

PREHĽAD APLIKÁCIÍ PYROLÝZNEHO BIO-OLEJA

MARTIN STAŠ^a, DAVID KUBIČKA^a, JOSEF CHUDOBA^b a MILAN POSPÍŠIL^c

^a Výzkumný ústav anorganické chemie a.s. – UniCRE, Zá-
luží 1, 436 70 Litvínov, ^b Centrální laboratoře, ^c Ústav
technologie ropy a alternativních paliv, VŠCHT Praha,
Technická 5, 166 28 Praha 6
Martin.Stas@vscht.cz

Došlo 3.9.14, prijaté 9.10.14.

Kľúčové slová: biomasa, pyrolýza, pyrolýzny bio-olej

Obsah

1. Úvod
2. Využitie pyrolýzneho bio-oleja
 - 2.1. Spaľovanie bio-oleja na produkciu tepla a elektriny
 - 2.2. Splyňovanie bio-oleja
 - 2.3. Bio-olej ako zdroj rafinérskych surovín a biopalív pre mobilné aplikácie
 - 2.4. Bio-olej ako zdroj cenných chemických látok
 - 2.4.1. Využitie bio-oleja ako celku
 - 2.4.2. Využitie frakcií bio-oleja
 - 2.4.3. Špecifické chemikálie z bio-oleja
3. Záver

1. Úvod

Neustály ekonomický rozvoj spoločnosti so sebou prináša postupne sa zvyšujúce energetické nároky. V súčasnosti slúžia ako primárny zdroj energie fosílna palivá, a to jednak vďaka ich relatívne dobrej dostupnosti, etablovaným technológiám na ich spracovanie, prijateľnej

cene i vysokému energetickému obsahu. V dôsledku spaľovania fosílnych surovín však narastá koncentrácia nežiaducich spalín v atmosfére, čo má negatívny dopad na životné prostredie¹. Okrem toho sú zásoby fosílnych palív konečné a v budúcnosti dôjde k ich vyčerpaniu. V posledných rokoch preto značne stúpa význam alternatívnych (obnoviteľných) zdrojov energie, z ktorých má pre energetické využitie asi najväčší potenciál lignocelulózová biomasa¹.

Lignocelulózová biomasa predstavuje jediný obnoviteľný zdroj uhlíka, ktorý je zároveň približne neutrálny z hľadiska bilancie nežiaduceho CO₂ (množstvo CO₂ uvoľnené spálením biomasy zodpovedá množstvu CO₂ zabudovanému do biomasy v procese fotosyntézy). Využitie biomasy má preto pozitívny dopad na životné prostredie. Na druhej strane hlavnou nevýhodou biomasy je jej niekoľkonásobne nižší energetický obsah na objemovú jednotku v porovnaní s fosílnymi palivami². Jednou z možností, ako zvýšiť energetickú hustotu biomasy, je jej pyrolýza.

Pyrolýza je proces, pri ktorom dochádza k tepelnej dekompozícii suroviny bez prístupu vzduchu (kyslíka) a súčasne k tvorbe plyných, kvapalných a tuhých produktov. Zastúpenie jednotlivých produktov závisí od podmienok pyrolýzneho procesu, predovšetkým od teploty pyrolýzy a doby zdržania. Pyrolýzu možno podľa podmienok procesu rozdeliť na pomalú (konvenčnú), rýchlu a „flash“ pyrolýzu (viď. tab. I). Hlavným produktom pomalej pyrolýzy je tuhý polokoks. Proces pomalej pyrolýzy sa používal hlavne v minulosti na výrobu dreveného uhlia. V súčasnosti sa pozornosť obracia predovšetkým na kvapalné produkty pyrolýzy – pyrolýzne bio-oleje, ktoré sú hlavným produktom rýchlej a predovšetkým „flash“ pyrolýzy³.

Bio-olej je kvapalný produkt pyrolýzy biomasy, ktorý pozostáva zo stoviek rôznych chemických zlúčenín (karbonylových zlúčenín, alkoholov, fenolov, éterov, esterov, furánov, karboxylových kyselín, cukrov a vody), ktoré pochádzajú z dekompozície troch základných stavebných zložiek biomasy: celulózy, hemicelulózy a lignínu. Chemické zloženie a teda i vlastnosti výsledného produktu

Tabuľka I

Druhy pyrolýzneho procesu a ich typické parametre^{4,5}

Druh pyrolýzy	Teplota [°C]	Rýchlosť ohrevu [°C min ⁻¹]	Doba zdržania	Výťažky produktov [hm.%]		
				polokoks	bio-olej	plyn
Pomalá	<500	~10	5–30 min	35	30	30
Rýchla	~500–650	~100	0,5–5 s	20	50	30
Flash	~700–1000	~10000	<0,1 s	12	75	13

Tabuľka II
Typické zloženie pyrolýznych bio-olejov⁴

Zložka	Zastúpenie [hm.%]
Aldehydy	10–20
Alkoholy	2–5
Karboxylové kyseliny	4–15
Furány	1–4
Ketóny	1–5
Monomérne fenolické látky	2–5
Oligomérne fenolické látky	15–30
Cukry	20–35
Voda	20–30

pyrolýzy závisia od druhu pyrolýzovanej biomasy, predúpravy suroviny (veľkosť a tvar častíc, obsah vlhkosti a popola), podmienok procesu pyrolýzy (teplota, rýchlosť ohrevu, doba zdržania, tlak) a podmienok kondenzácie pár (typ filtru, rýchlosť schladenia). Typické chemické zloženie bio-olejov uvádza tab. II.

Výhodou kvapalného bio-oleja z pyrolýzy biomasy v porovnaní s pevnou biomasou je jednoduchšia manipulovateľnosť. V procese pyrolýzy navyše dochádza k zvýšeniu energetickej hustoty a výsledný bio-olej má v porovnaní so vstupnou biomasou dva až desaťnásobne vyšší (v závislosti od vlastností biomasy) energetický obsah na objemovú jednotku². V porovnaní s ropou je však

energetický obsah bio-oleja na objemovú jednotku stále približne dvakrát nižší, čo je spôsobené vysokým obsahom vody a kyslíka v bio-oleji^{6,7}. Vysoký obsah kyslíka v bio-oleji sa prejavuje ďalšími nežiaducimi vlastnosťami, ako napr. fázová nestabilita, kyslý charakter (korozívne vlastnosti), zlá termicko-oxidačná stabilita a nemiešateľnosť s konvenčnými palivami z ropy. Významným pozitívom bio-oleja v porovnaní s palivami na báze ropy je zvyčajne nižší obsah dusíka a minimálny obsah síry a kovov (viď. tab. III)⁷.

Odhad ekonomických nákladov na výrobu bio-oleja uvádzajú publikácie Wright a spol.¹⁰ a Pospíšil a spol.¹¹. Pri krátkodobej návratnosti sú odhadované investície na jednotku so vstupnou kapacitou 400 MW_{th} na úrovni približne 350 €/kW_{th}, pri začlenení hydrorafinácie bio-oleja asi 1000 €/kW_{th}. V prípade dlhodobej návratnosti sa predpokladá pokles nákladov o asi 15–20 %. Výrobnú cenu bio-oleja výrazne ovplyvňujú náklady na predúpravu suroviny (sušenie, mletie). Odhaduje sa, že pri cene suroviny pod 1,9 €/GJ by sa výrobná cena mohla pohybovať na úrovni 75–300 €/t oleja, t. j. 18 €/GJ, resp. 0,06–0,25 €/dm³ (cit.^{10,11}).

Tabuľka IV uvádza prehľad pyrolýznych procesov s kapacitou nad 10 kg spracovanej suroviny/h.

2. Využitie pyrolýzneho bio-oleja

Možné využitie bio-oleja je schematicky znázornené na obr. 1. Bio-olej bol úspešne testovaný ako palivo v kotloch a peciach, v dieselových motoroch, prípadne

Tabuľka III
Porovnanie typických vlastností^a bio-oleja a motorovej nafty^{7–9}

Veličina	Bio-olej	Motorová nafta
Obsah vody, hm.%	15–30	<0,02
pH	2–3	–
Hustota (15 °C), kg m ⁻³	1100–1300	820–845
Viskozita (40 °C), cSt	15–35	2,0–4,5
C, hm.%	54–58	87
H, hm.%	5,5–7,0	12,6
N, hm.%	0–0,4	0,02
S, hm.%	0–0,05	<0,001
O, hm.%	35–50	0,4
Obsah popola, hm.%	0,01–0,1	0,01
Výhrevnosť, MJ kg ⁻¹	13–18	42
Bod vzplanutia, °C	40–110	>55
Bod tuhnutia, °C	-9–36	-5 min
Cetanové číslo	5–25	48–52

^a Tabuľka uvádza vlastnosti surového bio-oleja a nafty po hydrogenačnej rafinácii

Tabuľka IV
 Procesy pyrolýzy biomasy^a s kapacitou nad 10 kg suroviny/h (2012), cit.⁶

Spoločnosť	Krajina	Max. kapacita [kg suroviny/h]	Status
Abritech	Kanada	700	v prevádzke
Advanced Biorefinery Inc., Forespect	Kanada	2000	uvádzanie do prevádzky
Agri-Therm/University of Western Ontario	Kanada	420	v rekonštrukcii
Biomass Enginerring Ltd.	Veľká Británia	250	vo výstavbe
BTG	Holandsko	250	v prevádzke
BTG Bioliquids	Holandsko	6500	návrh
Ensyn Several	Kanada a USA	3100	v prevádzke
Fraunhofer	Nemecko	250	uvádzanie do prevádzky
Fortum	Fínsko	10000	vo výstavbe
Genting	Malajzia	2000	mimo prevádzky
GTI	USA	50	–
Iowa State University	USA	10	v prevádzke
KiOR	USA	21000	uvádzanie do prevádzky
KIT	Nemecko	1000	v prevádzke
Metso	Fínsko	300	v prevádzke
Mississippi State University	USA	200	vo výstavbe
NREL	USA	12	v prevádzke
Pytec	Nemecko	250	uvádzanie do prevádzky
Red arrow	USA	1250	v prevádzke
Renewable Oil International LLC	USA	105	v prevádzke
RTI International	USA	40	vo výstavbe
UDT	Čile	15	v prevádzke
UOP	USA	40	vo výstavbe
University of Science and Technology of China, Hefei	Čína	120	v prevádzke
Virginia Tech	USA	250	v prevádzke
VTT	Fínsko	20	v prevádzke

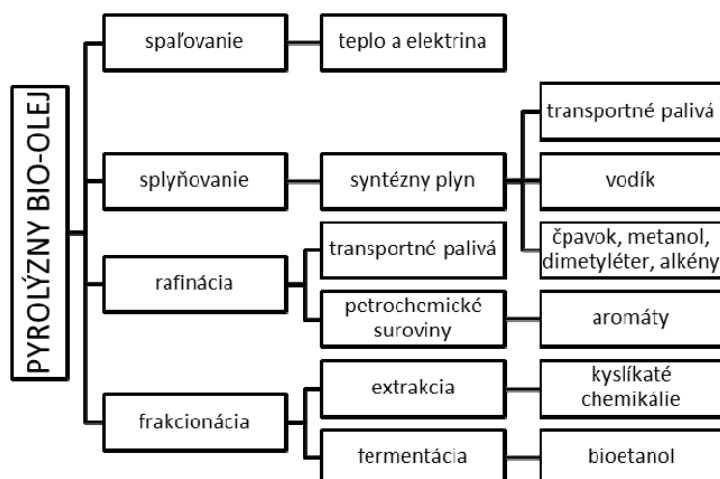
^a Tabuľka zahŕňa autorom známe pyrolýzne jednotky, autori však nezaručujú, že ide o kompletný zoznam všetkých používaných pyrolýznych jednotiek

v plynových turbínach na produkciu tepla, resp. kombinovanú produkciu tepla a elektriny (tzv. stacionárne aplikácie). Bio-olej môže slúžiť ako surovina na výrobu syntézneho plynu, prípadne ho možno využívať ako pohonnú hmotu v motorových vozidlách. Táto aplikácia však vyžaduje úpravu niektorých jeho nežiaducich vlastností, ktoré sú spôsobené predovšetkým vysokým obsahom kyslíka. O bio-oleji sa tiež uvažuje ako o zdroji rôznych cenných kyslíkatých látok¹².

2.1. Spaľovanie bio-oleja na produkciu tepla a elektriny

Bio-olej možno využiť ako palivo v tzv. stacionárnych aplikáciách, ktoré môžu byť zhrnuté nasledovne:

(i) spaľovanie v kotloch a peciach na produkciu tepla, (ii) spaľovanie v dieselových motoroch na kombinovanú produkciu tepla a elektriny (CHP – combined heat and power) a (iii) spaľovanie v plynových turbínach na CHP. Výhoda použitia bio-oleja v týchto aplikáciách spočíva predovšetkým v znížení závislosti od fosílnych palív a vo významnom znížení emisií skleníkových plynov a oxidov síry. Jediným komerčným systémom, ktorý v súčasnosti používa bio-olej na produkciu tepla, je jednotka spoločnosti Red Arrow Products vo Wisconsin, USA. V blízkej budúcnosti sa však plánuje dostavba ďalších komerčných pyrolýznych jednotiek produkujúcich bio-olej na výrobu energie⁸. Bio-olej možno ako palivo využiť tiež v decentralizovaných aplikáciách, napr. na oblasť vykurovanie, prípadne v priemyselných podnikoch produkujúcich



Obr. 1. Zjednodušené schematické znázornenie možného využitia bio-oleja

cich vlastnú elektrinu a teplo¹³.

(i) *Spaľovanie bio-oleja v kotloch a peciach.* Priamym spaľovaním v kotloch a peciach môže byť bio-olej využitý na produkciu tepla. Výhodou spaľovania bio-oleja v porovnaní so spaľovaním surovej biomasy je významne vyššia energetická hustota bio-oleja na objemovú jednotku a jednoduchšia manipulovateľnosť. Súhrn poznatkov získaných testovaním bio-oleja ako paliva v kotloch a peciach obsahujú publikácie Lehto a spol.^{6,8} a Czernik a Bridgwater¹². Tieto poznatky môžu byť stručne zhrnuté nasledovne:

- bio-oleje sa svojimi spaľovacími vlastnosťami výrazne odlišujú od fosílnych palív,
- bio-oleje môžu byť pomerne dobre spaľované v konvenčných zariadeniach na spaľovanie fosílnych palív, vyžaduje sa však aspoň minimálna modifikácia týchto zariadení (napr. všetky plochy, ktoré prichádzajú do styku s bio-olejom, by mali byť vyrobené z nerezovej ocele – bio-olej má korozívne vlastnosti),
- pri studených štartoch alebo v prípadoch, keď sa spaľuje menej kvalitný bio-olej, sa vyžaduje podporné palivo, aby bolo zachované stabilné spaľovanie,
- emisie SO_x sú pri spaľovaní bio-oleja prakticky nulové; s rastúcim obsahom vody v bio-oleji klesajú emisie NO_x, ale zvyšujú sa emisie pevných častíc^{6,8,12}.

(ii) *Spaľovanie bio-oleja v dieselových motoroch.* Dieselové motory poháňané naftou, príp. zemným plynom sa používajú na kombinovanú produkciu tepla a elektriny. Ich výhodou je vysoká účinnosť (>40 %). Využitie bio-oleja ako paliva v stacionárnych dieselových motoroch vyžaduje úpravu niektorých nežiaducich vlastností bio-oleja a modifikáciu konvečných motorov, aby sa zabránilo ich poškodeniu kvôli vysokému obsahu vody v bio-oleji a jeho kyslému charak-

teru⁹. Vývojom dieselových motorov spaľujúcich bio-olej sa zaoberajú fínske spoločnosti VTT¹⁴ a Wärtsilä¹⁵, nemecká spoločnosť Pytec¹⁶ a holandská BTG¹⁷.

(iii) *Spaľovanie bio-oleja v plynových turbínach.* Spaľovanie bio-oleja v plynových turbínach na produkciu elektriny predstavuje ďalšiu možnosť na využitie bio-oleja ako biopaliva. Vývojom plynových turbín umožňujúcich spaľovanie bio-oleja sa zaoberajú kanadská spoločnosť Magellan-Orenda¹⁸ a holandská spoločnosť OPRA Turbines¹⁹.

2.2. Splyňovanie bio-oleja

Ďalšie využitie bio-oleja predstavuje jeho konverzia na syntézny plyn (zmes CO a H₂). Splyňovať možno i surovú biomasu, avšak nevýhodou tohto procesu je nízky energetický obsah surovej biomasy na objemovú jednotku. Splyňovanie biomasy predstavuje veľkokapacitný proces a zväzanie biomasy na splynenie je preto v mnohých oblastiach nereálne. Vhodnú alternatívu by mohla predstavovať konverzia surovej biomasy v regionálnych decentralizovaných zariadeniach na kvapalnú bio-olej, ktorý má približne dva až desaťkrát vyšší energetický obsah na objemovú jednotku v porovnaní so surovou biomasou, a jeho následný transport do centrálného veľkokapacitného zariadenia na splyňovanie, čím by sa znížili náklady na transport suroviny a emisie CO₂ (cit.²⁰).

Syntézny plyn sa využíva na výrobu amoniaku, metanolu, dimetyléru, ľahkých alkénov, prípadne vodíku. Fischerovou-Tropschovou syntézou je možné syntézny plyn skonvertovať na vysokokvalitné transportné palivá. Jednotky na splyňovanie pyrolyzného bio-oleja boli vyvinuté napr. holandskou spoločnosťou BTG¹⁷ alebo nemeckou Helmholtz Association²¹.

2.3. Bio-olej ako zdroj rafinérskych surovín a biopalív pre mobilné aplikácie

Surový bio-olej sa vyznačuje niektorými nežiaducimi vlastnosťami, ktoré bránia jeho priamemu využitiu ako paliva pre pohon motorových vozidiel (napr. značná reaktivita, fázová nestabilita, korozívne vlastnosti, nemiešateľnosť s konvenčnými palivami z ropy, nižšia výhrevnosť atď.). Využívanie bio-oleja ako motorového paliva je podmienené úpravou týchto nežiaducich vlastností. V súčasnosti sa zatiaľ upravený bio-olej ako biopalivo pre pohon motorových vozidiel komerčne nevyužíva, avšak procesy jeho úpravy sa intenzívne študujú. Tieto procesy môžu byť zhrnuté nasledovne: (i) použitie bio-oleja vo forme emulzie s motorovou naftou, (ii) hydrodeoxygenácia (HDO) bio-oleja na biopalivá, prípadne na suroviny spracovateľné v rafinériách spracujúcich ropu a (iii) rafinácia bio-oleja s použitím zeolitových katalyzátorov.

- (i) *Použitie bio-oleja vo forme emulzie s motorovou naftou.* Využitie bio-oleja vo forme emulzie s motorovou naftou by mohlo predstavovať pomerne jednoduchý spôsob jeho využitia ako paliva v dieselových motoroch pre mobilné i stacionárne aplikácie. Prídavkom vhodného emulzifikátora tvorí bio-olej s motorovou naftou emulziu, čím sa odstráni problém s ich vzájomnou nemiešateľnosťou. Spaľovacie vlastnosti emulzií bio-oleja s naftou študovali rôzni výskumníci^{22–26}. Testované emulzie sa vyznačovali dobrou zápalnosťou, avšak nedostačujúcou výhrevnosťou a nízkym cetanovým číslom. Ďalšie nevýhody tejto aplikácie sú vysoká cena používaných emulgátorov, energetická náročnosť emulzifikácie a korozívne vlastnosti výslednej emulzie^{22–26}.
- (ii) *Hydrodeoxygenácia bio-oleja.* Rozdiel medzi fyzikálno-chemickými vlastnosťami bio-oleja a konvenčnými palivami je spôsobený predovšetkým vysokým obsahom kyslíka v bio-oleji (viď. tab. III). Nežiaduce vlastnosti bio-oleja preto môžu byť upravené znížením obsahu kyslíka v procesoch HDO a rafinácie s použitím zeolitových katalyzátorov. HDO bio-oleja je katalytický proces, ktorý zahŕňa odstránenie kyslíka z bio-oleja vo forme vody. Kvôli nestabilite bio-oleja sa proces uskutočňuje v dvoch krokoch. V prvom kroku dochádza k stabilizácii bio-oleja za miernych podmienok (250–275 °C) hydrogenáciou najreaktívnejších dvojitých väzieb, aby sa zabránilo polymerizácii a deaktivácii katalyzátora. V druhom kroku dochádza k samotnej deoxygenácii pri teplotách 350–400 °C. V procese sa používajú bežné hydrogenačné katalyzátory na báze sulfidov kovov, reakčné tlaky sa pohybujú v rozmedzí 7–20 MPa. Podmienky procesu sú podrobnejšie popísané v publikácii Kubičku²⁷.
- (iii) *Rafinácia bio-oleja s použitím zeolitových katalyzátorov* predstavuje alternatívu k HDO. Proces prebieha pri nízkych tlakoch (až atmosférických) a pri teplotách, ktoré zodpovedajú teplotám procesu pyrolýzy. Z tohto dôvodu je možné proces katalytickej rafinácie bio-oleja skombinovať s procesom pyrolýzy. Kyslík sa

odstraňuje vo forme vody (dehydratácia) alebo oxidov uhlika (dekarboxylácia, dekarboxylácia). Vodík potrebný na parciálnu hydrogenáciu sa nedodáva externe, ale generuje sa *in-situ*. Výsledný produkt má silno aromatický charakter, preto sa nepredpokladá jeho využitie ako súčasť automobilových palív. Môže sa však využiť ako cenná petrochemická surovina na výrobu rôznych arómatov²⁷.

2.4. Bio-olej ako zdroj cenných chemických látok

Biomasa slúžila ako zdroj rôznych kyslíkatých látok už v minulosti. Suchou destiláciou dreva (predovšetkým bukového) sa získavala zmes metanolu (odtiaľ označenie drevný lieh), kyseliny octovej a acetónu. V súčasnosti sa mnohé kyslíkaté látky vyrábajú výhradne z fosílnych palív. Bio-olej obsahuje stovky kyslíkatých látok, a preto by mohol slúžiť ako alternatívny zdroj rôznych kyslíkatých chemikálií. Asi najväčší problém, ktorý zatiaľ bráni širšiemu komerčnému využitiu bio-oleja ako zdroja chemických látok, predstavuje zložitá separácia žiadaných frakcií (látok) z komplexnej matrice bio-oleja. Bio-olej je možné ako zdroj chemikálií využiť ako celok, využiteľné sú prípadne jeho frakcie (fenoly, cukry, karboxylové kyseliny, pyrolytický lignín) alebo jeho špecifické zložky (levoglukoán, levoglukozenón, glykolaldehyd, furfural, kyselina octová)¹².

2.4.1. Využitie bio-oleja ako celku

Pri tomto spôsobe využitia bio-oleja sa s výhodou využíva reaktivita funkčných skupín prítomných v bio-oleji. Značnú výhodu predstavuje fakt, že nezreagovaný podiel suroviny nie je nutné z výsledného produktu izolovať.

BioLime je produktom firmy Dynamotive Energy Systems (Kanada). Využitie nachádza pri odstraňovaní SO_x a NO_x zo spalín vznikajúcich pri spaľovaní fosílnych palív. Jeho výroba je založená na reakcii bio-oleja s vápnom, pri ktorej dochádza k zabudovaniu vápnika do štruktúry karboxylových kyselín a fenolov obsiahnutých v bio-oleji vo forme vápenatých solí a fenátov. Alternatívny spôsob na odstraňovanie SO_x a NO_x zo spalín predstavuje použitie nemoifikovaného vápna. BioLime má v porovnaní s nemoifikovaným vápnom vyššiu účinnosť (odstránenie až 90–98 % SO_x, nemoifikované vápno ~75 %). Pri oxidácii bio-oleja sa navyše uvoľňuje dodatočná energia, s čím súvisí nižšia spotreba paliva (približne o 16 %). Technológia na výrobu tohto produktu je dobre vyvinutá, širšiemu využitiu bráni dobrá dostupnosť lacného vápna^{12,28,29}.

Ďalšie využitie nachádza bio-olej ako biodegradovateľné dusíkaté hnojivo¹². Kvôli tomu sa s výhodou využíva prítomnosť karboxylových skupín v bio-oleji a ich reaktivita s amoniakom, močovinou, príp. aminozlúčeninami. Týmto spôsobom možno do matrice bio-oleja zabudovať až 10 % dusíka. Výsledné hnojivo obsahuje dostatok humínových látok a významne tak obohacuje pôdu o uhlík. Zároveň sa v porovnaní s minerálnymi hnojivami vyzna-

čuje menšou vylúhovateľnosťou a teda menej znečisťuje spodné vody. Dusíkaté hnojivá na báze kvapalných produktov pyrolýzy biomasy vyrába kanadská spoločnosť Dynamotive Energy Systems¹².

Bio-olej možno ďalej vďaka prítomnosti niektorých fenolických látok a terpenoidov, ktoré majú insekticídny a fungicídny účinok, využiť na ochranu dreva proti hubám a drevokaznému hmyzu^{12,30}.

2.4.2. Využitie frakcií bio-oleja

Aromatické uhľovodíky vznikajú pri rýchlej pyrolýze vo veľmi malom množstve. Ich výťažok je však možné významne zvýšiť v procese katalytickej pyrolýzy biomasy použitím krakovacieho katalyzátora s deoxygenačnou schopnosťou^{31–34}. Práce Adjaye a spol.^{33,34} popisujú katalytickú pyrolýzu biomasy s využitím katalyzátora HZSM-5. Výťažok aromatických uhľovodíkov dosahoval 90 %; najviac zastúpenými zložkami boli toluén a xylén (31,8 a 33,1 hm.%). Wang a spol.³⁵ použili ku katalytickej pyrolýze biomasy katalyzátor CoMo-S/Al₂O₃. Výsledný pyrolýzny produkt obsahoval 6,3 hm.% aromatických uhľovodíkov.

Cukry (predovšetkým levoglukozán, levoglukozenón a 1,4:3,6-dianhydro- α -D-glukopyranóza) tvoria približne 20–35 hm.% bio-olejov, pochádzajú predovšetkým z dekompozície celulózy. Po rozštípení na fermentovateľné jednoduché cukry môžu byť využité na výrobu bioetanolu.

Fenoly (monoméne) sú pyrolýznym produktom lignínu, ich obsah v bio-oleji je približne 2–5 hm.%. Obsah monomérnych fenolov v pyrolýznych produktoch možno zvýšiť impregnovaním pyrolýzovanej suroviny pomocou NaOH alebo KOH^{36–38}, katalytickou pyrolýzou³⁹, prípadne postupnou pyrolýzou so stupňovitým teplotným profilom⁴⁰.

Organické kyseliny v bio-oleji (predovšetkým kyselina mravčia a octová, v menšej miere i kyselina propionová) pochádzajú predovšetkým z rozkladu hemicelulózy a tvoria približne 4–15 hm.% bio-oleja. Vo forme vápenatých a horečnatých solí môžu byť využité ako šetrný posypový rozmrazovací materiál na zimnú údržbu cestných komunikácií¹².

Pyrolytický lignín je označenie pre podiel bio-oleja nerozpustný vo vode, ktorý pozostáva z oligomérnych fenolických látok pochádzajúcich z dekompozície lignínu. Pyrolytický lignín tvorí približne 25–30 hm.% bio-oleja. Jeho výhodou je pomerne jednoduchá separácia z matrice bio-oleja. O pyrolytickom ligníne sa uvažuje ako o náhrade fenolu vo fenol-formaldehydových živiciach¹². Výhodou pyrolytického lignínu v porovnaní s fenolom je nižšia toxicita i cena. Pyrolytický lignín možno tiež využiť ako náhradu fosílného bitúmenu, napr. pri výstavbe ciest¹².

Pridaním vody do bio-oleja sa získa do červena sfarbený vo vode rozpustný podiel bio-oleja, ktorý sa komerčne využíva v potravinárstve ako zložka tekutého dymu, ktorý sa používa ako dochucovadlo a na povrchovú úpravu potravín.

2.4.3. Špecifické chemikálie z bio-oleja

Hydroxyacetaldehyd (glykoldehyd) je pyrolýznym produktom celulózy a hemicelulózy. V bio-oleji je zvyčajne po vode zložkou s najvyšším zastúpením (5–13 hm.%). Používa sa v potravinárstve ako prísada tekutého dymu, prípadne ako prísada do kozmetických výrobkov. Nevýhodou je jeho zložitá izolácia z bio-oleja³².

Levoglukozán (1,6-anhydro- β -D-glukopyranóza) je hlavným pyrolýznym produktom celulózy. Pri rýchlej pyrolýze čistej celulózy sú výťažky levoglukozánu približne 40–45 hm.%. V prípade pyrolýzy surovej biomasy sú jeho výťažky významne nižšie, a to v dôsledku prítomnosti anorganických nečistôt v pyrolýzovanej surovine. Demineralizáciou biomasy kyselinou je možné výťažok ~40 hm.% dosiahnuť i pri pyrolýze surovej biomasy. Podrobný prehľad možnosti produkcie a využitia levoglukozánu obsahujú práce Radlein a spol.⁴¹ a de Wild a spol.⁴². Levoglukozán má veľmi široké využitie; používa sa napr. pri výrobe liečiv, pesticídov, herbicídov, insekticídov, biodegradovateľných polymérov atď. Levoglukozán je tiež možné hydrolyzovať na fermentovateľnú glukózu, z ktorej možno následne produkovať bioetanol. Nevýhodou je jeho zložitá separácia z bio-oleja^{12,32,41,42}.

Levoglukozenón (6,8-dioxabicyklo[3.2.1]okt-2-en-4-on) je produktom pyrolýzy celulózy. Obsah sa pohybuje v jednotkách percent, avšak demineralizáciou pyrolýzovanej suroviny kyselinou je možné obsah levoglukozenónu zvýšiť až na ~24 hm.% (cit.¹²). Používa sa pri výrobe rôznych prírodných látok (napr. tetradotoxínu). Levoglukozenón je možné z pyrolýznych kvapalín pomerne jednoducho izolovať destiláciou³².

Furfural je typickým pyrolýznym produktom celulózy a hemicelulózy. Bio-olej zvyčajne obsahuje 1,5–3 hm.% furfuralu. Furfural sa používa ako organické rozpúšťadlo, pri výrobe furfuryl alkoholu, metylfuranu, tetrahydrofurfurylalkoholu, tetrahydrofuranu, kyseliny 2-furoovej, liečiv, živíc, potravinových aditív atď.³².

Kyselina octová je pyrolýznym produktom hemicelulózy, príp. celulózy. Obsah kyseliny octovej v bio-olejoch je zvyčajne 2–10 hm.%. Výťažok kyseliny octovej je možné zvýšiť, ak rýchla pyrolýza prebieha pri nízkej teplote (300 °C), prípadne za použitia vhodného katalyzátora^{32,43}.

3. Záver

Pyrolýzny bio-olej predstavuje cenný obnoviteľný zdroj energie. Vzniká v procese pyrolýzy biomasy, v ktorom dochádza k zakoncentrovaniu energie a výsledný kvapalný bio-olej má približne dva až desaťkrát vyšší energetický obsah na objemovú jednotku v porovnaní so surovou biomasou. Výhodou je pomerne dobrá manipulovateľnosť (na rozdiel od tuhej biomasy). Svojimi fyzikálno-chemickými vlastnosťami sa bio-olej významne odlišuje od palív získaných z ropy. Bio-olej sa vyznačuje vysokým obsahom vody a kyslíka, čím je spôsobená jeho nižšia výhrevnosť v porovnaní s palivami z ropy. Ďalšími nežiaducimi vlastnosťami sú jeho značná

reaktivita a fázová nestabilita, korozívny charakter, zlá termicko-oxidačná stabilita a nemišateľnosť s konvenčnými palivami z ropy. V súčasnosti sa bio-olej komerčne využíva v potravinárstve na výrobu dochucovadiel a tekutého dymu. Spoločnosť Red Arrow Products už vyše 10 rokov používa bio-olej ako palivo pri komerčnej výrobe tepla. V blízkej budúcnosti sa predpokladá širšie využitie bio-oleja ako paliva pri priemyselnej alebo lokálnej výrobe tepla a elektriny. Konverzia bio-oleja na syntézny plyn, výroba automobilových palív a izolácia kyslíkatých chemikálií z bio-oleja sú zatiaľ z ekonomického hľadiska neefektívne, avšak tieto procesy sú predmetom intenzívneho štúdia.

Táto práca vznikla v súvislosti s realizáciou projektu „Unipetrol výskumne vzdelávacie centrum“ ev. č. CZ.1.05/2.1.00/03.0071, ktorý je financovaný prostredníctvom „Operačného programu Výskum a vývoj pro inovace“, z prostriedkov Štrukturálnych fondov EÚ (konkrétne Európskeho fondu regionálneho rozvoja) a štátneho rozpočtu ČR. Financované z účelovej podpory na špecifický vysokoškolský výskum (MŠMT č. 20/2014). Autori ďakujú za podporu.

LITERATÚRA

- Kubička D., Kubičková I., Čejka J.: Catal. Rev. 55, 1 (2013).
- Crocker M., Andrews R.: The Rationale for Biofuels. In *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*, (Crocker M., ed.), str. 1. Royal Society of Chemistry, Cambridge 2010.
- Zámostný P., Kurc L.: Chem. Listy 105, 458 (2011).
- Stoš M., Kubička D., Chudoba J., Pospíšil M.: Energy Fuels 28, 385 (2014).
- Jahirul M. I., Rasul M. G., Chowdhury A. A., Ashwath N.: Energies 5, 4952 (2012).
- Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D.: Appl. Energy 116, 178 (2014).
- Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H.: Energy Fuels 20, 848 (2006).
- Lehto J., Oasmaa A., Solantausta Y., Kytö M., Chiaramonti D.: *Fuel oil quality and combustion of fast pyrolysis bio-oils*. VTT Technology, Espoo 2013.
- Van de Beld B., Holle E., Florijn J.: Appl. Energy 102, 190 (2013).
- Wright M. M., Daugaard D. E., Satrio J. A., Brown R. C.: Fuel 89, S2 (2010).
- Pospíšil M., Šebor G., Šimáček P., Mužíková Z.: Chem. Listy 106, 953 (2012).
- Czernik S., Bridgwater A.: Energy Fuels 18, 590 (2004).
- <http://www.btg-btl.com/en/applications/heat-power/>, staženo 13.8.2014.
- <http://www.vtt.fi/?lang=en>, staženo 17.8.2014.
- <http://www.wartsila.com/en/Home>, staženo 20.8.2014.
- <http://www.pytecsite.de/>, staženo 23.8.2014.
- <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/> biofuels, staženo 10.8.2014.
- <http://www.magellan.aero/>, staženo 25.8.2014.
- <http://www.opra.nl/en/>, staženo 24.8.2014.
- Orgeldinger S., Bioenergy Storable and Versatile. In *Energy Research for Tomorrow*, (Arzberger I. a spol., ed.), str. 10. Helmholtz Association, Mühlacker 2011.
- <http://www.helmholtz.de/en/home/>, staženo 27.8.2014.
- Garcia-Perez M., Shen J., Wang X. S., Li C.-Z.: Fuel Process. Technol. 91, 296 (2010).
- Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A., Grimm H., Soldaini I., Webster A., Baglioni P.: Biomass Bioenergy 25, 85 (2003).
- Chiaramonti D., Bonini M., Fratini E., Tondi G., Gartner K., Bridgwater A., Grimm H., Soldaini I., Webster A., Baglioni P.: Biomass Bioenergy 25, 101 (2003).
- Ikura M., Stanculescu M., Hogan E.: Biomass Bioenergy 24, 221 (2003).
- Jiang X., Ellis N.: Energy Fuels 24, 1358 (2010).
- Kubička D.: Collect. Czech. Chem. Commun. 73, 1015 (2008).
- Oehr K., Zhou J., Simons G., Wójtowicz M.: Simultaneous SO_x/NO_x Emission Control with Biolime™ derived from Biomass Pyrolysis Oil. In *Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, (Bridgwater A. V., Boocock D. G. B., ed.), str. 1477. Springer, Netherlands 1997.
- Oehr K.: U.S. Patent 5,458,803; 1995.
- Freel B., Graham R. G.: U.S. Patent 6,485,841; 2002.
- Zhang H., Xiao R., Wang D., Zhong Z., Song M., Pan Q., He G.: Energy Fuels 23, 6199 (2009).
- Zhu X.-F., Lu Q.: Production of chemicals from selective fast pyrolysis of biomass. In *Biomass*, (Momba M., Bux F., ed.), str. 147. Sciyo, Croatia 2010.
- Adjaye J., Bakhshi N.: Fuel Process. Technol. 45, 161 (1995).
- Adjaye J. D., Katikaneni S. P., Bakhshi N. N.: Fuel Process. Technol. 48, 115 (1996).
- Wang C., Hao Q., Lu D., Jia Q., Li G., Xu B.: Chin. J. Catal. 29, 907 (2008).
- Di Blasi C., Galgano A., Branca C.: Energy Fuels 23, 1045 (2009).
- Di Blasi C., Galgano A., Branca C.: Ind. Eng. Chem. Res. 48, 3359 (2009).
- Nowakowski D. J., Jones J. M., Brydson R., Ross A. B.: Fuel 86, 2389 (2007).
- Lu Q., Tang Z., Zhang Y., Zhu X.-F.: Ind. Eng. Chem. Res. 49, 2573 (2010).
- Murwanashyaka J. N., Pakdel H., Roy C.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 60, 219 (2001).
- Radlein D.: Study of levoglucosan production—a review. In *Fast pyrolysis of biomass: a handbook*, (Bridgwater A. V., ed.), Vol. 2, str. 205. CPL Press, Newbury 2002.
- de Wild P., Reith H., Heeres E.: Biofuels 2, 185 (2011).
- Qi W., Hu C., Li G., Guo L., Yang Y., Luo J., Miao X., Du Y.: Green Chem. 8, 183 (2006).

M. Staš^a, D. Kubička^a, J. Chudoba^b, and M. Pospíšil^c (^a *Research Institute of Inorganic Chemistry, Litvínov*, ^b *Central Laboratories*, ^c *Department of Petroleum Technology and Alternative Fuels, University of Chemistry and Technology, Prague*): **Overview of Applications of Pyrolysis Bio-oil**

Biomass is a high-potential renewable feedstock. To concentrate the stored energy, biomass can be converted to pyrolysis bio-oil which, in turn, can be used as a biofuel or a raw material for production of valuable chemicals. This review gives potential applications of biomass-derived bio-oils.



POZVÁNKA

Odborná skupina chemického vzdělávání ČSCh a Střední průmyslová škola chemická v Pardubicích si Vás dovoluje pozvat na celonárodní seminář



IV. ročník Veletrhu nápadů učitelů chemie

který se bude konat ve dnech 2. a 3. října 2015
na Střední průmyslové škole chemické v Pardubicích
Poděbradská 94, Pardubice

Cílem semináře je otevřít prostor pro výměnu zkušeností v oblasti výuky chemie jako všeobecně vzdělávacího předmětu na základních a středních školách.

Program

Vystoupení jednotlivých vyučujících s ukázkami a pokusy na téma:

- jak učíme jednotlivá témata chemie teoreticky a prakticky,
- co se nám osvědčilo a co naopak nikoli,
- školní chemická laboratoř a její vybavení,
- jaké máme zkušenosti s používáním informačních a komunikačních technologií.

Součástí semináře bude exkurze do chemického závodu a přednášky pracovníků VŠ a zástupců chemické firmy k problematice výuky chemie na ZŠ a SŠ.

Poplatek aktivních účastníků semináře je 250 Kč, ostatních účastníků 650 Kč.

Organizační výbor: prof. RNDr. Hana Čtrnáctová, CSc.; prof. PhDr. Martin Bílek, Ph.D.; prof. Ing. Karel Kolář, CSc.; doc. RNDr. Marta Klečková, CSc.; RNDr. Petr Koloros, Ph.D.; PaedDr. Vladimír Sirotek, CSc.

Vyplněnou přihlášku zašlete, prosím, nejpozději do **15. srpna 2015** na adresu:
PhDr. Stanislav Voleman, Na hřebenech I 17, 147 00 Praha 4, nebo na email: vnu@voleman.cz