

PATENTOVÝ SPIS

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRUMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2012-62**
(22) Přihlášeno: **30.01.2012**
(40) Zveřejněno: **09.01.2013**
(Věstník č. 2/2013)
(47) Uděleno: **04.12.2012**
(24) Oznámení o udělení ve Věstníku: **09.01.2013**
(Věstník č. 2/2013)

(11) Číslo dokumentu:

303 617

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.:
C10B 53/02 (2006.01)
B01J 21/00 (2006.01)

(56) Relevantní dokumenty:

WO 2009018531 A1; US 2009227823 A1; WO 2004092305 A1; CN 202072663U U.

(73) Majitel patentu:

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 6 -
Dejvice, CZ

(72) Původce:

Kurc Ladislav Ing. CSc., Praha 5, CZ
Krpelík Zdeněk Ing., Zubří, CZ
Káčerik Martin Ing., 97404 Banská Bystrica, SK

(74) Zástupce:

Společná advokátní kancelář Všeťečka Zelený Švorčík
Kalenský a partneři, JUDr. Michal Havlík, Hálkova 2,
Praha 2, 12000

(54) Název vynálezu:

**Způsob úpravy suroviny pro získávání biooleje
rychlou pyrolýzou dřeva**

(57) Anotace:

Je popsáno zvýšení energetického výtěžku biooleje až o 26 %
procesem rychlé pyrolýzy dřeva prováděné za teploty 350 až
750 °C, za procesního tlaku 10 až 1000 kPa, s dobou zdržení
vznikající parní fáze v horké reakční zóně nižší než 10 s, v
kontinuálním nebo vsádkovém uspořádání, při kterém se
použije jako surovina dřevo, které je metodou výměny iontů
ošetřeno roztokem vzniklým působením roztoku kyseliny
sírové na vodou vyluhovaný dřevný popel.

CZ 303617 B6

Způsob úpravy suroviny pro získávání biooleje rychlou pyrolýzou dřeva

Oblast techniky

Tento vynález se týká způsobu úpravy suroviny pro výrobu biooleje ze dřeva. Bioolej vzniká rychlou pyrolýzou za současného katalytického působení jednoho nebo více katalyticky aktivních prvků cíleně dodaných do suroviny.

Dosavadní stav techniky

Klasická pyrolýza biomasy je tepelný proces, při němž probíhají termolýzní reakce, je prováděna bez přístupu vzduchu, jejími produkty jsou jednak pevný zbytek (analog dřevěného uhlí označovaný jako biouhel), jednak kapalně podíly (bioolej a voda) a spalitelné plyny. Bioolejem je v tomto textu označována komplexní směs látek, které jsou za podmínek pyrolýzy v plynném skupenství, po ochlazení na normální teplotu jsou v kapalném skupenství. Bioolej nezahrnuje vodu. Bioolej lze využít jako energetickou surovinu, například jako specifické motorové palivo nebo jako surovinu pro rafinérské zpracování na součást standardních motorových paliv. Tato možnost využití biooleje vedla k inovaci pyrolýzy, kterou se zvyšuje účinnost přeměny dřeva na bioolej. Inovace spočívala v rychlém ohřevu suroviny na vysokou teplotu, v krátké reakční době a v rychlém ochlazení plynných produktů. Inovovaný proces je označován jako rychlá pyrolýza nebo jako mžiková pyrolýza nebo jako zkapaňování dřeva. V tomto procesu se teploty pohybují od 350 °C do 750 °C a doby zdržení par v horké zóně činí zlomky až desítky sekund.

Podmínky, za nichž probíhá termolýza dřeva, přes uvedené označení, jsou bližší spíše průmyslovému procesu krakování než petrochemické pyrolýze. Při zpracování fosilních surovin krakováním i pyrolýzou je cílem získání užitečných menších molekul z vysokomolekulárních látek, petrochemická pyrolýza je však z termodynamických důvodů nekatalytický vysokoteplotní proces, zatímco rafinérské krakování je provozováno jako katalytický i nekatalytický termický proces. Podobně jako krakování, není termické štěpení dřeva termodynamicky řízený proces a rovněž jsou známy katalytické i nekatalyzované způsoby termolýzy dřeva.

Použití katalyzátorů jako jsou sloučeniny alkalických kovů, Ni, Pt, Zn, Fe, Al, Si, Ti, při rychlé pyrolýze dřeva vedlo k dalšímu zvýšení přeměny sušiny dřeva na bioolej. Patentová přihláška Spojených států amerických (US 20100212215) uvádí, že nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím kapalně výtěžek pyrolýzy je výběr katalyzátoru přidávaného k pyrolyzované surovině. Patentová přihláška dále uvádí, že výtěžek pevného zbytku (biouhlu) je u katalyzované pyrolýzy na stejné úrovni jako poskytuje nekatalyzovaná rychlá pyrolýza dřeva. Katalyzátorem H-ZSM-5 se urychlí demethoxylační a další hydrogenolýzní reakce, takže v produkovaném oleji tvoří kyslík jen 21,4 %.

Při detailnějším pohledu na uplatnění katalýzy při termolýze dřeva se ukazuje, že tato oblast je nejednoznačná. Často je ke dřevu přidáván prekurzor katalyzátoru a jeho aktivní forma vznikne teprve během termického procesu. Katalyzátor tohoto procesu se vymyká jednoduché definici katalyzátoru: „katalyzátor je látka, která urychluje specifické reakce, ale sama se nespotřebovává“. Katalyzátor termolýzy dřeva se v některých uspořádáních spotřebovuje společně se surovinou a z procesu vystupuje v proudu – biouhlu. Důvodem je skutečnost, že katalyzátor je obvykle v pevné formě, stejně jako zbytek z pyrolýzy dřeva (biouhel) a tyto dvě entity nelze jednoduše oddělit během pyrolýzy. Životnost katalyzátoru je srovnatelná se střední dobou zdržení suroviny v pyrolýzním reaktoru.

Přínosy katalytického efektu by měly být vyšší než náklady na pořízení katalyzátoru a jeho účinné zavedení do pyrolyzované suroviny. S ohledem na tuto zákonitost vyplývá, že katalyzátor by měl být levný a nenákladně zavedený do suroviny.

Podstata vynálezu

Podle tohoto vynálezu je zvýšení energetického výtěžku biooleje až o 26 % dosaženo způsob
 5 úpravy suroviny pro proces rychlé pyrolýzy dřeva zaměřený na získávání biooleje prováděný za
 teploty 350 až 750 °C, za procesního tlaku 10 až 1000 kPa, s dobou zdržení vznikající plynné
 fáze v horké reakční zóně nižší než 10 s, v kontinuálním nebo vsádkovém uspořádání, který je
 charakteristický tím, že pyrolyzovaná surovina je metodou výměny iontů ošetřena roztokem
 vzniklým působením roztoku kyseliny sírové na vodou vyluhovaný dřevný popel.

10 Zde uváděný energetický výtěžek biooleje je definován jako poměr spalného tepla biooleje
 získaného rychlou pyrolýzou určitého množství suroviny ku spalnému teplu použité suroviny. Je-
 li energetický výtěžek uváděn v procentech, je tento podíl vynásoben stem.

15 Účinek zpracování upravené suroviny se projevuje v energetické bilanci rychlé pyrolýzy tím, že
 dojde ke:

- a) zvýšení hmotnostního výtěžku organických kapalných látek na úkor pevného zbytku a/nebo
 nekondenzujících produktů pyrolýzy a/nebo obou produktů;
- 20 b) snížení obsahu organického kyslíku v elementárním složení biooleje, což vede ke zvýšení
 energetického obsahu (spalného tepla) tohoto produktu;
- c) snížení procesní teploty a tedy ke snížení energetické náročnosti procesu pyrolýzy dřeva.

25 Projevem účinku iontů v surovině mohou být jednotlivé body a) až c) nebo jejich kombinace.

Jako levný zdroj kationtů, které působí katalyticky při zkapalňování dřeva a zvyšují energetický
 výtěžek biooleje, se nabízí popel dřeva. Prosté přidávání popela k pyrolyzované surovině však
 30 nevede ke zvýšení energetického výtěžku biooleje. Původci vynálezu ale s překvapením zjistili,
 že pokud jsou katalyticky aktivní kationty zavedeny do pyrolyzované suroviny metodou iontové
 výměny z vhodného roztoku, a tudíž rovnoměrně distribuovány v pyrolyzované surovině, zvýší
 se významně energetický výtěžek biooleje v následném procesu zkapalňování dřeva (rychlé pyro-
 lýzy).

35 Podle tohoto vynálezu způsob úpravy suroviny pro proces rychlé pyrolýzy dřeva sestává ze dvou
 částí:

- a) získání roztoků iontů, kterým bude ošetřena surovina; a
- 40 b) ošetření suroviny metodou výměny iontů.

ad a) Získání roztoku iontů pro ošetření pyrolyzované suroviny

Zdrojem roztoku iontů, kterým se ošetří surovina pyrolýzy, je dřevný popel, který však obsahuje
 dominantně vápenaté ionty, které působí inhibičně na zkapalňování dřeva. Druhou hlavní složkou
 45 popela jsou sloučeniny draslíku, jejichž účinek na zkapalňování dřeva při vysokých koncentra-
 cích není kladný, a proto se do roztoku iontů přidávají jen v takovém množství, aby se dosáhlo
 vhodného pH nebo limitní koncentrace draslíku v surovině 0,1 až 0,15 hm. %.

Prvním krokem přípravy roztoku iontů je s výhodou standardizace suroviny, při které je dřevný
 50 popel vyžihán při 550 °C v proudu vzduchu tak, aby došlo k oxidaci, tedy spálení, zbytků spali-
 telných látek. Dalším krokem je loužení popela vodou, přičemž část vzniklého vodného výluhu
 se může použít k úpravě pH roztoku pro iontovou výměnu. Popel a voda se smíchají v hmotnost-
 ním poměru od 1 : 3 do 1 : 15 a míchají se takovou dobu, až směs dospěje do rovnováhy, tj. dal-
 ším mícháním se nemění koncentrace rozpuštěných látek. Jejich koncentrace může být zjišťována

pomocí měření hodnoty pH. Vodný výluh je totiž bazický a kationty v něm rozpuštěné jsou tvořeny z 80 až 95 % alkalickými kovy, další významný kation rozpuštěný ve výluhu je hořečnatý, vápník je mezi kationty výluhu zastoupen v množství méně než 1 %. Do vodného výluhu se z popela rozpustí 50 až 90 % ze všech kationtů alkalických kovů obsažených v surovině. Vodný výluh se oddělí filtrací.

Ve vodě nerozpuštěná část popela se v dalším kroku podrobuje loužení kyselinou sírovou zředěnou na koncentraci např. 0,5 až 2,0 mol/l. Koncentraci používané kyseliny lze volit, ta určuje koncentraci z ní vzniklé směsi iontů. Dále lze měnit poměr kyseliny a popela při jeho vyluhování, což rozhoduje o konečném pH získaného roztoku kationtů. Je výhodné přidat takové množství kyseliny sírové, aby v ustáleném stavu bylo pH výluhu kolem 4. Celkové množství přidávané kyseliny sírové je závislé na složení popela a může dosahovat 7 až 10 mol_{k. sírové}/kg_{popela}.

Dalším krokem přípravy roztoku iontů je úprava pH výluhu získaného pomocí roztoku kyseliny sírové (obsah zbytkové kyseliny sírové v roztoku iontů je menší než 0,05 mol/kg_{popela}). Příliš kyselé pH se upravuje pomocí vodného výluhu popela, který obsahuje cca 0,8 mol_{alkali}/kg_{popela}. Vodným výluhem se upraví pH výluhu zředěné kyseliny sírové na hodnotu 5 až 7. Při úpravě pH se z roztoku vysráží nerozpustné složky, především křemičitany. Proto sraženina potřebuje dostatečnou dobu zrát (alespoň 10 hodin). Odfiltrováním sraženiny se získá roztok iontů, který se v dalším stupni zavádí do suroviny. Rozdělením loužení popela do dvou stupňů (loužení vodou a následné loužení kyselinou sírovou) tak jak bylo popsáno výše, se získají tři podíly:

- (i) vodný výluh, který obsahuje především sloučeniny alkalických kovů;
- (ii) výluh zředěné kyseliny sírové, který obsahuje sloučeniny kovů jako Fe, Zn, Mn, Ni, Cu, Al;
- (iii) pevný zbytek po loužení zředěnou kyselinou sírovou, který je tvořen především síranem vápenatým.

Popel, z něhož se získává roztok iontů, nemá ustálené složení. Kationty popela jsou obvykle tvořeny z 30 až 60 % vápenatými, z 30 až 60 % draselnými, z 10 až 30 % hořečnatými a z 10 až 20 % sodnými ionty, další jednotlivé ionty jsou zastoupeny v množství do 10 %. Z ostatních kovů jsou hmotnostně významné hlinité, měďnaté, železité, manganaté, nikelnaté a zinečnaté ionty, které jsou obsaženy v podílu (ii), který se po úpravě pH použije na ošetření pyrolyzované suroviny.

ad b) Ošetření suroviny metodou výměny iontů

Obecně lze zavedení katalyticky působícího roztoku iontů k pyrolyzované surovině provést několika způsoby. Roztokem iontů lze dřevo impregnovat. Koncentrovanější roztok iontů lze aplikovat postřikem. Jak již bylo uvedeno, nevýhodou obou těchto metod je nerovnoměrné rozmístění kationtů v surovině, (ty jsou lokalizovány na povrchu částic dřeva nebo částečně na vnitřním povrchu dřeva), což má za následek nevýznamný vliv na energetický výtěžek biooleje v procesu rychlé pyrolýzy dřeva.

Ošetření suroviny metodou výměny iontů probíhá v loži suroviny zaplaveném ošetřujícím roztokem iontů po dobu 1 až 48 hodin a teplotě 20 až 100 °C. Toto ošetření suroviny vyžaduje její úplné zaplavení včetně vnitřního volného prostoru dřeva (tracheje a tracheidy, transportní kanálky, lumen, porézní struktura ligninu), kterému je nutno cíleně napomoci. Iontovou výměnou se přednostně do objemu dřeva váží vícemocné ionty na úkor nížemocných. Protože roztok iontů je především tvořen dvoj- a trojmocnými kationty kovů, jejichž katalytický účinek byl prokázán, dochází při iontové výměně k nahrazování jednomocných kationtů alkalických kovů ve dřevě výšemocnými kationty. Při iontové výměně se roztok obohacuje o kationty alkalických kovů a ochuzuje se o katalyticky působící kationty kovů, zatímco u dřeva – budoucí suroviny pyrolýzy – je tomu naopak. Iontová výměna je rovnovážný děj, který za teploty 20 °C dospěje do rovnováhy za více než 24 hodin. Tato doba je minimální pro přiblížení se rovnovážnému stavu. Dobu

potřebnou pro dosažení iontové rovnováhy mezi dřevem a roztokem lze snížit zvýšením teploty při tomto procesu. Zvýšením teploty o 10 °C se obvykle doba zkracuje na 75 % původní doby.

Před vlastní pyrolýzou je žádoucí upravit vlhkost suroviny. Po aplikaci roztoku iontů tvoří voda více než 50 % hmoty suroviny. Vlhkost se při pyrolýze chová jako inertní látka, má ale vliv na parametry pyrolýzy – vyšší hodnota zpomalí ohřev suroviny na reakční teplotu. Nastavení vlhkosti na optimální úroveň se obvykle provádí sušením. Jeho podmínky jsou odlišné od doporučení pro sušárny dřeva. Sušení suroviny pro pyrolýzu je žádoucí provádět s co nejmenší relativní vlhkostí sušicího média, aby docházelo k pnutí v sušených částicích dřeva a k jejich popraskání. Tímto způsobem se snižuje efektivní velikost pyrolyzovaných částic, především nejrozměrnějších částic, což je žádoucí.

Protože surovina pro přípravu roztoku iontů (popel) není ustáleného složení, ani složení roztoku iontů (katalyticky působících iontů) není ustálené. Pro každou odlišnou směs iontů i různý způsob jejich aplikace na pyrolyzovanou surovinu je nutné optimalizovat podmínky pyrolýzy z hlediska dosažení maximálního energetického výtěžku biooleje. Podmínkami pyrolýzy se rozumí především teplota, rychlost jejího dosažení a zchlazení produktů, rovněž reakční doba, tedy střední doba zdržení plynných produktů v horké zóně, kterou lze ovlivňovat nastavením průtoku inertního plynu při pyrolýze nebo vlhkostí suroviny nebo změnou rychlosti dávkování suroviny do reaktoru.

Podmínky vlastní pyrolýzy upravené suroviny je nutno experimentálně optimalizovat na používaném zařízení.

Pro rychlou pyrolýzu dřeva zaměřenou na produkci biooleje obecně platí, že čím je nižší obsah organicky vázaného kyslíku v biooleji, tím je vyšší jeho spalné teplo. Pro hodnocení účinnosti procesu přeměny dřeva na kapalná paliva je rozhodující energetický výtěžek biooleje, hmotnostní výtěžek lze využít jen výjimečně. Pomocí hmotnostního výtěžku je možné srovnávat pouze takové kapalné produkty pyrolýzy, jejichž spalné teplo je přibližně shodné což je splněno u vzorků se stejným obsahem vody a organicky vázaného elementárního kyslíku.

Příklady provedení vynálezu

Energetický výtěžek byl také aplikován při hodnocení suroviny upravené podle tohoto vynálezu. V bilančním testu rychlé pyrolýzy byly hodnoceny tři vzorky. Vzorek 1 a 2 jsou suroviny (dřevo) upravené takovým způsobem, aby v nich byl zvýšen obsah katalyticky aktivních kationtů. Vzorek 1 byl upraven způsobem podle vynálezu, ve vzorku 2 byl zvýšen obsah iontů impregnací. Třetí vzorek je neošetřené dřevo s průměrným obsahem kationtů. Bylo zjištěno, že energetický výtěžek dřeva ošetřeného podle tohoto vynálezu (vzorku 1) je o 26 % vyšší než energetický výtěžek srovnávacího vzorku 3.

Příklad 1

Způsob úpravy pyrolyzované suroviny podle vynálezu

1a) Příprava katalyticky působící směsi iontů (ošetřujícího roztoku iontů).

Jako surovina pro přípravu roztoku iontů byl použit popel ze dřeva, který byl v elektricky ohřívané trubkové peci při průtoku vzduchu asi 200 ml / min žhán po dobu 6 hodin při teplotě 550 °C. Tímto zpracováním se hmotnost popela snížila o 27 %.

Ke 300 g vyžháného popela bylo přidáno 1500 g vody. Po smíchání těchto složek byla suspenze 14 hodin míchána při laboratorní teplotě. pH roztoku se poslední hodinu neměnilo a bylo 12,8.

5 Titrací vzniklého vodného výluhu na fenolftalein bylo zjištěno, že výluh obsahuje 0,56 mol alkalických látek. Filtrací byl oddělen výluh od nerozpustného zbytku, zbytek byl usušen do konstantní hmotnosti a zvážen (287,4 g). 280,0 g tohoto vodou vyluhovaného zbytku bylo smícháno s 4200 g zředěné kyseliny sírové o koncentraci 0,5014 mol/l a vzniklá suspenze byla míchána 16 hodin. Poslední dvě hodiny se pH, jehož hodnota byla 4,3, neměnilo. Poté byl pevný zbytek odfiltrován a usušen do konstantní hmotnosti a zvážen (348,8 g). Ve výluhu byla titračně stanovena volná kyselina sírová, jejíž celkové množství ve výluhu bylo 0,016 mol. Během loužení zreagovalo 8,27 mol_{k. sírové}/kg_{popela}.

10 Vodný výluh obsahoval (jako prvky): draslík 49,3 g/kg_{popela}
sodík 0,8 g/kg_{popela}
hořčík 0 g/kg_{popela}
vápník 0,06 g/kg_{popela}

15 Výluh získaný pomocí 0,5M H₂SO₄ obsahoval (jako prvky):

železo 1,54 g/kg_{popela} draslík 26,16 g/kg_{popela}
mangan 2,51 g/kg_{popela} sodík 0,95 g/kg_{popela}
zinek 4,4 g/kg_{popela} hořčík 17,58 g/kg_{popela}
20 vápník 6,16 g/kg_{popela}

Tab. I: Obsah kationtů v popelu a dvou zbytcích po loužení (jako prvky) stanovený XRF analýzou

25

Prvek	Popel [hm. %]	Zbytek po loužení vodou [hm. %]	Zbytek po loužení H ₂ SO ₄ [hm. %]
Draslík	8,41	3,58	0,97
Sodík	0,27	0,20	-
Vápník	50,87	50,56	48,71
Hořčík	2,69	2,81	0,29
Hliník	2,08	2,06	1,17
Mangan	2,86	3,01	2,22
Železo	0,72	1,63	1,22
Zinek	0,15	0,16	0,10
Chrom	-	-	-
Křemík	2,61	3,49	2,05

30 pH roztoku síranů (získaného pomocí roztoku H₂SO₄) bylo upraveno vodným výluhem na 5,5 a vzniklá sraženina po 14 hodinách zrání zfiltrována. Filtrát je označován jako roztok katalyticky působících iontů. Tento roztok se může zahustit podle potřeby na odparce.

1b) Ošetření pyrolyzované suroviny roztokem iontů připraveným podle bodu 1a)

35 Výchozí surovinou pro pyrolýzu (před úpravou podle patentu) bylo dřevo břízy bělokore s průměrným obsahem kationtů v pletivech tohoto jedince (tabulka II). Kmenové dřevo bylo rozřezá-

no elektrickou kotoučovou pilou na piliny a ty vysušeny do konstantní hmotnosti. Toto dřevo sloužilo k přípravě vzorků 1 a 2, neupravené je použito jako vzorek 3 (srovnávací).

5 Tab. II: Koncentrace jednotlivých prvků ve dřevě břízy bělokoré

Koncentrace prvků ve dřevě břízy bělokoré [mg _{prvku} /kg _{dřeva}]									
Al	Ca	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Ni	Zn
40,88	658,14	10,70	84,87	579,88	117,19	135,13	20,14	0,5	42,37

10 K 500 g pilin v Erlenmayerově baňce bylo přidáno 5 l roztoku obsahujícího výluh z 600 g popela získaný pomocí 0,5M H₂SO₄ (příprava roztoku viz 1a)). Nad touto směsí byl snížen tlak z atmosférického na 5 kPa. Tento tlak byl udržován, dokud z pórů pilin unikal vzduch, poté byl obnoven atmosférický tlak. Následovalo klidové stání směsi a po 5 minutách se operace opakovala. Opět po 5 minutách stání se opakovala evakuace, tentokrát doba potřebná na odsátí vzduchu unikajícího z pórů dřeva nepřekročila ani 1 minutu. Cílem pulzování tlaku je úplné zaplavení dřeva, tedy
15 odstranění veškerého vzduchu z hmoty dřeva. Poté, kdy byl obnoven atmosférický tlak, byla baňka se směsí umístěna na magnetickou míchačku a její obsah byl 24 hodin míchán při teplotě 20 °C. Po této době a oddělení kapalné a pevné fáze byly piliny opláchnuty 200 ml vody a vysušeny při 105 °C do konstantní hmotnosti. Takto upravená surovina – vzorek 1 – byla pyrolyzována v bilančním testu (viz Příklad 3).

20

Příklady 2

Způsob úpravy suroviny impregnací

25

2a) Příprava katalyticky působící směsi iontů je identická s popisem příkladu 1 a)

2b) Impregnace pyrolyzované suroviny roztokem iontů připraveným podle bodu 1a)

30 Výchozí surovinou bylo stejně jako v Příkladu 1 dřevo břízy bělokoré s průměrným obsahem kationtů uvedených v tabulce II, rozřezané elektrickou kotoučovou pilou na piliny, které byly vysušeny do konstantní hmotnosti.

35 K 500 g pilin v Erlenmayerově baňce bylo přidáno 5 l roztoku obsahujícího výluh z 600 g popela získaný pomocí 0,5M H₂SO₄ (příprava roztoku viz 1a)). Nad touto směsí byl snížen tlak z atmosférického na 5 kPa. Tento tlak byl udržován, dokud z pórů pilin unikal vzduch, poté byl obnoven atmosférický tlak. Následovalo klidové stání směsi a po 5 minutách se operace opakovala. Opět po 5 minutách stání se opakovala evakuace, tentokrát doba potřebná na odsátí vzduchu unikajícího z pórů dřeva nepřekročila ani 1 minutu. Směs byla ponechána 5 minut za atmosférického tlaku a pak byl impregnační roztok oddělen od štěpek, ty byly opláchnuty 200 ml vody a vysušeny při teplotě 105 °C na absolutně suché. Takto upravená surovina – vzorek 2 – byla pyrolyzována v bilančním testu (viz Příklad 3).

45 Příklad 3

Bilanční pyrolýza

50 Pyrolýzní jednotka se skládala z válcovitého vodorovně uloženého reaktoru těchto rozměrů: průměr 290 mm, délka válcové části 890 mm, reaktor byl z vnějšku ohříván přímým plamenem o výkonu 22 kW, obě základny válcovitého reaktoru byly opatřeny osovou trubicí dlouhou

200 mm, která byla na jedné straně propojena s dávkovacím zařízením suroviny (netočícím se). Reaktor zde byl trvale uzavřen válcem suroviny o délce 90 mm, který nedovoloval pyrolýzním plynům protékat dávkovací cestou. Druhá základna byla snímatelná, připojená k reakční nádobě přírubou. Po odejmutí základny se vzniklým otvorem z reaktoru periodicky vyjímali biouhel, základna sloužila také k odvodu zplyněných produktů pyrolýzy. Směrem do vnitřku reaktoru byl na základnu pevně přichycen plášť válce z nerezového síta (průměr nerezového drátu 0,3 mm, velikost ok 0,3 x 0,35 mm) rozměry povrchu válce byly průměr 160 mm, výška 200 mm. Tato vestavba zabraňovala úletu biouhlu z reaktoru do vzdušného chladiče. Reaktorem bylo během pyrolýzy otáčeno okolo podélné osy s frekvencí 12 otáček za minutu. Trubka, která byla pevně spojena se základnou a tedy s reaktorem, se otáčela spolu s ním a byla zasunuta do statické trubky o délce 4,5 m, která sloužila jako vzdušný chladič. Na vzdušný chladič navazoval separátor kapalných fází (S_1) se spodní výpustí, plynné podíly s teplotou nižší než 260 °C byly vedeny teflonovou trubicí do skleněné baňky (separátor S_2) osazené účinnými zpětnými chladiči, v nichž se plynná fáze ochladila na méně než 50 °C. Kondenzát stékal do baňky, z níž byl periodicky vypouštěn. Objem ochlazeného plynu byl měřen průtokoměrem. Na pyrolýzní jednotce byla v několika bodech měřena teplota. Jednak byla bezkontaktním teploměrem snímána teplota vnější stěny válcové části pyrolýzního reaktoru těsně před výstupem plynů z reaktoru (T_1), dále byla snímána teplota plynů na vstupu do vzdušného chladiče (T_2), dále teplota na výstupu ze separátoru S_1 (T_3) a teplota za vodními chladiči (T_4). Teploty T_2 , T_3 a T_4 byly snímány termočlánky zasunutými do proudu plynné fáze.

Pyrolýzní reaktor pracoval v polokontinuálním režimu, surovina byla dávkována kontinuálně, biouhel byl z reaktoru vyjímán periodicky, vždy se změnou suroviny. Optimální režim byl nastaven pomocí rychlosti dávkování suroviny, ostatní parametry byly konstantní. Výsledky pyrolýzy byly vyhodnoceny na základě 15 minut ustáleného chodu jednotky.

Teploty dosahované během měřené periody pyrolýzy:

$T_1 = 410$ až 500 °C

$T_2 = 160$ až 230 °C

$T_3 = 100$ až 120 °C

$T_4 = 20$ až 40 °C

Jako produkt byla odebírána ze separátorů S_1 a S_2 kapalina po dosažení teploty $T_3 = 100$ °C v ustáleném chodu jednotky. Kondenzát, který se v těchto separátorech shromáždil před zahájením měření, byl vypuštěn a nebyl součástí produktu. Vyprodukovaná kapalina byla následně zfiltrována, aby se odstranily pevné částice, které by mohly způsobovat polymeraci. Ze zfiltrovaných kapalných fází byl odebrán vzorek a kalorimetricky byla stanovena spalná tepla. Na základě známé hmotnosti jednotlivých produktů a jejich spalných tepel byl spočítán energetický výtěžek pyrolýzy (viz tabulka II).

Vzorky biooleje byly komplexně analyzovány. Metodou Karl Fischera byl stanoven obsah vody, organickou elementární analýzou byl zjištěn obsah kyslíku, po odečtení příspěvku vody byl vyčíslen obsah organického kyslíku.

Bilanční pyrolýza vzorků 1, 2 a 3

Postupem specifikovaným výše byly pyrolýzovány připravené vzorky suroviny. Surovinou srovnávací bilanční pyrolýzy byl vzorek 3, tedy nativní dřevo břízy bělokoré vysušené do konstantní hmotnosti.

Pro každý vzorek byla stanovena optimální rychlost dávkování do pyrolýzy. Ta byla pro vzorek 1 o 45 % a pro vzorek 2 o 30 % vyšší než u vzorku 3, kde činila 18 g/min.

Kalibrovanou metodou GC–MS bylo určeno kvalitativní i kvantitativní složení biooleje.

5 Tabulka III:

Charakteristika vzorků dřeva a základní bilanční charakteristiky produktů bilanční pyrolýzy

10	Parametr	Vzorek 1 Příklad 1	Vzorek 2 Příklad 2	Vzorek 3 neošetřené dřevo
Charakterizace pyrolyzovaných surovin				
	Sušina (%)	100	100	100
15	Popeloviny v sušině (%)	1,27	1,57	0,44
	Koncentrace Ca+Mg (mg/kg _{sušiny})	1320	1971	775
	Koncentrace K+Na (mg/kg _{sušiny})	1920	1395	600
	Koncentrace Fe (mg/kg _{sušiny})	112	94	85
	Koncentrace Zn (mg/kg _{sušiny})	305	225	42
20	Koncentrace Mn (mg/kg _{sušiny})	405	447	135
Produkty pyrolýzy (bez vody)				
25	Hmotnost biooleje (g/kg _{suroviny})	296	290	248
	Hmotnost pevného zbytku (g/kg _{suroviny})	255 až 260		
	Spalné teplo biooleje (MJ/kg _{produktu})	29,01	28,4	30,6
30	Organický kyslík v biooleji (%)	16,84	17,26	16,84
	Energetický výtěžek biooleje (%)	53	48	42
35	Jestliže výtěžek srovnávacího vzorku 3 byl označen jako 100 %, pak relativní energetický výtěžek vztahený k tomuto vzorku je pro vzorek 2 = 114,3 % a pro vzorek 3 = 126,2 %.			

PATENTOVÉ NÁROKY

- 5 1. Způsob úpravy suroviny pro proces rychlé pyrolýzy dřeva zaměřený na získávání biooleje prováděný za teploty 350 až 750 °C, za procesního tlaku 10 až 1000 kPa, s dobou zdržení vznikající plynné fáze v horké reakční zóně nižší než 10 s, v kontinuálním nebo vsádkovém uspořádání, **vyznačující se tím**, že pyrolyzovaná surovina je metodou výměny iontů ošetřena roztokem vzniklým působením roztoku kyseliny sírové na vodou vyluhovaný dřevný popel.
- 10 2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že část vodního výluhu z loužení dřevného popela se použije k úpravě pH roztoku pro iontovou výměnu.
- 15 3. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že pH roztoku pro iontovou výměnu se upraví vodným výluhem z loužení dřevného popela na hodnotu 4 až 7.
- 20 4. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že iontová výměna probíhá v loži suroviny zaplaveném ošetřujícím roztokem iontů po dobu 1 až 48 hodin, při teplotě 20 až 100 °C.

Konec dokumentu
