



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING

ENERGETICKÝ ÚSTAV

ENERGY INSTITUTE

REAKTORY PRO RYCHLOU PYROLÝZU

FAST PYROLYSIS REACTORS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Jonáš Fencí

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Patrik Elbl

BRNO 2020

Zadaní bakalářské práce

Ústav: Energetický ústav
Student: **Jonáš Fencel**
Studijní program: Strojírenství
Studijní obor: Základy strojního inženýrství
Vedoucí práce: **Ing. Patrik Elbl**
Akademický rok: 2020/21

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

Reaktory pro rychlou pyrolýzu

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Pyrolýzní proces patří k perspektivním technologiím úpravy biomasových paliv. Při rychlé pyrolýze vznikají tři produkty: primárně pyrolýzní olej (cca. 70 %) a v menším množství také pyrolýzní plyn a tuhý zbytek (char), které je možné využít v různých aplikacích. Provozní parametry reaktoru, jako je rychlost ohřevu a doba setrvání par, jsou klíčové faktory pro maximální výtěžek pyrolýzního oleje. Cílem této práce bude popsat proces rychlé pyrolýzy, reaktory používající se pro rychlou pyrolýzu a jejich aplikace.

Cíle bakalářské práce:

- Popsat proces rychlé pyrolýzy,
- Popsat produkty pyrolýzního procesu a jejich využití,
- Shrnout technologie rychlé pyrolýzy.

Seznam doporučené literatury:

DAHLQUIST, Erik. Technologies for converting biomass to useful energy: combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation. Boca Raton: CRC Press, 2013. Sustainable energy developments. ISBN 978-0-203-12026-2.

WANG, Shurong a Zhongyang LUO. Pyrolysis of biomass. Beijing: Science Press, 2017. GREEN alternative energy resources, v. 1. ISBN 978-3-11-037457-5.

BASU, Prabir. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Third edition. London: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-812992-0.

Termín odevzdání bakalářské práce je stanoven časovým plánem akademického roku 2020/21

V Brně, dne

L. S.

doc. Ing. Jiří Pospíšil, Ph.D.
ředitel ústavu

doc. Ing. Jaroslav Katolický, Ph.D.
děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářské práce má za cíl popis procesu rychlé pyrolýzy, jejích produktů a technologií pracujících na principu rychlé pyrolýzy využívajících biomasy jako paliva.

V první části práce je popsána biomasa a možnosti jejího energetického využití. Druhá část se zaměřuje na charakteristiku a historii pyrolýzy. Ve třetí části je popsán proces rychlé pyrolýzy, přeměna na bio-olej a důležité parametry procesu pro získání maximálního kapalného výtěžku. Dále jsou popsány jednotlivé složky vznikající při rychlé pyrolýze a jejich využití. Ve čtvrté části jsou popsány typy reaktorů pro rychlou pyrolýzu, jejich výhody a nevýhody. A na závěr jsou uvedeny a popsány největší pyrolýzní jednotky operující v praxi.

Klíčová slova

Pyrolýza, rychlá pyrolýza, bio-olej, pyrolýzní produkt, pyrolýzní reaktor, pyrolýzní jednotka

ABSTRACT

The aim of the bachelor thesis is a description of a fast pyrolysis process, its products and technologies based on the principle of fast pyrolysis using biomass as a fuel.

In the first part of the thesis biomass and its energetical usage is described. The second part focuses on a characteristics and history of pyrolysis. The third part describes fast pyrolysis process, conversion to bio-oil and important process parameters to obtain maximum liquid yield. Furthermore, single components obtained from the fast pyrolysis process and their usage is described. The fourth part describes types of fast pyrolysis reactors, their advantages and disadvantages. At last, the largest pyrolysis units operating in practice are described.

Key words

Pyrolysis, fast pyrolysis, bio-oil, pyrolysis product, pyrolysis reactor, pyrolysis unit

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE

FENCL, Jonáš. *Reaktory pro rychlou pyrolýzu* [online]. Brno, 2021 [cit. 2021-05-08]. Dostupné z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/132002>. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, Energetický ústav. Vedoucí práce Patrik Elbl.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci na téma **Reaktory pro rychlou pyrolýzu** vypracoval samostatně s použitím odborné literatury a pramenů, uvedených v seznamu, který tvoří přílohu této práce.

.....
Datum

Jméno a příjmení

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji tímto své rodině za jejich podporu během celého studia. Také bych rád poděkoval vedoucímu mé práce, panu Ing. Partriku Elblovi za cenné připomínky a rady, které mi poskytoval při vypracování závěrečné práce a za pohotové a pohodové jednání.

OBSAH

ÚVOD.....	11
1 Biomasa	12
1.1 Zdroje biomasy	12
1.2 Způsoby zpracování biomasy pro získání energie	13
2 Pyrolýza	14
2.1 Historie pyrolýzy	14
2.2 Charakteristika pyrolýzy	15
2.3 Typy pyrolýzních procesů	16
3 Rychlá pyrolýza	18
3.1 Vliv provozních parametrů na vznik jednotlivých produktů	18
3.1.1 Vliv rychlosti ohřevu	19
3.1.2 Vliv teploty	19
3.1.3 Vliv doby držení par	20
3.2 Produkty rychlé pyrolýzy	20
3.2.1 Kapalná složka	20
3.2.2 Pevná složka	22
3.2.3 Plynné produkty	23
4 Reaktory pro rychlou pyrolýzu	25
4.1 Reaktor se stacionárním fluidním ložem	25
4.2 Reaktor s cirkulujícím fluidním ložem	26
4.3 Rotační kuželový reaktor	27
4.4 Ablací reaktor	29
5 Technologie rychlé pyrolýzy ve světě	31
5.1 Dynamotive	31
5.2 Ensyn Technologies	32
5.3 Biomass Technology Group	33
5.4 Shrnutí	34
ZÁVĚR	35
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	36
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	39
SEZNAM OBRÁZKŮ	40
SEZNAM TABULEK	41

ÚVOD

Proces pyrolýzy je znám již tisíce let. Konkrétně bylo využíváno procesu pomalé pyrolýzy, kdy bylo v hliněných pilířích pyrolyzováno dřevo pro získání dřevěného uhlí. Obecně bylo dřevo nejčastěji využívaným palivem pro získání tepla či světla, a to až do dob průmyslové revoluce a těžby fosilních paliv – uhlí, ropa a zemní plyn.

Ovšem, jak se čím dál více ukazuje, využívání fosilních paliv má negativní vliv na tuto planetu. Jelikož se tato paliva nacházejí pod povrchem, jejich těžba je náročná a významným způsobem devastuje přírodu. Jejich spalování poté vypouští značné množství nežádoucích plynů přispívajících ke skleníkovému efektu. A zároveň přichází problém, že zásoby fosilních paliv se rapidně tenčí. V moderním světě spotřebovávajícím nepředstavitelné množství energie jsme již závislí na těchto palivech a není tedy možné je ze dne na den přestat využívat. Částečným řešením je zpracovávání biomasy pro získání energie. Ač biomasa nemá takové energetické kvality jako fosilní paliva, má oproti nim několik výhod. Její spalování je CO₂ neutrální. Při spalování sice vypouští skleníkové plyny, ale pouze ty, které během svého života absorbovala. Biomasa je navíc obnovitelným zdrojem, tedy alespoň dokud na této planetě bude existovat fauna a flora. V praxi je většinou využívána zbytková biomasa vzniklá v zemědělství, lesnictví, apod. nebo je využívána biomasa záměrně pěstovaná pro energetické účely. Toto odvětví je poměrně nové a stále jsou zkoumány různé druhy biomasy.

Ovšem aby byla tato, aspoň částečná, náhrada za fosilní paliva možná, je potřeba přeměnit biomasu na vhodnou formu. Ukazuje se, že tou nejlepší je kapalná forma neboli bio-olej. Tím se dostáváme k procesu a technologii, která tuto přeměnu dokáže – rychlá pyrolýza. Tento proces je starý sotva pár desítek let, a i když je stále spíše ve stádiu zdokonalování, už se ukazují jeho výhody. Již bylo vynalezeno mnoho typů reaktorů, některé vhodnější a účinnější a některé v praxi spíše nevyužitelné. Ve světě je v provozu již několik pyrolýzních jednotek využívajících různé druhy reaktorů, jimiž se společně s procesem rychlé pyrolýzy a jejími produkty zabývá tato práce.

1 Biomasa

Biomasa, lidmi nejdéle a nejvíce využívaný obnovitelný zdroj na této planetě, a to až do doby průmyslové revoluce v 18. a 19. století, kdy se hlavními zdroji tepelné energie stala fosilní paliva – uhlí, ropa a zemní plyn. Jsou to až poslední desetiletí, kdy je kladen větší důraz na životní prostředí a hledá se cesta zpět k biomase [1].

Pod pojmem biomasa si můžeme představit všechnu organickou hmotu na Zemi, tedy rostliny i živočichy (převážný podíl však tvoří rostlinná složka), a to jak živé tak i neživé. Rostliny pro růst využívají vodu, půdu, sluneční záření a oxid uhličitý (CO_2) z atmosféry, který pomocí fotosyntézy přeměňují na cukry. Živočichové zase pro růst přijímají rostliny či jiné živočichy. Zjednodušeně řečeno se jedná o uloženou sluneční energii [1].

Rostliny i živočichové se rozmnožují, proto hovoříme o biomase jako o obnovitelném zdroji. Další obrovskou výhodou biomasy oproti fosilním palivům je, že při termickém upravování biomasy a vylučování CO_2 do atmosféry se celkové množství CO_2 nezvyšuje, protože je vyloučen právě ten CO_2 , který předtím rostlina absorbovala [1].

1.1 Zdroje biomasy

Biomasa má mnoho forem, z nichž některé nejsou vhodné ke spalování, ať už kvůli vysokému obsahu určitých prvků nebo látek, které zhoršují kvalitu spalování, nebo protože při spalování vytvářejí nebezpečné emise [2]. Ve struktuře většiny druhů biomasy se nachází především celulóza, 35–50 % hmoty. Dále se zde nejvíce vyskytují hemicelulóza (20–40 %) a lignin (15–35 %). Procentuální podíly jednotlivých složek se liší s různými druhy biomasy [3]. Lignin se rozkládá v širším pásmu teplot (pomaleji¹) než celulóza a hemicelulóza, proto je jejich poměr důležitý faktor při určování, zdali je biomasa vhodná pro energetické využití [4].

Z hlediska vzniku a využití je možné biomasu vhodnou pro výrobu energie rozdělit na tyto skupiny [2, 3]:

a) Odpadní biomasa

Zbytková biomasa ze zemědělství

- rostlinné sklizňové zbytky zemědělské prvovýroby, zejména sláma obilná a řepková,
- organické zbytky zemědělské výroby, zejména chlévská mrva (hnůj),
- organické nebo rostlinné zbytky ze zpracovatelského průmyslu, zejména mlékárenského a potravinářského (např. rostlinné obaly olejnatých semen – slunečnice, tuky),

Zbytková biomasa z lesnictví

- těžební odpad z lesního hospodaření např. z prořezávek a probírek z mýtní těžby, může se jednat o pařezy, piliny, vršky stromů,
- spalitelný odpad z pilařské výroby, dřevozpracujícího a papírenského průmyslu,

Komunální organické odpady

- kaly z odpadních vod, organický tuhý komunální odpad.

¹ K rozkladu těchto stavebních látek dochází v určitém pásmu teplot [1]: hemicelulóza: 150–350 °C,
celulóza: 275–350 °C,
lignin: 250–500 °C.

b) Biomasa záměrně pěstovaná pro energetické účely

Biomasa energetických plodin 1. generace

- olejnaté: řepka a palma olejná,
- škrobnato-cukernaté: pšenice a kukuřice (v USA) na bioetanol, brambory, cukrovka,
- žitovec (Triticale – kříženec žita a pšenice) na pelety,

Biomasa energetických plodin 2. generace (tzv. ligno-celulózní plodiny)

- rychle rostoucí dřeviny: topoly, vrby, olše nebo v teplejších oblastech eukalyptus,
- nedřevnaté rostliny: energetický šťovík, konopí, ozdobnice, trvalé travní porosty.

1.2 Způsoby zpracování biomasy pro získání energie

Způsoby zpracování biomasy za účelem získání energie závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech biomasy. Důležitou vlastností je obsah vlhkosti, resp. sušiny v biomase. Pokud biomasa obsahuje zhruba do 50 % vlhkosti, je vhodná pro termochemickou konverzi [3].

Mezi tyto suché procesy patří [3, 13]:

- spalování,
- zplyňování,
- pyrolýza.

Biomasu lze využít i v případě, že obsahuje více než 50 % vlhkosti, pro tuto biomasu volíme biochemické, nebo také někdy mokré, procesy. Mezi něž patří [3]:

- alkoholové kvašení,
- metanové kvašení

Poslední možností jsou fyzikální a chemické konverze biomasy, mezi něž patří procesy [3]:

- mechanické – štípání, drcení, lisování, briketování, peletování
- chemické – esterifikace surových bio-olejů

Tab. 1.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [3]. (poznámka: tabulka 1.1 je upravena)

Typ konverze biomasy	Způsob konverze biomasy	Energetický výstup	Odpadní materiál nebo druhotná surovina
Termochemická konverze (suché procesy)	Spalování	Teplo vázané na nosič	Popeloviny
	Zplyňování	Generátorový plyn	Dehtový olej, uhlíkaté palivo
	Pyrolýza	Pyrolýzní olej, char	Plyn
Biochemická konverze (mokré procesy)	Anaerobní fermentace	Bioplyn	Fermentovaný substrát
	Aerobní fermentace	Teplo vázané na nosič	Fermentovaný substrát
Fyzikálně-chemická konverze	Esterifikace bio-olejů	Metylester bio-oleje	Glycerin

Přehledně jsou způsoby využití biomasy k energetickým účelům zobrazeny v Tab. 1.

2 Pyrolýza

Pyrolýza, nebo též odplyňování, je termická dekompozice organického materiálu na široké spektrum tuhých, kapalných i plyných produktů. Na rozdíl od spalování a zplyňování probíhá bez přítomnosti oxidačních médií nebo s jejich sníženou koncentrací tak, aby nedocházelo ke zplyňování ani spalování. Slovo pyrolýza pochází z řečtiny a skládá se ze dvou prvků: pyr “*πυρ*” - oheň a lýsis “*λυσις*” - oddělení naznačující rozpad hmoty zahřátím. K tomu dochází, pokud je překročena mez chemické stability pyrolyzované biomasy [1, 4].

2.1 Historie pyrolýzy

Již mnoho století před Kristem se používala pomalá pyrolýza (karbonizace) pro získání dřevěného uhlí ze dřeva, jež bylo nezbytné pro extrahování železa ze železné rudy. K tomu se používaly tzv. milíře², viz Obr. 2.1. Později bylo dřevěné uhlí, používané pro výrobu železa, nahrazeno uhlím, které se těžilo v dolech [1].



Obr. 2.1 Milíř [8].

V polovině čtyřicátých let 19. století začal Abraham Gesner hledat čistější hořící minerální olej, který by nahradil sazovitý olej z velryb, jenž bylo používáno jako primární palivo na východním pobřeží USA a ve východní Kanadě. Pečlivou destilací několika kusů uhlí při 427 °C, čištěním produktu za použití kyseliny sírové a vápna a redestilací, získal Gesner několik uncí čiré kapaliny. Při spalování této kapaliny v olejové lampě bylo produkováno mnohem lepší světlo než při použití velrybího tuku. Dr. Gesner pojmenoval toto palivo *kerosene* (petrolej) – z řeckého překladu jsou to slova pro vosk a olej. O pár let později začal Gesner vyrábět petrolej z ropy. Petrolej se tak stala první přepravitelnou kapalnou palivou. Vynalezením petroleje se snížil lov velryb na východním pobřeží USA a Kanady na minimum [1].

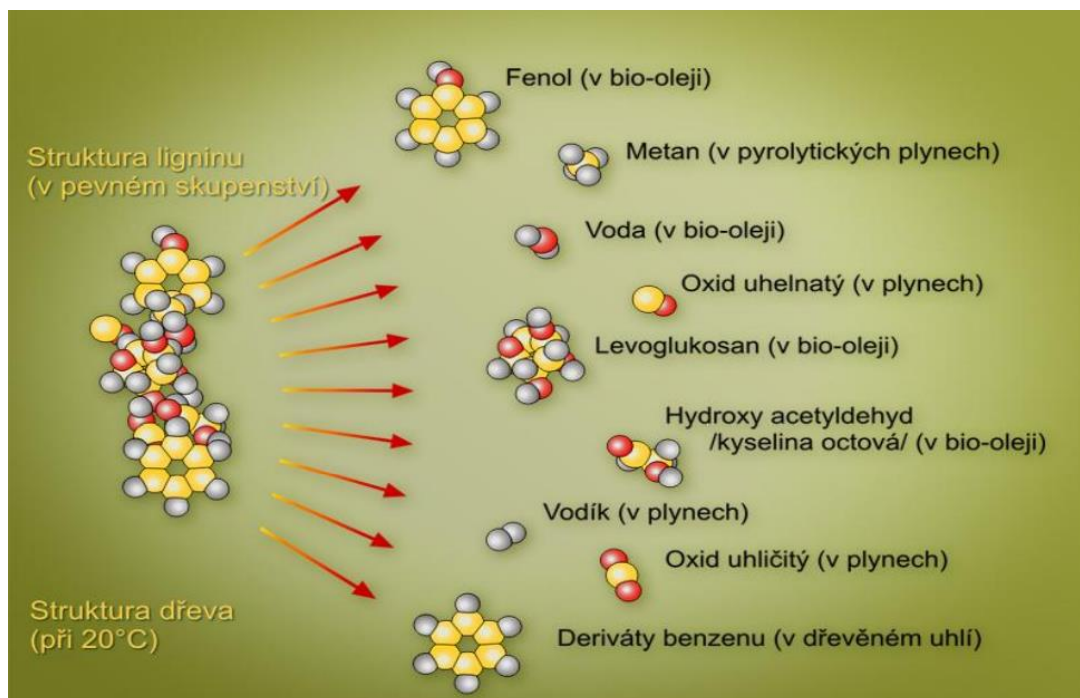
² Milíře byly postavené z různých přírodních materiálů. Povrch byl zasypán zeminou, aby se zamezilo přístupu vzduchu. Pomalé pyrolýzy v milířích trvaly několik dní, v závislosti na velikosti milíře [1].

K velkému rozmachu průmyslového využívání pyrolýzy došlo během druhé světové války, kdy Německo tímto způsobem vyrábělo pohonné hmoty z uhlí. V šedesátých letech 20. století bylo uhlí nahrazeno ve výrobě pohonných hmot ropou a tím byla pyrolýza odsunuta do pozadí [7].

2.2 Charakteristika pyrolýzy

Pyrolýza je zahřívání a rozklad biomasy za nepřítomnosti vzduchu či kyslíku při teplotě obvykle 300–650 °C a udržování tak po určitou dobu. Během pyrolýzy se komplexní makromolekuly uhlovodíků rozkládají na menší jednodušší stabilní molekuly (viz Obr. 2.2) vytvářející tři hlavní produkty [1, 4]:

- tuhý zbytek (převážně se skládá z uhlíku a popele), také známý jako char,
- plyny (převážně CO, CO₂, CH₄ (metan), H₂ a ostatní lehké uhlovodíky),
- páry/kapaliny známé jako bio-olej nebo dehet (hlavně kyslíkaté látky, aromatické látky, voda, produkty nízkého stupně polymerizace, dehty, atd.).



Obr. 2.2 Rozklad složité makromolekuly uhlovodíku na jednodušší při procesu pyrolýzy [8].

Tyto získané produkty úzce souvisí s provozními parametry pyrolýzy, jako jsou dosažená teplota, rychlost ohřevu, tlak, velikost částic, doba zadržení par, ale i s vlastnostmi biomasy [7, 13]. Nižší teplota a delší doba držení par v reaktoru vedou k tvorbě především dřevěného uhlí. Vysoká teplota a delší doba držení par v reaktoru vedou ke vzniku plynu. Střední teplota a krátká doba ponechání par v reaktoru jsou optimální pro vznik kapalného výtěžku [15].

Biomasa během pyrolýzy prochází několika fázemi, které se nachází v určitém pásmu teplot. Tyto hranice nejsou pevně dané a závisí především na složení biomasy. První fází je sušení (probíhá za teploty 100 °C), dochází k odpaření vody – tvorbě páry, a k pár chemickým změnám ve struktuře. Další fáze je tzv. předpyrolýzní (100–250 °C). V této fázi se již začíná měnit struktura a složení biomasy. Se zvyšující se teplotou se začínají rozkládat některé nestabilní složky. Nejnižší rozkladnou teplotu má hemicelulóza, ta začíná vytvářet malé molekuly CO, CO₂, kyseliny octové, atd. [9]. Hlavní fáze pyrolýzy je mezi teplotami 250–500 °C, kde biomasa prochází značným rozkladem. V této fázi jsou produkovány

kondenzovatelné těkavé makromolekuly a další malé molekuly, jako CO_2 , CO , CH_4 , H_2 , atd. V poslední fázi ($> 500\text{ }^\circ\text{C}$) dochází k pomalému rozkladu zbytků. Průběh pyrolýzy se liší na základě pyrolýzované biomasy, resp. poměr celulózy, hemicelulózy a ligninu, který biomasa obsahuje. Proto tedy teploty a pochody jednotlivých fází jsou hrubé a odvíjí se od složení biomasy [8, 9].

U pyrolýzy se nabízí otázka, zda je autotermním procesem. Tedy, zdali si pyrolýza vystačí se svou vlastní energií nebo je závislá na dodání externí energie. Zjednodušeně lze říci, že pyrolýza není energeticky soběstačný proces. Reakční teplo není dostatečné ke splnění všech energetických požadavků a energie, respektive teplo, musí být do procesu dodávána [1].

Toho lze dosáhnout několika způsoby [5]:

- Přímý ohřev horkými spaliny (z topných plynů nebo olejů) uváděnými do reaktoru,
- Přímý ohřev teplem vznikajícím v reaktoru spalováním koksu přiváděného ke štěpené surovině,
- Ohřev teplem získaným spálením části štěpené suroviny přímo v reaktoru za přídavku spalovacího vzduchu či kyslíku,
- Ohřev inertními přenašeči tepla,
- Nepřímé zahřívání spalnými plyny (ve spalovacích komorách dochází ke spalování plynných nebo kapalných paliv).

2.3 Typy pyrolýzních procesů

Jak již bylo zmíněno, získané produkty z pyrolýzy úzce souvisí s provozními parametry pyrolýzního procesu. Mezi rozhodující parametry patří dosažená teplota a rychlost ohřevu. Na základě těchto parametrů rozdělujeme pyrolýzní procesy do několika kategorií. Podle dosahované teploty je můžeme rozdělit na [6]:

- nízkoteplotní ($< 500\text{ }^\circ\text{C}$),
- středněteplotní ($500\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$),
- vysokoteplotní ($> 800\text{ }^\circ\text{C}$).

Druhým rozhodujícím parametrem je rychlost ohřevu biomasy. Obecně by se na základě tohoto parametru mohl proces pyrolýzy rozdělit na pomalou a rychlou [1]. Toto rozdělení je v mnoha známých literaturách odlišné, protože existuje mnohem více druhů pyrolýzy (ty se většinou od pomalé/rychlé pyrolýzy liší jen málo nebo nejsou moc využívány).

Dále pak existuje několik speciálních typů, mezi něž můžeme zařadit např.: pyrolýzu vakuovou, mikrovlnnou a pyrolýzu s přítomností oxidačního média [13].

Jako další rozdělení se pak udává rozdělení pomalé pyrolýzy na karbonizaci a torefakci³, a rychlé pyrolýzy na bleskovou a ultrarychlou [1].

Pomalá pyrolýza

Pomalá pyrolýza nebo také karbonizace je pyrolýzní proces, při kterém je primárním produktem dřevěné uhlí nebo char. Jedná se o nejstarší formu pyrolýzy, používanou po tisíciletí, viz kapitola 2.1 [1, 4].

Charakteristikou procesu je pomalé ohřívání ($5\text{--}7\text{ }^\circ\text{C}$ za minutu [13]) biomasy za nepřítomnosti kyslíku na relativně nízkou teplotu ($400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$). Proces probíhá dlouhou

³ Torafakce bývá často označována jako samostatný proces, a proto je tedy o pomalé pyrolýze často pojednáváno jako o karbonizaci. V některých literaturách se můžeme setkat s pojmem konvenční pyrolýza, kterým také bývá pomalá pyrolýza označována (např. [12]).

dobu, v dávných dobách se jednalo o několik dní, a to za účelem získání co největšího podílu pevného výtěžku [1]. Výtěžek dřevěného uhlí se pohybuje okolo 35 % [5].

V současnosti se používají dvě varianty [5]:

- pálení dřevěného uhlí v klasických milířích – karbonizačních pecích (hliněná nebo ocelová konstrukce),
- pálení v retortách.

Rozdíl se nachází v přívodu potřebného tepla. U karbonizačních pecí je teplo dodáváno zevnitř spalováním dřeva. U retort je teplo dodáváno zvenčí přes stěny, většinou spalováním odpadního paliva [5].

3 Rychlá pyrolýza

Rychlá pyrolýza je nejslibnějším procesem pro produkci topného oleje na výrobu energie, paliv, chemikálií a polymerů [4]. Jedná se zároveň o jeden z nejnovějších procesů přeměny biomasy na energii [5].

Principem rychlé pyrolýzy je rychlý ohřev biomasy (500 až $1000\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ [10]) bez přístupu kyslíku [10, 12].

Pokud je požadován bio-olej (blíže popsáný v kapitole 3.1.1) jako primární produkt, konečná teplota by neměla převyšovat $650\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pokud je v zájmu výroba plynného produktu, teplota může dosahovat až $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1]. Avšak jelikož většinou je bio-olej primárním cílem rychlé pyrolýzy, jsou nastavovány parametry procesu tak, aby kapalný výtěžek byl co největší. V současné době je dosahováno kapalného výtěžku $60\text{--}75\text{ hm.}\%$, dále pak vzniká $15\text{--}25\text{ hm.}\%$ pevného koksů (charu) a $10\text{--}20\text{ hm.}\%$ tvoří nekondenzovatelné plyny [10, 12].

Mezi čtyři nejdůležitější parametry pro získání maximálního kapalného výtěžku patří [10, 12, 13]:

- vysoká rychlost ohřevu a přenos tepla,
- reakční teplota v rozmezí $425\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- krátká doba držení par v reaktoru ($<2\text{ s}$),
- rychlé ochlazení par a aerosolů pro vznik bio-oleje.

Když jsou částice biomasy v reaktoru vystaveny teplu, jsou ohřívány pomocí záření a proudění tepla, které se dostane na povrch částic. Pomocí vedení tepla se poté teplo přenáší z povrchu směrem ke středu částice, což vede k jejímu zvýšení teploty. Po odstranění vody (až na určité procento, které nelze snadno oddělit) vede zvýšení teploty částic k pyrolýze biomasy, uvolnění těkavých látek a tvorbě charu [9].

Během pyrolýzy je směr přenosu tepla z povrchu částic do jejich středu. Jelikož proces rychlé pyrolýzy trvá v řádu jednotek sekund, můžeme rozdělit pyrolyzovanou částici biomasy na tři oblasti [9]:

- vnější povrch – proces pyrolýzy je dokončen,
- střední oblast – zde pyrolýza probíhá,
- vnitřní oblast – pyrolýza se zde nekoná.

Primární pyrolýza biomasy produkuje primární bio-olej (zkondenzovaný z par a aerosolů), nekondenzovatelné plyny a char. Primární bio-olej obsažený ve vnitřních částech porézní biomasy je dále pyrolyzován a vytváří nekondenzovatelné plyny, sekundární bio-olej a char. Sekundární reakce těkavých látek uvnitř i vně biomasy mění složení finálního produktu [9].

Pro získání maximálního kapalného výtěžku je zapotřebí tyto páry a aerosoly (vzniklé při primární pyrolýze) velice rychle zkondenzovat, aby nedošlo k sekundárním reakcím, které by snižovaly kapalný výtěžek [5, 12].

3.1 Vliv provozních parametrů na vznik jednotlivých produktů

Vznik určitých podílů jednotlivých složek je dán provozními parametry procesu. Ty je potřeba správně nastavit, aby dohromady pomáhaly vytvořit požadované produkty. Mezi klíčové parametry patří rychlost ohřevu a dosahovaná teplota procesu. Ovšem výsledné produkty jsou ovlivněny mnoha dalšími parametry, jako jsou: tlak, doba držení par, velikost částic, ale i vlastnosti pyrolyzované biomasy [7, 13].

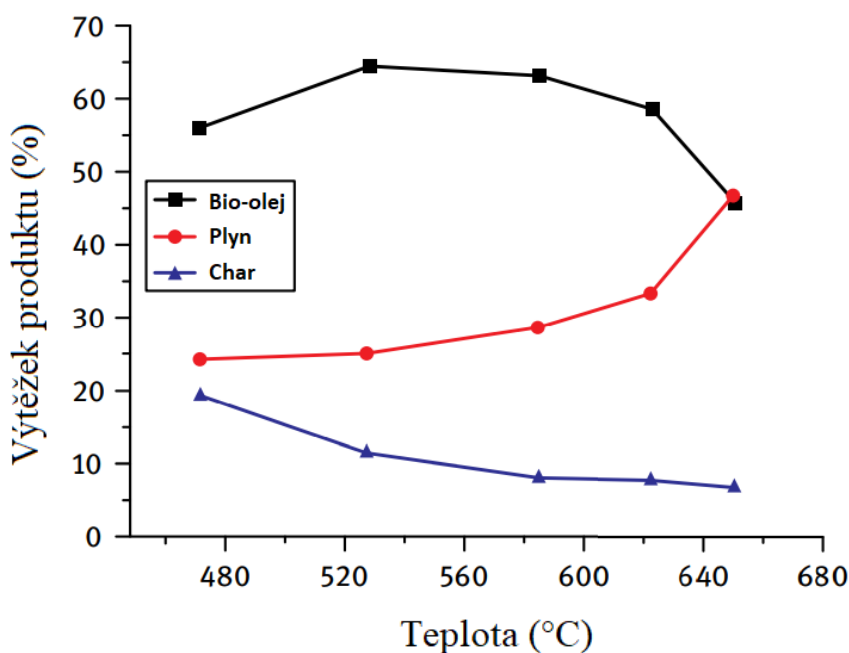
3.1.1 Vliv rychlosti ohřevu

Jedním z nejdůležitějších parametrů, určujících složení finálního produktu pyrolýzy, je rychlost ohřevu. Z experimentu, při němž byly pyrolýzovány semena Světlice barvířské za různých rychlostí ohřevu⁴, bylo dospěno k těmto závěrům: Maximální výtěžek bio-oleje 54 % (při teplotě 600 °C) byl získán za rychlosti ohřevu 300 °C/min, což je o 7 hm.% více než u rychlosti 100 °C/min. Při rychlostech vyšších než 300 °C/min zůstávaly kapalné výtěžky konstantní (okolo 53–54 %) [18].

Rychlost ohřevu závisí na typu reaktoru, velikosti částic biomasy a reakční teplotě. Vysoká rychlost ohřevu vyžaduje vyšší teplotu, kratší dobu držení par v reaktoru a menší částice biomasy. Obecně, nízká rychlost ohřevu vede k delší době držení par v reaktoru, což zvyšuje podíl pevného výtěžku. Vysoké rychlosti ohřevu, společně s krátkou dobou držení par, vedou k produkci především kapalného produktu. Pro získání maximálního plynného produktu se používá nízká až střední rychlost ohřevu a dlouhá doba držení plynu [1, 9].

3.1.2 Vliv teploty

Teplota dosahovaná při pyrolýze je dalším klíčovým faktorem, jenž ovlivňuje vznik bio-oleje. Ta se může lišit s různými pyrolýzními reaktory (více v kapitole 4) nebo s různými druhy biomasy. Obecně však platí, že do teploty 400 °C vzniká především char, jehož podíl klesá s rostoucí teplotou. Kapalný a plynný výtěžek společně s teplotou roste. Mezi teplotami 450–600 °C vzniká největší množství bio-oleje, který v tomto teplotním rozsahu dosahuje svého maxima a poté začíná klesat se zvyšující se teplotou⁵. Od teploty 650 °C tvoří největší podíl plynný produkt, který stále roste se zvyšující se teplotou, jak zobrazuje Obr. 3.1 [9, 16].



Obr. 3.1 Vliv teploty na vznik jednotlivých produktů [9].

⁴ Byly použity tři rychlosti ohřevu: 100 °C/min, 300 °C/min, 800 °C/min. Proces probíhal v reaktoru s pevným (stacionárním) ložem [18].

⁵ U primárního bio-oleje dochází k sekundárním reakcím, ten se začíná rozkládat a produkuje nekondenzovatelný plyn, char a sekundární bio-olej [9, 16].

Zároveň se ukazuje, že teplota má vliv na složení bio-oleje a plynného produktu. Poměry H/C a O/C se snižovaly se zvyšující se teplotou, což ukazuje, že dochází k sekundárním a kondenzačním reakcím primárního bio-oleje za vzniku stabilních organických látek s nízkým obsahem kyslíku, jako je benzen nebo naftalen. U plynného produktu dochází ke snížení obsahu CO₂ při zvyšující se teplotě. Naopak obsah CO se zvyšuje se zvyšující se teplotou [9].

3.1.3 Vliv doby držení par

Doba držení par je doba mezi vznikem kondenzovatelných par a jejich kondenzací na bio-olej. Držení par úzce souvisí s teplotou, vysoké teploty podporují sekundární reakce v těchto vzniklých parách, tedy přeměna na sekundární olej, nekondenzovatelné plyny, atd. Čím delší doba setrvání par za vysokých teplot, tím více reakcí proběhne. Ačkoliv sekundární reakce pod teplotou 350 °C zpomalují, některé mohou pokračovat až do pokojové teploty, což přispívá k nestabilitě bio-oleje. Doba držení par společně s teplotou také ovlivňují kvalitu bio-oleje [9, 14].

Pro zisk kapalného výtěžku, později použitého jako palivo, je optimální doba držení par do dvou sekund. Pro kapalný výtěžek, jenž bude zpracován na různé chemikálie či potravinářské látky, je optimální pouze několik set milisekund. Delší doba vede k výraznému snížení výtěžku organických látek, z důvodu probíhajících sekundárních reakcí par.

K maximálnímu zisku charu přispívají nižší teploty a dlouhá doba držení par. Pro maximální zisk plynného produktu vedou vysoké teploty a dlouhá doba držení par [4, 9, 14].

3.2 Produkty rychlé pyrolýzy

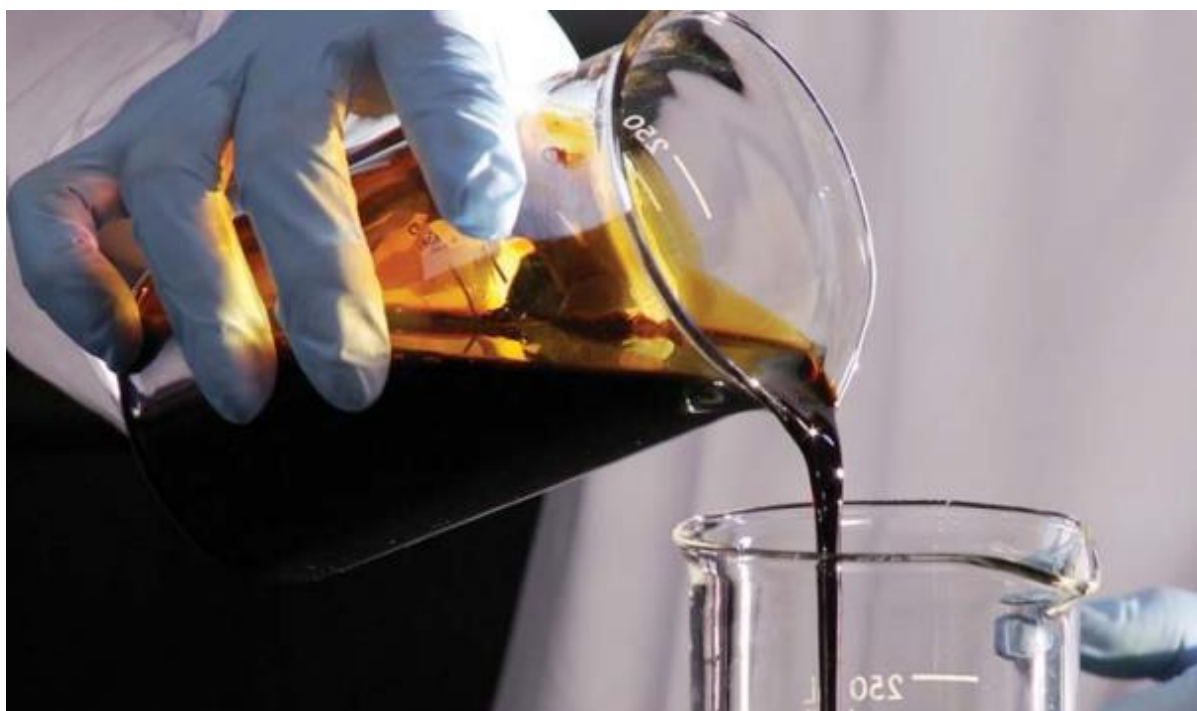
Jak již bylo zmíněno (v kapitole 2.2), při pyrolýze vznikají tři hlavní typy produktů pyrolýzy – plynná složka, kapalná složka a pevný zbytek. U pyrolýzy je tím primárním produktem kapalná složka – bio-olej. Pevná a plynná složka jsou v tomto případě spíše vedlejší produkty, ale ty mají své využití. To, v jakém poměrném množství složky vznikají, závisí na několika faktorech, jako jsou dosažená teplota ohřevu, rychlost ohřevu, doba držení par, velikost částic, tlak, vlastnosti biomasy, atd. [1, 4, 10].

3.2.1 Kapalná složka

Kapalným produktem pyrolýzy je pyrolýzní olej, známý jako bio-olej. Jedná se o tmavě hnědou až černou kapalinu (viz Obr. 3.2) s ostrým zápachem [1, 10, 13]. Jedná se o komplexní směs organických sloučenin, obsahující 15–30 % vody (v závislosti na typu biomasy), kterou není možné jednoduše separovat a mnoho derivátů kyslíkatých organických sloučenin, např. kyseliny, alkoholy a fenoly, karbonylové sloučeniny, ethery, estery, cukry, furany a také deriváty dusíkatých sloučenin [10, 13]. Pyrolýzní kapaliny jsou tvořeny různě velkými molekulami, vzniklými depolymerizací a fragmentací celulózy, hemicelulózy a ligninu [12].

V kapitole 1.1 bylo lehce pojednáno o složení biomasy a rozložitelnosti jednotlivých složek, tyto skutečnosti mají vliv i na tvorbu bio-oleje. Zatímco celulóza přispívá hlavně k tvorbě bio-oleje, hemicelulóza se rozkládá spíše na těkavé látky a char [4]. Rozklad ligninu produkuje bio-olej s nižším obsahem kyslíku a tedy s vyšší hustotou energie, nicméně je těžší jej získat a navíc se vyznačuje vysokou viskozitou [4].

Zatím není možné získat kompletní chemickou analýzu bio-oleje kvůli přítomnosti pyrolytického ligninu. Pyrolytický lignin je tvořen různě dlouhými deriváty ligninu způsobené tepelnou degradací. Jeho koncentraci nelze stanovit ani pomocí plynové či kapalinové chromatografie [4, 10, 13]. Ovšem některé jeho fyzikální vlastnosti a složení jsou popsány v Tab. 3.1.



Obr. 3.2 Bio-olej [21].

Chemické složení bio-oleje je důležité, protože na základě složení, a tedy vlastností, se určuje vhodnost pro následné využití nebo další zpracování [14].

Hlavní rozdíl ve složení bio-olejů od složení paliv vyrobených z ropy, tedy fosilních paliv, je, že bio-oleje obsahují velké množství kyslíkatých sloučenin. Spalné teplo a tedy i výhřevnost bio-oleje závisí na obsahu hořlavých prvků, přičemž kyslík má zde negativní účinky (obsah kyslíku bývá okolo 40 %). Spalné teplo, respektive výhřevnost, může být popsána rovnicemi (1), respektive (2) [4, 10].

$$HHV^6 = 0.352(\%C) + 0.944(\%H) + 0.105[(\%S) - (\%O)] \text{ [MJ/kg]} \quad (1)$$

kde (%X) je hmotnostní procento (hm.%) příslušného prvku

$$LHV^7 = HHV - 218.3(\%H) \text{ [MJ/kg]} \quad (2)$$

Výhřevnost bio-olejů je při obsahu 25 % vody okolo 17 MJ/kg [4,14]. Což je asi 40 % výhřevnosti oleje vyrobeného z fosilních paliv (42 MJ/kg). To znamená, že 2,5 kg bio-oleje vyrovná 1 kg topného oleje z fosilních paliv, co se týče výhřevnosti. Z důvodu vysoké hustoty bio-oleje se 1 litru oleje z fosilních paliv vyrovná pouze 1,5 litru bio-oleje, opět v rámci výhřevnosti [14].

⁶ HHV = higher heating value (spalné teplo).

⁷ LHV = lower heating value (výhřevnost).

Tab. 3.1 Fyzikální vlastnosti bio-oleje [13, 14]. (poznámka: tabulka 3.1 je předělána podle předlohy)

Druh analýzy	Vlastnost materiálu	Hodnota	Jednotka
Fyzikální	Obsah vody	15–30	%
	pH	2–3	-
	Hustota	1,1–1,3	kg/dm ³ ; kg/l
	Výhřevnost	13–19	MJ/kg
	Viskozita (při 40 °C)	15–35	cSt
	Popeloviny	0,01–0,1	%
Prvková	C	54–58	%
	O	35–50	%
	H	5,5–7	%
	N	>1	%
	S	>0,05	%

Využití

Bio-olej získaný z pyrolýzy může být použit jako palivo pro spalování a tím výrobu elektrické energie, tepla nebo obojího zároveň – kogenerační výroba. Vhodná forma bio-oleje může nahrazovat palivový olej nebo být smíchána s naftou pro výrobu bionafty pro využití v mnoha zařízeních jako kotle, pece, turbíny, motory. Dále lze použít jako surovina pro rafinerie na výrobu lehkých paliv nebo chemikálií [4, 12, 15, 17].

3.2.2 Pevná složka

Pevný výtěžek pyrolýzy se nazývá char nebo také biochar⁸. Char je složen z nezreagovaných organických částic, hlavně z uhlíku (okolo 85 %), dále obsahuje asi 15–20 % prchavých látek a některé anorganické látky, jako např. popel, viz Tab. 3.2 [1, 5, 10]. Obsah vzniklého popela závisí na obsahu popelovin obsažených v biomase. Obsah prchavých látek závisí na pyrolýzních parametrech, hlavně na tlaku, který při procesu působí [5]. Char z pyrolýzy je velice hořlavý a reaktivní, k samovznícení může dojít už při 200–250 °C, což je podobné jako u práškového uhlí [4].

Výhřevnost charu je v rozmezí 25–32 MJ/kg sušiny, což je výrazně vyšší hodnota než u prvotní biomasy nebo její kapalně složky [1].

⁸ V české terminologii se také používá pyrolýzní koks nebo jen polokoks [7, 8].

Tab. 3.2 Chemicko-fyzikální vlastnosti charu⁹ (uvedeno v %) [13]. (poznámka: tabulka 3.2 je předělána podle předlohy)

Druh analýzy	Vlastnost materiálu	Typ materiálu		
		Sláma	Kmenové dřevo	Dřevěná kůra
Fyzikální	Vlhkost	2,07	1,46	0,36
	Prchavé hořlaviny	6,46	12,79	18,14
	Vázaný uhlík	39,1	83,47	68,66
	Popeloviny	52,37	2,28	12,84
	Výhřevnost [MJ/kg]	13,45	16,46	15,40
Prvková	C	86,28	89,31	84,84
	H	3,12	2,57	3,13
	O	7,35	7,34	10,20
	N	3,25	0,78	1,83

Využití

Char může být použit jako zdroj tepla pro pyrolýzu a v některých metalurgických procesech jako náhrada za koks [4]. Také může být přeformován na pelety či brikety, které se používají jako pevné palivo. Dále se dá využít jako hnojivo, buď samostatně, nebo namíchané s půdou a pískem, čímž poskytuje recyklaci cenných minerálů. To je velice důležité pro udržitelné využívání biomasy a průmyslové zemědělství. Char obohacuje půdu uvolňováním zadržovaných živin a vody [4].

3.2.3 Plynné produkty

Primární rozklad biomasy produkuje obojí, kondenzovatelné plyny (páry) a nekondenzovatelné plyny (primární plyn). Páry, jež jsou složeny z těžších molekul, kondenzují při chlazení a zvyšují výtěžek kapaliny. Nekondenzovatelná směs plynů obsahuje plyny s nízkou molekulární hmotností – především CH₄, CO₂, CO, N₂, H₂, C₂H₆ (etan) a C₂H₄ (etylen). Tyto plyny při chlazení nekondenzují. Poté jsou tu ještě další nekondenzovatelné plyny, které vznikají sekundárním krakováním páry za vyšších teplot [1].

Finální nekondenzovatelný plynný produkt je směsí primárních a sekundárních plynů. Výhřevnost primárních plynů je typicky okolo 11 MJ/Nm³, ale výhřevnost plynů vzniklých až po významném sekundárním krakování páry je přibližně 20 MJ/Nm³ [1].

⁹ Hodnoty byly získány z procesu pomalé pyrolýzy při teplotě 500 °C.

Využití

Plyn vyrobený z pyrolýzy může být využit jako palivo v různých energetických aplikacích, jako jsou [11]: přímé spalování v kotlích bez nutnosti čištění spalin; v plynových turbínách a motorech spojených s výrobou elektřiny.

Pyrolýzní plyn obsahující značné množství vodíku (H_2), kyslíku (O_2) a oxidu uhelnatého (CO) může být využit v tzv. syngas¹⁰ technologiích. Různá použití tohoto plynu závisí na jeho H_2/CO molárním poměru. Např. syngas s velkým molárním poměrem se používá pro výrobu vodíku na syntézu amoniaku [11].

Tab. 3.3 Chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolýzního plynu¹¹ [13]. (poznámka: tabulka 3.3 je předělána podle předlohy)

Druh analýzy	Vlastnost materiálu	Jednotka	Dřevo
Fyzikální analýza	Relativní hustota	-	0,76
	Měrná tepelná kapacita	$\text{kJ/m}^3 \cdot \text{K}$	1,02
	Výhřevnost	MJ/m^3	16,97
	Hustota	kg/m^3	0,99
Prvková analýza	H_2	%	19,9
	CO	%	30,5
	CO_2	%	16,2
	CH_4	%	15,1
	C_2H_4	%	3,9
	C_2H_6	%	1,4

¹⁰ SynGas = synthesis gas (syntetický plyn) – převážně $H_2 + CO$

¹¹ Hodnoty byly získány z procesu pyrolýzy při teplotě 650 °C.

4 Reaktory pro rychlou pyrolýzu

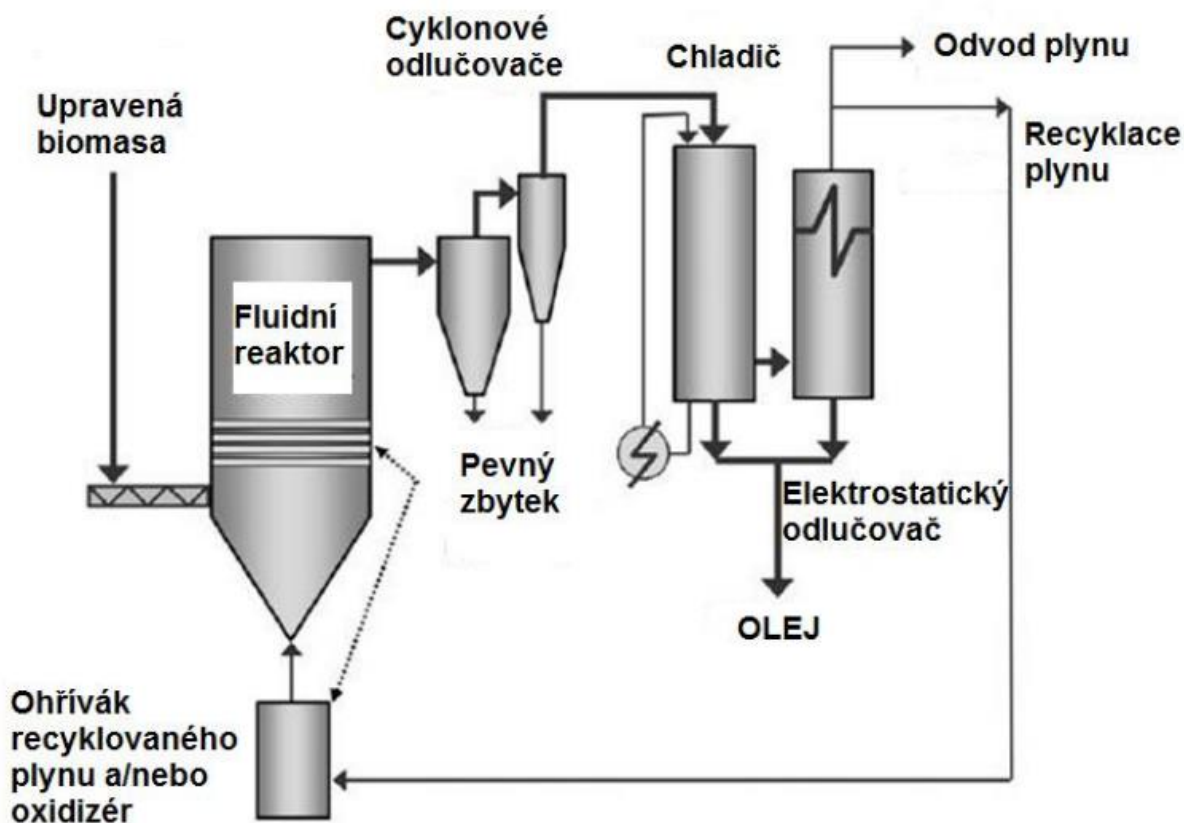
V současné době je pro rychlou pyrolýzu využíváno několika technologií, které byly vyvíjeny a zdokonalovány v posledních desetiletích. Typy reaktorů pro rychlou pyrolýzu jsou specifické především velikostí vstupních částic, účinností přenosu tepla do suroviny a způsobem zpracování suroviny [13].

Při produkci bio-oleje představuje reaktor asi 5–15 % kapitálových investic z celkového rozsáhlého systému. I proto je vyvíjeno úsilí v oblasti výzkumu a vývoje s cílem zlepšit konfiguraci reaktorů s různými typy biomasy. Přestože bylo vyzkoušeno mnoho konstrukčních variant, typů zpracovávané biomasy a typů reaktorů, zatím nelze říci, že by nějaká technologie byla považována nejlepší [4, 15].

4.1 Reaktor se stacionárním fluidním ložem

Reaktory se stacionárním fluidním ložem nebo jen fluidní reaktory¹² jsou po technické stránce již dobře zvládnuté. Jsou jednoduché na konstrukci a řízení, fluidní lože poskytují dobrou regulaci teploty a velmi efektivní přenos tepla na částice biomasy [12, 13, 15, 17].

K přenosu tepla na částice biomasy dochází pomocí vysoké hustoty horkých pevných látek uvnitř lože. Jako materiál uvnitř lože se ve většině případů používá písek. Typické hodnoty rychlosti přenosu tepla pro BFB reaktory se pohybují okolo 200–550 W/m²K [4].



Obr. 4.1 Schéma fluidního reaktoru [13].

¹² V angličtině se nazývají Bubbling fluidized beds, proto dále bude používána zkratka BFB.

Teplo potřebné pro tuto pyrolýzu může být poskytováno spalováním části plynného produktu v loži nebo spalováním charu v oddělené komoře a přiváděním tepla na pevný materiál uvnitř lože [1]. Písek rychle ohřeje biomasu a ta se rozkládá na char, plyn, páry a aerosoly. Ty jsou z reaktoru odváděny v proudu fluidizačního plynu. Doba držení charu a par je kontrolována průtokem fluidizačního plynu, tato doba je delší pro char než pro páry a aerosoly vzniklé v reaktoru [12, 15].

Po opuštění reaktoru je char oddělen cyklonovým oddělovačem a uložen. Obr. 4.1 znázorňuje typickou konfiguraci využívající elektrostatický odlučovač určený pro koalescenci a sběr aerosolů. Ty zde tvoří ne zcela depolymerizované fragmenty ligninu, jež se nacházejí ve formě kapaliny se značnou molekulovou hmotností. Při provozu se v elektrostatickém odlučovači hromadí kapalina, která poté stéká dolů po desce a tvoří se v olejnatý produkt. Výtěžek dosahuje až 70–75 hm.% kvalitního bio-oleje [13, 15].

Pro pyrolýzu ve fluidních reaktorech je potřeba biomasu nejprve upravit. Obecně je požadováno, aby částice biomasy měly méně než 2–3 mm. Při těchto velikostech částic je dosahováno vysokých rychlostí přenosu tepla a aerosoly se stihnou dostat ven z částic. Je důležité, aby částice byly proporčně podobné. Pokud bude biomasa obsahovat částice příliš velké, bude obtížné odebrat po pyrolýze char z reaktoru, pokud bude naopak obsahovat částice příliš malé, bude většina biomasy unášena z reaktoru, aniž by byla pyrolyzována. V takovýchto případech by měla být biomasa zavedena níže do lože a na vrchu lože se bude akumulovat char. Ten by měl být odstraněn co nejrychleji, protože se při teplotě rychlé pyrolýzy chová jako katalyzátor pro sekundární reakce par a tím snižuje kapalný výtěžek a zvyšuje výtěžek charu a plynného podílu [4, 12, 15].

4.2 Reaktor s cirkulujícím fluidním ložem

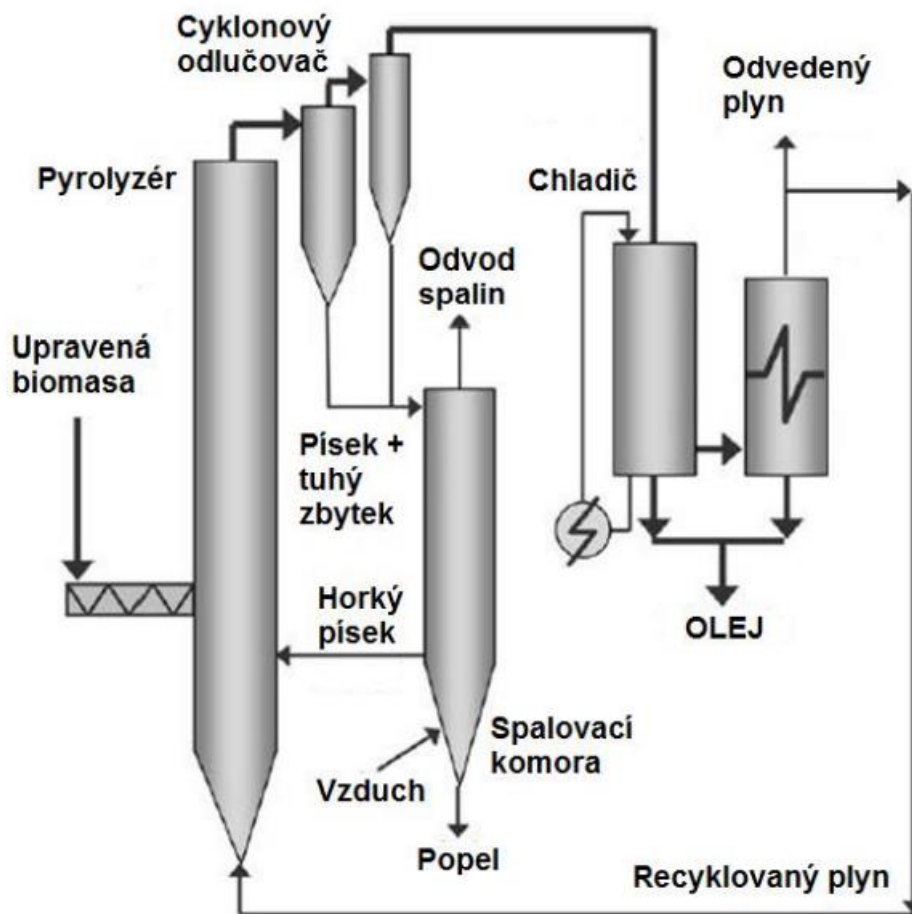
Reaktory s cirkulujícím fluidním ložem¹³ pracují na podobném principu jako BFB reaktory. Jedním z hlavních rozdílů je, že v CFB reaktorech jsou pevné látky uvnitř lože během procesu recyklovány a poté pomocí odlučovačů navráceny do lože. Dalším důležitým rozdílem je doba držení charu a par v reaktoru, která je pro obě zmíněné složky téměř stejná. Struktura charu může být z důvodu vyšších rychlostí fluidizačního plynu více narušena. To může vést k vyššímu obsahu pevného zbytku v bio-oleji, pokud neprobíhá extenzivnější odstraňování charu [4, 12, 13, 15].

Výhodou oproti BFB reaktorům je výrazně vyšší rychlost fluidizačního plynu, která společně se správným míxáním umožňuje CFB reaktorům vyšší průtok biomasy. Nevýhodou však je, že u CFC reaktorů jsou na fluidizační plyn kladeny vyšší požadavky [1, 15].

Teplo je většinou dodáváno recirkulací horkého písku ohřátého spalováním charu ve spalovací komoře. Pokud není použité jiné palivo, je spotřebován všechn nebo téměř všechn vzniklý char a žádný už nezbyvá na export [4, 12].

Typické uspořádání technologie je zobrazeno na Obr. 4.2.

¹³ V angličtině mají název Circulating fluidized beds, proto bude dále používána zkratka CFB.



Obr. 4.2 Schéma fluidního reaktoru s cirkulujícím ložem [13].

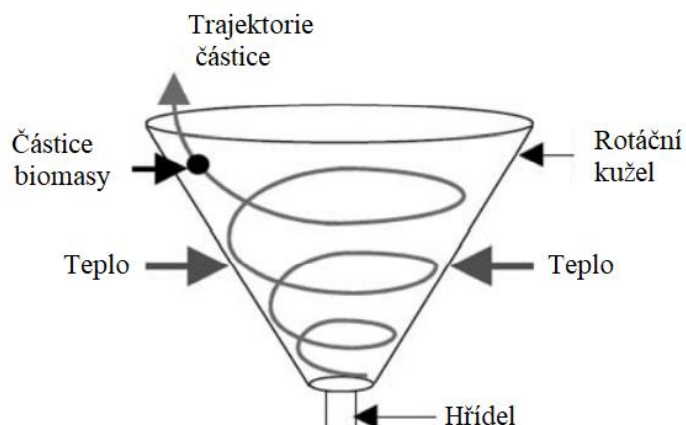
4.3 Rotační kuželový reaktor

Tento typ reaktoru byl vynalezen na univerzitě v Twente, v Holandsku, a dále vyvíjen v BTG¹⁴, také v Holandsku.

Princip reaktoru je podobný jako u CFB reaktoru, zde byl odvod materiálu uvnitř reaktoru zajištěn pomocí proudění fluidizačního plynu. U rotačních kuželových reaktorů jsou biomasa o pokojové teplotě a horký písek zavedeny na dno kužele, kde se mísí a jsou odváděny odstředivými silami ven z reaktoru [4, 13, 15, 19]. Otáčky kužele se pohybují v rozmezí 360–960 ot/min. Odstředivá síla tlačí částice na horkou stěnu reaktoru a ty jsou spirálovitě transportovány podél zdi nahoru, viz Obr. 4.3 [1].

Vzniklé pyrolytické páry, ze kterých je později kondenzován bio-olej, jsou odváděny a zpracovávány samostatně. Jakmile se char a horký písek dostanou na horní okraj kužele, přepadnou do reaktoru s fluidním ložem, který je obklopuje. Odsud je směs odvedena do sekundární spalovací komory s fluidním ložem, kde je char spálen. Stejně tak jako u CFB reaktorů, spalováním charu je ohříván písek, který je navrácen zpět do kuželového reaktoru a poskytuje tak teplo pro další pyrolýzu. A stejně tak nezbyde žádný char na export, protože je všechen spálen [1, 4, 13, 15].

¹⁴ BTG = Biomass technology group

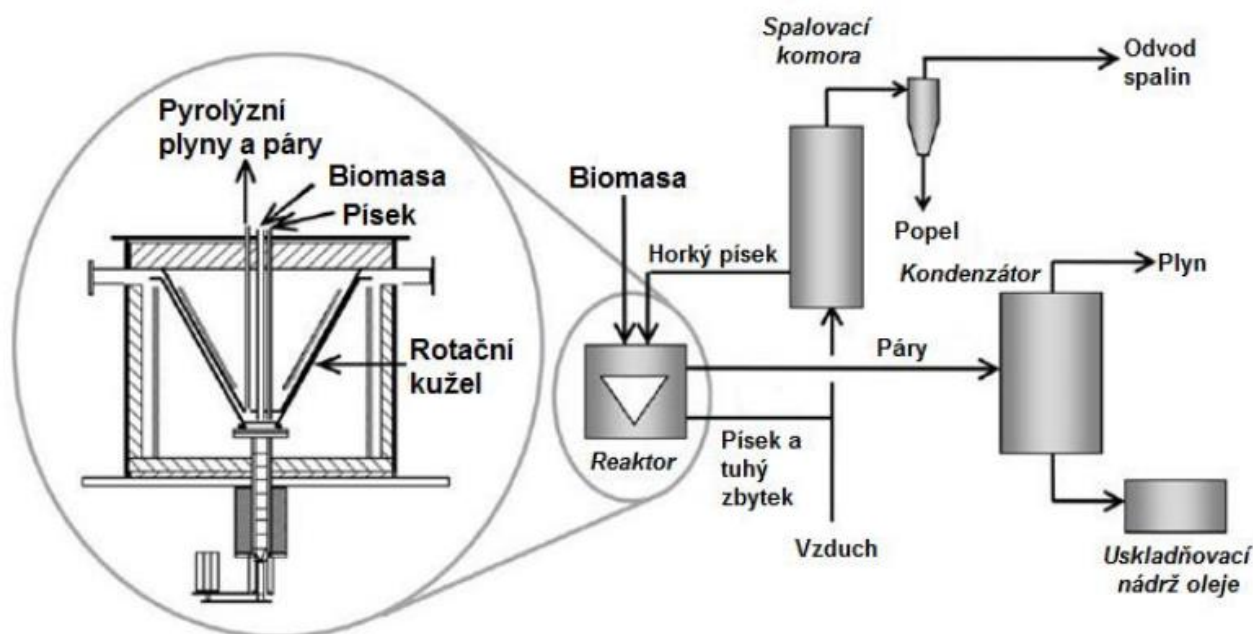


Obr. 4.3 Princip rotačního kužellového reaktoru [4].

Pro tento typ reaktoru se používají velmi krátké doby držení, pro pevné latky je to zhruba 0,5 sekund a pro držení plynné fáze pak 0,3 sekundy. Z důvodu těchto krátkých dob jsou však požadovány velmi jemné částice biomasy. U tohoto procesu je dosahováno 60–70 hm.% kapalného výtěžku [1, 4].

Výhodou oproti fluidním reaktorům je absence fluidizačního plynu. I zde je použit plyn, ale pouze na přenos písku a spálení charu, proto na něj nejsou velké požadavky [15].

Obr. 4.4 znázorňuje vnitřek reaktoru (levá strana) a celý systém (pravá strana) rotačního kužellového reaktoru.



Obr. 4.4 Technologie rotačního kužellového reaktoru [13].

4.4 Ablací reaktor

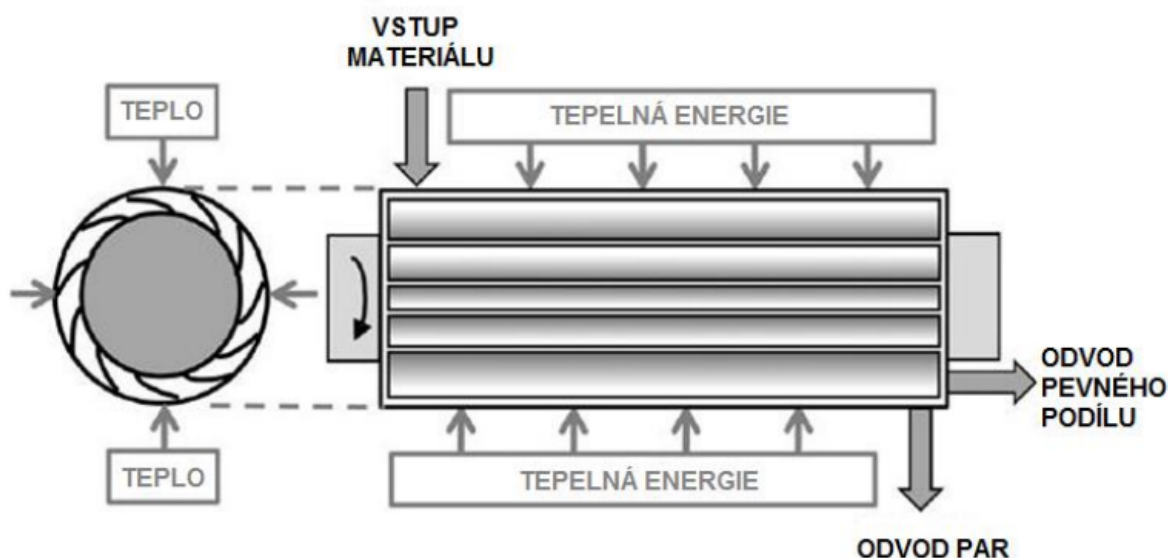
Ablací reaktor je zcela odlišný od ostatních typů reaktorů pro rychlou pyrolýzu. Základní charakteristikou je zde působení vysokého tlaku mezi částicí biomasy a stěnou reaktoru. U ostatních technologií se rychlost reakce odvíjela od rychlosti přenosu tepla, proto byla nezbytná předúprava biomasy na malé částice. Tato technologie umožňuje výborný přenos tepla ze stěny na částici. Působením vysokého tlaku je částice tlačena směrem na stěnu, po které se pohybuje¹⁵ a tím za sebou zanechává olejový film. Ten jednak zanechává mazání pro další částice biomasy, ale hlavně poté, co je biomasa mechanicky odstraněna z reaktoru, se začíná rychle odpařovat, vzniká pyrolytický plyn, a opouští reaktor pro následnou kondenzaci. Vysoké rychlosti tepla a krátká doba par v ablačním reaktoru mají za následek až 75 hm.% kapalného výtěžku [1, 12, 13, 15].

Rychlost reakce je silně ovlivněna velikostí tlaku, rychlostí částic biomasy na povrchu stěny, velikostí plochy reaktoru, která předává teplo a povrchovou teplotou reaktoru. Požadované parametry ablačního reaktoru jsou tedy následující [12, 13, 15]:

- Vysoký tlak částic na horkou stěnu reaktoru (dosažený odstředivými silami nebo mechanicky);
- Vysoká relativní rychlost mezi částicí a stěnou reaktoru;
- Teplota stěny reaktoru nižší než 600 °C.

K výhodám oproti ostatním zmiňovaným technologiím patří velikost částic, která teoreticky nemá horní hranici. Také není nutné využívat inertní plyn, čímž je procesní zařízení menší a reakce je tedy intenzivnější. Absence fluidizačního plynu vede ke zvýšení parciálních tlaků kondenzovatelných par, což vede k účinnějšímu sběru par a tím k menším rozměrům daného zařízení. Nevýhodou je, že proces je složitý z hlediska řízení [13, 15].

Znázornění ablačního reaktoru lze vidět na Obr. 4.3



Obr. 4.5 Ablací reaktor [13].

¹⁵ Tento proces bývá připodobňován k tání tuhého másla na rozzhavené pánvi. Pokud na máslo přitlačíme a budeme s ním pohybovat po pánvi, bude tát rychleji.

Přehledně jsou technologie popsány a porovnány v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Porovnání reaktorů pro rychlou pyrolýzu [10]. (poznámka: tabulka 4.1 je předělána podle předlohy)

BFB reaktor	Způsob ohřevu	Horkým inertním plynem
	Výhody	Dobrá regulace teploty Vysoká rychlost přenosu tepla Jednoduchá technologie
	Nevýhody	Nutná velikost vstupních částic pod 2 mm
	Výtěžek bio-oleje	75 %
CFB reaktor	Způsob ohřevu	Horkým pískem
	Výhody	Dobrá regulace teploty Vysoká rychlost přenosu tepla Možné použití vstupních částic až do 6 mm Velkokapacitní reaktor
	Nevýhody	Komplikovaná hydrodynamika Vysoký obsah popelovin v bio-oleji
	Výtěžek bio-oleje	75 %
Rotační kuželový reaktor	Způsob ohřevu	Horkým pískem
	Výhody	Odstředivá síla pohybuje s obsahem reaktoru (horký písek a biomasa)
	Nevýhody	Nutná velikost vstupních částic pod 2 mm
	Výtěžek bio-oleje	70 %
Ablační reaktor	Způsob ohřevu	Stěnou reaktoru
	Výhody	Možné použití větších částic (teoreticky bez omezení) Není zapotřebí inertní plyn Nízká teplota (<600 °C)
	Nevýhody	Rychlost reakce je omezena přenosem tepla reaktoru, nikoli do biomasy Drahý reaktor – proces musí být v reakční zóně povrchově řízen
	Výtěžek bio-oleje	75 %

5 Technologie rychlé pyrolýzy ve světě

Ve světě, především v posledních letech, již „vyrostlo“ několik operativních pyrolýzních jednotek využívajících biomasu jako palivo. Ať už vznikly za účelem dalšího rozvoje či testování nebo za účelem průmyslovým a komerčním. Tato kapitola shrnuje společnosti provozující největší pyrolýzní jednotky na světě.

Největší pozornosti se v praxi dostává reaktorům na principu fluidního lože. Je to pro jejich skvělý přenos tepla, snadnost provozu a konstrukce a vysoký výtěžek kapalně složky. Své uplatnění nachází i technologie reaktoru s rotačním kuželem. Ostatní druhy reaktorů – využívající ablační pyrolýzu, vakuovou pyrolýzu, mikrovlnnou pyrolýzu – jsou stále víceméně ve stádiu vývoje a výzkumu [25].

5.1 Dynamotive

Největším závodem pro přeměnu biomasy na bio-olej využívající BFB reaktor je Dynamotive v Kanadě. Tento typ technologie, patentovaný společností Dynamotive, se nazývá BioTherm. Technologie BioTherm vychází z průkopnické práce prováděné na univerzitě ve Waterloo ve spolupráci s Resource Transformations International, Ltd. [12, 14, 19].



Obr. 5.1 Pyrolýzní jednotka Dynamotive v západním Lorne, Ontario, Kanada [20].

Dynamotive má několik operujících jednotek, největší z nich se nachází v Guelphu, Ontario, Kanada. Tato jednotka dokáže zpracovat až 200 tun biomasy za den. Další jednotka se nachází v západním Lorne, Ontario, Kanada (Obr. 5.1). Zde dochází ke zpracování až 130 tun biomasy za den. Reaktor pracuje při teplotě 450–500 °C a zpracovává rozdrcený a usušený

materiál. Výtěžek bio-oleje se pohybuje mezi 65–75 %, dále pak vzniká 20 % biocharu a 10 % syngasu, který je spalován a teplo z něj je využito zpět pro proces rychlé pyrolýzy. Až 48 tun bio-oleje je denně z tohoto zařízení využíváno jako palivo pro turbínu vyvinutou Magellan Aerospace. Tato turbína dokáže vyprodukovat až 2,5 MW elektřiny denně, což vystačí zhruba pro 2500 domácností [12, 17, 19, 20].

5.2 Ensyn Technologies

Rapid Thermal Processing je technologie rychlé pyrolýzy společnosti Ensyn Technologies využívající reaktory s cirkulujícím fluidním ložem, jejíž počáteční výzkum probíhal na univerzitě v západním Ontariu na přelomu 70. a 80. let 20. století. Technologie byla dále vyvíjena a komercializována společností Ensyn [14, 19, 21]

Společnost Ensyn navrhla a uvedla do provozu první jednotku v roce 1989 a od té doby spustila dalších čtrnáct zařízení. Při použití RTP technologie vzniká obvykle 70–75 % bio-oleje. Nejčastěji je tento bio-olej využíván pro výrobu potravinářských přísad, chemikálií a topných paliv [21].

Jednou z největších pyrolýzních jednotek společnosti Ensyn je Côte-Nord, nacházející se v Port-Cartier, v Quebecu. Tento projekt byl uskutečněn společnostmi Ensyn, Arbec Forest Production a Groupe Rétabec. V tomto závodě je zpracováno 65 tisíc tun suché dřevnaté biomasy za rok (~180 t/d). A z toho je poté vyprodukováno zhruba 40 milionů litrů biopaliva za rok (~110 tisíc litrů za den) [21].

Další velkým závodem, na kterém mají rovnocenný podíl společnosti Ensyn a Suzano, je Aracruz Project (Obr. 5.2) v Brazílii, severně od Ria de Janeiro. Zde je vyprodukováno až 83 milionů litrů biopaliva za rok (~230 tisíc l/d) [21].



Obr. 5.2 Aracruz Project, Brazílie [21].

Velkým projektem je i Georgia Project, nacházející se v Dooley County, v Georgii (USA). Tento projekt je vlastněn rovným podílem společnostmi Ensyn a Renova Capital Partners. Je zde dosahováno produkce až 75 milionů litrů biopaliva za rok (~207 tisíc l/d) [21].

5.3 Biomass Technology Group

Jak již bylo zmíněno v kapitole 4.3, princip rotačního kuželového reaktoru byl vynalezen na univerzitě v Twente (počátek 90. let 20. století) a dále vyvíjen společností BTG, obojí v Holandsku. Pyrolyzovanou surovinou jsou různé druhy biomasy: dřevo, sláma, energetické plodiny, apod. Ovšem stejně jako u ostatních procesů rychlé pyrolýzy, od druhu biomasy se odvíjí kvalita produktů [7, 14].

Byly postaveny dvě pilotní jednotky v Holandsku pro další výzkum a jedna komerční v Malajsii. Tato jednotka v Malajsii byla vybudována v roce 2005 a stala se tak prvním průmyslovým zařízením pro rychlou pyrolýzu na světě. Závod se nachází blízko palmové plantáže, tak není divu, že jako vstupní surovina slouží slupky a vlákna z kokosových ořechů, které jsou vysušeny na 5–10% vlhkost. Tato jednotka dokáže zpracovat 50 tun biomasy za den a z toho vyprodukovat až 30 t/d bio-oleje, což odpovídá zhruba 60 % kapalnému výtěžku [7, 19, 22].

V roce 2015 byla spuštěna další jednotka Empyro (Obr. 5.3) v Nizozemsku, která je schopná zpracovat až 120 t/d biomasy, složené převážně ze zbytků dřevin. Ročně je vyprodukováno více než 24 tisíc tun bio-oleje (~65 t/d) [23].

V roce 2020 byla zahájena výroba Green Fuel Nordic ve finském městě Lieksa. Jako vstupní biomasa slouží vedlejší produkty z pil. Roční produkce bio-oleje se pohybuje okolo 24 tisíc tun za rok (~65 t/d) [23].

Dalším plánovaným projektem je závod Pyrocell ve Švédsku, zhruba 170 km severně od Stockholmu. Zde by mělo být zpracováno 40 tisíc tun biomasy, převážně zbytky dřevin. Tím by mělo být vyprodukováno dost pyrolýzního oleje pro 15000 rodinných aut (roční spotřeba) [23].



Obr. 5.3 Pyrolýzní jednotka Empyro Hengelo, Nizozemsko [23].

5.4 Shrnutí

Významný pokrok v technologii rychlé pyrolýzy se datuje od 80. let 20. století, kdy byla zahájena řada výzkumů a zkoumání. Od té doby bylo vynalezeno mnoho typů reaktorů, z nichž jako vhodné se ukázaly reaktory s fluidním ložem (stacionárním nebo rotačním), rotační kuželové reaktory, ablační a šnekové reaktory. Cílem těchto reaktorů je přeměna pyrolyzovaného paliva na co největší podíl kapalného výtěžku – bio-oleje. V tomto moderním světě však většinou rozhoduje celková ekonomičnost takového projektu. Proto se v praxi dostává největší pozornosti reaktorům na principu fluidního lože, pro jejich skvělý přenos tepla na částice a jednoduchost řízení a konstrukce.

Největší pyrolýzní jednotky, využívající reaktor s fluidním ložem, vlastní společnosti Dynamotive, Ensyn Technologies, které vyprodukují desítky milionů litrů bio-oleje za rok. Další společností je Biomass technology group, která využívá rotační kuželové reaktory. Jejich projekty nejsou tak velké jako v předchozích případech. V největší jednotce, nacházející se v Nizozemsku, dokáží vyprodukovat 24 tisíc tun bio-oleje za rok, což je zhruba polovina až třetina toho, co dokáží vyprodukovat Dynamotive a Ensyn Technologies ve svých největších jednotkách. Ostatní zmiňované typy reaktorů jsou stále spíše ve stádiu vývoje a zdokonalování. Existuje již několik pyrolýzních jednotek, ale zatím ani zdaleka nedosahují takových výstupů jako výše zmiňované společnosti.

Dobrou zprávou je, že počet projektů na výstavbu reaktorů pro rychlou pyrolýzu se každým rokem zvyšuje a dostává se jim stále více pozornosti.

ZÁVĚR

Cílem této rešeršní bakalářské práce bylo popsat proces rychlé pyrolýzy, produkty pyrolýzního procesu a jejich využití a shrnout technologie rychlé pyrolýzy.

V první části práce je popsána biomasa, její vznik a výhody oproti fosilním palivům. Následně je biomasa rozdělena na základě jejího vzniku. Nakonec jsou uvedeny možnosti energetického zpracování biomasy, nejsou však popisovány. V této kapitole se jedná spíše o stručný přehled.

Druhá část se nejdříve zaměřuje na historii pyrolýzy, její podobu a využití v dávných dobách a stopy, jenž zanechala v historii. Poté je popsán proces pyrolýzy z hlediska fyzikálně-chemického a rozdělení procesu na jednotlivé fáze. Nakonec je uvedeno rozdělení pyrolýzy na hlavní typy a je stručně popsán proces pomalé pyrolýzy, jakožto jednoho z dvou základních typů pyrolýzy. Také je zmíněna otázka, zdali je pyrolýza energeticky soběstačný proces, na níž je odpovězeno možnostmi dodání energie do procesu.

Ve třetí části je popsán proces rychlé pyrolýzy, zejména přenos tepla na částice biomasy a přeměna par a aerosolů na bio-olej. Jelikož je požadován co největší podíl kapalného výtěžku, v práci jsou popsány nejdůležitější parametry procesu, které tento podíl významně ovlivňují a jejich ideální nastavení. Dále jsou popsány jednotlivé produkty vznikající při rychlé pyrolýze, zejména hlavní produkt – bio-olej. U každé složky jsou poté uvedeny možnosti jejich aplikací v praxi.

Čtvrtá část se zabývá typy reaktorů pro rychlou pyrolýzu. Především jsou popsány jejich principy a specifické vlastnosti, výhody a nevýhody oproti jiným typům, ale i počáteční vývoj a výzkum. Nakonec jsou typy těchto reaktorů porovnány na základě klíčových vlastností v přehledné tabulce.

V poslední části jsou uvedeny společnosti provozující největší pyrolýzní jednotky na světě. Je popsáno, jaký typ technologie (reaktoru) využívají, jaký typ biomasy používají jako palivo pro rychlou pyrolýzu a jaké mají výsledky. Tedy, kolik dokáží zpracovat biomasy a vyprodukovat bio-oleje nebo sekundárních produktů a jak je tato energie využita. Případně je také zmíněno, jaké další projekty plánují tyto společnosti do budoucna. Jelikož je rychlá pyrolýza poměrně nová technologie, není v průmyslovém měřítku tolik jednotek. Věřím však, že se tato čísla budou rapidně zvyšovat a firmy se budou předhánět o prvenství v tomto odvětví. Myslím si, že je důležité, aby se tato technologie dostala do povědomí i obyčejným občanů jako dobrá cesta pro získávání energie.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] BASU, Prabir. Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory. Third edition. London: Academic Press is an imprint of Elsevier, 2018. ISBN 978-0-12-812992-0.
- [2] WEGER, Jan: Biomasa jako zdroj energie. *Biom.cz* [online]. 2009-02-02 [cit. 2021-03-03]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>>. ISSN: 1801-2655.
- [3] PASTOREK, Zdeněk, Jaroslav Kára a Petr Jevič. *Biomasa: obnovitelný zdroj energie*. Praha: FCC Public, 2004, 286 s. ISBN 80-86534-06-5.
- [4] DAHLQUIST, Erik. Technologies for converting biomass to useful energy: combustion, gasification, pyrolysis, torrefaction and fermentation. Boca Raton: CRC Press, 2013. Sustainable energy developments. ISBN 978-0-203-12026-2.
- [5] OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Michal BRANC. *Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy*. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007, 2007. ISBN ISBN 978-80-248-1426-1.
- [6] STAF, Marek: Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. *Biom.cz* [online]. 2005-01-12 [cit. 2021-03-06]. Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynnna-a-kapalna-paliva>>. ISSN: 1801-2655.
- [7] JÍLKOVÁ, Lenka, Karel Ciahotný, Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. [online]. 2012, 74-80 [cit. 2021-03-11]. Dostupné z: paliva.vscht.cz/download.php?=76
- [8] PAVLÍK P.: Pyrolýzní technologie pro možnosti energetického a materiálového využití odpadů [online]. 2010 [cit. 2021-03-12]. Dostupné z: <http://zeleninj.cz/wp-content/uploads/sites/4/2015/11/Pyrol%C3%BDzn%C3%ADtechnologie-Ing.-Petr-Pavl%C3%ADk.pdf>
- [9] WANG, Shurong a Zhongyang LUO. Pyrolysis of biomass. Beijing: Science Press, 2017. GREEN alternative energy resources, v. 1. ISBN 978-3-11-037457-5.
- [10] ZÁMOSTNÝ, PETR a LADISLAV KURC. VLIV PODMÍNEK A SLOŽENÍ SUROVINY NA PYROLÝZU DŘEVNÍ HMOTY. *Chemické listy* [online]. Technická 5, 166 28 Praha 6: Vysoká škola chemickotechnologická v Praze, Ústav organické technologie, 2011, 458-466 [cit. 2021-03-13]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2011_06_458-466.pdf

- [11] Yolanda Fernandez, Ana Arenillas and J. Angel Menendez (2011). Microwave Heating Applied to Pyrolysis. *Advances in Indusction and Microwave Heating of Mineral and Organic Materials*, Prof. Stanislaw Grundas (Ed.), ISBN: 978-953-307-522-8, OnTech, [cit. 2021-03-14]. Dostupné z: <https://www.intechopen.com/books/advances-in-induction-and-microwaveheating-of-mineral-and-organic-materials/microwave-heating-applied-to-pyrolysis>
- [12] MOHAN, Dinesh, Charles U. PITTMAN a Philip H. STEELE. Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review. *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2006 (20), 848-889.
- [13] TRÁVNÍČEK, P.: *Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití*. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 978-80-7509-206-9.
- [14] BRIDGWATER, A.V a G.V.C PEACOCKE. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2000, s. 1-73.
- [15] BRIDGWATER, A.V. Biomass and Bioenergy. *Biomass and Bioenergy, Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading*. 2012, s. 68-94.
- [16] PANT, K.K. a Pravakar MOHANTY. *Transformation of Biomass: Theory to Practice: Biomass, Conversion Routes and Products – An Overview*. John Wiley & Sons, 2014. ISBN 978-1-119-97327-0.
- [17] BRIDGWATER, Tony. Biomass Pyrolysis. IEA Bioenergy [online]. Aston University Bioenergy Research Group, 2007 [cit. 2021-04-11]. Dostupné z: <https://www.ieabioenergy.com/publications/biomass-pyrolysis/>
- [18] Onay O. Influence of pyrolysis temperature and heating rate on the production of bio-oil and char from safflower seed by pyrolysis, using a well-swept fixed-bed reactor. *Fuel Processing Technology*. 2007;88(5):523–531.
- [19] GARCIA-NUNEZ, J. A., M. R. PELAEZ-SAMANIEGO, M. E. GARCIA-PEREZ, I. FONTS, J. ABREGO, R. J. M. WESTERHOF a M. GARCIA-PEREZ. Historical Developments of Pyrolysis Reactors: A Review: A Review. *Energy & Fuels*. American Chemical Society, 2017/06/15, 31(6), 5751-5775. ISSN 0887-0624. Dostupné z: doi:10.1021/acs.energyfuels.7b00641
- [20] *International Biochar Initiativity* [online]. 2018 [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <https://biochar-international.org/>
- [21] *Ensyn* [online]. 2015 [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <http://www.ensyn.com/>
- [23] *Btgworld* [online]. [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <https://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>

- [24] *BTG Bioliquids* [online]. 2020 [cit. 2021-5-8]. Dostupné z: <https://www.btg-bioliquids.com/>
- [25] WANG, Kaige a Robert C. BROWN. CHAPTER 1. Prospects for Fast Pyrolysis of Biomass. BROWN, Robert C a Kaige WANG, ed. *Fast Pyrolysis of Biomass* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2017, 2017, s. 1-11 [cit. 2021-5-12]. Green Chemistry Series. ISBN 978-1-78262-618-3. Dostupné z: doi:10.1039/9781788010245-00001

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

Zkratka	Popis	Jednotka
BFB	Bubbling fluidized beds – reaktor se stacionárním fluidním ložem	[-]
BTG	Biomass technology group	[-]
CFB	Circulating fluidized beds – reaktor s cirkulujícím fluidním ložem	[-]
HHV	Higher heating value – spalné teplo	[MJ/kg]
LHV	Lower heating value – výhřevnost	[MJ/kg]
pH	Vodíkový exponent	[-]
USA	United States of America – Spojené státy americké	[-]

Symbol	Popis	Jednotka
C	Uhlík	[-]
CO	Oxid uhelnatý	[-]
CO ₂	Oxid uhličitý	[-]
C ₂ H ₄	Ethen/Ethylen	[-]
C ₂ H ₆	Ethan	[-]
H ₂	Vodík	[-]
O ₂	Kyslík	[-]
N ₂	Dusík	[-]
S	Síra	[-]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 2.1 Milíř [8]

Obr. 2.2 Rozklad složité makromolekuly uhlovodíku na jednodušší při procesu pyrolýzy [8]

Obr. 3.1 Vliv teploty na vznik jednotlivých produktů [9]

Obr. 3.2 Bio-olej [21]

Obr. 4.1 Schéma fluidního reaktoru [13]

Obr. 4.2 Schéma fluidního reaktoru s cirkulujícím ložem [13]

Obr. 4.3 Princip rotačního kuželového reaktoru [4]

Obr. 4.4 Technologie rotačního kuželového reaktoru [13]

Obr. 4.5 Abláční reaktor [13]

Obr. 5.1 Pyrolýzní jednotka Dynamotive v západním Lorne, Ontario, Kanada [20]

Obr. 5.2 Aracruz Project, Brazílie [21]

Obr. 5.3 Pyrolýzní jednotka Empyro Hengelo, Nizozemsko [23]

SEZNAM TABULEK

Tab. 1.1 Způsoby využití biomasy k energetickým účelům [3]

Tab. 3.1 Fyzikální vlastnosti bio-oleje [13, 14]

Tab. 3.2 Chemicko-fyzikální vlastnosti charu [13]

Tab. 3.3 Chemicko-fyzikální vlastnosti pyrolýzního plynu [13]

Tab. 4.1 Porovnání reaktorů pro rychlou pyrolýzu [10]