro katalyzátor.

Z výsledků použití katalyzátoru je zřejmý pokles oxidu uhličitého a uhlovodíků, což ukazuje na to, že na povrchu katalyzátoru probíhá suché reformování. Toto tvrzení bylo ověřeno samostatným experimentem v malém průtočném laboratorním reaktoru při teplotě 800 °C. Konverze obou látek s časem klesala, nicméně existují promotory, které tuto deaktivaci potlačují.

Sumárně shrnuto, katalyzátory z biomasy vykazují dobré vlastnosti pro krakování dehtů a suché reformování uhlovodíků spolu s oxidem uhličitým, čehož se dá využít v mnoha procesech čištění odpadních a procesních plynů, nejen v oblasti termického zpracování biomasy. A tímto směrem bychom se dále rádi ubírali.

Poděkování

Práce vznikla za finančního přispění Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy v rámci účelové podpory programu „Národní program udržitelnosti I“, projekt LO1208 „TEWEP“ a za podpory Studentské grantové soutěže projekt SP2016/62.

Použitá literatura

- [1] WANG, N., A. TAHMASEBI, J. L. YU, J. XU, et al. A Comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource Technology*, Aug 2015, 190, 89-96.
- [2] LESTINSKY, P., B. GRYCOVA, A. PRYSZCZ, A. MARTAUS, et al. Hydrogen production from microwave catalytic pyrolysis of spruce sawdust. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Mar 2017, 124, 175-179.
- [3] LESTINSKY, P., B. GRYCOVA, I. KOUTNIK AND A. PRYSZCZ. Microwave Pyrolysis of the Spruce Sawdust for Producing High Quality Syngas. In P.S. VARBANOV, P.Y. LIEW, J.Y. YONG, J.J. KLEMES AND H.L. LAM eds. *Pres2016: 19th International Conference on Process Integration, Modeling and Optimization for Energy Savings and Pollution Reduction*. 2016, vol. 52, p. 307-312.