

POROVNÁNÍ PRODUKTŮ PYROLÝZY MĚKKÝCH DRUHŮ NĚMECKÉHO UHLÍ A BIOMASY

Roman Vokatý

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT v Praze
roman.vokaty@vscht.cz*

Článek je zaměřen na porovnání distribuce a kvality produktů pyrolýzy dvou vzorků biomasy a třech vzorků německého měkkého uhlí z různých revírů. Pyrolýza probíhala v teplotním rozpětí od 250 do 750 °C za atmosférického tlaku v reaktoru s pevným ložem. Vznikající pyrolýzní plyn byl analyzován na plynovém chromatografu, což umožnilo sledování změn složení pyrolýzního plynu se vzrůstající teplotou. Největší rozdíly ve výtěžcích produktů pyrolýzy biomasy a uhlí byly zaznamenány v případě polokoksu a kondenzátu. Největší rozdíly ve složení vznikajícího plynu pro oba druhy pyrolýzovaných materiálů se projeví u vodíku a oxidu uhelnatého.

Došlo 4. 11. 2011, přijato 20. 12. 2010

1. Úvod

Uhlí je klíčovou energetickou surovinou pro celý středoevropský region. V SRN je výroba energie ze 42 % kryta hnědým uhlím [1] a v České republice dokonce z 62 % [2]. Tato skutečnost dává podnět k nalezení vhodného paliva, jež by uhlí mohlo v energetických procesech z části nahradit. Největší potenciál je vkládán do biomasy. Jedná se především o zbytky ze zemědělských a průmyslových výroby, jako jsou sláma a dřevěné piliny.

Proces pyrolýzy, který lze obecně popsat jako tepelnou dekompozici organického materiálu za nepřítupu kyslíku, popřípadě vzduchu, je především využíván za účelem zušlechtnění paliv a získání produktů hodnotnějších, než je vstupní surovina. Vlivem vysoké teploty dochází ke složitému sledu procesů a radikálových reakcí vedoucích ke štěpení rozvětvených struktur vysokomolekulárních látek a následné tvorbě pevného produktu – koksu či polokoksu, kapalného produktu obsahujícího dehet, oleje a pyrogenetickou vodu, a plynného produktu – pyrolýzního plynu. Distribuce jednotlivých produktů se odvíjí jednak od klíčového parametru, kterým je konečná teplota pyrolýzy, rovněž ale také od teplotního gradientu, velikosti částic, tlaku a doby zdržení v reaktoru.

Historicky je pyrolýza spjata jak s uhlím, tak s biomasou. Např. se jedná o výrobu dřevěného uhlí, které v současnosti tvoří základ moderních adsorpčních materiálů. Pyrolýza uhlí je nejhojněji využívaná v koksárenství [3].

2. Děje probíhající při pyrolýze

Pyrolýzní proces je pro každý materiál zcela jedinečný. Je závislý jednak na teplotě, dále také na struktuře a složení vstupujícího materiálu.

2.1. Procesy pyrolýzy biomasy

Studie zkoumající tepelný rozklad biomasy stanovily hlavní teplotní rozpětí termolýzy v oblasti teplot 200 až 400 °C [4]. Při vyšších teplotách dochází stále

ještě k pomalé tvorbě produktů doprovázených sekundárními reakcemi. Ty nejčastěji zahrnují proces aromatizace a fyzikální transformace produktů.

Během počátečního stádia rozkladu lignocelulózy, tj. do 220 °C (biomasa složená z celulózy, hemicelulózy a ligninu) dochází nejprve k vypařování adsorbované vody. Nad 190 °C se začínají štěpit glykosidové vazby. Prvním polysacharidem, který podléhá rozkladu, je hemiceluloza. Tato dekompozice je nejvýraznější při teplotách okolo 315 °C, současně probíhající dekarboxylace a dekarbonizace vede k tvorbě vody, CO₂ a CO. V rozpětí teplot 300 °C až 400 °C je rozkládána celulóza, čímž vzniká dominantní složka kondenzátu – levoglukosan. V tomto intervalu dochází také z více než 90 % k degradaci biomasy [4]. Při vyšších teplotách dochází stále ještě k tvorbě nových produktů, avšak pomaleji a v menší míře. Převládají sekundární reakce, jejichž následkem dochází k aromatizaci kondenzátu a zvýšené tvorbě pyrolýzního plynu na úkor pevného zbytku. Vznikající plyn při teplotách nad 400 °C obsahuje převážně CO, CH₄ a vodík, jenž je právě hlavním produktem sekundárních reakcí.

2.2. Procesy pyrolýzy uhlí

Stejně jako v případě biomasy se zvyšující teplotou dochází k rozkladu uhelné hmoty, vývinu nově vznikajících produktů, jejich následné destilaci, štěpení a vzájemným reakcím. Významné reakce podílející se na pyrolýze uhlí jsou především depolymerizace vodíkově bohatých částí uhlí, polymerizace a kondenzace [5]. Další typy reakcí (např. dekarboxylace) probíhají na základě přítomnosti funkčních skupin ve struktuře uhelné hmoty.

Změnou procesních parametrů lze docílit podstatných změn v rozložení hmotnostní bilance jednotlivých produktů. Vyšší teplota pyrolýzy (nad 600 °C) vede k rozkladným reakcím a zvyšování výtěžku těžké frakce z dehtu [6]. Zvýšení tlaku v reaktoru zvyšuje podíl methanu v pyrolýzním plynu. Se zrychlujícím se teplotním gradientem dochází k masivnější tvorbě dehtu. Pokud je vstupním materiálem hnědé uhlí, zvedá se rovněž podíl

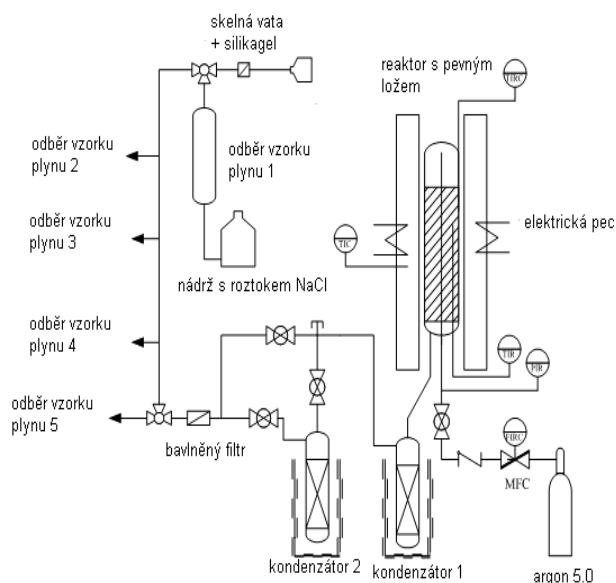
anorganických složek (CO , CO_2 , H_2O a H_2) v plynu [7]. Vysoká rychlost ohřevu je využita v technologiích „flash“ pyrolýzy, kde vstupní surovinou je biomasa a cílem maximální výtěžek kapalného produktu.

3. Experimentální část

Před začátkem samotného pyrolýzního testu bylo nutné pečlivě připravit jednotlivé vzorky. Ty byly nejprve namlety na velikost maximálně 2 mm a následně důkladně vysušeny. Rovněž byla provedena elementární analýza vzorků a stanoveny jejich základní vlastnosti (viz tabulka 1). Dle výsledků elementární analýzy jsou největší rozdíly mezi biomasou a uhelnými vzorky v obsahu uhlíku a kyslíku. Tento fakt úzce koresponduje s hodnotami obsahu prchavé hořlaviny, které jsou pro materiály z biomasy markantně vyšší. Vysoký obsah kyslíku v biomase vede k nižším hodnotám spalného tepla.

3.1. Pokusná aparatura

Veškerá příprava vzorků, vlastní pyrolýzní experimenty, analýza produktů a následná evaluace výsledků probíhaly na TU Bergakademie Freiberg, Institut für Energieverfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen. K pyrolýze vzorků bylo použito laboratorní zařízení znázorněné na obr. 1.



Obr. 1 Schéma pyrolýzní aparatury

Jeho základními stavebními prvky je elektrická pec o výkonu 1,15 kW, pyrolýzní reaktor o rozměrech 20 x 320 mm, dva kondenzátory a pět míst umožňujících odběr pyrolýzního plynu.

Reaktor byl opatřen přívodem proplachovacího plynu, kterým byl argon. Ten měl za úkol udržovat rovnoměrnou teplotu v reaktoru a především odvádět produkty rozkladu a tím omezit sekundární reakce.

Kondenzátory byly naplněny železnými pilinami, které zvyšovaly plochu pro styk fází a kondenzaci. První kondenzátor byl chlazen na $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ a druhý na $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Druhý kondenzátor zároveň obsahoval rozpouštědlo tetrahydrofuran, který fungoval jako chemická pračka. Za kondenzátory byl ještě umístěn vatový filtr, který zachycoval zbylé kondenzovatelné produkty.

3.2. Průběh experimentu

Každý experiment začínal pečlivým převážením jednotlivých komponent aparatury. Do reaktoru byl umístěn vzorek o hmotnosti zhruba 20 g pro biomasu a 35 g pro uhlí. Po smontování aparatury bylo nutné provést tlakovou zkoušku z důvodu zaručení těsnosti soustavy. Tímto krokem došlo rovněž k odzdušnění soustavy. Následně byl přidán THF do druhého kondenzátoru. Teplota topné pece byla nastavena $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ nad požadovanou teplotou pyrolýzy. Jakmile bylo dosaženo dostatečného nahřátí pece, byla nasunuta na reaktor. Průtok inertního plynu byl nastaven na 50 ml/min.

Od tohoto okamžiku začínal vlastní pyrolýzní experiment. Po dosažení požadované teploty v reaktoru byla pec vytažena a probíhalo odplynování. Hodnoty tlaku a teploty uvnitř reaktoru byly počítačem zaznamenávány každých deset sekund. Jakmile teplota poklesla pod $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, byl uzavřen přívod proplachovacího plynu a pyrolýzní proces byl považován za ukončený. Následovalo rozmontování aparatury, zachycení obsahu kondenzátorů a jejich pečlivé vymytí THF. Následně separace THF a dehtu byly prováděny pomocí atmosférické destilace.

Po zjištění hmotnosti jednotlivých pyrolýzních produktů byla vypočtena bilanční chyba, která pro úspěšný experiment měla být menší než 3 % hm. Vzhledem k dobré možnosti stanovení hmotnosti pyrolýzního plynu a pevného zbytku byla připsána na vrub kondenzátu.

Tabulka 1 Elementární analýza a základní vlastnosti vzorků použitých k pyrolýze

Vzorek	A ^d	C ^d	H ^d	N ^d	SC ^d	O ^d	V ^d	FC	W ^a	Q _s ^d
	% hm.									
	MJ/kg									
Sláma	6,8	46,7	5,8	0,9	0,2	39,6	76,3	16,9	7,7	18,5
Bukové dřevo	0,6	49,5	6,1	0,2	0,2	43,4	84,1	15,3	11,9	19,3
Lužické uhlí	11,9	61,2	4,8	0,6	1,2	20,3	52,1	35,9	9,1	24,6
Středoněmecké uhlí	17,7	59,4	4,8	0,5	2,0	15,6	51,8	30,6	10,2	24,3
Rýnské uhlí	5,5	65,3	4,7	0,7	0,1	23,7	50,7	43,8	11,2	25,3

3.3. Analýza produktů pyrolýzy

Stanovení vody v celkovém kondenzátu, dehtu a zpětně získaném THF bylo provedeno Karl–Fischerovým postupem. Použit byl přístroj 736 Ω Metrohm a jako reakční činidlo Hydranal Composite 5K. Analýza pyrolýzního plynu, jímaného do vaků, byla prováděna plynovou chromatografií na tříkolonovém plynovém chromatografu Hewlett Packard QuadSeries-Micro GC a Micro GC typ Agilent 3000A s tepelně vodivostním detektorem. Použité kolony byly následující:

- Molek. síto (10 m x 320 μm x 12 μm) při 100 °C
- PLOTU (8 m x 320 μm x 30 μm) při 108 °C
- Alumina (14 m x 320 μm x 8 μm) při 130 °C

Elementární analýza pyrolyzovaných surovin i produktů pyrolýzy byla prováděna dle německé normy DIN 51732 pro C, H, N a S. Množství kyslíku bylo dopočítáno jako rozdíl do 100 %.

4. Výsledky a diskuse

Všechna naměřená data byla hodnocena pouze podle jediného procesního parametru, kterým byla teplota pyrolýzy. Nejvyšší dosažená teplota uvnitř reaktoru ne vždy plně odpovídala požadované cílové teplotě daného pyrolýzního experimentu. Z důvodu měnícího se teplotního gradientu a teplotní kapacity vstupního materiálu bylo obtížné určit vhodnou chvíli pro vytažení elektrické pece. Rychlost ohřevu v případě biomasy byla v rozpětí zhruba od 40 do 140 K/min a od 50 do 110 K/min pro uhlí.

4.1. Distribuce produktů pyrolýzy

Výrazný úbytek pevného pyrolýzního zbytku se vzrůstající teplotou je jasně vidět na obr. 2. K největšímu poklesu hmotnosti pevného pyrolýzního zbytku dochází v rozmezí teplot 300 – 400 °C. Nižší výtěžky polokoxsu v případě biomasy lze vysvětlit vysokým obsahem kyslíku a nízkým obsahem fixního uhlíku (viz tabulka 1).

Od 500 °C dochází u vzorků biomasy k ustálení hmotnosti pevného zbytku (obr. 2) na 30 % hm. pro slámu a 20 % hm. pro bukové dřevo. U vzorků hnědého uhlí při teplotách nad 500 °C stále probíhá mírný pokles hmotnosti pevného zbytku. Jeho výtěžek se pro zkoumaná uhlí ustaluje na cca. 50 % hm.

Obr. 3 úzce souvisí s předchozím obr. 2. Výrazně odlišné elementární složení biomasy se projevilo v rozdílných výtěžcích kapalných produktů pyrolýzy. V případě bukového dřeva je výtěžek kapalného produktu pro teploty nad 400 °C jasně nejvyšší a dosahuje 60 % hm. Vzhledem k vysokému podílu kyslíku ve struktuře dřeva je součástí kondenzátu větší množství pyrogenické vody. Výtěžky kapalného produktu pyrolýzy uhelných vzorků jsou pro teploty nad 500 °C ustáleny na hodnotě 25 % hm.. S ohledem na nižší obsah kyslíku (viz tabulka 1) ve struktuře uhlí oproti biomase

lze usuzovat, že kondenzát z pyrolýzy uhelných vzorků obsahuje vyšší podíl dehtovitých látek.

Tvorba pyrolýzního plynu má pro všechny zkoumané vzorky podobný průběh a dosahuje max. výtěžků v rozmezí 20 až 25 % hm. Detailní rozbor složení pyrolýzního plynu je diskutován v kapitole 4.2.

4.2. Složení plynu

Velký rozdíl v obsahu kyslíku ve strukturách biomasy a hnědého uhlí se zákonitě projevuje v následné tvorbě kyslíkatých komponent, jež jsou součástí pyrolýzního plynu. Vysoké hodnoty CO₂ v případě vzorku slámy oproti bukovému dřevu jsou způsobeny dekarboxylací, probíhající díky velkému množství karboxylových funkčních skupin. Nejvyšší tvorba CO₂ při 700 °C byla zaznamenána u rýnského uhlí, a to více než 80 l/kg, u ostatních uhelných vzorků a slámy se vývin CO₂ pohyboval okolo 70 l/kg. Bukové dřevo vykazuje ze všech vzorků při 700 °C nejmenší objem tvorby CO₂, a to zhruba 50 l/kg.

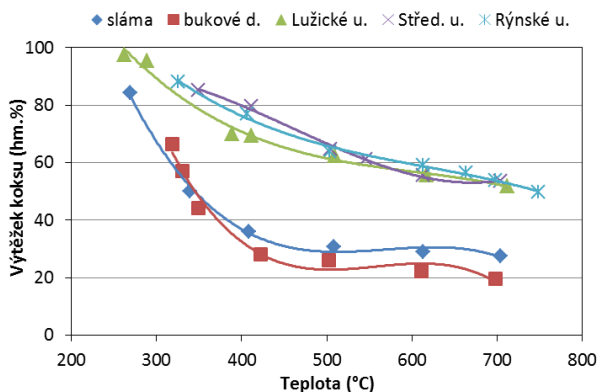
Vzrůstající teplota (nad 400 °C) nevede k dalšímu prudkému růstu tvorby CO₂. Množství uvolněného CO je stejně jako v případě CO₂ značně závislé na přítomnosti příslušných funkčních skupin.

Dekarboxylace polysacharidů obsažených v biomase má za následek vyšší tvorbu CO oproti vzorkům uhlí, což je dokumentováno na obr. 6. Při teplotě 700 °C vzniká nejvíce CO při pyrolýze bukového dřeva (téměř 60 l/kg) a slámy (50 l/kg). Objemy vzniklého CO pro uhelné vzorky se pohybují od 30 l/kg pro rýnské uhlí až po 40 l/kg pro středoněmecké a lužické uhlí.

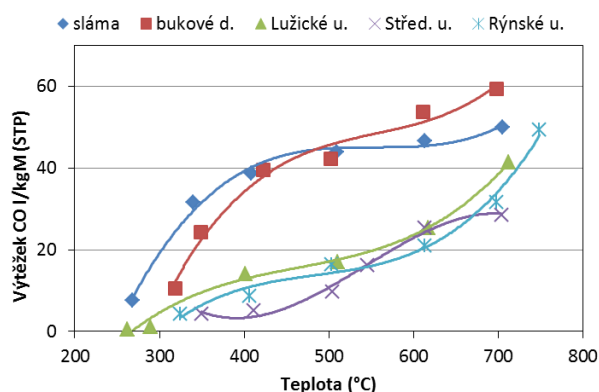
Pro teploty do 500 °C je tvorba vodíku (obr. 7) ve vznikajícím plynu zanedbatelná. Po překročení této teploty začíná probíhat zesíťování uhelné struktury způsobené kondenzačními reakcemi, které jsou doprovázeny vývinem vodíku. Zesíťování je vlivem vysokého obsahu FC obzvlášť patrné v případě uhelných vzorků, následkem čehož je tvorba vodíku při nejvyšších pyrolýzních teplotách více než dvojnásobná a pohybuje se při 700 °C okolo 40 l/kg.

Methan začíná být významnou součástí pyrolýzního plynu při teplotách nad 400 °C (obr. 8).

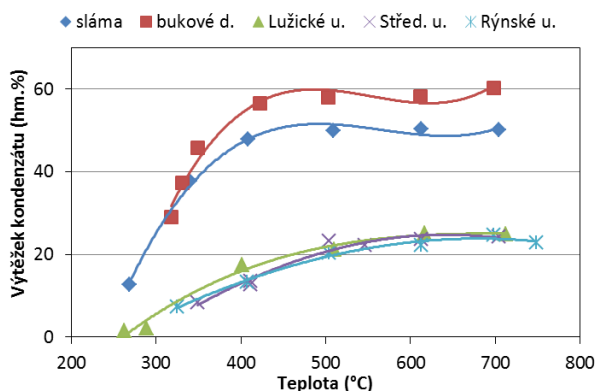
Se vzrůstající teplotou se v případě všech zkoumaných vzorků pozvolna zvyšuje jeho tvorba. Při teplotě 700 °C dosahuje produkce methanu pro všechny vzorky hodnoty okolo 25 l/kg.



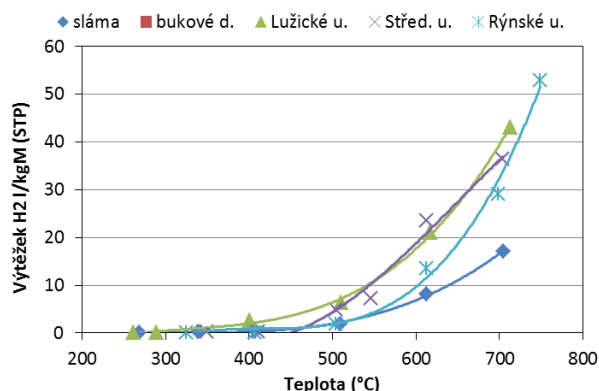
Obr. 2 Výtěžek pevných produktů pyrolýzy



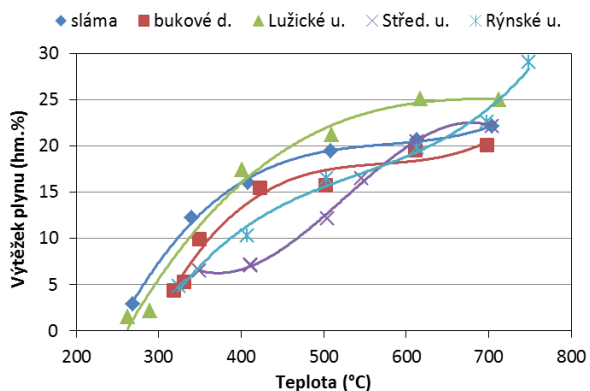
Obr. 6 Výtěžek oxidu uhelnatého



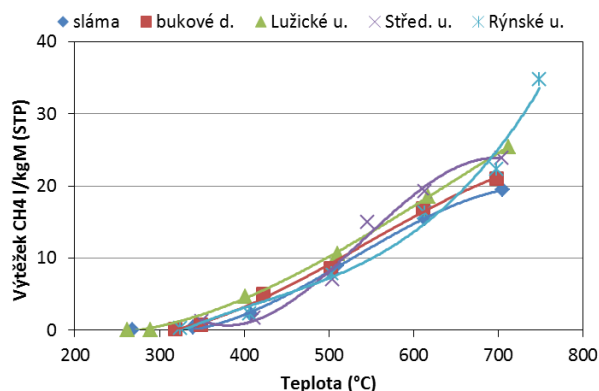
Obr. 3 Výtěžek kapalných produktů pyrolýzy



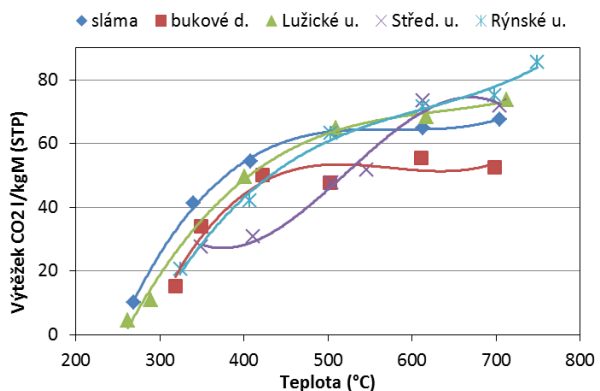
Obr. 7 Výtěžek vodíku



Obr. 4 Výtěžek pyrolyzního plynu



Obr. 8 Výtěžek methanu



Obr. 5 Výtěžek oxidu uhličitého

5. Závěr

Výsledky pyrolýzy dvou vzorků biomasy a třech vzorků německých druhů hnědého uhlí potvrzují fakt, že distribuce a kvalita jednotlivých produktů se primárně odvíjí od teploty pyrolýzy. Druhým zásadním faktorem je především elementární složení a struktura pyrolyzovaného materiálu. Materiály na bázi biomasy obsahující vysoké procento kyslíku a prchavé hořlaviny a velké množství funkčních skupin tvoří při pyrolýze snadněji než uhlí kyslíkaté produkty - především vodu, oxid uhelnatý a uhličitý. Rovněž poskytují vyšší výtěžky kondenzátu. Naopak vyšší podíly pevného zbytku, stej-

ně tak jako vyšší tvorba vodíku při teplotách nad 500 °C, byly zaznamenány u testovaných německých druhů měkkého uhlí. Tato skutečnost je způsobena kondenzačními reakcemi vyskytujícími se při těchto teplotách, a dále pak vyšším obsahem fixního uhlíku v uhlí ve srovnání s biomasou.

Seznam zkratk a indexů

A	Popel
a	Neupravovaný vzorek
d	Suchý vzorek
FC	Fixní uhlík
M	Materiál
Q _s	Spalné teplo
SC	Síra vázaná na uhlík
THF	Tetrahydrofuran
V	Prchavá hořlavina

Poděkování

Prezentované výsledky byly naměřeny během studijního pobytu autora na TU–Bergakademie Freiberg.

Literatura

1. http://www.eoearth.org/article/Energy_profile_of_Germany (staženo 30. 10. 2011)
2. <http://www.jadernaenergetika.cz/prehled-zdroju-elektricke-energie-v-cr.html> (staženo 30.10.2011)
3. Nowacký, P.: Coal gasification processes. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1981. ISBN 0-8155-0864 – 6.
4. Fisher, T. et al.: Pyrolysis behavior and kinetics of biomass derived materials. J. Anal. Appl. Pyrolysis, 2002, vol. 62, p. 331–349.
5. Moulijn, J. et al.: Coal Characterisation for Conversion Processes; Elsevier Science Ltd: Amsterdam, 1987.
6. Vokatý, R.: Pyrolýza hnědého uhlí. Diplomová práce, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 30. května 2011.
7. Gavalas, G.: Coal Pyrolysis, Coal Science and Technology 4; Elsevier: Amsterdam, 1982, Vol. 4
8. Bridgewater, A.; et al. An overview of fast pyrolysis of biomass. Org. Geochem.1999, 30, 1479–1493.

Summary

Roman Vokatý
Institute of chemical technology, Prague

Comparative investigation into pyrolysis behavior of German brown coals and biomass material

The main objective of this work was the investigation of pyrolysis behavior of two biomass and three coal samples in dependence on temperature. Due to the thermochemical decomposition of feedstock different products were formed. Those newly formed products were analyzed and obtained data were used for completing the material balance. Subsequently the main pyrolysis products of the brown coals and biomass samples were compared from different points of view.