

VLIV PODMÍNEK A SLOŽENÍ SUROVINY NA PYROLÝZU DŘEVNÍ HMOTY

PETR ZÁMOSTNÝ a LADISLAV KURC

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
petr.zamostny@vscht.cz

Došlo 4.3.10, přijato 20.1.11.

Klíčová slova: dřevo, pyrolýza, biomasa

Obsah

1. Úvod
2. Složení dřeva
3. Pyrolýza dřeva
 - 3.1. Pyrolýzní reakce
 - 3.2. Produkty pyrolýzy
 - 3.3. Technologie pyrolýzy
4. Vliv složení suroviny na pyrolýzu dřeva
 - 4.1. Vliv katalýzy kovovými ionty
 - 4.2. Vliv přítomnosti fosforu
 - 4.3. Vliv heterogenních kyselých katalyzátorů
5. Závěr

1. Úvod

Biomasa je nejrozšířenějším obnovitelným zdrojem energie na Zemi. Jako zdroj primární energie dominují v současné době fosilní suroviny, které představují asi 87 % primární produkce¹. Za posledních přibližně 35 let, v průběhu kterých došlo ke zdvojnásobení celosvětové spotřeby energie (viz obr. 1), si biomasa zachovala svůj podíl okolo 10 % celkové produkce energie. Až pro poslední desetiletí je však charakteristické využití biomasy jinou formou než primitivním spalováním.

Biomasa je tvořena téměř jakýmkoliv organismem ať už rostlinného nebo živočišného původu. V našich podmínkách se jedná nejčastěji o odpadní dřevo, slámu a další zemědělské odpady. Pro petrochemické zpracování jsou velmi vhodné rostlinné oleje², které se svým složením nejvíce blíží ropným surovinám. Pro energetické využití se preferuje biomasa rostlinného původu, přičemž nejvyužívanějším druhem biomasy je dřevo. Obsahuje hlavně uhlík, vodík a kyslík, dále dusík a v menší míře anorganické složky, jejichž koncentrace kolísá v intervalu od méně než 1 hm.% v jehličnanech až do 15 hm.% v bylinách a zemědělských zbytcích³.

Dřevo lze vhodnými tepelnými úpravami převést na produkty s vyšší koncentrací energie. Jako jednu z variant

je možno použít pyrolýzu dřeva poskytující kapalnou bioolej, který je následně využitelný jako náhrada konvenčních motorových paliv nebo jako surovina pro výrobu dalších organických chemikálií⁴, kde se uplatňuje přece jen poněkud jiné složení dřeva ve srovnání s jinými druhy biomasy.

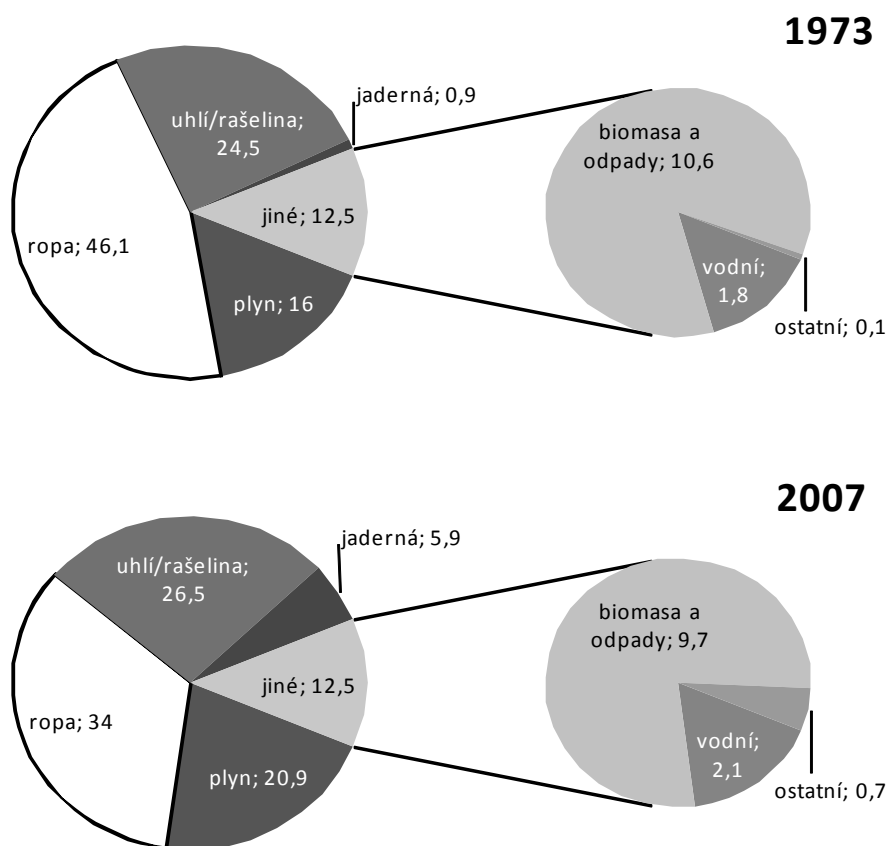
2. Složení dřeva

Složení, a tím i vlastnosti a využitelnost dřeva, jsou závislé na jeho druhu. Tab. I uvádí porovnání obsahu vody a energetického obsahu různých druhů dřeva a dalších referenčních typů biomasy.

Dřevo se skládá z polymerních materiálů, jehož hlavní složky jsou polysacharidy, polyaromáty a v malé míře přítomné také doprovodné látky. Polysacharidy a polyaromáty tvoří 90–97 hm.% dřevní hmoty, přičemž asi 70 hm.% z ní je tvořeno celulosou a hemicelulosou a 30 hm.% dřevní hmoty je tvořeno ligninem. Zbytek tvoří doprovodné látky, jako jsou minerální látky, vosky, třísloviny, pryskyřice a další⁵.

Tabulka I
Druhy rostlinné biomasy a jejich průměrná výhřevnost⁶⁰

Biomasa	Obsah vody [%]	Výhřevnost [MJ kg ⁻¹]
Listnaté dřevo	15	14,6
Jehličnaté dřevo	15	15,6
Vrba	20	16,9
Olše	20	16,7
Habr	20	16,7
Akát	20	16,3
Dub	20	15,9
Jedle	20	15,9
Jasan	20	15,7
Buk	20	15,5
Smrk	20	15,3
Bříza	20	15,0
Modřín	20	15,0
Topol	20	12,9
Dřevní štěpka	30	12,2
Sláma obilovin	10	15,5
Sláma kukuřice	10	14,4
Lněné stonky	10	16,9
Sláma řepky	10	16,0



Obr. 1. Podíl primárních zdrojů energie na celosvětové produkci energie v letech 1973 (celkem 6 115 megatun ropného ekvivalentu Mtoe) a 2007 (celkem 12 029 Mtoe), ostatní druhy energie zahrnují geotermální, větrnou, solární, apod.⁶¹

Celulosa je homogenní polysacharid obecného vzorce $(C_6H_{10}O_5)_n$, kde n je počet glukosových jednotek dosahující až hodnoty 12 000. Celulosa je nerozpustná ve vodě a zaujímá téměř 50 % hmoty dřeva. Molekuly celulosy vytvářejí mikrofibrily, v nichž jsou polysacharidy vzájemně spojeny vodíkovými vazbami. Nejtěsnějším uspořádáním vznikají krystalické oblasti celulosy. V nich je lokalizováno 70 % celkové celulosy. Části celulosy mohou mít amorfni charakter a v těchto oblastech se soustřeďuje většina přítomné vlhkosti.

Hemicelulosa je složena z více druhů monomerních jednotek, ale její polymerační stupeň je nižší, okolo 200 jednotek. Monomerní jednotky jsou tvořeny hlavně různými monosacharidy a zbytky glukuronové či galakturonové kyseliny. Hemicelulosa je stejně jako celulosa obsažena ve stavebním materiálu buněk, na rozdíl od celulosy je rozpustná ve zředěných roztocích bází.

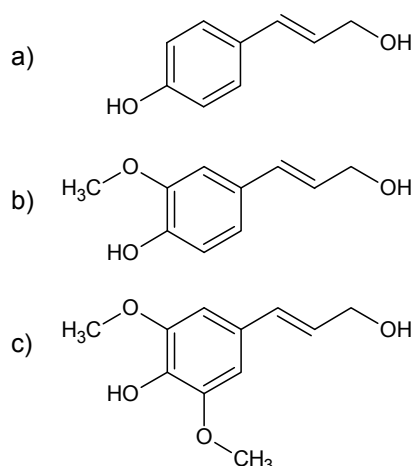
Lignin je makromolekula polyfenolického charakteru. Základními stavebními jednotkami jsou hydroxy- a methoxy- substituované fenylypropanové deriváty odpovídající strukturám *p*-kumarylalkoholu, koniferylalkoholu a sina-

pylalkoholu (obr. 2), s trojrozměrnou strukturou tvořenou etherovými i C–C vazbami. Lignin je odpovědný za pevnost a tuhost dřeva.

Dalšími složkami dřeva jsou minerální a extrahovatelné látky. První z nich při pyrolýzním zpracování končí v pyrolýzním koksu, případně popelu a obsahují hlavně vápník, draslík, hořčík, fosfor a sodík. Extrahovatelné organické látky zahrnují tuky, vosky, alkaloidy, jednoduché cukry, fenolické látky, terpeny a další a lze je ze dřeva extrahovat polárními rozpouštědly.

3. Pyrolýza dřeva

Pyrolýza je proces, při kterém se surovina rozkládá bez přístupu kyslíku, případně za jeho přístupu velmi omezenému oproti množství potřebnému pro úplné spálení suroviny. Pyrolýza se velmi často zmiňuje společně se zplyňováním, při kterém, jak název napovídá, je cílem získat plynný produkt – syntézní plyn. Cílem pyrolýzy bývají výtěžky kapalných nebo pevných produktů – histo-



Obr. 2. Prekurzory ligninu: a) *p*-kumaryl alkohol, b) koniferyl alkohol a c) sinapyl alkohol

ricky spíše produkty pevné (koks), v dnešní době mnohem častěji produkty kapalné⁶. Právě tato aplikace pyrolýzy představuje velmi nadějnou cestu k převedení biomasy na kapalná paliva a je předmětem velkého počtu literárních prací, které shrnuje např. Mohan a spol.⁷.

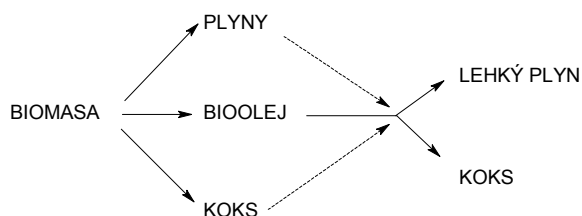
3.1. Pyrolýzní reakce

Při studiu pyrolýzy dřeva je možné vyjít ze základní představy, že se jedná o lignocelulosový materiál. Pyrolýza takového materiálu probíhá systémem velkého počtu paralelních a následných reakcí, které jsou vzájemně závislé. Při nejhrubším pohledu se na pyrolýzu dřeva nahlíží jako na systém reagující Broidovým-Shafizadehovým mechanismem^{8–10} (obr. 3).

Primární reakce zahrnují především vlastní pyrolýzní štěpení složek dřeva, sekundární reakce jsou následnými degradačními reakcemi vzniklého pyrolýzního oleje a dalších složek přítomných v reaktoru.

Primární reakce složek dřeva

Primární reakce hlavních složek dřeva, tedy celulosy, hemicelulosy a ligninu jsou poměrně dobře prozkoumané, zejména u čisté celulosy. Krystalická struktura celulosy odolává tepelnému rozkladu lépe, než hemicelulosa. Při



Obr. 3. Celkový mechanismus pyrolýzy

zahřívání se nejprve uvolňuje vlhkost a až poté degraduje v rozmezí teplot 240–350 °C na dvě skupiny hlavních primárních produktů (obr. 4):

- monomerní těkavé cukry, jako je levoglukosan, jejichž vznik je důsledkem úplné depolymerace celulosy,
- anhydrocelulosy a jiné produkty částečné depolymerace, které jsou prekurzory vzniku koku.

Hemicelulosa se rozkládá při teplotách 200–260 °C a při jejím rozkladu vzniká více těkavých organických látek a méně olejů a koku.

Lignin se rozkládá při zahřátí na 250–500 °C, vzhledem k tomu, že jeho extrakce ze dřeva je vždy spojena s jistým porušením jeho struktury, mohou se modelové výsledky dosahované na extrahovaném ligninu od reálné pyrolýzy dřeva poněkud lišit. Lignin produkuje především substituované fenoly cestou štěpení éterických vazeb a vazeb C-C. Oproti celulose obtížněji dehydratuje a vytváří více zbytkového koku.

Primární reakce mohou být do značné míry ovlivněny dalšími, i anorganickými, složkami dřeva, které mohou katalyzovat některé reakční kroky. Příklady takového působení budou popsány dále.

Sekundární reakce

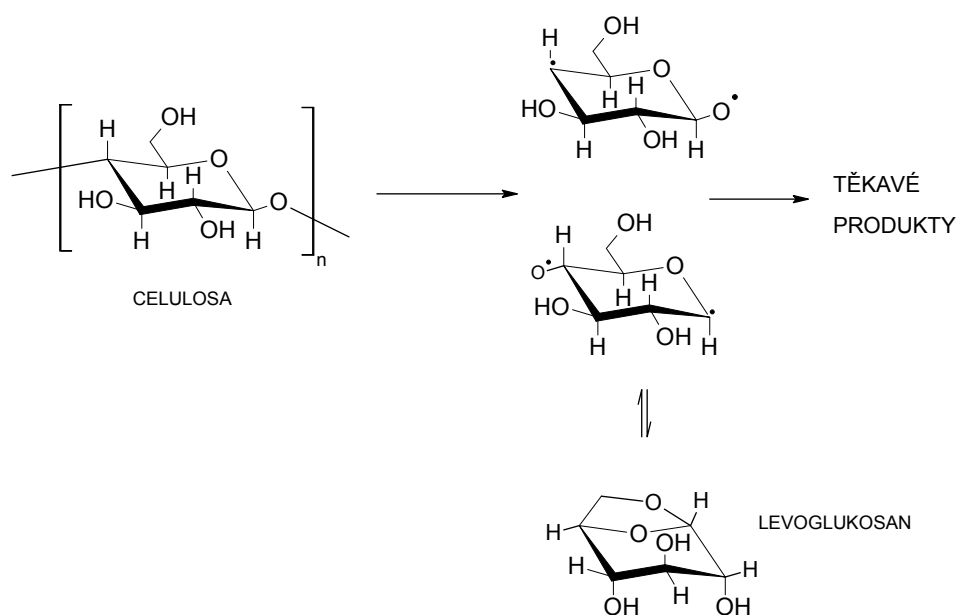
Sekundární reakce probíhají zejména mezi těkavými produkty primárních reakcí. Průběh sekundárních reakcí je proto ovlivněn dobou zdržení těkavých pyrolýzních olejů v reaktoru, tlakem, teplotou a v neposlední řadě i velikostí výchozích částic, která se projevuje na míře zadržování těkavých produktů v pevné matici¹¹. Pro studium sekundárních reakcí se většinou používá metoda pyrolýzy předem získaných primárních produktů^{12,13}.

První typickou skupinou sekundárních reakcí jsou klasické pyrolýzní reakce primárních produktů probíhající při teplotách od 500 °C. Druhou skupinou reakcí je konverze oxidu uhelnatého, uhlíku, či samotného dřeva vodní parou za vzniku oxidu uhličitého a vodíku. Tyto reakce jsou preferovány při ještě vyšších teplotách. Při teplotách nižších než 650 °C a střední době zdržení kratší než 2 s se lze těchto reakcí vyvarovat¹⁴.

3.2. Produkty pyrolýzy

Jak již bylo řečeno výše, pyrolýza biomasy poskytuje tři základní produkty. Hlavním produktem je bio-olej, což je směs organických chemikálií a pyrolýzní vody. Vedlejší produkty tvoří pyrolýzní plyn a pevný zbytek.

Bio-olej, alternativně nazýván pyrolýzní benzín či pyrolýzní olej, je tmavě hnědá kapalina s ostrým charakteristickým zápachem. Je to komplexní směs organických sloučenin, obsahující vodu a mnoho derivátů kyslíkatých organických sloučenin, např. kyseliny, alkoholy a fenoly, karbonylové sloučeniny, ethery, estery, cukry, furany a také deriváty dusíkatých sloučenin. Molární hmotnost těchto sloučenin je v širokém intervalu, od 18 g mol⁻¹ u vody až po 5000 g mol⁻¹ pyrolytického ligninu. Průměrná molární hmotnost pyrolýzního oleje se pohybuje v in-



Obr. 4. Mechanismus pyrolýzy celulosy

tervalu 370–1000 g mol⁻¹ (cit.¹⁵). Přestože pyrolýzní olej obsahuje velké množství organických sloučenin, většina z nich se vyskytuje v nízkých koncentracích a kompletní chemická analýza pyrolýzního oleje není možná kvůli přítomnosti pyrolytického ligninu. Pyrolytický lignin představuje různě dlouhé deriváty ligninu způsobené tepelnou degradací a nelze jej stanovit plynovou ani kapalinovou chromatografií. Složení pyrolýzního oleje se výrazně liší od paliv na ropné bázi, protože na rozdíl od fosilních paliv biomasa obsahuje velké množství kyslíku. Analýzou složení pyrolýzního oleje zaměřenou na identifikaci lehčích složek byly mezi hlavními složkami detegovány karbonylové součiny vzniklé degradací celulosy (levoglukosan, acetylacetaldehyd), karboxylové kyseliny (octová, mravenčí), deriváty furanu, fenoly a guajakoly¹⁶. Složení pyrolýzního oleje je velmi proměnlivé v závislosti na surovině i technologii zpracování.

Pyrolýzní plyn je směs několika plyných uhlovodíků, dále vodíku, oxidu uhelnatého a uhličitého a oxidů dusíku.

Pevný zbytek je směs nezreagovaných částic rozkládaného dřeva, uhlikatých úsad, zuhelnatělých částic a také popela. Často se označuje jako pyrolýzní koks.

3.3. Technologie pyrolýzy

Termogravimetrické studie provedené na bukových pilinách ukázaly, že dřevo se začíná rozkládat při teplotách okolo 200 °C, maximální rychlosti úbytku hmoty se dosahuje přibližně při 350 °C a rozklad pokračuje až do 500 °C (cit.¹⁷).

Při pyrolýze probíhají tyto pochody⁷:

- ohřev pyrolýzované suroviny,
- uvolnění plyných a kapalných podílů v důsledku primárních pyrolýzních reakcí a tvorba koksu,
- výměna tepla mezi plynými a těkavými podíly a chladnějšími částmi pyrolýzovaného materiálu; částečná kondenzace kapalných podílů,
- sekundární kondenzační reakce kondenzovaných kapalných podílů – tvorba dehtu,
- další reakce – tepelný rozklad, reformování, dehydratace, rekombinace radikálů v závislosti na teplotě a době zdržení.

Pyrolýza dřeva se obvykle rozlišuje na rychlou (mžikovou) pyrolýzu a pyrolýzu pomalou (konvenční)¹⁸. Při rychlé pyrolýze dochází k rychlému ohřevu suroviny, která proto musí být rozmělněná na poměrně malé částice. Výtěžky kapalných produktů dosahují až 60–75 hm.%, s nižší tvorbou koksu. Pomalá pyrolýza se může provádět s hruběji zrněným materiálem, při pomalejších rychlostech ohřevu a vzniká při ní až 35 hm.% koksu.

Konvenční pyrolýza

Pomalá konvenční pyrolýza se používala po velmi dlouhou dobu k výrobě dřevěného uhlí. Surovina se při ní zahřívá asi na 500 °C a střední doba zdržení uvolněných těkavých podílů při této teplotě se pohybuje mezi 5 a 30 min (cit.^{19–21}), takže sekundární reakce mohou proběhnout s poměrně velkou konverzí. To je asi zásadní charakteristikou konvenční pyrolýzy – existuje totiž řada variant jejího provozování. Označení „pomalá pyrolýza“ může být někdy značně relativní.

Tabulka II
Typy reaktorů pro pyrolýzu dřeva⁷

Fluidní reaktor	Způsob ohřevu	horkým inertním (recyklovaným) plynem
Výtěžek bio-oleje 75 %	Výhody	dobrá regulace teploty vysoká rychlost přenosu tepla jednoduchá technologie
	Nevýhody	nutná malá velikost vstupních částic (pod 2 mm)
Cirkulační fluidní reaktor	Způsob ohřevu	horkým pískem
Výtěžek bio-oleje 75 %	Výhody	dobrá regulace teploty vysoká rychlost přenosu tepla možné použití větších vstupních částic (do 6 mm) velkokapacitní reaktor
	Nevýhody	komplikovaná hydrodynamika odbrušování popelovin z biomasy, vysoký obsah popelovin v oleji
Rotující kuželový reaktor	Způsob ohřevu	horkým pískem
Výtěžek bio-oleje 65 %	Výhody	odstředivá síla pohybuje s obsahem reaktoru (horký písek a biomasa)
	Nevýhody	nutná malá velikost vstupních částic
Vakuový reaktor	Způsob ohřevu	stěnou a pískem
Výtěžek bio-oleje 35–50 %	Výhody	pyrolýza probíhá za nižší teploty větší vstupní částice oproti ostatním procesům nevyžaduje nosný plyn
	Nevýhody	nejde o klasickou rychlou pyrolýzu → dlouhá doba uvolňování těkavých podílů nízký výtěžek
Šnekový reaktor	Způsob ohřevu	stěnou
Výtěžek bio-oleje 30–50 %	Výhody	kompaktní reaktor, není zapotřebí přivádět plyn nižší teplota procesu (400 °C)
	Nevýhody	pohyblivé části v horké zóně možnost problémů s přenosem tepla ve velkém (průmyslovém) měřítku nízký výtěžek
Ablační (pánvový) reaktor	Způsob ohřevu	stěnou
Výtěžek bio-oleje 75 %	Výhody	možné použít větší částice suroviny není zapotřebí inertní plyn nízká teplota (<600 °C)
	Nevýhody	rychlost reakce je omezena přenosem tepla do reaktoru, nikoli do biomasy drahý reaktor → proces musí být v reakční zóně povrchově řízen

Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze dochází k rychlému ohřevu suroviny (500 až 1000 °C min⁻¹) bez přístupu kyslíku. Biomasa se rozkládá za vzniku plynů, par, aerosolů a pevného koks. Výtěžek kapalného bio-oleje je po zkondenzování par a aerosolů v rozmezí 60–75 hm.%, 15–25 hm.% tvoří pevný koks a 10–20 hm.% plyny^{21,22}. Pro dosažení žádoucího výtěžku bio-oleje je nezbytné splnit některé požadavky²³. Předně je nezbytná vysoká rychlost ohřevu celého objemu pyrolýzované částice, což je zpravidla podmíněno její malou velikostí. Je proto nutno používat poměrně jem-

ně mletou surovinu. Pyrolýzní teplota musí být pečlivě řízena (většinou v rozmezí 425–500 °C), jelikož selektivita pyrolýzy na teplotě výrazně závisí. Dále je nezbytné, aby vznikající parní fáze neměla v reaktoru dobu zdržení delší než 2 s, a aby bylo zajištěno co nejrychlejší ochlazení a zkondenzování par a aerosolů, které jinak mohou podléhat sekundárním reakcím.

Pro rychlou pyrolýzu se v zásadě používá několik typů reaktorů. Stručný přehled vlastností těchto reaktorů uvádí tabulka II. Typ pyrolýzního reaktoru ovlivňuje velikost zpracovávaných částic, účinnost přenosu tepla do suroviny a také způsob zpracování suroviny.

Ve fluidním a cirkulačním fluidním reaktoru je zapotřebí nosného média, které zajišťuje, aby byly částice biomasy udržovány ve vznosu. Přestup tepla je kombinací konvekce a kondukce a je limitován velikostí částice. Pro tento typ reaktoru je žádoucí, aby velikost pyrolyzovaných částic nepřesáhla 3 mm v průměru. Výhody fluidních reaktorů spočívají ve velmi jednoduché konstrukci, dobré regulaci teploty a účinném přenosu tepla do částic biomasy^{24–27}. Ve fluidních reaktorech je poměrně snadné odvádění těkavých látek a koksů, jelikož jejich dobu zdržení je možno řídit průtokem fluidačního plynu.

Při ablační („pánvové“) pyrolýze se dřevní biomasa prudce zahřívá a na rozpáleném povrchu probíhají reakce v povrchové vrstvě částice za vzniku filmové vrstvy biooleje²⁸. Výhodou tohoto způsobu je možnost využití větších kompaktních částic dřeva a také efektivní oddělování popela, který je pohybem pyrolyzovaných částic obrušován. Existují ablační reaktory využívající k ohřevu povrchu bloků dřeva tepelné sálání (radiační ablační reaktory) nebo kontakt s horkým povrchem (kontaktní ablační reaktory)²⁹. Pro konstrukci ablačních reaktorů je klíčové dosáhnout co nejrychlejšího odvádění vznikajících těkavých podílů, aby tyto nemohly ve větší míře degradovat sekundárními reakcemi. Na podobném principu pracuje i reaktor s hnacím šnekem určený pro zpracování menších částic dřeva.

Další možností je vakuová pyrolýza, která je schopna rozkládat částice větších rozměrů, než je schopen zpracovat fluidní reaktor. V podstatě se nejedná o klasickou rychlou pyrolýzu, protože režim uvolňování těkavějších podílů je pomalejší. Vakuum však zajišťuje rychlejší těkání a snižuje parciální tlak těkavých podílů, takže je možno potlačit degradační reakce podobně jako u klasických reaktorů pro rychlou pyrolýzu³⁰.

Vliv parametrů provozu reaktoru na výtěžky produktů

Na průběh pyrolýzy má vliv nejen teplota, ale i celkový teplotní režim reaktoru, jelikož primární pyrolýzní reakce mají poměrně vysoké aktivační energie. Z měření rychlosti při různých teplotách byly stanoveny hodnoty aktivačních energií rychlosti vzniku jednotlivých frakcí – plynů, oleje a koksů v rozsahu 110–150 kJ mol⁻¹ (cit³¹).

Teplota pyrolýzy a rychlost ohřevu má zásadní vliv na výtěžky jednotlivých produktů, mnohem méně ovlivňuje kvalitativní složení vznikajícího pyrolýzního oleje³². Výtěžek pyrolýzního oleje roste především v rozmezí 300 až 500 °C, nad touto teplotou již začíná výrazně růst podíl plyných produktů³³. Ve fluidním reaktoru se dosahuje maximálního výtěžku pyrolýzního oleje při teplotách okolo 500 °C, přičemž v některých případech vzniká až 70 hm.% oleje³⁴. Zvýšená vlhkost vzorků prakticky neovlivňuje kvalitativní složení produktů, ale ovlivňuje jejich výtěžky v důsledku změny teplotního profilu pyrolýzy v důsledku spotřeby tepla na odpařování vlhkosti.

Velikost částic dřeva se promítá do výtěžků produktů rychle i pomalé pyrolýzy různým způsobem³³. U pomalé pyrolýzy nehraje velikost částic zásadnější vliv, avšak u rychlé pyrolýzy lze s rostoucí velikostí částic pozorovat

vzrůstající výtěžek plyných a pevných produktů. Důvodem je jednak pomalejší ohřev vnitřku částic dřeva a zdržování vznikajících primárních produktů, takže vnitřek částice se pyrolyzuje spíše za podmínek blízkých se pomalé pyrolýze^{34–36}.

Vliv doby zdržení plyných produktů v reakčním systému je možno řídit jejich odsáváním, nebo průtokem inertního média. Bylo pozorováno³³, že snížení průtoku inertu vede k nárůstu podílu vody v produktu, pravděpodobně kvůli prodloužení doby zdržení těkavých produktů v reaktoru. Tyto produkty pak mohou snáze podléhat další dehydrataci. Byly činěny i pokusy o rychlejší odstraňování pyrolýzního oleje prostřednictvím přítomnosti par rozpouštědla rozpouštějícího pyrolýzní olej v promývacím plynu, avšak nebyly pozorovány významné změny ve výtěžcích produktů.

4. Vliv složení suroviny na pyrolýzu dřeva

Na průběh a výtěžky pyrolýzy dřeva má samozřejmě vliv zastoupení hlavních i vedlejších složek dřeva. Vhodnost suroviny pro pyrolýzu je možné hodnotit buď empiricky metodami laboratorní pyrolýzní chromatografie^{37,38} nebo sledovat podrobně vlivy jednotlivých složek na průběh různých reakčních kroků.

Zastoupení celulosy, hemicelulosy a ligninu samozřejmě předurčuje skladbu a vlastnosti pyrolýzních produktů. Složení použitého dřeva ovlivňuje výtěžky pyrolýzního oleje poměrně výrazně³⁹. Změna obsahu celulosy v rozmezí 34–42 hm.%, má na výtěžky organických kapalin proporcionální vliv v rozsahu asi 10 %. Analýza dalších, nedřevných vzorků potvrdila platnost tohoto trendu i v širším rozmezí obsahu celulosy (asi 10–70 hm.%). Korelace mezi nespalitelným podílem a výtěžkem organických kapalin je u biomasy obecně jen velmi přibližná. Mezi dřevnými vzorky, kde nespalitelný podíl kolísá okolo 0,5 hm.% nemá nespalitelný podíl významný dopad na výtěžky produktů.

Zastoupení dalších často anorganických složek, ať již přítomných v surovém dřevě nebo dodaných vstupní úpravou, může prostřednictvím katalytického či inhibičního působení na různé reakce ovlivnit výtěžky produktů. Přestože je pyrolýza biomasy nekatalytický termický proces, uplatňují se při ní katalytické prvky, v podobě kovů, např.: Na, K, Ca, Mg, Fe, Cu a Zn. Tyto prvky jsou neoddělitelnou součástí pletiv dřeva, a proto je nutné s vlivem těchto prvků počítat. Pozitivní vliv na produkci bio-oleje mají např. některé kovy: Al, Cr, Fe, Mn a Zn, dále alkalické kovy, naopak negativní vliv vykazují kovy alkalických zemin⁴⁰. Pro pyrolýzu biomasy je také možné použít některé komerčně používané katalyzátory⁴¹.

4.1. Vliv katalýzy kovovými ionty

Již v počátečních výzkumech bylo pozorováno, že alkálie katalyzují rozklad dřeva. Objevují se proto studie, které se snaží tento vliv popsat. Starší práce se zaměřují na

mísení dřeva s tuhým katalyzátorem (CaO), v novějších pracích se dává přednost iontové výměně nebo impregnaci (NaOH). Alkálie typicky urychlují pyrolýzu dřevní hmoty³³, takže maximální výtěžky kapalných produktů se dosahují při teplotách asi o 50 °C nižších³⁹.

Kationty alkalických kovů však urychlují jiný mechanismus rozkladu dřeva, než je ten dominantní při nekatalyzované pyrolýze³⁹. Zatímco nekatalyzovaná pyrolýza vede především k depolymeraci polymerních řetězců, alkalické kationty urychlují štěpení uvnitř monomerních jednotek (cit.^{42–44}), což může vést ke zvýšeným výtěžkům plynů a koksu na úkor bio-oleje.

Poměrně výrazný vliv na výtěžky produktů má naopak částečné odstranění kovových iontů ze dřeva⁴⁵. V přirozených vzorcích je většinou dominantně zastoupen vápenatý a draselný kationt, v menších množstvích sodné, hořečnaté a jiné kationty. Odstranění kovových iontů se provádí nejčastěji iontovou výměnou zředěnou kyselinou, přičemž dochází ke snadnému odstranění draselných iontů a méně snadnému odstranění iontů vápenatých. Vzorky zbavené části kovových iontů poskytují nižší výtěžek koksu a podstatně nižší výtěžek plynů. Tyto poklesy jsou kompenzovány především vyšším výtěžkem bio-oleje^{45,46} (asi o 7–10 hm.%) a také mírně vyšším výtěžkem vody. Na základě experimentů se selektivní iontovou výměnou lze katalytický účinek na tvorbu plyných produktů přisoudit ve větší míře draselným iontům⁴².

Kromě alkalických iontů byl studován katalytický účinek i pro ionty manganaté, železnaté, kobaltnaté, nikelnaté, měďnaté a zinečnaté⁴⁴. Draselné, lithné a vápenaté kationty zvyšují výtěžek koksu a plynů na úkor oleje. Vzniklý olej obsahoval velmi málo levoglukosanu. Ostatní ionty vedly k lepším výtěžkům oleje, než tomu bylo u nemodifikovaného vzorku, zpravidla podobným nebo vyšším, než bylo dosaženo u vzorku, ve kterém byly ionty vyměněny za vodíkové kationty. Vyšší byl nejen celkový výtěžek oleje, ale zvýšilo se i zastoupení lehčích podílů. Nejvyšší výtěžek oleje byl dosažen u vzorku s železnatými ionty, ale vzorky s kobaltnatými, nikelnatými a do jisté míry i měďnatými vykazovaly podobné hodnoty. Vzorky s vyměněnými ionty poskytovaly lepší výtěžky oleje oproti vzorkům impregnovaným, u nichž navíc záleželo na aniontu soli, kterou byla impregnace provedena. Vzorky impregnované acetáty se spíše blížily chování vzorků, u nichž proběhla iontová výměna. Vzorky impregnované sírany nebo chloridy vykazovaly vyšší výtěžky koksu a vyšší výtěžek levoglukosanu v kapalném podílu.

Výsledky podrobného výzkumu vlivu obsahu draslíku termogravimetrickou analýzou⁴⁷ na vzorcích dřeva a na syntetické směsi obsahující celulosu, xylan a lignin ukazují, že demineralizace posouvá rozkladné teploty zejména hemicelulosa a částečně i celulosy k poněkud vyšším hodnotám, což prokazuje katalytický vliv přítomných iontů. Vzorky upravené výměnou iontů za draselné vykazují snížení rozkladné teploty pro všechny tři hlavní složky, což svědčí o dominantní úloze draselného iontu při katalýze rozkladu. Měřením Py-GC-MS bylo zjištěno, že přítom-

nost draselných iontů snižuje zdánlivou aktivační energii pyrolýzy asi o 50 kJ mol⁻¹. Největší vliv má přítomnost draslíku na pyrolýzu celulosy, u níž se projevuje i na složení hlavních produktů. Zatímco pyrolýza surových vzorků celulosy vede k produkci především bezvodých sacharidů, levoglukosanu a derivátům furfuralu, pyrolýza impregnovaných vzorků vede k zisku fenolů, kresolů, derivátů cyklopentenu a také furfuralu.

4.2. Vliv přítomnosti fosforu

Mezi nepřechodnými prvky se největší pozornosti z hlediska vlivu na pyrolýzu dostalo sloučeninám fosforu, který se do tkání dřeva dostává jako součást živin a tvoří součásti buněk. Typický podíl oxidu fosforečného ve dřevném popelu přesahuje 10 hm.%, v popelu z biomasy jiných typů ho bývá typicky mnohem méně⁴⁸. Vliv množství přítomného fosforu je důležitý nejen z hlediska mechanismu pyrolýzy, ale i z hlediska korozních vlastností, spékání, emisí a potenciálního využití popela^{49,50}.

Výsledky mikropyrolyzních studií na vzorcích dřeva, ale i čisté celulosy impregnované různými koncentracemi kyseliny fosforečné ukázaly, že koncentrace kyseliny výrazně ovlivňuje rychlost depolymerace a dehydratace^{51–53}. Proto v pyrolyzním produktu s rostoucím množstvím kyseliny fosforečné bylo nalezeno výrazně zvýšené množství levoglukosanu a levoglukosenonu. Tyto výsledky však nejsou specifické pro fosfor, ale spíše fosforečnanový aniont. Velmi podobných výsledků bylo totiž v téže práci dosaženo s aniontem síranovým, který byl do vzorku vnesen impregnací síranem železitým.

Podrobnějším studiem vzorků dřeva a jeho hlavních složek impregnovaných kyselinou fosforečnou a fosforečnanem amonným metodami TGA a Py-GC-MS byl však vliv přítomnosti fosforu nad rámec acidobazické katalýzy potvrzen⁵⁴. Impregnace fosforem významně zvyšuje rychlost rozkladu⁵⁵. Neutrálně impregnovaný vzorek celulosy měl maximum rychlosti rozkladu při TGA při 284 °C a kysele impregnovaný vzorek dokonce při 265 °C oproti 369 a 358 °C u původního vzorku a vzorku demineralizovaného HCl. U xylanu se maximum rychlosti rozkladu posunulo z 309 °C na 254 °C pro neutrálně a 248 °C pro kysele impregnovaný vzorek. Surový a demineralizovaný lignin měly maximální rychlost rozkladu při 380 a 388 °C. U ligninu vedla kyselá i neutrální impregnace naopak k mírnému zpomalení rozkladu. Teplota maximální rychlosti rozkladu se posunula asi o 20 °C vzhůru.

Jakákoliv impregnace fosforem způsobuje výrazné zvýšení výtěžků koksu, nezdá se proto příliš vhodná v případě, že je cílem prostá maximalizace výtěžků oleje. Fosforem katalyzovaná pyrolýza však poskytuje pyrolyzní olej jiného složení. Z celulosové složky vzniká po impregnaci fosforečnanem nebo kyselinou fosforečnou spíše furfural a levoglukosenon namísto levoglukosanu typického pro běžnou rychlou pyrolýzu. Z xylanu vznikají především furfural, 3-methyl-2-cyklopenten-1-on a další kyslíkaté sloučeniny.

4.3. Vliv heterogenních kyselých katalyzátorů

Testované heterogenní acidobazické katalyzátory zahrnují zejména zeolity⁵⁶, např. mezoporézní zeolitový katalyzátor typu Al-MCM-41 (cit.⁵⁷) nebo HZSM-5 (cit.^{58,59}). Se zvyšujícím se přidavkem katalyzátoru vzrůstají výtěžky plyných produktů především na úkor bio-oleje a do jisté míry i koku. Složení bio-oleje je přidavkem katalyzátoru rovněž výrazně ovlivněno – zvyšuje se podíl vodné fáze, zatímco v organické fázi se objevuje více produktů dehydratace, dekarboxylace a dehydrogenace. V pyrolýzním oleji je zcela eliminován levoglukosan a hlavními produkty se staly kyselina octová, furfural a furany. Mezi produkty štěpení ligninu je výrazně potlačeno zastoupení oligomerů.

5. Závěr

Pohled na pyrolýzu dřeva se v poslední době radikálně změnil a většina prací publikovaných v dané oblasti sleduje cíl maximalizovat výtěžky kapalných produktů. Koks a plyné produkty se považují za vedlejší nebo dokonce nežádoucí produkty. Z tohoto důvodu se nejpreferovanější skupinou technologií stává rychlá pyrolýza. Výsledkem řady studií jsou informace o mechanismu pyrolýzních reakcí hlavních složek dřeva a jejich citlivosti na procesní podmínky. Z hlediska maximalizace výtěžků bio-oleje vedou výsledky studia mechanismu a kinetiky zúčastněných reakcí k jednoznačnému závěru, kterým je potřeba potlačení sekundárních reakcí. Tento závěr je naplňován jak v oblasti konstrukce pyrolýzních reaktorů, které se různými způsoby snaží dosáhnout co nejkratší doby zdržení uvolňovaných těkavých podílů v reakčním prostoru, tak i v oblasti optimalizace složení suroviny tak, aby se posílily nebo naopak potlačily katalytické efekty jejich složek na různé skupiny pyrolýzních reakcí.

Optimalizace složení suroviny a vyhodnocení vlivu katalyticky aktivních prvků obsažených ve dřevě není jednoduché, neboť při pyrolýze probíhá celá řada neznámých reakcí. Standardní srovnání katalytického působení, které je nutné provádět při stejné konverzi substrátu, zde není možné. Proto studium vlivu různých katalyzátorů při shodných podmínkách pyrolýzy včetně reakční doby neposkytuje správné porovnání. Výzkumníci docházejí k závěru, že působením katalyzátoru se snižuje výtěžek bio-oleje, protože se významně uplatňují následné reakce. Takové zjištění pouze potvrzuje známou skutečnost, že katalyzátory urychlují chemické reakce. Má-li být hodnocen vliv složení suroviny na selektivitu pyrolýzy, je potřebné srovnávat produkty pyrolýzy jednotlivých surovin při přibližně stejné konverzi na bio-olej.

Tato práce vznikla za podpory Národní agentury pro zemědělský výzkum, projektu číslo QH91303.

LITERATURA

- Skoblia S., Tenkrát D., Vosecký M., Pohořelý M., Lisý M., Balaš M., Prokeš O.: Chem. Listy 100, s20 (2006).
- Smidrkal J., Filip V., Belohlav Z., Zamostny P., Honig V.: Chem. Listy 102, 984 (2008).
- Yaman S.: Energy Convers. Manage. 45, 651 (2004).
- A. Tokay B.: Biomass chemicals, v encyklopedii: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. http://mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a04_099/current/html staženo 24.2.2010.
- Rowell R. M.: *The Chemistry of Solid Wood*, American Chemical Society, Washington, DC (1984).
- Bridgwater A. V., Peacocke G. V. C.: Renew. Sust. Energ. Rev. 4, 1 (2000).
- Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H.: Energy Fuels 20, 848 (2006).
- Broido A., v knize: *Thermal Uses and Properties of Carbohydrates and Lignins* (Shafizadeh F., ed.), str. 19. Academic Press, San Francisco 1976.
- Várhegyi G., Jakab E., Antal Jr M. J.: Energy Fuels 8, 1345 (1994).
- Fagbemi L., Khezami L., Capart R.: Appl. Energy 69, 293 (2001).
- Antal Jr M. J., Mok W. S. L., Varhegyi G., Szekely T.: Energy Fuels 4, 221 (1990).
- Liden A. G., Berruti F., Scott D. S.: Chem. Eng. Commun. 65, 207 (1988).
- Boroson M. L., Howard J. B., Longwell J. P., Peters W. A.: AIChE J. 35, 120 (1989).
- Zhao B., Zhang X., Sun L., Meng G., Chen L., Xiaolu Y.: Int. J. Hydrogen Energy, v tisku, doi:10.1016/j.ijhydene.2009.04.011.
- Qiang L., Xu-Lai Y., Xi-Feng Z.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 82, 191 (2008).
- Branca C., Giudicianni P., Di Blasi C.: Ind. Eng. Chem. Res. 42, 3190 (2003).
- Jakab E., Várhegyi G., Faix O.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 56, 273 (2000).
- Maschio G., Koufopoulos C., Lucchesi A.: Bioresour. Technol. 42, 219 (1992).
- Bridgwater A. V., Meier D., Radlein D.: Org. Geochem. 30, 1479 (1999).
- Bridgwater A. V.: Biomass 22, 279 (1990).
- Bridgwater A. V.: Appl. Catal., A 116, 5 (1994).
- Boucher M. E., Chaala A., Roy C.: Biomass Bioenerg. 19, 337 (2000).
- Bridgwater A. V.: Chem. Eng. J. 91, 87 (2003).
- Heo H. S., Park H. J., Park Y. K., Ryu C., Suh D. J., Suh Y. W., Yim J. H., Kim S. S.: Bioresour. Technol. 101, S91 (2010).
- Chen L., Dupont C., Salvador S., Boissonnet G., Schweich D.: Int. J. Chem. React. Eng. 8, A10 (2010).
- Sanchez M. E., Menendez J. A., Dominguez A., Pis J. J., Martinez O., Calvo L. F., Bernad P. L.: Biomass Bioenerg. 33, 933 (2009).

27. Westerhof R. J. M., Brillman D. W. F., van Swaaij W. P. M., Kersten S. R. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 1160 (2010).
28. Dobele G., Urbanovich I., Volpert A., Kampars V., Samulis E.: *BioResources* **2**, 699 (2007).
29. Lede J.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **70**, 601 (2003).
30. Scott D. S., Majerski P., Piskorz J., Radlein D.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **51**, 23 (1999).
31. Di Blasi C., Branca C.: *Ind. Eng. Chem. Res.* **40**, 5547 (2001).
32. Deglise X., Richard C., Rolin A., Francois H.: *Rev. Gen. Therm.* **19**, 871 (1980).
33. Beaumont O., Schwob Y.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **23**, 637 (1984).
34. Scott D. S., Piskorz J.: *Can. J. Chem. Eng.* **62**, 404 (1984).
35. Shah N., Girard P., Capart R.: *Appl. Energy* **34**, 223 (1989).
36. DiBlasi C.: *Chem. Eng. Sci.* **51**, 1121 (1996).
37. Zamostny P., Belohlav Z., Chladek P.: *Chem. Listy* **99**, 137 (2005).
38. Zamostny P., Belohlav Z., Starkbaumova L.: *Chem. Biochem. Eng. Q.* **21**, 105 (2007).
39. Scott D. S., Piskorz J., Radlein D.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* **24**, 581 (1985).
40. Nowakowski D. J., Jones J. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **83**, 12 (2008).
41. Marsak J., Skoblja S.: *Chem. Listy* **96**, 813 (2002).
42. Pan W.-P., Richards G. N.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **16**, 117 (1989).
43. Pan W.-P., Richards G. N.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **17**, 261 (1990).
44. Richards G. N., Zheng G.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **21**, 133 (1991).
45. Scott D. S., Paterson L., Piskorz J., Radlein D.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **57**, 169 (2001).
46. Lee K. H., Kang B. S., Park Y. K., Kim J. S.: *Energy Fuels* **19**, 2179 (2005).
47. Nowakowski D. J., Jones J. M., Brydson R. M. D., Ross A. B.: *Fuel* **86**, 2389 (2007).
48. Moilanen A., Sørensen L. H., Gustafsson T. E., Laatikainen-Luntama J., Kurkela E., v knize: *IEA Bioenergy*, vol.1, Bridgwater A. V., Ed., Blackwell Science, Oxford (2001).
49. Beck J., Unterberger S.: *Fuel* **85**, 1541 (2006).
50. Lindstrom E., Sandstrom M., Bostrom D., Ahman M.: *Energy Fuels* **21**, 710 (2007).
51. Dobele G., Dizhbite T., Rossinskaja G., Telysheva G., Meier D., Radtke S., Faix O.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **68-69**, 197 (2003).
52. Dobele G., Meier D., Faix O., Radtke S., Rossinskaja G., Telysheva G.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **58-59**, 453 (2001).
53. Dobele G., Rossinskaja G., Dizhbite T., Telysheva G., Meier D., Faix O.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **74**, 401 (2005).
54. Di Blasi C., Branca C., Galgano A.: *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 335 (2008).
55. Nowakowski D. J., Woodbridge C. R., Jones J. M.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **83**, 197 (2008).
56. Alma H. M., Kelley S. S.: *Biomass Bioenerg.* **22**, 411 (2002).
57. Adam J., Blazsó M., Mészáros E., Stöcker M., Nilsen M. H., Bouzga A., Hustad J. E., Gronli M., Oye G.: *Fuel* **84**, 1494 (2005).
58. Atutxa A., Aguado R., Gayubo A. G., Olazar M., Bilbao J.: *Energy Fuels* **19**, 765 (2005).
59. Williams P. T., Horne P. A.: *Biomass Bioenerg.* **7**, 223 (1994).
60. <http://www.mpo-efekt.cz/cz/ekis/informacni-listy/8948>, staženo 23.10. 2009.
61. *Key World Energy Statistics 2009*, IEA (2009), http://www.iea.org/textbase/nppdf/free/2009/key_stats_2009.pdf, staženo 31.3.2010.

P. Zámostný and L. Kurc (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*):
Effect of Operating Conditions and Feedstock Composition on Dendromass Pyrolysis

The quality and quantity of products obtained from wood by pyrolysis is governed by the process parameters, wood mass composition and wood properties. Liquid pyrolysis products are most preferred at present and thus fast pyrolysis becomes the technology of choice aiming at fast separation of reaction products from the reaction zone in order to prevent secondary reactions. Most frequently, fluid-bed or ablation reactors are employed to fulfil the task. The reactor design reflects the requirement as well as the rapid heat transfer to and within wood particles. The contents of three main wood components – hemicellulose, cellulose, and lignin – determine the optimal temperature for the process, since hemicellulose decomposes at 200–260 °C, cellulose at 240–350 °C, and lignin at 250–500 °C. Minor components of pyrolyzed wood feedstock can show significant catalytic or inhibiting effects. Therefore, the effects of minor components present in wood, added to or removed from, were studied extensively. Some metals, such as Al, Cr, Fe, Mn and Zn increase bio-oil yields, while alkaline earth metals decrease them. Therefore, addition of a salt, ion exchange or leaching can be used to alter product yields and composition. Other compounds that are reported to affect yields of bio-oil include phosphates or acid catalysts.