

Biofuels second generation Biopalivá druhej generácie

Martin Bajus*

*FCHFT SUT, Institute of Organic Chemistry, Catalysis and Petrochemistry;
Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Radlinského 9, 812 37
Bratislava, *e-mail: martin.bajus@stuba.sk*

Received July 2, 2008, accepted September 5, 2008

Abstract

The second generation of biofuel processes should differ from the first in (a) utilizing the whole plant as a feedstock and (b) use of „non-food“ perennial crops (woody biomass and tall grasses) and lignocellulosic residues and wastes (woodchips from forest thinning and harvest residues, surplus straw from agriculture). Possible options for the conversion of these lignocellulosic plant materials include: thermal cracking, catalytic cracking, pyrolysis, carbonisation, catalytic reforming, steam reforming, gasification, Fischer-Tropsch synthesis, hydro-dehydrogenisation, hydrocracking, hydrorefining and decarboxylation; biocatalytic conversion of lignocellulose into bioethanol, which requires upgrading of existing processes of fermenting sugars by using enzymatic-enhanced pretreatment of hemicellulose. The main goal of biorefinery is to produce high-value low-volume chemicals and low-value high-volume fuels with a series of unit operations.

Key words: Biomass; Liquefaction; Thermal and catalytic processes; Upgrading of biooils; Biorefinery

Úvod

Jednou z ciest ako sa vyhnúť v budúcnosti limitovanej dostupnosti fosílnych palív, je potreba začať s vývojom alternatívnych, čistejších zdrojov energie v súčasnosti. Pohonné hmoty pochádzajúce z obnoviteľných zdrojov sú potencionálne dobrou alternatívou v porovnaní s konvenčnými fosílnymi palivami. Niektoré palivá môžeme získať z biomasy (napríklad pyrolýzou priamo na motorovú naftu alebo splynovaním na syntézny plyn (CO/H₂), z ktorého Fischerovou - Tropschovou syntézou získavame uhľovodíky) alebo z poľnohospodárskych zdrojov (napríklad rastlinných olejov, metanolu a etanolu).

Rastlinné oleje sa získavajú z plodín bohatých na olej, akými sú : sója, repka, slnečnica, arašidy, kokosové orechy a olivy. „Erukový typ“ repkového oleja tým, že obsahuje veľa kyseliny erukovej, nie je vhodný pre potravinárske účely. Uvažuje sa s ním ako obnoviteľným zdrojom pre početné nepotravinárske alebo priemyselné využitia. V súčasnosti je repkový olej dôležitou surovinou na výrobu mazacích olejov, detergentov, farieb, písacích náplní, polymérov, kozmetických prípravkov, vecí pre osobnú potrebu a farmaceutických prípravkov.

Za energetickú plodinu budúcnosti sa označuje *Jatropha curcas*. V súčasnosti je jej využitie zatiaľ minimálne. Zo všetkých plodín pestovaných na biopalivá reprezentuje *jatropha* len asi jednopercentný podiel. British Petroleum s producentom biopalív Di Oils vytvoril spoločný podnik na výrobu *jatrophového* oleja. Semená *jatrophy* obsahujú až 40% rastlinného oleja.

Rastlinné oleje sú triglyceridy, v ktorých trialkyly masných kyselín sú napojené cez karboxylovú skupinu na kostru glycerolu. Všetky dvojné väzby sú lokalizované v cis-konfigurácii. Fyzikálne a chemické vlastnosti rastlinných olejov v rozhodujúcej miere závisia od zloženia masných kyselín. Hlavný technický problém spojený s využitím rastlinných olejov ako kvapalných palív je v ich nestabilita, vysokej viskozite a tvorbe uhlíkových usadenín na častiach automobilových motorov počas spaľovania. Zlepšenie vlastností pri ich využití ako motorových náft v dieselových motoroch sa dosahuje transesterifikáciou rastlinných olejov v prítomnosti zásaditého homogénneho alebo heterogénneho katalyzátora a metanolu (ako reaktantu) na metylestery masných kyselín (MERO) ^[1,2].

Požiadavka veľkého množstva metanolu a tvorba glycerolu, ako vedľajšieho produktu, je predmetom na diskusiu. Zatiaľ čo v minulosti bol glycerol hodnotným vedľajším produktom, v súčasnosti je veľmi obtiažne nájsť vhodné aplikácie pre tak veľkú produkciu. Alternatívna možnosť pre premenu glycerolu na automobilové palivá môže viesť cez éterifikáciu [3-14, 78]. Príprava alkyléterov glycerolu éterifikáciou izobutylénom alebo inými alkénmi je jednou z možností využitia glycerolu. Izobutylén reaguje s glycerolom v prítomnosti kyslého katalyzátora za vzniku mono-, di-, a tri-terc- butyléterov glycerolu. Vyššie glycerolétery (di- a tri-étery v dôsledku ich rozpustnosti v motorovej naftě) by mohli plniť podobnú funkciu ako v súčasnosti plnia komerčné oxygenátové prísady (MTBE, ETBE, TAME aplikované v automobilových benzínoch) použitím ako oxygenáty do motorovej nafty, bionafty alebo ich zmesi. Niektoré holandské firmy avizujú zavedenie priemyselnej výroby glyceroléterov už v budúcom roku.

Pridávanie týchto éterov priaznivo ovplyvňuje kvalitu motorovej nafty. Vo výfukových plynch, potláča tvorbu jemných tuhých častíc, oxidu uhoľnatého a karbonylových zlúčenín. Okrem toho glyceroléterové oxygenáty znižujú teplotu zákalu (CP) motorovej nafty, keď sa požívajú v kombinácii s bionaftou.

Hoci blendovanie glycerolu s benzínom je jednou z možností, nemiešateľnosť glycerolu s automobilovým benzínom bráni takémuto výberu. Existujú však príklady premeny glycerolu na produkty, ktoré by sa mohli blendovať s automobilovým benzínom. Glycerol sa môže katalyticky konvertovať na zmes nižších alkoholov na sulfátovanom ZrO_2 a ďalších katalyzátoroch alebo mikroorganizmami [29-31]. Premena glycerolu na zmes alkoholov v špecifickom rozsahu koncentrácií umožňuje blendovanie glycerolu s automobilovým benzínom. Za špecifických komponentových koncentrácií sa udrží trojzložkový (ternárny) systém skladajúci sa z automobilového benzínu, glycerolu a amfifilátu v jednej mikroemulznej fáze, ktorá umožňuje ich vzájomnú miešateľnosť. Ako amfifiláty, ktoré zabezpečujú vzájomnú miešateľnosť glycerolu a automobilového benzínu, sa použili propanol a etanol [34]. Navrhovanú koncepciu by mohli použiť výrobcovia bionafty za účelom využitia koproduktov na blendovanie automobilového benzínu, aby sa produkcia v budúcej biorafinérii stala ekonomickou príťažlivou.

Obnoviteľné zdroje energie nepatria v súčasnosti medzi rozhodujúce vysokopotencionálne energetické zdroje, majú však regionálny význam a lokálny prínos.

Na základe štatistického prehľadu firmy BP [15] sa v svetovej energetike v roku 2006 spotrebovalo 10.879 miliónov ton ropného ekvivalentu (tab.1). V porovnaní s ropou a zemným plynom, ktorých zásoby sú hlboko nedostatkové, sú zásoby uhlia v nadbytku. Porovnaním svetových ťažiteľných zásob so súčasnou ročnou ťažbou nám vychádza, že zásoby ropy vystačia na 40 rokov, zemného plynu na 67 rokov a uhlia na 164 rokov. Okolo 12% reprezentuje elektrická energia z vodných zdrojov, atómová energia a obnoviteľné zdroje. Energia z obnoviteľných zdrojov, akými sú drevo, odpadná biomasa a alkoholy je na úrovni 3% [16], čo predstavuje 326 miliónov ton ropného ekvivalentu ročne. Zariadenia na výrobu biopalív na Slovensku vyrobili v roku 2006 okolo 76.500 ton kvapalných biopalív [17]. Sú medzi nimi zastúpené bioplyn, tuhý mestský odpad, drevo (drevný odpad) a ostatný tuhý odpad. Biopalivá sa využili predovšetkým na výrobu elektrickej energie. Nie sú medzi nimi biopalivá reprezentujúce rastlinné oleje (MERO) a alkoholy (etanol).

Tab. 1 Spotreba palív v roku 2006

Palivo	Milión ton ropného ekvivalentu	%
Ropa	3.890	35,8
Zemný plyn	2.575	23,7
Uhlie	3.090	28,4
Vodná a atómová energia a energia z obnoviteľných zdrojov	1.324	12,1
Spolu	10.879	100

Prognóza inovácií na budúcich 25 rokov nemôže vynechať výrobu a využitie energetických zdrojov. Taký je aj vývoj a štruktúra spotreby palív a energie do roku 2060 na základe prognózy firmy Shell [18]. So širším využitím obnoviteľných zdrojov sa začne v roku 2014. Podiel obnoviteľných zdrojov energie vo vyspelých krajinách by mal dosiahnuť v rokoch 2015 až 2025 až 10 až 15% z celkovej spotreby. Pôjde o sprístupnenie nových zdrojov vrátane biomasy.

Hmotnosť všetkej existujúcej suchej biomasy na Zemi sa odhaduje na $(1,85 \text{ až } 2,4) \cdot 10^{12}$ ton, pri ročnej prvotnej produkcii približne $150 \cdot 10^9$ ton. Ak predpokladáme, že priemerná využiteľná energia suchej biomasy je $20 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, tak celková energia akumulovaná v biomase je 35.000 až 45.500 EJ ($\text{EJ} = 10^{18} \text{ J}$) pri ročnej produkcii asi 3.000 EJ [22, 23, 79].

V súlade s platnou legislatívou [19, 20, 79] používam tieto pojmy a definície :
biopalivo je kvapalné alebo plyné palivo pre dopravu, vyrobené z biomasy;

biomasa je biologicky odbúrateľná časť produktov, odpadov a zbytkov z poľnohospodárstva (vrátane rastlinných a živočíšnych substancií), lesníctva a príbuzných priemyselných odvetví, ako aj odbúrateľná časť priemyslového a komunálneho odpadu;

ostatné obnoviteľné palivá sú obnoviteľné palivá ako biomasa, ktoré vznikajú zo zdrojov obnoviteľnej energie, ako sa definuje v smernici ^[20] a používajú sa pre potreby v doprave.

Za biopalivá sa pokladajú tieto materiály ^[19]:

bioetanol - etanol vyrobený z biomasy a/ alebo biologicky odbúrateľnej časti odpadov, ktoré sa používajú ako biopalivo;

bionafta - metylester vyrábaný z rastlinného alebo živočíšneho oleja, rovnakej kvality ako motorová nafta, ktorý sa používa ako biopalivo;

bioplyn - palivový plyn vyrábaný z biomasy a/ alebo z biologicky odbúrateľnej časti odpadov, ktorý sa dá vyčistiť do kvality zemného plynu, používaný ako biopalivo alebo drevný plyn;

biometanol - metanol vyrobený z biomasy, používaný ako biopalivo;

biodimetyéter - dimetyléter vyrábaný z biomasy, používaný ako biopalivo;

bio-ETBE (etyl-terc-butyléter) - ETBE vyrábaný na báze bioetanolu. Podiel objemu bio-ETBE, ktorý sa pokladá za biopalivo, je 47% ;

bio - MTBE (metyl-terc-butyléter) - palivo vyrábané na báze biometanolu. Podiel objemu bio-MTBE, ktorý sa pokladá za biopalivo, je 36% ;

syntetické palivá - syntetické uhľovodíky alebo zmes syntetických uhľovodíkov, ktoré sú vyrobené z biomasy ;

biovodík - vodík vyrobený z biomasy a/alebo biologicky odbúrateľnej časti odpadov, používaný ako biopalivo ;

čistý rastlinný olej - olej vyrobený z olejových plodín lisovaním, extrakciou alebo porovnateľnými postupmi, nespracovaný alebo rafinovaný, avšak chemicky nezmenený, ak je kompatibilný s typom motora, pre ktorý sa používa a s odpovedajúcimi emisnými požiadavkami.

Najvhodnejší spôsob využitia biomasy k energetickým účelom je do značnej miery určený jej fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami. Z principiálneho hľadiska je možné rozlíšiť niekoľko spôsobov získavania energie z biomasy (tabuľka 2) ^[21].

Tab. 2 Spôsoby využitia biomasy k energetickým účelom

Typ konverzie biomasy	Spôsob konverzie biomasy	Energetický výstup	Odpadový materiál alebo druhotná surovina
termochemická premena (suché procesy)	spaľovanie splynovanie pyrolýza	teplo viazané na nosič generátorový plyn plynné, kvapalné a tuhé produkty	popol decht, koks pevné horľavé zvyšky
biochemická premena (mokrý procesy)	anaeróbná fermentácia aeróbná fermentácia alkoholová fermentácia	bioplyn teplo viazané na nosič etanol, metanol	fermentovaný substrát fermentovaný substrát vykvasený substrát
fyzikálno-chemická	eterifikácia rastlinných a živočíšnych olejov	MERO	glycerín

Napriek tomu, že existujú viaceré spôsoby využitia biomasy na energetické účely, v praxi prevláda zo suchých procesov spaľovanie a z mokrých procesov výroba bioplynu anaeróbnou fermentáciou vlhkej biomasy. Z ostatných spôsobov dominuje výroba metylesterov rastlinných olejov, ktoré sa získavajú v surovom stave zo semien olejnatých plodín.

Biomasa je hlavným zdrojom obnoviteľných palív. Ak používame biomasu ako východiskovú surovinu, existujú tri kľúčové spôsoby jej premeny na palivá pre dopravu a pohon motorov:

- extrakcia biooleja z olejín,
- fermentácia plodín bohatých na škrob a cukor alebo celulóзовých produktov s premenou na alkohol, anaeróbná fermentácia organických materiálov na bioplyn,
- splynovanie biomasy, čistenie a využívanie získaného plynu, prípadne jeho ďalšia syntéza.

Zatiaľ nie sú dostatočne preskúmané možné negatívne dopady výroby súčasných biopalív na životné prostredie. Prirodzený kolobeh uhlíka a dusíka medzi atmosférou, pôdou a vodou ovplyvňuje používanie umelých hnojív a pesticídov pri rozsiahlom pestovaní monokultúr. V dôsledku toho vzniká neželaná tvorba oxidov dusíka, ktoré majú väčší skleníkový efekt ako oxid uhličitý. Terajší spôsob výroby bionafty a bioetanolu prispieva k negatívne pohľadu na súčasné biopalivá. Dnešné biotechnológie nevyužívajú celý potenciál východiskovej suroviny, ale iba jeho časť. Z repky sa využíva len rastlinný olej, z cukrovej repy cukor a z kukurice a obilnín len škrob.

Nová koncepcia výroby biopalív umožňuje kompletnejšie zhodnotenie bioenergetického potenciálu východiskovej biomasy. Tento trend sa priaznivo prejaví aj v celkovom vplyve na životné prostredie. Hlavnou zložkou biomasy je tu lignocelulóza, ktorá sa nachádza vo vedľajších produktoch

alebo odpadoch poľnohospodárskej výroby – v slame, odrezkoch z cukrovej repy či výliskoch z repky olejnej. Tak isto sa dajú využiť rýchlorastúce dreviny a trávy.

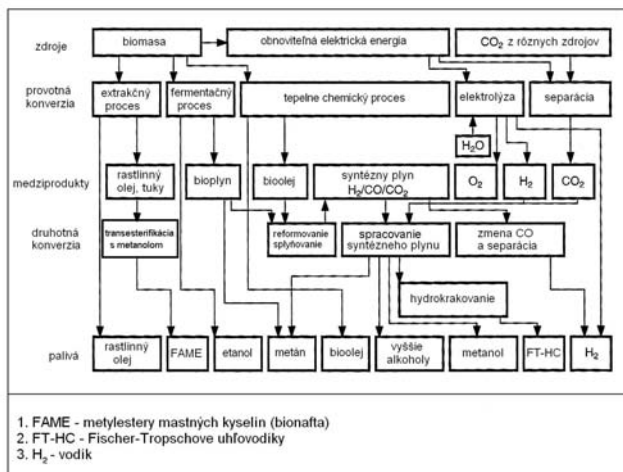
Druhá generácia procesov výroby biopalív sa odlišuje od prvej generácie, (a) komplexným využitím biomasy a (b) prednostným spracovaním celoročných nepotravinárskych plodín (drevná biomasa, vysokorastúce trávnaté porasty) a lignocelulóзовých zvyškov a odpadov (drevne štiepky z konárov stromov, zvyšky úrody a nadbytočná poľnohospodárska slama).

Nový trend výskumu smeruje k valorizácii vedľajších produktov zo spracovania biomasy. Príkladom môže byť využitie glycerolu pri výrobe bionafty. Navrhované projekty vychádzajú z predstavy konvenčnej ropnej rafinérie, kde ropa je východiskovou surovinou na výrobu širokého spektra palív, mazacích olejov, asfaltov a petrochemikálií. Tu však pôjde o biorafinériu, kde sa biomasa spracuje pomocou rôznych druhov mikroorganizmov a rozkladných procesov na želané výrobky. Odpadové vody z výroby sa takisto očistia v biorafinérii a výsledkom bude bioenergia. Zvyšok biomasy sa spolu so živinami vráti späť do prírody v podobe hnojiva.

Podľa National Renewable Energy laboratory biorafinéria je integrálna rafinéria integrujúca konverzné procesy spracovania biomasy s jednotkami vyrábajúcimi palivá, energiu a chemikálie z biomasy [28]. Aby sa dosiahli ciele vývoja čistých (bezodpadových) technológií a výroby ekologických palív, biorafinérie budú v budúcnosti mať dominantné postavenie. Jednotky vyrábajúce bioetanol a bionaftu môžu poslúžiť príkladom súčastí budúcich biorafinérií. Hlavným cieľom biorafinérie je vyrábať v jednotlivých procesoch cenné malotonážne chemikálie a lacné veľkotonážne palivá. Bioetanol a bionafta sú lacné veľkotonážne výstupy z biorafinérií, ktoré sa už v súčasnosti používajú v doprave. Pre žiadané chemikálie, akými sú glycerol, propándiol, propanol a etanol, sa očakáva, že budú výrobkami budúcich biorafinérií.

Biomasa zo zvyškov/odpadov a ponúkanej úrody sa môže spracovať nielen na bioenergiu (elektrina, teplo) a na biopalivá pre dopravu, ale aj na mnohé chemikálie alebo materiály, ktoré sú zrovnateľné alebo aj lepšie ako chemikálie získané z fosílnych uhľovodíkov.

Biorafinéria v maximálnej miere zhodnocuje zložité suroviny z biomasy: (a) optimálnym spracovaním a valorizáciou nástrekov, (b) optimalizáciou a integráciou procesov za účelom lepšej efektivity a (c) optimalizáciou vstupov (voda, energia, atď.) a recykláciou/spracovaním odpadov. Integrovaná výroba bioproduktov, najmä chemikálií, biopalív, bioolejov a polymérov, môže zlepšiť ich konkurencieschopnosť a eko-účinnosť [78].



Obr. 1 Konverzné cesty a zdroje rôznych obnoviteľných palív

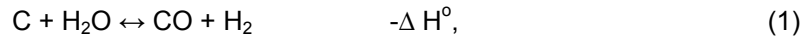
Zdroje uplatňované a možné spôsoby prípravy biopalív sú uvedené na obrázku 1 [24]. Jednotlivé konverzné cesty a postupy sú z časového hľadiska rozdelené na súčasné (vľavo, biopalivá 1. generácie), stredne – a dlhodobé (vpravo, biopalivá 2. generácie) aplikácie. Pri príprave biopalív 1. generácie sa uplatnili hlavne procesy fyzikálno-chemickej povahy, pričom chemické deje prebiehali za veľmi miernych reakčných podmienok (nízke teploty a tlaky). Pre biopalivá 2. generácie sú charakteristické nasledujúce, predovšetkým chemické premeny, akými sú:

- tepelné krakovanie,
- katalytické krakovanie,
- pyrolýza a karbonizácia,
- katalytické reformovanie,
- parné reformovanie,
- výroba syntézneho plynu – splynovanie,
- Fischerova - Tropschová syntéza,
- hydrogenácia a dehydrogenácia,
- hydrorafinácia a hydrokrakovanie,
- dekarboxylácia.

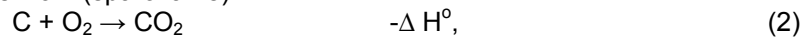
Pre procesy a technológie na konverziu biomasy na biopalivá druhej generácie sú príznačné tvrdšie reakčné podmienky (vyššie teploty, tlaky, prítomnosť vodíka), pri ktorých sa uplatňuje hlbší termický a katalytický rozklad. Krakovacie technológie, buď termálne alebo katalytické, v prítomnosti alebo bez prítomnosti vodíka patria medzi známe a rozšírené procesy v rafinárskom priemysle spracovania ropy na palivá a mazivá a petrochemickom priemysle spracovania uhľovodíkov zo zemného plynu a ropy na chemikálie [25].

1. Rovnovážne a energetické zmeny

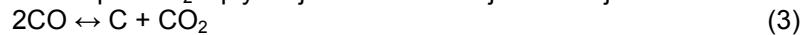
Kľúčovým procesom na získavanie vodíka je splynovanie lignín obsahujúcej biomasy (drevo, drevený odpad alebo tuhé štruktúry rastlinného pôvodu). Splynovanie prebieha zahrievaním s vodnou parou :



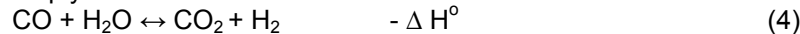
kde ΔH° je $-138,7$ kJ/mol pre vodu už v plynnej fáze. V prítomnosti vzduchu môžeme súbežne odvodiť splynovanie kyslíkom (spaľovanie)



s $\Delta H^\circ = -393,5$ kJ/mol pre CO_2 v plynnej fáze. Ďalšie deje obsahujú Boudouardovu rovnováhu



a reakciu vodného plynu

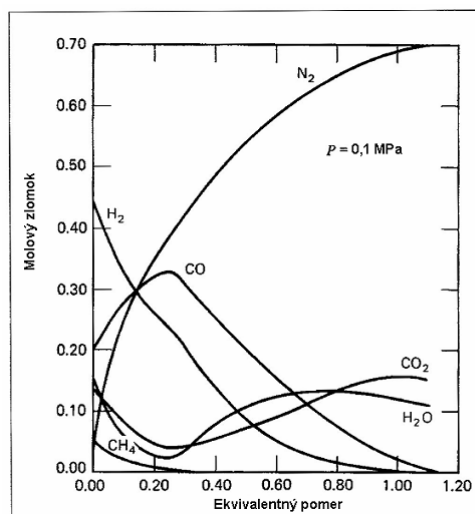


kde ΔH° je rovné $-41,1$ kJ/mol, keď všetky reaktanty sú v plynnej fáze pri atmosferickom tlaku a štandardnej teplote. V biomase je obsah počiatočného uhlíka v rovnakom rozsahu ako v cukroch. Rovnaký obsah uhlíka je uvedený aj pre celulózoový materiál, s ktorým sa uvažuje pri výpočtoch v tabuľke 3 [26].

Tab. 3 Energetické zmeny pre reakcie termického rozkladu idealizovanej celulózy

Chemická reakcia	Spotreba energie [kJ/g]	Produkt/proces
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 6\text{C} + 5\text{H}_2 + 2,5 \text{O}_2$	5,94	prvky, disociácia
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 6\text{C} + 5\text{H}_2\text{O}$	2,86	koks; koksovanie
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 0,8 \text{C}_6\text{H}_8 + 1,8 \text{H}_2\text{O} (\text{g}) + 1,2 \text{CO}_2$	2,07	olej; pyrolýza
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4 + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	0,16	etylén; rýchla pyrolýza
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO} + 5 \text{H}_2\text{O}$	1,85	synt.plyn. splyn.
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6 \text{H}_2 \rightarrow 6 \text{CH}_4 + 5 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	4,86	uhľovod., vznik
$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5 + 6 \text{O}_2 \rightarrow 6 \text{CO} + 5 \text{H}_2\text{O} (\text{g})$	17,48	teplo, spaľovanie

Bez prítomnosti katalyzátorov splynovanie prebieha pri teplote nad 900°C . Pri použití katalyzátorov sa teplota znižuje na oblasť 700°C . V prípade, že vzniká dodatočný vodík reakciou vodného plynu (reakcia 4), potom proces prebieha v osobitnom reaktore pri teplote okolo 425°C .



Obr. 2 Zloženie vypočítané na základe rovnovážnych procesov medzi vzduchom a biomasou; vplyv ekvivalentného pomeru

Splynovanie dreva má dlhú históriu. Na proces sa môžeme pozerat' ako na „premeny pri spaľovaní“, ale s menším množstvom kyslíka aké je potrebné na spaľovanie. Pomer dostupného kyslíka k množstvu kyslíka, ktoré je potrebné na úplné spaľovanie, nazývame „ekvivalentný pomer“. Pri ekvivalentnom pomere menšom ako 0,1 sa proces nazýva pyrolýza. Pri pyrolýze len nepatrná časť

energie biomasy prechádza do plynných produktov. Zvyšok energie prechádza do pyrolýzneho oleja a koksu. Ak sa ekvivalentný pomer pohybuje v intervale 0,2 až 0,4 potom sa proces nazýva splynovanie. Za týchto podmienok maximálne množstvo energie prechádza do plynu. V tabuľke 3 je uvedený zoznam reakcií prebiehajúci pri premene polysacharidov vrátane pyrolýzy a splynovania. Maximálny energetický transfer sa uskutočňuje pri ekvivalentnom pomere okolo 0,25. Nad a pod touto hodnotou prudko klesá kalorická hodnota plynného paliva.

Na obrázku 2 je uvedené rovnovážne zloženie, ktoré sa vypočítalo v závislosti od ekvivalentného pomeru. Na základe rovnovážneho zloženia poznáme zloženie reakčných produktov pri určitej reakčnej rýchlosti a reakčnej teplote, ktorá je daná adiabatickým priebehom. Skutočný proces nemusí byť nutne adiabatický; najmä pri nízkoteplotnej pyrolýze tomu tak nie je. Pre rozklad celulózy, ktorý je uvedený v tabuľke 3, sú priemerné pomery uhlíka, vodíka a kyslíka 1 : 1,4 : 0,6.

2. Rozkladné procesy biomasy

Konverzné procesy a technológie zahŕňajú také premeny a úpravy, ktoré vedú k vyšším výťažkom a kvalite produktov. Z hľadiska chemizmu prebiehajú pritom reakcie buď radikálové alebo reakcie karbéniových a karbaniových iónov (kationoidné a anionoidné). Reakcie môžu byť katalytické i nekatalytické. V neprítomnosti katalyzátorov a pri zvýšených teplotách alebo v prítomnosti iniciátorov reagujú uhľovodíky zväčša podľa radikálového mechanizmu. Typickým dejom, pri ktorom prevládajú vysokoteplotné reakcie, je pyrolýza, tepelné krakovanie a koksovanie ^[25].

V prítomnosti katalyzátorov môžu uhľovodíky reagovať na základe iónového alebo radikálového mechanizmu. Správajú sa podľa toho, či použijeme iónové, čiže kyslo-zásadité alebo oxidačno-redukčné katalyzátory. Podobne ako uhľovodíky a ropné látky aj biomasa reaguje na kyslých katalyzátoroch prevažne alebo výlučne podľa mechanizmu karbéniových iónov. Tak je tomu pri katalytickom krakovaní, izomerizácii, polymerizácii a alkylácii.

Katalyzátory s vhodne vyváženými oxidačno-redukčnými a kyslými centrami patria k najdôležitejším difunkčným katalyzátorom. Uplatňujú sa najmä pri reformovaní a hydrogenačnom krakovaní biomasy. Pri rafinácii produktov z rozkladu biomasy uprednostňujeme kontaktné oxidové a sulfidové katalyzátory.

Radikálová reakcia je chemická premena látky, ktorá prebieha radikálovým mechanizmom. Začína sa homolytickým štiepením labilnej väzby, na ktoré nadväzujú elementárne reakcie vznikajúcich radikálov.

Radikály sú molekuly alebo jej fragmenty s nespáreným elektrónom. Vznikajú ako reakčné medziprodukty, v prípade termického rozkladu molekúl biomasy prednostným štiepením C-C väzieb v dôsledku väčšej disociačnej energie C-H väzieb (alkylové radikály CH_3^\cdot , $\text{C}_2\text{H}_5^\cdot$; arylové radikály $\text{C}_6\text{H}_5^\cdot$). Prednostne sa štiepia molekuly s chemicky odlišnou labilnejšou väzbou, napríklad C-O (alkoxylové radikály RO^\cdot) alebo C-N, osobitne citlivé sú väzby C-S, S-S a S-H.

Na kyslých katalyzátoroch reagujú molekuly biomasy podľa mechanizmu karbéniových iónov. Uhlík v karbéniovom ióne je kladne nabitý, má elektrónový sextet a je ešte nenasýtenější a reaktívnejší než radikálový uhlík. Karbéniové ióny majú snahu prejsť na najstabilnejší izomér, v ktorom sa elektrónový defekt sčasti kompenzuje účinkom alkylu. Preto najprv vznikajú ióny terciárne, potom sekundárne a nakoniec primárne ^[25].

2.1. Tepelné krakovanie

Tepelné krakovanie je rozkladný proces na spracovanie biomasy na destiláty a ťažké bio-oleje alebo koks. Rastlinné oleje prichádzajú do úvahy pre tepelné krakovanie buď za účelom zlepšenia vlastností palív alebo ako východisková surovina pre alkény, ktoré sú dôležité pre petrochémiu. Tepelné krakovanie rastlinného oleja (rafinovaný repkový olej) sa uskutočnilo pri atmosferickom tlaku v tepelnom intervale 300 až 500°C ^[27]. Materiálová bilancia plynných, kvapalných produktov a koksu je uvedená v tabuľke 4. Medzi profilujúce produkty patria nízkomolekulové alkány a alkény : metán, etán, propán, butány, etylén, propén, $\text{C}_4 - \text{C}_5$ plynné uhľovodíky, alkoholy, ketóny, aldehydy, aromáty a koks. Vo zvyškovom oleji majú zastúpenie metylestery mastných kyselín (MEMK) a polyaromatické uhľovodíky.

Tab. 4 Vplyv teploty na výťažky produktov pri tepelnom krakovaní repkového oleja

Teplota, °C	300	370	400	450	500
Plyny, % hm.	15,0	38,0	55,8	71,7	75,0
Kvapalina	38,1	49,5	34,4	17,2	14,8
Koks	0	3,9	3,9	3,9	3,9
Zvyškový olej	41,9	6,1	1,6	1,2	0
Strata	5,0	6,1	4,3	6,0	6,3
M.B.	100	100	100	100	100

Medzi profilujúce skupiny uhľovodíkov patria alkény, alkány a aromáty. Zatiaľ čo výťažky nízkomolekulových alkénov rastú s teplotou a maximum dosahujú pri teplote 450-500°C, vyššie alkény dosahujú maximum pri 450°C. Rovnaký trend prejavujú alkány a aromáty, pričom pre ľahké aromáty a alkány je maximálny výťažok pri 400°C. V oxygenátových zlúčeninách medzi profilujúce skupiny patria alkoholy (1,8% hm. pri 350°C), acetón (1,5% hm. pri 300°C a ketóny (0,2% hm. pri 300°C).

Pri tepelnom krakovaní ryžovej slamy pri 420°C vzniká približne 48% (hm.) plynov, 25% (hm.) koksu a okolo 10% (hm.) bio-oleja ^[35] (tabuľka 5).

Tab. 5 Vlastnosti bio-oleja z ryžovej slamy

Hustota pri 15°C, kg/m ³	872
Viskozita pri 50°C, cSt	50
Elementárne zloženie, % hm.	
Uhlík	81,77
Vodík	11,28
Kyslík	6,21
Dusík	0,63
Spaľovacie teplo [MJ/kg]	42,79

Bio-olej je zmesou alifatických a aromatických uhľovodíkov, ktorý má empirický vzorec C_{17,47}O_{28,92}N_{0,11}O a atómový pomer H/C rovný 1,65 pri optimálnych podmienkach. Chemické zloženie bio-oleja ukázalo, že aromatické zlúčeniny sú takmer výlučne alkylsubstituované s vysokým obsahom ďalších uhľovodíkov. Nízky obsah kyslíka odráža neprítomnosť alkoxy skupín v GC-MS spektre. Bio-olej sa môže použiť ako východisková surovina na spracovanie separačnými a destilačnými procesmi za účelom získania užitočných palív, akými sú automobilový benzín, motorová nafta alebo alternatívne frakčné produkty. Bio-olej vzniká aj pri tepelnom krakovaní rezných rezkov v tepelnom intervale 300-600°C ^[36]. Maximálny výťažok bio-oleja predstavuje 66% hm.. V plynných produktoch sú prítomné CO, CO₂, metán, etán, etylén, propán a propylén. Spaľovacie teplo bio-oleja sa pohybuje od 17,2 do 20 MJ/kg, hustota od 1050 do 1130 kg/m³, viskozita od 4,25 do 19,3 cP, pH od 3,5 do 4,5. Obsah vody v bio-oleji je okolo 11 až 15%, tuhých častíc je prítomných 0,02% hm. a popola okolo 0,03% hm.

Lignocelulózová biomasa je komplexná zmes makromolekúl alebo polymérov (hemicelulóza, celulóza, lignín) a malého množstva ďalších organických látok, ktoré sa termicky štiepia alebo degradujú pri rozdielnych teplotách, odlišným mechanizmom a spôsobom. Bio-oleje získané rýchlym termickým krakovaním pri teplote do 425 až 600°C sú biologicky odbúrateľné s podobným priebehom kriviek v intervale 41 až 50% za 28 dní. Za rovnakých podmienok motorová nafta má biologickú odbúrateľnosť 24% ^[37]. Z pohľadu biologickej odbúrateľnosti sú bio-oleje porovnateľné s konvenčnými a alternatívnymi palivami.

Pri 500°C sa charakterizovali rozkladné produkty z rýchleho tepelného krakovania kukuričných šuliek, slamy, oreganových stebiel vo fluidizovanom reaktore. Bilancovali sa výťažky plynných, kvapalných a tuhých produktov. Kvapalné pyrolyzálne produkty sa nachádzali v dvoch fázach - vo vodnej a olejovej. V závislosti od typu biomasy výťažky bio-oleja sa pohybovali od 35 do 41% (hm.). Výťažky vodnej fázy boli takmer rovnaké, dosahovali okolo 6% (hm.) na surovinu. Za účelom charakterizovania sa bio-olej rozdelil pomocou extrakcie vodou na dve frakcie : na frakciu rozpustnú vo vode a frakciu nerozpustnú vo vode. Obidve frakcie sa analyzovali pomocou GC-MS a vysoko účinnou kvapalinovou chromatografiou. Okrem toho sa stanovil obsah vody a urobila sa elementárna analýza ^[43].

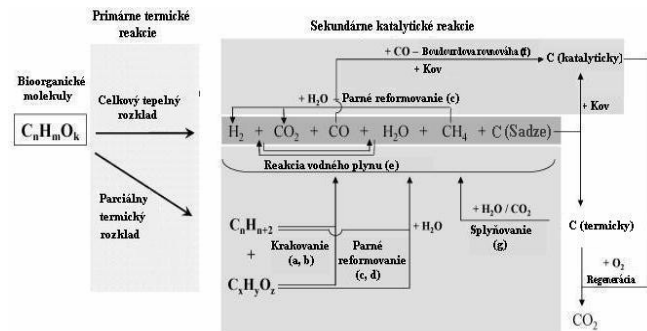
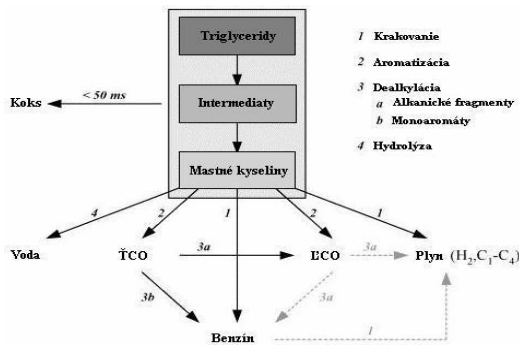
2.2. Katalytické krakovanie

Katalytické krakovanie je proces na štiepenie biomasy na motorové palivá a plyny vhodné na chemické spracovanie a výrobu palív alkyláciou. Uskutočňuje sa v prítomnosti kyslého katalyzátora v podmienkach vhodných na štiepenie, disproporcionáciu vodíka, izomerizáciu produktov štiepenia, aromatizácie, kondenzácie, polymerizácie a koksovania.

Fluidné katalytické krakovanie (FCC) je v súčasnosti jedným z najdôležitejších rafinérskych procesov, ktorý produkuje ľahký cyklový olej dôležitý pre kompaundáciu do motorovej nafty, automobilový benzín a nízkomolekulové alkény (C₃ a C₄) z ropných nástrekov ^[25].

Alternatívnou možnosťou je premena rastlinných olejov na pohonné hmoty v podmienkach katalytického krakovania. Zaujímavou aplikáciou je ko-krakovanie rastlinných olejov s ropnými surovinami za podmienok fluidného katalytického krakovania (FCC) ^[38]. V porovnaní s konvenčnými východiskovými surovinami sú rastlinné oleje lepšie definované. V literatúre existuje veľmi veľa prác, ktoré popisujú úspešné katalytické krakovanie rastlinných olejov na kvapalné palivá, ale za podmienok mikroaktivného testu (MAT) s pevne uloženým katalyzátorom. Oveľa cennejšie sú výsledky

krakovania repkového oleja buď samotného alebo v zmesi s konvenčnými nástrekmí, ale za podmienok FCC s komerčným katalyzátorom [38]. Na obrázku 3 je uvedená celková schéma katalytického krakovania repkového oleja.



Obr. 3 Schéma katalytického krakovania repkového oleja

Obr. 4 Reakčná schéma následného krakovania /reformovania bio-oleja

Repkový olej sa môže konvertovať na automobilový benzín a motorovú naftu s nízkym obsahom síry a dusíka. Triglyceridy sa prednostne štiepia v teplotnom intervale 485-585°C a reakčnom čase 50 ms na masné kyseliny cez radikálové reakcie. Vzniká pritom relatívne veľa koksu. Vysoká rýchlosť aromatizácie masných kyselín spôsobuje vznik veľkého množstva arómátov (30 až 40%) v benzínovej frakcii.

V dôsledku vysokej aromaticity produktov táto surovina len ťažko podlieha sérii následných štiepných reakcií, takže výťažky nízkomolekulových alkénov (C₃ a C₄) sú nízke. Rýchlosť aromatizácie je silne závislá na nenasýtenosti masných kyselín a reakčnej teplote. Katalytická konverzia C-C väzieb nasýtenej stearovej kyseliny spôsobuje vyššie výťažky benzínu (57% hm. oproti 34% hm. z repkového oleja) s oveľa nižšou aromaticitou (13% hm. v benzíne oproti 32% v benzíne z repkového oleja). V dôsledku nižšej aromaticity sériou následných štiepných reakcií na nízkomolekulové alkény vzniká viac štiepných produktov (7% hm. C₃ a 7% hm. C₄). Vo všetkých prípadoch kyslík z masných kyselín sa uvoľňuje prednostne ako voda.

2.3. Pyrolýza

Pyrolýza biomasy je termický rozklad v absolútnej neprítomnosti oxidačných činidiel alebo s ohraničeným množstvom týchto látok tak, aby neprebíhali gazifikačné reakcie vo väčšom rozsahu.

Pyrolýza je jedným z termochemických procesov, ktoré umožňujú konvertovať biomasu na kvapalnú palivo: bio-olej. Pyrolýzny olej obsahuje vysoký obsah vody (15-30% hm.), ktorá znižuje spaľovacie teplo (16 – 19 MJ/kg), spôsobuje oddeľovanie fáz a nestabilitu. Vysoký obsah kyslíka v biomase zabudovaný predovšetkým v celulóze, hemicelulóze a ligníne je v rozhodujúcej miere zodpovedný za vznik značného množstva vody. Zdá sa, že pyrolýzne chovanie celulózy v biomase v rozhodujúcej miere ovplyvňuje okolie, ktoré reprezentujú lignín, hemicelulóza a minerály. Za tým účelom sa sledovala pyrolýza ryžovej slamy, ryžových pliev, kukuričných šúľkov, xylánu, lignínu a celulózy v teplotnom intervale do 600°C pomocou TG-MS [39]. Tvorba plynných produktov (H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂) odrážala rozdiely v zložení hemicelulózy, celulózy a lignínu. Počas pyrolýzy dochádza k interakcii medzi celulórou a lignínom. Práve týmto interakciám sa pripisuje pokles vo výťažkoch dechtu a vzrast tvorby koksu. Z tvorby plynných produktov a analýzy koksu pomocou IČ spektroskopie sa prišlo k uzávieru, že príčinou poklesu tvorby dechtov pri pyrolýze biomasy sú štiepne reakcie medzi lignínom a celulórou za vzniku vody a tvorby esterových skupín [39].

Zistilo sa, vsádzkový pyrolýzny reaktor s fluidným lôžkom poskytuje lepšie výsledky, predovšetkým z hľadiska výťažkov kvapalných pyrolýzných produktov [40]. Rýchla pyrolýza prebiehajúca vo fluidnom pyrolýznom reaktore (circulating fluidised bed, CFB) zabezpečuje vysoké výťažky kvapalných pyrolýzných produktov (vyše 60%) pri relatívne nízkej teplote (~ 500°C) krátkych zdržných dobách vďaka rýchlemu prestupu tepla, ktorý je kritickým stupňom [41]. Zaujímavé výsledky umožňuje získať kopyrolýza biomasy s uhlím. Pri teplote 500-700°C sa pyrolýzoval lignit so strukovitou slamou v zmesi od 0 do 100% hm. Pri kopyrolýze sa uplatňuje synergetický efekt. Pri vyšších pomeroch biomasy v zmesi sa získalo menej koksu ako sa teoreticky vypočítalo pre jednotlivé suroviny. Naproti tomu tvorba kvapalných pyrolýzných produktov bola vyššia. Synergia sa prejavuje aj v zložení plynných pyrolýzných produktov, ktoré neodpovedá zloženiu pre individuálne suroviny. Vznik oxidu uhličitého za

podmienok kopyrolýzy s vyšším obsahom biomasy (okolo 70% hm.) je dvakrát vyšší ako by mal byť na základe výpočtov pre samotné uhlie a samotnú biomasu [42].

Použitie rýchlej pyrolýzy (flash pyrolysis) sa prejavuje vo vyšších výťažkoch bio-oleja. Obchádzajú sa tým určité obmedzenia z hľadiska postupu tepla a hmotnosti. Tvorba bio-oleja sa preto sledovala pri pyrolýze semien repky olejnej vo voľne padajúcom stave v prietochom reaktore [44] pri atmosferickom tlaku v dusíkovej atmosfére. Študoval sa vplyv konečnej teploty, veľkosti častíček a prietoku nosného plynu na výťažky produktov. Teplota pyrolýzy bola 400 až 700°C, veľkosť častíček dosahoval 1,8 mm a prietok dusíka bol 50-400 cm³. min.⁻¹. Najvyššia tvorba bio-oleja sa pozorovala pri 600°C. Získalo sa 75,3% biooleja, 14,1% koksu a 5,4% (hm.) vody.

Za účelom potencionálneho využitia bio-oleja ako zdroja palív sa stanovili jeho fyzikálne vlastnosti podľa ASTM normy. Vlastnosti bio-oleja sa porovnali s vlastnosťami motorovej nafty (tabuľka 6). Spaľovacie teplo bio-oleja je viditeľne nižšie ako motorovej nafty. Viskozita patrí medzi najdôležitejšie vlastnosti bio-oleja, pretože ovplyvňuje funkciu vstrekovacieho zariadenia, najmä pri nízkych teplotách, kedy vzrast viskozity vplyva na fluiditu paliva. Bio-olej je podstatne viac viskózný ako motorová nafta.

Tab. 6 Porovnanie vlastností bio-oleja zo semien repky olejnej s motorovou naftou

Vlastnosť	Bio-olej	Motorová nafta
Elementárna analýza (% hm.)		
C	72,8	86,6
H	10,8	13,3
N	3,3	65 mg/kg
S	-	0,11
O	13,1	0,01
H/C molárny pomer	1,78	1,84
O/C molárny pomer	0,13	-
Hustota, 30°C, kg/m ³	986	838
Viskozita, 50°C, cSt	36	2,1
Obsah vody, hm./hm. %	<0,05	<0,05
Teplota vzplanutia, °C	75	54
Teplota tuhnutia, °C	-14	-28
Spaľovacie teplo, MJ/kg	37,9	45,5
pH	3,2	-
Destilačná krivka, °C		
Začiatok destilácie	87	179
10%	98	212
50%	274	262
70%	310	-
90%	-	326
Koniec destilácie	325	326

Viskozita bio-oleja sa dá ovplyvniť zmiešaním s motorovou naftou alebo inými palivami. Teplota tuhnutia a teplota vzplanutia bio-oleja sú jasne vyššie ako u motorovej nafty. Tieto parametre svedčia o tom, že bio-olej sa môže uskladňovať pri izbovej teplote. Bio-olej obsahuje značné množstvo organických kyselín, predovšetkým kyselinu octovú a mravčiu, ktorých prítomnosť sa odráža v pH = 3,2. Z týchto dôvodov bio-olej je korozívny pre bežné konštrukčné materiály, akými sú uhlíková oceľ a hliník. Naproti tomu nespôsobuje koróziu nehrdzavejúcej ocele. Berúc do úvahy výsledky z destilácie, bio-olej obsahuje v rozhodujúcej miere prchavé zložky. Začína destilovať pod 100°C, ale koniec destilácie je pri 310 až 325°C, pričom 20 až 25% zostáva ako destilačný zvyšok [44].

Rovnakým spôsobom ako pyrolýza semienok repky olejnej sa pyrolyzovali aj semená ľanu [45]. Maximálne výťažky bio-oleja 68,8% (hm.) sa dosiahli pri 550°C s veľkosťou častíček $D_p > 1,8$ mm. Bio-olej je zmesou alkánov a alkénov. Pri maximálnom výťažku bio-oleja je prítomný aj minimálny obsah kyslíka. Spaľovacie teplo je veľmi blízke (39,4 MJ/kg) v porovnaní s ropnými frakciami. Pyrolýzny olej sa identifikoval a prezentoval ako kandidát na bio-palivo. Kvapalné produkty sa môžu použiť priamo ako zdroj nízkokvalitatívnych palív alebo sa môžu zušľachtiť na vysokokvalitné kvapalné palivá.

2.3.1. Pyrolýza a katalyzátory

Proces pyrolýzy je veľmi zložitý a závisí od mnohých parametrov akými sú zloženie lignocelulóзовého materiálu, rýchlosť ohrievania, obsah anorganického materiálu a podobne.

Z chemického hľadiska je biomasa zmesou celulózy, hemicelulózy, lignínu a anorganických komponentov (minerálov). Napríklad, priemerný obsah základných zložiek biomasy v energetických plodinách je nasledujúci : celulóza ~ 50%, lignín ~ 30%, hemicelulóza 20% [46]. Hlavnými zložkami minerálov v biomase sú : Si, K, Ca a Mg, v menšom množstve sú prítomné S, P, Fe, Al a Mn [47]. Pri nízkej rýchlosti (< 100 K/min.) väčšinu materiálu prítomného v biomase sa rozkladá v dobre viditeľných stupňoch : (i) uvoľnenie vlhkosti, (ii) rozklad hemicelulózy, (iii) rozklad lignínu a celulózy [47].

Kovové prvky v biomase sú veľmi dôležité v konverzných procesoch, pretože majú vplyv na tvorbu nečistôt s následným upchávaním reaktora, vznik trosky a popolovín.

Aj alkalické kovy hrajú dôležitú úlohu pri termickej degradácii biomasy. Niektorí autori pripisujú sodíku úlohu katalyzátora pri vzniku koksu (sadzí, pyrouhlíka), tvorbe a zložení produktov. Vplyv sodíka sa sledoval pri pyrolýze rýchle rastúceho vrbového porastu a syntetickej biomasy [48]. Vzorka vrbového porastu sa predupravila za účelom odstránenia solí a kovov pôsobením kyseliny chlorovodíkovej. Demineralizovaná vzorka sa impregnovala sodíkom. Rovnakým spôsobom sa predupravila aj vzorka syntetickej biomasy. Zloženie produktov a kinetika rozkladu uvedených vzoriek sa sledovala použitím termogravimetrickej analýzy s meraním produktov pomocou TGA – FTIR a pyrolýznej plynovej chromatografie (PY-GC-MS). Zatiaľ čo všeobecné javy rozkladu vrbového porastu sú veľmi dobre popísané aditívnym chovaním individuálnych zložiek, určité rozdiely sú vo veľkosti vplyvu sodíka na zloženie rozkladných produktov. Sodík má katalytický účinok na dvojstupňový rozklad vrbového porastu a syntetickej biomasy. Sodík znižuje priemernú zdanlivú aktivačnú energiu pyrolýzy podľa rovnice prvého poriadku až do 50 kJ/mol. Prítomnosť sodíka pri pyrolýze vrbového porastu a syntetickej biomasy ovplyvňuje zloženie produktov. Sodík výrazne katalyzuje tvorbu koksu a to vo väčšej miere v prípade syntetickej biomasy. V prítomnosti sodíka sa nezvyšuje len tvorba koksu, ale rastú aj výťažky metánu. Tvorba pyroplynu je zrovnateľná z pyrolýzy oboch surovín. Profily tvorby kyseliny octovej a formaldehydu sa počas pyrolýzy menia. Zdá sa, že týchto produktov vzniká menej pri pyrolýze demineralizovaných vzoriek. Väčšie zmeny v zložení pyrolýznych produktov sa pozorovali v predupravených vzorkách z vrbového porastu ako v prípade syntetickej biomasy. Okrem toho, substituované fenoly z pyrolýzy lignínu sú dominantnejšie v prípade pyrolýzy syntetickej biomasy než v prípade vrbovej biomasy. Sodík má značný vplyv na rozklad celulózy.

Aby sa stanovil vplyv impregnácie dubového dreva s vodnými roztokmi dusičnanu nikelnatého alebo železnatého, uskutočnila sa pyrolýza dubového dreva v rúrkovom reaktore [49]. Nový typ katalýzy sa skúmal, aby sa zistilo, do akej miery sa dá redukovať množstvo kvapalných uhlíkov vznikajúcich v priebehu pyrolýzy dubového dreva. Pyrolýza prebiehala pri teplote 700°C v horizontálnom rúrkovom reaktore s rôznymi vzorkami dubového dreva, ktoré boli impregnované buď dusičnanom nikelnatým alebo železnatým tak, že sa menil obsah kovu v dreve. V referenčnom pokuse sa biomasa premyla kyselinou, aby sa mohol stanoviť vplyv demineralizácie. Zistilo sa, že jednotlivé kovy a ich obsah v dreve znižujú podiel kvapalných organických zlúčenín v priebehu pyrolýzy.

V závislosti na experimentálnych podmienkach výťažky plyných produktov vzrástli z 20 na 33%. Kvapalné uhlíkovodíky sa štiepia na plyné komponenty. Výrazne vzrástla tvorba vodíka. V porovnaní s referenčnou vzorkou až o 260%. Prejavovalo sa to najmä pri vzorkách impregnovaných niklom, ktoré poskytovali pri pyrolýze vyššie výťažky vodíka v porovnaní so vzorkami impregnovanými železom za zrovnateľných podmienok. Naproti tomu pri pyrolýze vzoriek so železom sa tvorí menej škodlivých produktov.

2.3.2. Bio-olej

Chemické zloženie bio-olejov je veľmi komplexné. Bio-oleje sa skladajú hlavne z vody, organického podielu a malého množstva popola. Podľa Meira [50] tieto materiály môžu byť všeobecne reprezentované ako : okolo 20% (hm.) vody, okolo 40% (hm.) zlúčenín registrovaných pomocou plynovej chromatografie, okolo 15% (hm.) neprchavých zlúčenín detegovaných pomocou kvapalinovej chromatografie a okolo 15% (hm.) vysokomolekulárnych (zvyškových) zlúčenín. Na kompletnú analýzu bio-olejov potrebujeme kombinované použitie viacerých analytických metód.

Frakcionálna stratégia využíva rozdielnu polaritu a/alebo kyslosť ako hnaciu silu na dosiahnutie separácie jednotlivých frakcií. Skupinové zloženie bio-olejových zlúčenín podľa chemickej podobnosti je veľmi užitočné a potrebné, pretože tieto materiály sa môžu spracovávať ako zmes niekoľkých skupín namiesto stoviek zlúčenín. Tento druh analýzy je výhodný pre modelovanie odparovania a spaľovania bio-olejov, ako aj pre vývoj nových stratégií na zlepšenie vlastností bio-olejov. Chemické skupiny, ktoré môžeme charakterizovať niekoľkými rozdeľovacími parametrami (distribúcia molekulovej hmotnosti alebo teploty varu) môžu poskytnúť reálnejší popis chovania bio-olejov. Termogravimetria sa zdá byť príslubom na štúdium vlastností bio-olejov za účelom straty hmotnosti

meranej metódou závislou na prchavosti (alebo molekulovej hmotnosti) skúmaných frakcií. Na charakterizovanie vlastností bio-olejov sa môže použiť gélová permeačná chromatografia. Ako eluant našiel široké použitie pri viacerých analýzach tetrahydrofuran (THF) a polystyrén ako štandard. Pre použitie tetrahydrofuranu je charakteristická distribúcia molekulovej hmotnosti, ktorá má však určité obmedzenia. Napríklad vysokomolekulárne zlúčeniny a niektoré polysacharidy sú len čiastočne rozpustné v THF a niektoré sú v ňom úplne rozpustné. Na druhej strane dimetylformamid (DMFA) je jedným najúčinnějších organickým rozpúšťadlom lignínu v širokom rozsahu molekulových hmotností. DMFA je tiež účinným pre sacharidy a polárne ťažké zlúčeniny.

Bio-oleje na analýzu sa získali vákuovou pyrolýzou dvoch vzoriek odpadov z drevárskeho priemyslu [50]. Prvá surovina bola odpadnou kôrou z mäkkého dreva (Softwood Bark Residue ; SWBR). Druhú surovinu tvorila kôra z tvrdého dreva (Hardwood Rich in Fibres, HWRF). Výťažky z produktov z vákuovej pyrolýzy sú uvedené v tabuľke 7.

Tab. 7 Výťažky produktov z pyrolýzy dvoch vzoriek kôry z mäkkého a tvrdého dreva v prietochom a vsádzkovom reaktore

Frakcia	SWBR ^a	HWRF ^b
Bio-olej – pyrolýzny olej	25,0 (13% voda)	26,4 (13% voda)
Vodná fáza	20,0	27,5
Plyn	27,4	19,9
Koks	27,6	26,2
Spolu	100	100

a) poloprevádzka, 15 kg · h⁻¹, b) vsádzkový laboratórny reaktor, 15 l

Je veľmi ťažké porovnať výsledky, ktoré sa získali metódami uvedenými v práci [50] s údajmi získanými konvenčnými analytickými postupmi. Konvenčné metódy použité na stanovenie chemického zloženia bio-olejov trpia na nedostatok reprodukovateľnosti a istotu stanovenia, pretože sú skôr na individuálne látky.

Prchavé polárne zlúčeniny v bio-olejoch sú tvorené organickými zlúčeninami majúcimi 1 až 5 atómov uhlíka s teplotou varu asi do 150°C. Táto makroskupina obsahuje : karboxylové kyseliny, alkoholy, ketóny, aldehydy, furány cyklopentanóny, cyklopentény a butanóny [51]. V rámci rozptylu meraní v práci [51], obsah uvedených zlúčenín v bio-oleji sa pohybuje medzi 9,5 až 41,8% (hm.). Prchavé nepolárne zlúčeniny reprezentujú predovšetkým alkény a aromáty. Po sumarizovaní všetkých identifikovaných zlúčenín s teplotou varu nižšou než 177°C, celkový obsah prchavých organických zlúčenín bol 16,6% hm. zo spodnej vrstvy bio-oleja z vákuovej pyrolýzy SWBR. Uvedená hodnota je pravdepodobne podhodnotená v dôsledku obmedzení v identifikácii a kvantifikácii všetkých zlúčenín pomocou GC-MS. Radlein [51] zistil, že všetkých organických zlúčenín s počtom uhlíkov menším ako 4, môže byť medzi 20 až 35% (hm.) z bio-oleja. Obsah stanovený pomocou termogravimetrie u vzoriek z SWBR zo spodnej vrstvy bol 22% (hm.).

Monolignoly prítomné v bio-oleji vznikajú z fenolov, benzéndiolov, guajakolov a syringolov. Obsah monolignolov sa pohybuje od 6 do 15% (hm.). Uvedená metóda neumožňuje stanoviť celkový obsah monolignolov v bio-olejoch, pretože monolignoly rozpustné vo vode sa odparia v rozsahu rovnakých teplôt ako iné polárne zlúčeniny, ktoré sa dajú len veľmi ťažko identifikovať pomocou GC-MS.

Množstvo polárnych zlúčenín s priemernou prchavosťou (teploty varu do 280°C) stanovené uvedenými metódami dosahuje 15,7% (hm.) pre spodnú vrstvu z SWBR a 21,2% (hm.) pre HWRF a 2,9% (hm.) pre hornú vrstvu zo SWBR. Oxygenátové cyklické zlúčeniny s priemernou polaritou reprezentujú 10 až 25% (hm.) vzhľadom na celkové množstvo oleja.

Monolignoly a ďalšie polárne zlúčeniny s priemernou prchavosťou majúce rovnakú teplotu varu reprezentujú okolo 19,1% (hm.) zo spodnej vrstvy bio-oleja z SWBR. Na základe GC-MS analýzy sa zistilo, že zlúčeniny vrúce medzi 180 až 280°C tvoria 5,8% (hm.) zo spodnej vrstvy bio-oleja z SWBR. Značné rozdiely medzi množstvom stanoveným pomocou TG a podielom stanoveným pomocou GC-MS je jasným dôkazom, že značná časť tejto frakcie je veľmi slabo identifikovaná.

Cukry prítomné v bio-olejoch sú hlavne polysacharidy. Monosacharidy reprezentujú len malú časť, medzi 1 až 5% (hm.) na východiskový bio-olej. Obsah celkového obsahu mono- a polycukrov môže dosahovať hodnotu vyššiu ako 10% (hm.) z bio-oleja. Celkový obsah cukrov stanovený uvedenými metódami je 6,8 až 9% (hm.) pre spodnú vrstvu, čo je vo veľmi dobrej zhode s očakávanou hodnotou. Profilujúce zastúpenie má levoglukozán.

Horná vrstva matrice zo SWBR vzorky obsahuje 52,1% (hm.) extrahovateľných zlúčenín. Množstvo extraktu zo spodných vrstiev je relatívne nižšie, 4,8% (hm.) pre SWBR a 5,8% pre HWRF vzorku. Kvalitatívne a kvantitatívne zloženie bio-olejov sa mení podľa druhu východiskovej suroviny a reakčných podmienok [35, 53-57]. V poslednom desaťročí sa venuje veľká pozornosť bio-olejom z pyrolýzy biomasy ako východiskovej suroviny pre ďalšie (následné) spracovanie [53]. Bio-oleje majú veľmi zložitú zloženie, častokrát obsahujú viacej než 200 individuálnych zlúčenín : kyseliny, alkoholy,

aldehedy, ketóny ako aj oligoméry odvodené od lignínu emulgované s vodou [58]. Štandardné zloženie bio-oleja je uvedené v tabuľke 8. Bio-olej sa získal rýchlou pyrolýzou odpadov z bukoveho dreva.

Tab. 8 Štandardné zloženie bio-oleja z pyrolýzy odpadov z bukoveho dreva [58]

Typ zlúčeniny	Zloženie (% hm.)	Vybrané zlúčeniny (modelové)	Simulované zloženie (%hm.)
Kyseliny	15-25	Kyselina octová	20
		Kyselina propionová	3
		Kyselina valerová	2
Estery	1-3	Metylmravčan	2
		Butyrolaktón	1
Alkoholy	2-6	Metanol	2,5
		Etanol	1,5
		Etylénglykol	2
Ketóny	2-4	Acetón	3
		Butanón	1
Aldehydy	10-20	Acetaldehyd	11
		Pentanal	1
		Glyoxal	5
Fenoly a substituované aromáty	2-6	Fenol	4
		Dimetylfenol	1
		Etylbenzén	2
		Dihydroxybenzény	3
Furfuraly	2-6	Furán	6
Voda	~ 30	Voda	29

3. Katalytické reformovanie

Bio-oleje sa môžu reformovať za účelom výroby vodíka, buď ako celok vo forme jednej východiskovej suroviny, alebo dávkovaním špecifických frakcií. Pridaním vody sa bio-olej rozdelí na dve nemiešateľné fázy : (i) vodnú fázu obsahujúcu karbohydráty a im podobné zlúčeniny a niektoré ľahké oxygenátové zlúčeniny, ktoré sa môžu konvertovať parným reformovaním na vodík a (ii) hydrofóbnu fázu, ktorú tvoria hlavne aromatické a lignínové deriváty. Priame dávkovanie surového bio-oleja do reformovacieho reaktora sa takto vyhýba primárnym separačným procesom, čím zlepšuje energetickú bilanciu katalytického reformovania. Avšak manipulácia s primárnymi surovinami nie je jednoduchá, pretože bio-kvapaliny sú veľmi nestabilné pri vyšších teplotách a polymerizujú pri teplote okolo 80-90°C.

Ako modelové látky pri štúdiu parného reformovania bio-olejov sa použili kyselina octová, hydroxy-acetaldehyd, etanol, acetón, fenol krezol alebo guajakol. V katalytických procesoch reformovania bio-oleja sa použili predovšetkým katalyzátory na báze niklu (Ni/ α -Al₂O₃). Známe je aj použitie platinových katalyzátorov (Pt/ α -Al₂O₃). Vyššie výťažky vodíka sa získali na katalyzátoroch, v ktorých vzácne kovy boli uložené na cériovom a zirkóniovom nosiči. Ukázalo sa, že nosič v katalyzátore hrá dôležitú úlohu. Preto sa študovali platinové a ródiové katalyzátory uložené na cérium- zirkóniovom nosiči [53].

Katalytické krakovanie/reformovanie primárneho bio-oleja získaného pyrolýzou biomasy sa uskutočnilo v následnom procese, pretože (i) bio-olej sa najprv úplne konvertoval, pričom hlavným produktom bol vodík vo vysokom výťažku a následne (ii) sa katalyzátor regeneroval vypálením koksu [53].

Ak vezmeme do úvahy, že konverzia bio-oleja je úplná buď v neprítomnosti alebo prítomnosti katalyzátora, ale s väčšou zmenou selektivity, potom koexistencia termického a katalytického procesu je zrejma. Termický rozklad ľahko prebieha do 700°C v dôsledku nestability bio-olejových zložiek. Avšak nekatalytický rozklad vedie k veľkému množstvu uhlíkových (sadze, koks) usadenín. Takže s tým treba počítať i v prítomnosti katalyzátorov. Bio-olejové molekuly sa najprv termicky rozštiepia na menšie plynné molekuly a sadze v horúcej zóne pred vstupom na katalyzátor a následne podliehajú katalytickému procesu. Medzi primárne produkty štiepenia patria H₂, CO, CO₂, CH₄, C_nH_{2n+2} a C_xH_yO_z (n a x majú hodnotu 2 až 3) a uhlík vo forme sadzí. Po tomto prvom tepelnom krakovaní, katalytické reakcie prebiehajú na aktívnych centrách katalyzátora alebo na medziorozhraní kov-nosič (obrázok 4). Medzi najdôležitejšie sekundárne katalytické reakcie patria : (a) štiepenie nízkomolekulových molekúl (C₂, C₃); (b) štiepenie nízkomolekulových oxygenátových zlúčenín (C_xH_yO_z); (c) parné a suché (CO₂) reformovanie uhlíkov vrátane metánu; (d) parné reformovanie oxygenátových zlúčenín (C_xH_yO_z);

(e) rovnováha vodného plynu $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$; (f) Boudouardova reakcia $2\text{CO} = \text{C} + \text{CO}_2$; a (g) gazifikácia uhlíka (sadzí) pôsobením pary alebo suchým (s CO_2) reformovaním. Ďalšia možná katalytická reakcia, akou je napríklad hydrogenácia CO na CH_4 , nie je za uvedených podmienok favorizovaná, ale jej priebeh sa nemôže vylúčiť v prípade vzniku studených miest v reakčnej zóne.

Vzácné kovy (Pt a Rh) nanesené na nosiči hrajú rozhodujúcu úlohu pri zabezpečení plynulej tvorby vodíka, metánu a CO. Obidva kovy zabezpečujú svojou vysokou aktivitou priebeh parného reformovania a rovnováhu vodného plynu. Potláčaná tvorba metánu odráža kapacitu katalyzátora pretvárať metán pomocou parného reformovania v prítomnosti vody z bio-oleja.

V priebehu krakovania sa získa stabilná produkcia vodíka, dosahujúca až 18 mmol H_2/g bio-oleja (~ 50% H_2 v plynných produktoch) s minimálnym priebehom metanizácie (asi 6%). Obidva kovy (Pt a Rh) uložené na monolitovom nosiči umožňujú dobrú kontrolu tvorby uhlíka. V priebehu regenerácie sa koks úplne vypáli. Počas procesu dochádza k pomalej dezaktivácii a poklesu selektivity katalyzátorov, čo sa najviac pozorovalo u platinových práškových vzorkách. K zmenám dochádza v štruktúre katalyzátorov, čo je mimoriadne charakteristické pre kyslík uložený v zirkónium-cérovom nosiči. Tepelná bilancia urobená pre cyklus následné krakovanie/regenerácia ukázala, že proces je autotermný, čo minimalizuje energetický vstup a umožňuje, aby proces bol zrovnateľný s konvenčným reformovaním.

3.1. Dekarboxylácia

Niektoré vlastnosti monoalkylesterov mastných kyselín ako základových palív, napríklad vyššia viskozita, teplota zákalu a možné motorárske problémy v dôsledku ich vyššieho čísla kyslosti v porovnaní s konvenčnými motorovými naftami, obmedzujú ich použiteľnosť v niektorých oblastiach. Odstránenie kyslíka, napríklad dekarboxyláciou alebo pyrolýzou, je alternatívnou cestou k získaniu uhľovodíkových frakcií vhodných na kompaundáciu motorových náft. Dekarboxylácia je známou reakciou doprevádzajúcou hydrodeoxygenáciu a hydrokrakovanie.

Študovala sa deoxygenačná reakcia rastlinných olejov na katalyzátore, v ktorom je kov nanesený na uhlíkovom nosiči. Ako modelové zlúčeniny sa použili kyselina stearová, etylstearát a tristearin [59]. Katalytickým spracovaním všetkých troch reaktantov vzniká n-heptadekan s vysokou selektivitou. Za účelom výroby uhľovodíkov prítomných v motorovej naftě sa uskutočnila katalytická deoxygenácia i ďalších nenasýtených obnoviteľných surovín [73]. Skúmané reaktanty boli: mononenásýtená mastná kyselina, kyselina linolová a mononenásýtený ester mastnej kyseliny, metyloléat. Ako rozpúšťadlo pri hydrogenácii sa použil mezitylén. Pracovalo sa na Pd/C katalyzátore, pri 1,5-2,7 MPa a teplote 300-360°C.

4. Hydrogenačné procesy

Rastlinné oleje a z nich vyrábané jedlé oleje sú komplexnými zmesami esterov mastných kyselín vo forme triglyceridov, bežne prítomných v rôznom stupni nenasýtenosti. Účelom ich parciálnej hydrogenácie je určité zmenšenie množstva poly-nenasýtených derivátov, pričom sa treba vyhnúť ich úplnej hydrogenácii a tvorbe trans-produktov. V posledných rokoch vzbudili značnú pozornosť mastné kyseliny v trans-konfigurácii vďaka negatívnym vplyvom na ľudské zdravie.

Trans-kyseliny sa považujú za škodlivejšie než nasýtené deriváty mastných kyselín. V dôsledku toho rastie záujem o nové hydrogenačné procesy, ktoré by umožnili redukovať podiely kyselín vznikajúcich v trans-forme.

Konvenčná hydrogenácia sa bežne uskutočňuje v miešaných vsádzkových reaktoroch, kde práškový katalyzátor je v dokonalom kontakte so zmesou plyn- kvapalina. V tomto type procesu je reakcia vo fázach plyn- kvapalina- tuhá látka kontrolovaná prestupom vodíka k povrchu katalyzátora. Prestup vodíka obmedzuje jeho nízka rozpustnosť v oleji a veľký odpor prestupu vodíka v kvapalnej fáze. To sú hlavné príčiny nízkej účinnosti katalyzátorov. Nízka koncentrácia vodíka v reakčnom systéme favorizuje premiestňovanie dvojnej väzby a cis-trans- izomerizáciu. Selektivitu procesu v značnej miere ovplyvňujú vonkajšie parametre (napríklad teplota, rýchlosť miešania, parciálny tlak vodíka).

Vývoj katalyzátorov patrí do oblasti, ktorá zaznamenala najväčšie pokroky v sledovanej oblasti. Mnoho katalyzátorov sa testovalo za účelom modifikácie cis- trans selektivity. Zdá sa že prebiehajúce reakcie sú citlivé na morfológiu kovu. Niektorí autori zistili, že rýchlosť hydrogenácie a selektivita premeny etylesterov mastných kyselín sú necitlivé na veľkosť kovových častíček a povahu nosiča. Hoci prišli k záveru, že veľké kovové častice favorizujú cis-trans izomerizáciu, experimentálne údaje, ktoré podporovali túto hypotézu neboli presvedčivé. Ďalší autori nedosiahli lepšie výsledky v cis-trans izomerizácii tým, že modifikovali kovovú zložku (Pd) prechodnými prvkami. Zistil sa promotórny účinok molybdénu, ale nijaký priaznivý účinok na selektivitu. Niekoľko štúdií bolo

alternatívnych, v ktorých sa kombinovali homogénne a heterogénne katalyzátory. V tomto prípade aktivity katalyzátorov v zmesi Ni/Ru boli vyššie ako v prípade použitia individuálnych katalyzátorov. Nízka hladina izomérov (= 15%) je charakteristická pre ruténiové katalyzátory.

Hydrogenácia kvapalných substrátov v prítomnosti heterogénnych katalyzátorov je kontrolovaná difúziou. Použitie superkritických tekutín uľahčuje tento kontrolný krok, a to elimináciou rozhrania plyn-kvapalina. Superkritická tekutina má excelentné transportné vlastnosti v dôsledku čoho favorizuje difúziu reaktantov a produktov. A to najmä vtedy, keď jej rozpúšťacia sila sa môže vylepšiť tlakom, ktorý upravuje chovanie solventu- kvapaliny v systéme.

Použitie adekvátnej superkritickej tekutiny môže posunúť reagujúcu zmes do homogénnych podmienok, čím sa zvýši príspevok plynu k celkovej reakčnej rýchlosti. Viacerí autori zistili, že rýchlosť reakcie vzrástla zhruba 500 krát v porovnaní s reakciou uskutočňovanou v tradičnom vsádzkovom reaktore pri hydrogenácii metylesterov masných kyselín. Zatiaľ čo plyn-kvapalinová hydrogenácia vyžaduje vysoké teploty, aby vzrástla rozpustnosť vodíka; teplota superkritického procesu sa môže meniť bez vplyvov na zloženie. Tento posledný poznatok vedie k presvedčeniu, že vonkajšie podmienky sa môžu meniť nezávisle. Okrem toho sa môže dosiahnuť lepšia selektivita na cis-izoméry, pretože koncentrácia vodíka sa môže ľubovoľne nastaviť. Následne, izomerizačné reakcie favorizované nedostatkom vodíka pri povrchu katalyzátora môžu byť potlačené, čím sa dosiahne nižšia hladina trans-izomérov. Macher ^[60] dosiahol koncentráciu trans-izoméru okolo 4% pri hydrogenácii palmového oleja.

Pripravilo sa niekoľko paládiových katalyzátorov, z ktorých Pd bolo nanosené na α a γ -alumine. Ako prekursor sa použili acetylacetonát a nitrát paládia. Charakterizovaním pripravených katalyzátorov chemisorpciou vodíka, XRD a TEM mikroskopiou sa potvrdila prítomnosť disperzných kovových častí od 1,9 do 12,1 nm. Paládiové katalyzátory sa testovali pri hydrogenácii slnečnicového oleja za superkritických podmienok s propánom ako rozpúšťadlom a 5%-nou koncentráciou (mol.) vodíka ^[61]. Na stanovenie prenosových javov sa použilo dobre známe Weisz-Praterove kritérium. Zatiaľ čo hmotnostný transport vodíka bol voľný bez obmedzení, v niektorých experimentoch sa pozorovalo obmedzenie pri transporte slnečnicového oleja. Reakcia je dosť citlivá na štruktúru katalyzátora. Výmenné číslo pokleslo 3 krát v prípade, že vzrástol percentuálne kovový podiel (disperzita kovu) z 9 na 60%. Zistil sa vplyv na selektivitu na trans-izoméry, mononenasytené a nasýtené masné kyseliny v prípadoch, že poklesla veľkosť kovových častí. Dosiahnuté výsledky sa dajú vysvetliť vysokou adsorpčnou silou nenasýtených masných kyselín na malých kovových častíčkách a podporovaním „posunu“ reakcie z linolenových na nasýtené zlúčeniny.

Za účelom pochopenia úlohy monolitického uhlíkového materiálu pri selektívnej hydrogenácii metylesterov masných kyselín sa študovali paládiové katalyzátory na troch rôznych nosičoch s uhlíkovým monolitickým základom ^[62]. Hydrogenácia čistých metylesterov masných kyselín zo slnečnicového oleja prebiehala v 300 ml autokláve (H_2 tlak 2 MPa, 100°C) vybavenom miešadlom pri 1600 otáčkach za minútu. Zloženie FAME zo slnečnicového oleja je v tabuľke 9.

Tab. 9 Zloženie metylesterov masných kyselín (% hm.) na začiatku reakcie a pri 20%-nej premene dvojných väzieb

FAME	Počiatkové	Pd/WA	Pd/WB	Pd/HPM
Stearan (c 18:0)	3,3	7,5	7,0	11,1
Olejan (cis-c 18:1)	25,6	37,5	26,7	35,0
Elaidát (trans- c 18)	< 0,1	10,8	20,6	8,5
Linolán (cis, cis – c 18:1)	64,3	32,4	22,6	33,8
Trans-izoméry linolánu	< 0,1	5,4	16,3	5,3
Palmitán (c 16 : 0) + iné	6,6	6,4	6,8	6,3

Prvý monolitický nosič bol klasický kordierit so štvorcovitými kanálmi (otvormi) modifikovaný s α – Al_2O_3 , ktorá blokuje makropóry v kordierite a zaokrúhľuje (vyrovnáva) priečny profil pórov, na ktorých by sa vytvorila nerovnomerná uhlíková vrstva pomocou karbonizácie polyfurfurylalkoholu. Zbývajúce dva monolitické nosiče tvorili kompozity uhlík/keramika monolit s mikro-(WA) a mezoporóznou (WB) štruktúrou.

Pd/HPM katalyzátor preukazuje vynikajúcu selektivitu v porovnaní so zbývajúcimi dvoma vzorkami katalyzátorov pri parciálnej hydrogenácii FAME, z hľadiska veľmi nízkej tvorby trans-dvojných väzieb pri rovnakom stupni hydrogenácie dvojných väzieb. Toto sa pripisuje optimálnemu prísunu reaktantov a odstraňovanie produktov jedine pomocou externého prestupu hmoty blízko zmáčaného nanoporovitého uhlíka. Ostatné dve sledované vzorky katalyzátorov sú zaťažované obmedzeniami difúzie v póroch do rôzneho stupňa.

Technológia priameho skvapalňovania biomasy je založená na výsledkoch staršej práce Appella so spolupracovníkmi ^[63] kde rôznorodý lignocelulóзовý materiál sa súčinne konvertoval na olejovitý produkt vo vode pri zvýšenej teplote v prítomnosti CO a Na_2CO_3 ako katalyzátora. Priame konvenčné

vysokotlakové skvapalňovanie je proces bežne prebiehajúci pri stredne teplotných podmienkach (200-450°C), ale vysokom tlaku (> 1 MPa) a dlhých reakčných dobách (10-60 minút) v horúcej tlakovej vode alebo organických rozpúšťadlách akými sú antracénový olej, alkoholy (metanol, propanol a butanol), acetón a podobne. Typické výťažky kvapalných produktov pri priamom skvapalňovaní sa pohybujú v rozsahu 20-30% v závislosti od mnohých parametrov, vrátane teploty, tlaku, reakčného času, druhu rozpúšťadla a použitého katalyzátora. Pri priamom skvapalňovaní biomasy našli široké použitie ako katalyzátory alkalické roztoky, napríklad Na_2CO_3 , NaOH , K_2CO_3 , KOH , RbOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ a podobne. Hlavným poslaním katalyzátorov je potláčať tvorbu koksu (sadzí, uhlíka) a favorizovať vznik kvapalných produktov. Niektoré alkalické katalyzátory (Rb a Cs) výrazne ovplyvňujú chemické zloženie vznikajúcich kvapalných produktov.

V poslednej dobe pri skvapalňovaní biomasy získali zvýšenú pozornosť procesy používajúce superkritické tekutiny, najmä alkoholy a acetón. Z alkoholov sa veľmi sľubný ukazuje etanol [64]. Skúmalo sa hydro-skvapalňovanie drevnatej biomasy za sub/super-kritických podmienok v etanolovom roztoku bez a v prítomnosti katalyzátora na báze železa (5% hm. FeS alebo FeSO_4) v mikroreaktore (10 ml) z nehrdzavejúcej ocele pri teplote 473-623 K a počiatočnom tlaku vodíka pohybujúceho sa od 2 do 10 MPa. Bez katalyzátora sa získalo 17 až 44% oleja v závislosti na teplote, reakčnom čase a počiatočnom tlaku vodíka. Výťažky oleja značne vzrástli pri hydrogenácii v prítomnosti katalyzátora. Naproti tomu poklesla tvorba plynov, vody a tuhých zvyškov. V prítomnosti FeSO_4 katalyzátora pri 623 K, tlaku 5MPa a dobe experimentu 40 minút sa získalo 63% hm. oleja. Na základe elementárnej analýzy a GC/MS analýzy získaného oleja sa ukázalo, že kvapalné produkty majú väčšie spaľovacie teplo v porovnaní s východiskovým drevnatým materiálom. V oleji dominujú fenolické zlúčeniny, bez ohľadu na to, či alebo aký katalyzátor sa použil.

4.1. Spracovanie biomasy v ropnej rafinérii

Rastlinné oleje patria medzi obnoviteľné materiály, ktoré sa v súčasnosti využívajú na výrobu biopalív z čistých zdrojov biomasy. Biopalivá majú niekoľko predností, predovšetkým domáca produkcia palív, zmenšenie emisií podieľajúcich sa na skleníkovom efekte, zníženie závislosti na fosílnych palivách, zlepšenie vidieckej ekonomiky a posilnenie národnej bezpečnosti. Z uvedených dôvodov si Európska komisia vytýčila cieľ do roku 2010, že 5,75% pohonných hmôt v EU by mali tvoriť biopalivá. Výroba bionafty transesterifikáciou rastlinných olejov je v súčasnosti primárnym zdrojom výroby biopalív z rastlinných olejov. Táto technológia má niekoľko predností, avšak musia sa vybudovať nové jednotky, ktoré vyžadujú veľké investičné náklady. Ekonomika výroby bionafty je veľmi závislá na predaji vedľajšieho produktu glycerolu. Zvýšenie výroby bionafty bude stláčať ceny glycerolu.

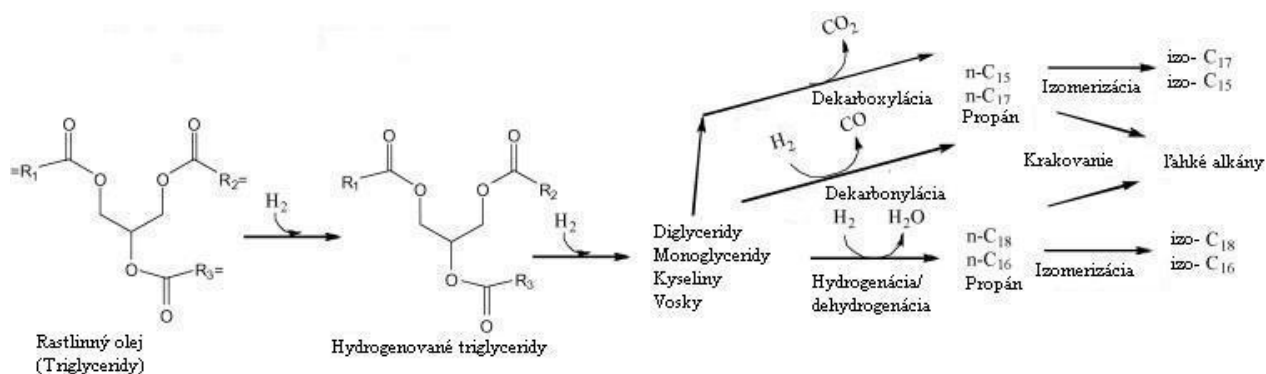
Jednou z možností na výrobu biopalív je využitie existujúcich ropných rafinérií. Ropné rafinérie sú už vybudované a využitie už existujúcej infraštruktúry na výrobu biopalív vyžaduje len malé kapitálové investície.

Hydrogenačná rafinácia sa používa v ropnej rafinérii na odstránenie sírnych a dusíkatých látok a kovov z ropných produktov. Hydrogenačnej rafinácii sa podrobuje ťažký plynový olej alebo vákuový plynový olej [25]. Hydrogenačná rafinácia sa už v minulosti použila na výrobu lineárnych alkánov v rozsahu C_{15} až C_{18} z frakcií mastných kyselín z talového oleja (vznikajúceho pri výrobe celulózy) a ďalších rastlinných olejov [66-68]. Lineárne alkány poskytujú vysoké cetánové číslo (nad 98), zatiaľ čo typická motorová nafta má cetánové číslo okolo 55. Lineárne alkány nemajú dobré nízkoteplotné tokové vlastnosti. 10-mesačný cestný test šiestich automobilov skutočne ukázal, že palivová ekonomika motorov sa vo väčšine prípadov zlepšila pri použití zmesí ropnej motorovej nafty s hydrorafinovaným talovým olejom [68]. Výhoda hydrogenačnej rafinácie pred transesterifikáciou je v kompatibilitate a surovinovej flexibilitate [68]. Neste Oil Corporation v súčasnosti pridáva 3500 barelov denne do produktov z jednotky Porvoo Kilpilahti. Fínska ropná rafinéria tak vyrába motorovú naftu z rastlinného oleja modifikovaného v procese hydrogenačnej rafinácie [69].

Aby sa využila existujúca infraštruktúra ropnej rafinérie na spracovanie rastlinného oleja pre motorovú naftu, je potrebné hydrogenačne spracovať rastlinné oleje s ropnými nástrekmi, akými sú napríklad ťažké vákuové oleje (TVO). Obnoviteľné kvapalné alkány sa môžu získať hydrogenačnou rafináciou rastlinných olejov a ťažkých vákuových olejov (TVO) za štandardných podmienok (napríklad 300 až 450°C) s konvenčnými hydrogenačnými katalyzátormi (sulfidy $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) [65]. Reakčná schéma (obr. 5) obsahuje hydrogenáciu dvojných väzieb $\text{C}=\text{C}$ prítomných v rastlinných olejoch na odpovedajúce alkány troma odlišnými cestami: dekarboxyláciou, dekarboxyláciou a hydrodeoxygenáciou. Lineárne alkány môžu podliehať izomerizácii a štiepeniu za vzniku ľahších a izomérnych alkánov.

Uhlíkový molárny výťažok lineárnych C_{15} a C_{18} alkánov bol 71% na uhlíkový základ (maximálny teoretický výťažok týchto produktov je 95%) pri hydrogenačnej rafinácii čistých rastlinných olejov za

optimálnych podmienok. Rýchlosť výroby alkánov z čistého slnečnicového oleja je väčšia ako rýchlosť hydrodesulfurizácie ťažkého vákuového oleja s obsahom 1,48% síry (napríklad pri 350°C sa dosiahne 100%-ná konverzia slnečnicového oleja, ale len 41%-né odstránenie síry). Výťažok lineárnych alkánov stúpa v prípade, že sa rastlinný olej zmieša s vákuovým plynovým olejom. Potvrzuje to skutočnosť, že zriedením ŤVO sa môže zlepšiť priebeh hydrogenačnej rafinácie. Napríklad s 5%-tami slnečnicového oleja a 95%-tami ŤVO v surovine maximálny teoretický výťažok lineárnych alkánov C₁₅-C₁₈ zo slnečnicového oleja bol vyšší (87%) ako v prípade s čistým slnečnicovým olejom (75%). Zmiešanie slnečnicového oleja s ŤVO neznižuje rýchlosť desulfurizácie, čo poukazuje na skutočnosť, že slnečnicový olej neinhibuje hydrogenačnú rafináciu ŤVO.



Obr. 5 Reakčný priebeh premeny triglyceridov na alkány

5. Splynovanie

Splynovanie biomasy (recentných palív, napríklad palivá na báze dreva, poľnohospodárskych zbytkov, lesného odpadu a podobne) je sľubnou technológiou, ktorá poskytuje alternatívne spôsoby na výrobu chemikálií a energie z obnoviteľných zdrojov [22,23,25]. Plyná zmes zo splynovaného procesu sa môže využiť v konvenčných i moderných technológiách na výrobu elektrickej a tepelnej energie, dodaním pozitívneho environmentálneho príspevku, keďže palivá na báze biomasy sa považujú z hľadiska tvorby CO₂ ako neutrálne (t.j. neprispievajú ku globálnemu otepľovaniu). Moderné technológie na výrobu energie zastrešujú vysokoúčinné palivové články (40%-ná elektrická a 85%-ná tepelná účinnosť) a integrované kombinované a splynovacie cykly (IGCC) s celkovou elektrickou účinnosťou 45%. Plyná zmes vznikajúca v splynovacom procese sa môže využiť ako syntézny plyn (t.j. zmes vodíka a CO), ktorá sa priamo využíva vo všetkých hydrogenačných procesoch, pri výrobe amoniaku, metanolu, dimetyléru a pri Fischerovej-Tropschovej syntéze s následnou výrobou superčistých palív (BTL) [22,23,25].

Splynovanie biomasy sa môže alternatívne použiť na výrobu vodíka [70]. Spotreba vodíka rastie v dôsledku jeho použitia ako paliva. Parné reformovanie zemného plynu, LPG, a primárneho benzínu s vodnou parou je v súčasnosti najrozšírenejší proces na výrobu vodíka. Samotné parné reformovanie však produkuje značné množstvo oxidu uhličitého, čím prispieva ku globálnemu otepľovaniu. Z toho dôvodu sa študujú alternatívne spôsoby výroby vodíka, vrátane priameho splynovania biomasy, ktorá patrí medzi obnoviteľné zdroje. Hlavnou prednosťou tejto technológie je predovšetkým skutočnosť, že oxid uhličitý vznikajúci v priebehu pyrolýzy biomasy sa odstraňuje z atmosféry priebehom fotosyntézy, vďaka ktorej rastú rastliny v relatívne krátkom cykle. Preto využitie biomasy redukuje atmosféru, ktorá je budovaná zo skleníkových plynov.

5.1. Skleníkové plyny

Skleníkový jav nastáva po prechode slnečného žiarenia atmosférou. Prešlé žiarenie ohrieva predmety na povrchu Zeme a tie potom vysielajú dlhovlnné tepelné žiarenie, ktoré atmosféra prepúšťa len obmedzene. Skleníkový jav je ovplyvňovaný prítomnosťou určitých plynov v atmosfére.

Zo zasadania posledného Svetového energetického kongresu (WEC) vyplýva, že skleníkový jav sa v podstate stáva problémom energetiky rovnako ako fotochemického smogu. Tomuto „energetickému problému“ však musíme správne porozumieť.

Rozdeľme si preto zdroje tzv. skleníkových plynov do dvoch skupín [71]:

- zdroje, ktoré súvisia s výrobou a spotrebou energie,
- zdroje prírodného pôvodu, ktoré sa netýkajú výroby a spotreby energie.

Oxid uhličitý

Spaľovanie fosílnych palív je spojené so vznikom oxidu uhličitého. Z celkového ročného množstva emisií 3 až 20% je reprezentované oxidom uhličítym, ktorý patrí do skupiny a). Prevažujúca časť emisií spadá do skupiny b). Prírodné zdroje oxidu uhličitého sú v rovnováhe.

Oxid uhličitý sa vo vzduchu nachádza vo veľmi malej koncentrácii (objemovo asi 0,03%). V skutočnosti je to životne veľmi dôležitý plyn, pretože je hlavnou živinou pre rastliny, ktoré ho fotosyntézou menia na svojich zelených častiach na škrob a cukor. Oxid uhličitý ale výrazne ovplyvňuje teplotu povrchu Zeme skleníkovým javom. Bráni totiž vyžarovaniu tepla zo zemského povrchu do kozmického priestoru a je určitou pascou pozemského tepla. Ak vzrastie obsah oxidu uhličitého o asi 25%, povedie to k otepleniu povrchu Zeme asi o 1°C. Vo vyšších zemepisných šírkach bude tento tepelný efekt väčší ako v šírkach bližšie k rovníku.

Pre úpravu narušenej rovnováhy CO₂ v prírode by bolo potrebné vypestovať a vysadiť na celej Zemi rýchlo rastúce dreviny.

Výsledky meraní Svetovej meteorologickej organizácie (WMO) upozorňujú na ďalšie plyny, ktorých obsah sa v troposfére zvyšuje, a ktoré sú schopné znásobovať skleníkový účinok oxidu uhličitého. Ide predovšetkým o oxidy dusíka (NO_x), metán a freóny. Modelovanie klimatických zmien ukazuje, že vzrast koncentrácie týchto tzv. skleníkových plynov môže spôsobiť zvýšenie globálnej priemernej teploty zemského povrchu až o 4,5°C.

Metán

V prípade metánu, patriaceho do skupiny a), asi 20 až 25% emisií súvisí s jeho spaľovaním. Zbytok, t.j. 80 až 75% emisií metánu produkujú ryžové polia, rôzne zeminy, zemný plyn unikajúci na ťažobných poliach a doprave, ťažba uhlia, vlhká pôda, termity, oceány a sladká voda. Metán teda patrí prevažne do skupiny b). Celková atmosferická koncentrácia metánu sa ročne zvyšuje až o 1,2%.

Na Slovensku sa spotrebuje ročne 6.940 miliónov m³ zemného plynu^[17]. Zemný plyn, ktorý je len dopravovaný cez naše územie z Ruska do západnej Európy predstavuje ročne 7.10¹⁰ m³. Táto časť je počas tranzitu vlastníctvom obchodných spoločností v Rusku alebo odberateľov v západnej Európe. Straty plynu sú úmerné rozsiahlosti tranzitnej sústavy a prietoku. Stratový zemný plyn, ktorého hlavnou zložkou je metán, zaťažuje naše územie a je druhou z hlavných príčin skleníkového javu nad strednou Európou.

Metán vytvára vo stratosfére oxid uhličitý a vodu, čím priamo znásobuje účinok skleníkového javu. Celkové svetové množstvo uvoľneného metánu je asi 0,54.10¹² kg, z toho časť uvoľnená pri ťažbe uhlia predstavuje 0,035.10¹² kg, čo predstavuje 35 miliónov ton.

Oxidy dusíka

Do skupiny a) patrí asi 30% emisií NO_x súvisiacich so spaľovaním. Do skupiny b) patrí asi 70% emisií NO_x. Vznikajú pri prírodnom uvoľňovaní zeminy, kultivácii pôdy a používaním umelých hnojív. Celková atmosferická koncentrácia NO_x sa ročne zvyšuje len o 0,2%, ale životnosť niektorých oxidov dusíka je až 150 rokov. Hlavným oxidom dusíka je tu N₂O, tzv. rajský plyn.

Freóny

Tieto fluórované uhľovodíky patria do skupiny b). V atmosfére sú veľmi stabilné (75 rokov – CFC₁₃, 110 rokov – CF₂I₂).

Ozón

Pri vysokej koncentrácii oxidov dusíka, oxidov uhlíka a uhľovodíkov vzniká pôsobením termoemisíí a snečného žiarenia v troposfére (do 11 km) fotochemický smog. Napriek tomu, že katalyzátory znížili emisie škodlivín z motorových vozidiel v civilizačnej kotline Los Angeles, koncentrácia ozónu stále presahuje 200 ppb. V krajinách severnej pologule koncentrácia ozónu v troposfére od polovice päťdesiatych rokov vzrástla o 60%.

Výskyt ozónu, ako dôsledok smogových epizód, sa však neobmedzuje len na mestské aglomerácie. Práve naopak. Koncentrácia ozónu je tu nižšia ako vo vidieckych oblastiach, ktoré sú vystavené vetrom. Ozón je prudký jed pre rastliny. Považuje sa za spolupôvodcu lesných škôd, najmä pri jeho maximálnej koncentrácii v nadmorských výškach medzi 500 a 1500 m. U smrekov nastáva chronické poškodenie ozónom už pri koncentrácii 50 až 75 ppb. Už najnižšia jeho koncentrácia

nepriamo ovplyvňuje fotosyntézu a rast rastlín. Tento jav sa prejavuje v mnohých poľnohospodárskych plodinách. Napríklad veľmi citlivo reagujú pšenica a sójové bôby.

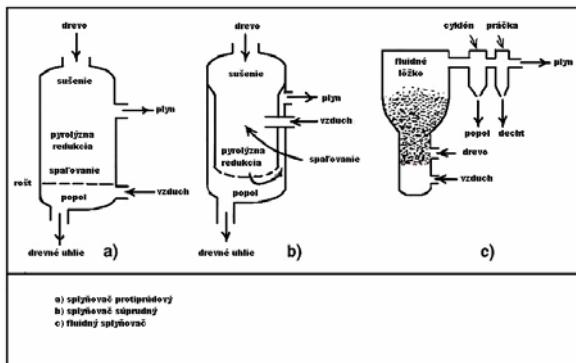
Vodná para

Pri spaľovaní fosílnych palív vzniká vodná para, ktorá tiež patrí medzi skleníkové plyny.

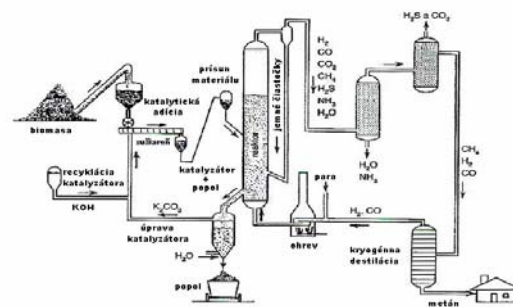
Zariadenia

Pre splynovanie je najvýhodnejšie palivové alebo odpadné drevo získané pri ťažbe alebo drevospracujúcich závodoch, prípadne slama. Rozložiť biomasu na plyné palivo je možné rôznymi spôsobmi [71].

Väčšinou sa drevo splynuje za prístupu vzduchu. Splynovanie dreva má nasledujúci priebeh : sušenie, pyrolýza, oxidácia a redukcia. Základné technológie sú protiprúdové, súprúdové a fluidné (obr. 6).



Obr. 6 Typy splynovačov na biomasu (drevo)



Obr. 7 Schéma katalytického splynovania (syntézny plyn)

Protiprúdový splynovač je lacný, pretože jeho konštrukcia i funkcia sú jednoduché a navyše je schopný splynovať i materiál s vysokou relatívnou vlhkosťou. Jeho nedostatkom je, že takto vyrobený plyn obsahuje viac dechtu; to zabraňuje priamemu využitiu v spaľovacích motoroch. Plyn je potrebné čistiť.

Súprúdový (paralelný) splynovač má odvod plynu na dne reakčnej nádoby a redučná zóna je pod spaľovacou (oxidačnou) zónou. Tieto modifikácie vedú k tomu, že decht tvoriaci sa v pyrolýznej zóne musí prejsť spaľovacou zónou predtým, než opustí splynovač. Takto sa decht zúčastní spaľovania alebo sa rozkladá na ľahšie uhľovodíky a preto je odchádzajúci plyn v ideálnom prípade bez dechtu.

5.1.1. Fluidné splynovanie

Rozsah rýchlosti pre danú granulometriu, ktorý je úmerný rozsahu výkonov, je veľmi široký. Pre každú granulometriu sa dá zvoliť optimálny hydrodynamický režim a dá sa spracovať odpad od typu pilín až do typu štiepok.

Pri splynovaní vo fluidnom lôžku sa víri látka s priemernou granulometriou (2 až 20 mm) v spodnej časti izotermického reaktora pôsobením predohriateho vzduchu, postupne účinkom vznikajúceho plynu. Vhodným pomerom paliva ku vzduchu je možné regulovať pomer exotermických (spaľovacích) reakcií ($C + O_2 = CO_2$) a endotermických (splynovacích) reakcií ($C + H_2O = CO + H_2$; $C + CO_2 = 2CO$) tak, aby proces prebiehal bez prívodu energie zvonku, t.j. autotermicky. Na obrázku 6 prezentujem niekoľko typov splynovacích zariadení, ktoré sa od seba líšia najmä rýchlosťou plynu. Pri použití progresívnych technológií sa dá z biomasy vyrobiť syntézny plyn, obr. 7 [71]. Uvedené riešenie je zatiaľ v poloprevádzkovom overovaní, cena produktu je zatiaľ relatívne vysoká.

Plyn vznikajúci splynovaním biomasy obsahuje predovšetkým CO (25%), H₂ (20%), CO₂ (10%), N₂ (40%) a čiastočne metán (3%). Niekedy uvádzaný rozklad vody na „vodný plyn“, podľa rovnice $C + H_2O = CO + H_2$, nastáva len vtedy, keď teplota vo vyvíjači plynu dosiahne úroveň 1100 až 1200°C. Z 1 kg dreva sa uvoľní 1,5 až 2,0 m³ drevoplynu.

Ak sa má získať plyn s výhrevnosťou 5 MJ/m³, je nutné, aby vlhkosť suroviny vstupujúcej do reaktora bola 15 až 20%. Táto požiadavka je splnená len pre niektoré druhy dreveného odpadu, napríklad hobliny z nábytkárskych výrobní, mimoriadne tiež štiepky, ktoré boli dlhšiu dobu uskladnené

v krytom priestore. Iné druhy odpadu, akými sú piliny, čerstvo naštiepkované drevo, túto podmienku nespĺňajú a vyžadujú sušenie [18].

Plyn vznikajúci splynovaním biomasy je „plyn strednej kvality“, to znamená, že plyn má spaľovacie teplo v rozsahu 10 – 18 MJ.m³. Takýto plyn sa môže použiť priamo v Ottovom alebo Dieselovom motore, môže sa použiť na pohon tepelných čerpadiel alebo sa môže po zvýšení kalorickej hodnoty použiť rovnako ako zemný plyn (okolo 30 MJ/m³), alebo konvertovať na metanol.

Biovodík

Progres v oblasti výroby vodíka z biomasy je silne obmedzovaný technologickými problémami spojenými s tvorbou dechtov, ktorá má všeobecný charakter vo všetkých splynovacích procesoch spracovania biomasy. Vznik dechtovitých splođín všeobecne poskytuje plynný zmesný produkt nevhodný pre komerčné použitie. Mnohé výskumy sa robili za účelom eliminácie/rozkladu dechtovitých zlúčenín počas splynovania biomasy.

Typické dechty z biomasy sa môžu eliminovať buď tepelným krakovaním v priebehu vysokoteplotného splynovania alebo katalytickým krakovaním pri nižších teplotách ($T < 750^{\circ}\text{C}$). Zatiaľ čo vysokoteplotné splynovanie výraznou mierou redukuje obsah dechtov v plynných podieloch, nedokáže ich ale eliminovať úplne. Takže je potrebný ďalší proces na odstránenie zvyškových dechtov. Bežne sa to rieši použitím katalyzátorov v druhom reaktore spracujúcom odplyny zo splynovania. Väčší problém však vzniká rýchlou deaktiváciou katalyzátora v dôsledku ukladania uhľíkových zvyškov na jeho povrchu.

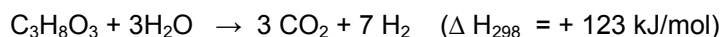
Potrebu druhého reaktora eliminuje nízokoteplotné katalytické splynovanie, ktoré súčasne zabezpečuje katalytické krakovanie dechtovitých zlúčenín vznikajúcich pri splynovaní [72]. Nízokoteplotné katalytické splynovanie je tiež zaujímavou alternatívou z energetického hľadiska, pretože vyžaduje relatívne nízke tepelné vstupy. Mnohé problémy však pretrvávajú aj pri nízokoteplotnom katalytickom splynovaní. Ide predovšetkým o optimalizáciu parametrov, akými sú pomer vodná para/biomasa, pomer hmotnosti katalyzátora k prietoku biomasy, rýchlosť biomasy, rýchlosť ohrievania a reakčná teplota v celom katalytickom procese parného splynovania. Zistilo sa [72], že vyššie teploty a väčší prítok vodnej pary zvyšuje výťažky plynných produktov. Maximálna produkcia vodíka bola pri teplote 600°C a 90 %-nom obsahu vodnej pary v nástreku. Použil sa katalyzátor na báze niklu (NiO 50% mol.)

Za podmienok pyrolýzy, spaľovania a splynovania (s oxidom uhličítym a vodnou parou) sa porovnávajú mikroštruktúrne vlastnosti a prirodzená reaktivita borovicových semien, olivových šupiek a drevných štiepok [73]. Biomasy sú zaujímavé z hľadiska výroby energie, líšia sa jedna od druhej v pomeroch O/C a H/C, majú rozdielnu pórovitosť a obsah popola.

Z hľadiska reaktivity na prvom mieste boli olivové šupky, nasledovali drevné štiepky a borovicové semená. Odlišné reaktivity sa osobitne prejavili v prípade spaľovania tuhého uhľíkového zbytku (sadze, koks). Vysoká reaktivita olivových šupiek je pravdepodobne spôsobená vysokým obsahom minerálnych látok v porovnaní so zvyšnými dvoma biomasami. Ďalšou charakteristickou vlastnosťou olivových šupiek je pórovitá textúra. Tá sa odráža v reaktivite a konverzii.

Rýchla pyrolýza štyroch druhov biomasy (slama zo strukovín, tabakové byľky, borovicové piliny a marhuľové kôstky) sa realizovala vo voľnom padajúcom reaktore [74]. Záujem sa sústredil na výrobu plynu s vysokým obsahom biovodíka. Experimentálne výsledky preverili skúsenosti z parného reformovania dechtov (in situ), z parného splynovania uhľíkových sadzí a z reakcie voda-plyn s primárnou pyrolýzou biomasy pri vyšších rýchlostiach ohrevu v reaktore s voľným pádom. Túto reakciu vo veľkej miere ovplyvňujú zloženie produktov a zloženie suchého plynu pri vyššej teplote. Pyrolýza je kontrolovaná prestupom látky a tepla, v prípade, že veľkosť častíc biomasy je nad 0,20 mm. V prípade, že častičky sú pod 0,20 mm, potom je pyrolýza kontrolovaná kineticky. Biomasa s vyšším obsahom celulózy a hemicelulózy favorizuje tvorbu plynu s vysokým obsahom vodíka pri rýchlej pyrolýze. Naopak je tomu v prípade, že biomasa obsahuje viac lignínu.

Jednou z možností využitia glycerolu je na výrobu vodíka. Hľadajú sa nové možnosti získavania vodíka, predovšetkým z obnoviteľných zdrojov. V súčasnosti sa takmer 95% vyrobeného vodíka získava z fosílnych zdrojov, hlavne zo zemného plynu. Nedávno sa študovalo parné reformovanie glycerolu za účelom výroby vodíka na katalyzátoroch obsahujúcich vzácne kovy na aluminovom nosiči [75]. Výsledná reakcia pre parné reformovanie glycerolu vyzerá následne :



Porovnali sa katalyzátory, na ktorých bol nikel nanosený na MgO, CeO₂ TiO₂ [76]. Maximálny výťažok vodíka sa získal pri 650°C na MgO nosiči. Získalo sa 4 molov vodíka (7 molov je stechiometrické maximum).

Záver

Procesy biopalív druhej generácie sa líšia od prvej generácie:

- a). komplexným spracovaním nástrekov biomasy,
- b). využitím „nepotravinárskych“ viacročných rastlín (drevná biomasa, rýchlorastúce dreviny a vysokorastúce trávy) a lignocelulóзовých zvyškov a odpadov (drevné štiepky z preriedovania lesa a zvyšky úrody, nadbytočná slama z poľnohospodárstva).

Procesy, ktoré prichádzajú do úvahy na premenu biomasy s lignocelulóзовým materiálom obsahujú: tepelné krakovanie, katalytické krakovanie, pyrolýzu, koksovanie, katalytické reformovanie, parné reformovanie, splynovanie, Fischer-Tropschovu syntézu, hydro-dehydrogenáciu, hydrokrakovanie, hydrorafináciu a dekarboxyláciu; biokatalytickú premenu lignocelulózy na bioetanol, ktorá vyžaduje zlepšiť existujúce procesy fermentácie cukrov použitím enzymatického predprípravy hemicelulózy. Hlavným poslaním biorafinérie je vyrábať cenné chemické špeciality (levoglukozán) a lacné veľkotonážne palivá v seriových procesoch.

Podakovanie

Rád by som poďakoval Grantovej agentúre Slovenskej republiky (VEGA) za finančnú podporu. Práca vznikla vďaka vedeckému projektu No 1/3587/06.

Literatúra

- [1] Hájeková E., Bajus M., Biskupičová E., Hóka Cs., Ilkovič J. : Ropa, uhlie, plyn a petrochémia 2002, 44 (2), 29-33.
- [2] Hájeková E., Bajus M., Hóka Cs., Biskupičová E., Proceedings from Motor Fuels 2002, International Symposium, June 2002; Vyhne, SR, 1-12.
- [3] Klepáčová K., Mravec D., Hájeková E., Bajus M.: Petroleum and Coal 2003, 45 (1-2), 54-57.
- [4] Klepáčová K., Mravec D., Hájeková E., Bajus M., Zborník z konferencie pri príležitosti 50. výročia založenia Katedry technológie ropy a petrochémie „Ropa v 21. storočí“, jún 2003, Bratislava, 103-111.
- [5] Klepáčová K., Kováč P., Mravec D., Hájeková E., Bajus M.: Ropa, uhlie, plyn a petrochémia 2004, 46 (3-4), 105-111 .
- [6] Mravec D., Klepáčová K., Hájeková E., Bajus M. : Book of abstracts 2, 13th International Congress on Catalysis, July 2004, Paris, France.
- [7] Klepáčová K., Kováč P., Mravec D., Hájeková E., Bajus M.: Proceedings from Motor Fuels 2004, International Symposium, June 2004, Vyhne , SR.
- [8] Klepáčová K., Kováč P., Mravec D., Hájeková E., Bajus M. : Zborník prednášok z 13. konferencie s medzinárodnou účasťou „Chemické technológie, petrochémia, polyméry, ropa, plyn, paliva“, APROCHEM-2004, Milovy, ČR.
- [9] Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. : Applied Catalysis A, General 2005, 294, 141-147.
- [10] Klepáčová K., Mravec D., Bajus M.: 14th International Conference, Chemical Technology, Petrochemistry, Polymers, Fuels, Natural gas, APROCHEM 2005, October 2005, Milovy, CR.
- [11] Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. : Ion exchange resins catalysed etherification of glycerol. In : Zborník na CD, 42nd International Petroleum Conference, Bratislava, SR, October 2005,
- [12] Klepáčová K., Mravec D., Bajus M. : Chemical Paper 2006, 60 (30), 224-230.
- [13] Mravec D., Klepáčová K., Kaszonyi A., Bajus M. International Symposium Oleochemicals under Changing Global Conditions, Hamburg, Germany, February 2007, www.dgfett.de/meetings/hamburg.
- [14] Klepáčová K., Mravec D., Kaszonyi A., Bajus. M. : Applied Catalysis A , General 2007, 328, 1-13.
- [15] BP Statiscical Review of World Energy, June 2007.
- [16] U.S. Department of Energy, Energy Information Administration, Annual Energy Review, 2003.
- [17] Energetika 2006, Štatistický úrad SR, č. 510-0272 /2007.
- [18] Pastorek Z., Kara J., Jevič P.: Biomasa obnoviteľný zdroj energie FCC PUBLIC, Praha 2004

- [19] Directive 2003/30/ec of the European Parliament and of the Council of 18th May 2003 on the promotion of the use biofuels or other renewable fuels for transport, Official Journal of the European Union L 123/42-L 123/46, May 2003
- [20] Directive 2001/77/EC of the European parliament and of the Council of 27. September 2001 on the promotion of electricity produced from renewable energy sources in the internal electricity market, Official Journal of European communities. L 283/33-L 283/40
- [21] Cenka M., a kolektív : Obnoviteľné zdroje energie, FCC PUBLIC, Praha, 2001
- [22] Bajus M.: Energetické suroviny a technológie [online]. 2006
URL : [http : || www.chtf.stuba.sk](http://www.chtf.stuba.sk)
- [23] Bajus M. : Alternatívne palivá, interné skriptá na FCHPT, STU, Bratislava, 1996
- [24] Zuberbühler U., Specht M., West D., Bandi A. : Fuels, January 2003, p. 61-65.
- [25] Bajus M., : Organická technológia a petrochémiá, Uhľovodíkové Technológie Vydavateľstvo STU, Bratislava, 2002, p.178.
- [26] Sorensen B. : Hydrogen and Fuel Cells, Emerging Technologies and Application, third edition, Elsevier, AP, Amsterdam, 2004
- [27] Sandrameli S. M., Grcen A.E.S. : J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 445-451.
- [28] National Renewable Energy Laboratory. Conceptual biorafinery.
[www.nrel.gov biomass biorafinery. html](http://www.nrel.gov/biomass/biorafinery.html) > (retrieved 01.08.05)
- [29] Menzel K., Zeng A.P., Deckwer W.D. : Enzyme Microb Technology 1997, 20, 82-86.
- [30] Barbirato F., Himmi E. H., Conte T., Bories A. : Ind. Crop. Prod. 1998, 7, (2-3), 281-289.
- [31] Himmi E.H., Bories A., Barbirato F. : Bioresource Technol. 1999, 67 (2), 123-128
- [32] Nakamura C.E., Whited G.M. : Curr Opin Biotechnology 2003, 14, 454-459.
- [33] Malinowski J. : Biotechnol Tech. 1999, 13, 127-130.
- [34] Sandun F., Sushil A., Kiran K., Ranjitha B. : Fuel 2007, 86, 2806-2809.
- [35] Wang Ch., Du Z., Pan J., Li J., Yang Z.: J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 438-444.
- [36] Asadullah M., Rahman M. A., Ali M. M., Rahman M.S., Motin M.A., Sultan M.B., Alam M.R. : Fuel 2007, 86, 2514-2520.
- [37] Blin J., Volle G., Girard P., Bridgwater T., Meier D. : Fuel 2007, 86, 2679-2686.
- [38] Dupain X., Costa j., Schaverien J., Makkee M., Moulijn J. A. : Appl. Catalysis B, Environmental 2007, 72, 44-61.
- [39] Worasuwannarak N., Sonobe T., Tanthapanichakoon W. : J Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 265-271.
- [40] Boukis J. Ph., Grammelis P., Bezergianni S., Bridgwater A.V. : Fuel 2007, 86, 1372-1386.
- [41] Boukis J. Ph., Bezergianni S., Grammelis P., Bridgwater A.V. : Fuel 2007, 86, 1387-139.
- [42] Zhang L., Xu S., Zhav W., Liu S. : Fuel 2007, 86, 353-359.
- [43] Yanik J., Kornmayer Ch., Saglam M., Yüksel M. : Fuel Processing Technology 2007, 88 (10), 942-947.
- [44] Onay O., Kockar O. M. : Fuel 2006, 85, 1921-1928.
- [45] Acikgoz C., Kockar O. M. : J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 406-412.
- [46] Williams P.T., Nugranad N.: Energy 2000, 25, 493.
- [47] Dayton D. C.: A review of the Literature on Catalytic Biomass tar Destruction Report NREL/TP – 510-32815, National Renewable Energy Laboratory, 2002
- [48] Nowakowski D. J., Jones J.M. Brydson Rik M. D., Ross A.B. : Fuel 2007, 86, 2389-2402.
- [49] Bru K., Blin J., Volle G.: J. Anal Appl. Pyrolysis 2007, 78, 291-300.
- [50] Garzia-Perez M., Chaala A., Pakdel H., Kretschmer D., Roy C.: Biomass and Bioenergy 2007, 31, 222-242.
- [51] Redlein D., : The production of chemicals from fast pyrolysis oils. In : Bridgwater A.V. et al., editors; Fast pyrolysis of biomass : a handbook. Newbury, UK : CPL Press., 1999; p. 164-88.
- [52] Sonobe T., Worasuwannarak N.: Fuel 2008, 87, 414-421.
- [53] lojoiu E. E, Domine M.E., Davidian T., Guilhaume N., Mirodatos C. : Applied Catalysis A., General 2007, 323, 147-161.
- [54] Oudia A., Mésáros E., Simoes R., Queioz J., Jakab E. : J. Anal. Appl. Pyrolysis 2007, 78, 233-342.
- [55] Hosoya T., Kawamoto H., Sakaka S. : J. Anal. Appl. Pyrol 2007, 78, 328-336.
- [56] Demirbas A. : Fuel Processing Technology 2007, 88 (6), 591-597.
- [57] Masia A.A.T., Buhre B.J.P., Grupta R.P., Wall T. F. : Fuel 2007, 86, 2446-2456.
- [58] Oasmaa A., Meier D., Bridgwater A. V. (Ed.) : Fast Pyrolysis of Biomass : Handbook, vol 2, CPL Press, Newbury, 2002; p. 41-58.
- [59] Kubičková J., Snare M., Eränen K., Mäki-Arvela P., Murzin D. J. :Catalysis Today 2005, 106, 197-200.

- [60] Macher M. : Supercritical Hydrogenation of Vegetable Oils, PhD. Thesis, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden, 2001.
- [61] Piqueras C., Bottini S., Damiani D. : *Appl Catalysis A*, General 2006, 313, 177-188.
- [62] Pérez-Cadenas A.F., Kapteijn F., Zieverink M.P., Moulijn J.A.: *Catalysis Today* 2007, 128, 13-17.
- [63] Appell H.R., Fu Y.C. Friedman S., Yavorsky P.M., Wender J. : Converting organic wastes to oil; US Bureau of Mines, Report of investigation 1971, No 7560.
- [64] Xu Ch., Etchevery T. : *Fuel* 2008, 87, 335-345.
- [65] Huber G.W., Connor P. O., Corma A. : *Applied Catalysis A*, General 2007, 329, 120-129.
- [66] Craig W.K., Soveran D.W.: US-Patent 4, 992605, 1991.
- [67] Monnier J., Tourigny G., Soveran D. W., Wong A., Hogan E.N., US Patent 5, 705722, 1998.
- [68] Stumborg M., Wong A., Hogan E. : *Bioresource Technol.* 1996, 56, 13.
- [69] Neste oil, Neste Oil (2006), <http://www.nestoil.com> | (access year 2007)
- [70] Ni M., Leung D.Y.C., Leung K.H., Sumathy K.: *Fuel Processing Technology* 2006, 87, 461-462.
- [71] Sørensen B. : *Renewable Energy*, Second edition Academic Press, San Diego, 12 strán, 2002
- [72] Moghtaderi B. : *Fuel* 2007, 86, 2422-2430.
- [73] Senneca O. : *Fuel Processing Technology* 2007, 88 (1), 87-97.
- [74] Wei L., Xu Sh., Zhang Li., Zhang H., Liu Ch. , Zhu H., Lin Sh. : *Fuel Processing Technology* 2006, 87 (10), 863-871.
- [75] Adhikari S., Fernando S., Haryanto A. : *Trans ASABE* 2007, 50 (2) : 591-5.
- [76] Adhikari S., Fernando S. D., Haryanto A. : *Renewable Energy* 2008, 33, 1097-1100 .
- [77] Snare M., Kubičková I., Mäki Arvela P., Chicková D., Eränen K., Murzin D., Yu : *Fuel* 2008, 87, 933-945.
- [78] Centi G., van Santen R. A.: *Catalysis for Renewables*, p. 387, Edited by G. Centi and R. A. van Santen, Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, Weinheim 2007, pp. 423.
- [79] Rosillo-Calle F., de Groot P., Hemstock S. L., Woods J.: *Non-woody Biomass and Secondary Fuels in „ The Biomass Assessment Handbook“*, p. 110, Edited by Frank Rosillo-Calle, Peter de Groot, Sarah L. Hemstock and Jeremy Woods, Earthscan, London, Sterling, VA 2007, p. 269.