

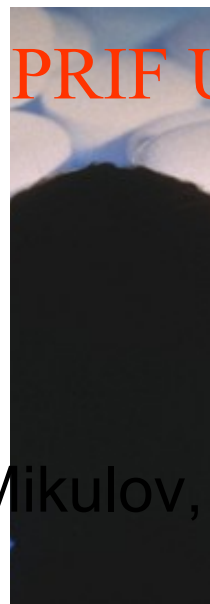
Katalytická hydrogenácia bioolejov z fast pyrolýzy na heterogénnych katalyzátoroch

Jozef Mikulec¹, Marek Banič¹, Ľudmila Joríková¹,
Robert Kubinec², Ján Cvengroš³, Božena Vasilkovová³,
Jarmila Štepková³



MEMBER OF THE MOL GROUP

¹VÚRUP, a.s., Bratislava, ²PRIF UK Bratislava,
³FCHPT STU Bratislava



ICCT 2013, 8.4.-10.4.2013, Mikulov, ČR

Cieľ práce

- Analýza bioolejov získaných pyrolýznymi a krakovacími technológiami,
- sekundárne úpravy bioolejov a katalytický upgrading na zložky palív,
- využitie rafinérskych procesov na premenu sekundárne upraveného biooleja na palivá.

Rýchla pyrolýza biomasy

- Bioolej sa produkuje bez prístupu vzduchu pri atmosférickom tlaku pri relatívne nízkych teplotách 450 až 550°C pri vysokých rýchlostiach ohrevu 10^3 až 10^4 K/s a krátkej dobe pobytu pár a plynov v reaktore okolo 1 s,
- Rýchla pyrolýza je efektívny nástroj premeny biomasy, výťažok 70-80% kvapalných podielov, 10-15% plynných podielov, 10-15% uhlíka.
- Bioolej obsahuje rôzne veľké molekuly, ktoré vznikajú depolymerizačnými alebo fragmentačnými reakciami z celulózy, hemicelulózy a lignínu,
- obsahuje väčšie množstvo oxygenátov (45 - 50 % hm.) najmä estery, aldehydy, ketóny, fenoly, cukry, furány, terpény, karboxylové kyseliny a alkoholy,
- mnoho fenolov je vo forme oligomérov s molekulovou hmotnosťou 900 – 2500.
- Zloženie biooleja závisí od vstupného materiálu – biomasy a podmienok pyrolýzy (teplota, čas, teplotný profil).

Priemerné vlastnosti biooleja

- Prítomnosť oxygenátov je primárnym dôvodom pre rôznorodosť vlastností biooleja a plynového oleja.
- Bioolej ako palivo má isté vlastnosti, ktoré sú neželané - vysoký obsah vody, vysoká viskozita, zlé zapáľovanie, korozívnosť, nestabilita.
- Nestabilita súvisí s nerovnovážnym charakterom materiálu, ktorý sa získal pri rýchlej pyrolýze s následným prudkým schladením plyných produktov (zabrzdená nerovnováha).

Typické vlastnosti biooleja z dreva sú nasledovné

- obsah vody 15 – 30 hm. %, pH 2.5, číslo kyslosti 50 až 100 mg KOH/g, hustota (20°C) 1.2 g/cm³,
- elementárna analýza: C- 54 – 58 hm. %, H -5.5 – 7 hm. %, N- 0 – 0.2 hm. %, popol 0 – 0.2 hm. %,
- výhrevnosť 16 – 19 MJ/kg, viskozita (50°C) 40 – 100 mm²/s.
- Zvýšený obsah aldehydov a ketónov robí olej hydrofilným a vysoko hydratovaným, čo vedie k zložitému odstraňovaniu vody z biooleja.
- Bioolej sa obmedzene mieša s TAG a FAME, nemieša sa s uhľovodíkmi. Je miešateľný s alkoholmi.

Predpoklady spracovania biooleja

- Hlavným predpokladom pre ďalšie spracovania biooleja je odstránenie polárnych zlúčenín rozpustných vode,
- odparovanie vody z biooleja je problémové, pretože pri dlhodobom zohrievaní dochádza k polymerizácii a polykondenzácii prítomných cukrov a fenolov.
- Na zlepšenie vlastností biooleja s cieľom znížiť obsah kyslíka a vodnej fázy sa využíva niekoľko postupov ako dekarboxylácia a/alebo hydrodeoxygenácia.
- Z fyzikálnych postupov možno použiť odparovanie vodnej fázy na vákuovej odparke, je výhodné pracovať s krátkou dobou zdržania materiálu v odparke.

Katalytické spracovanie stabilizovaného biooleja

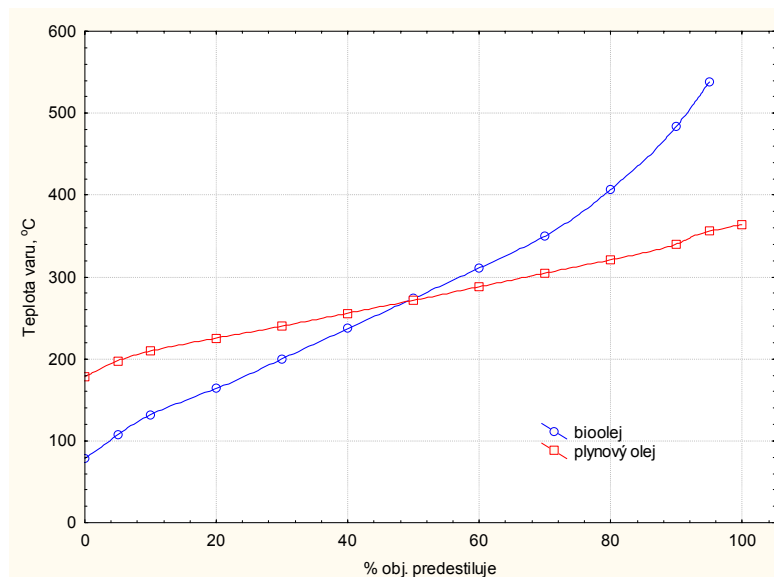
- Na hydrodeoxygenáciu sa môžu použiť katalyzátory ktoré majú hydrogenačnú aktivitu:
- Na báze drahých kovov Pt, Pd, Rh,
- Ostatné katalyticky aktívne kovy Ni, Ni-Mo, Ni-W.
- Dôležitá je stabilita nosiča – uhlík, ZrO_2 , SiO_2 , CeO_2
- Nosiče na báze $\gamma-Al_2O_3$ sú málo stabilné,
- Problém je v rýchlej deaktivácii povrchu katalyzátora uhlíkatými časticami.

Bioolej - surovina

- Na skúšku bol použitý bioolej získaný technológiou, založenou na rotujúcom kónickom reaktore, v ktorom prebieha mechanické miešanie horúceho piesku s biomasou,
- Dodávateľ BTG Bioliquids, Enschede, Holandsko.
- Použitá biomasa: borovica, priemerná veľkosť častíc 3 mm,
- priemerná teplota v reaktore 510°C, doba pobytu plynu menej ako 2 s,
- kondenzačná teplota 40°C, jednostupňová kondenzácia.



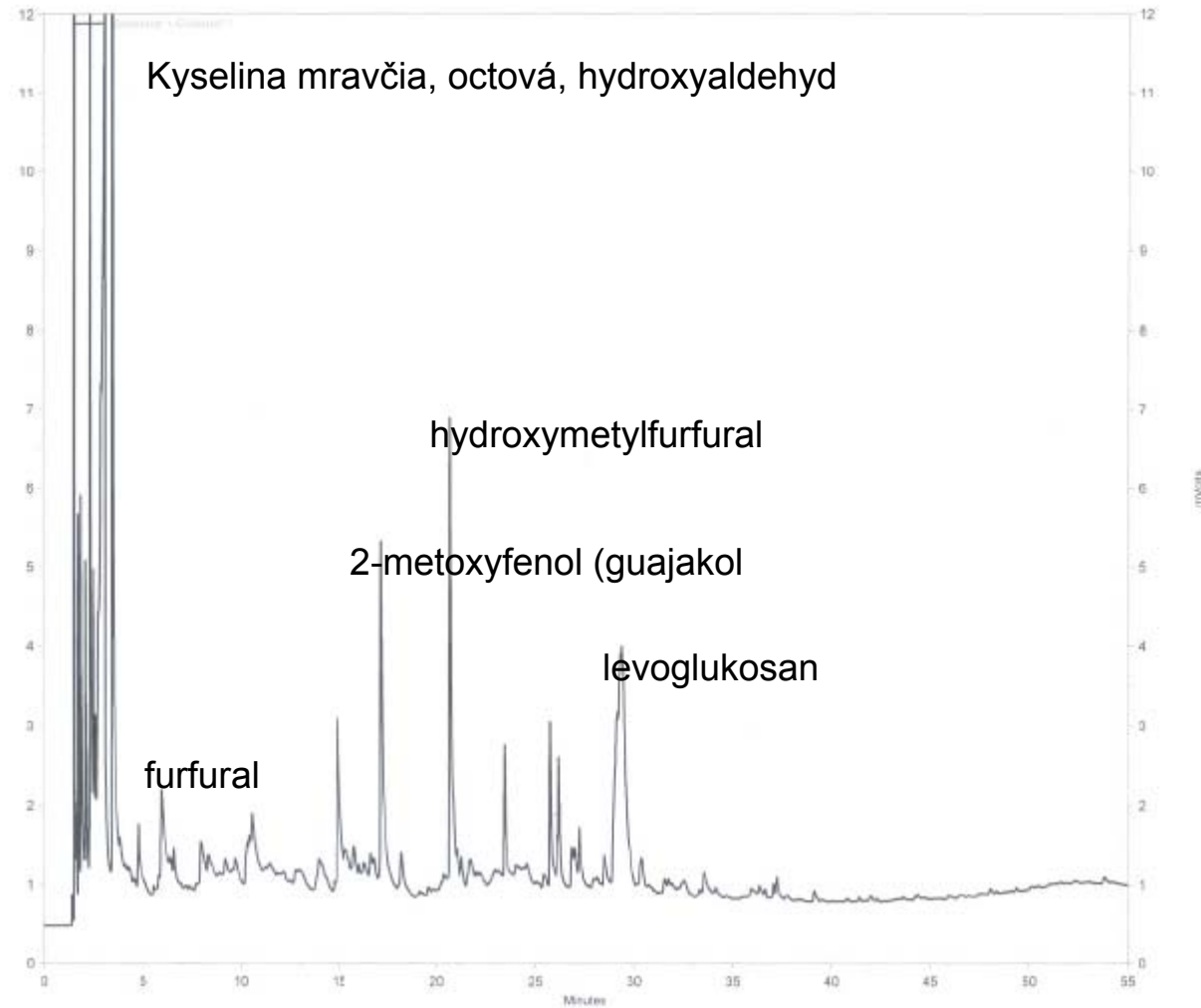
Vlastnosti biooleja



Parameter	jednotka	hodnota
Hustota pri 20°C	kg/m ³	1205
Kinematická viskozita, 40°C	mm ² /s	16,9
Číslo kyslosti	mg KOH/g	100,2
Obsah vody	%hm.	27,9
Obsah síry	mg/kg	45,8
Obsah dusíka	mg/kg	485
Obsah C	%hm.	40,05
Obsah H	%hm.	7,87
Obsah O	%hm.	52,07

- Bioolej neobsahoval aromatické zlúčeniny.
- Obsahoval 27,9 % vodnej fázy v ktorej boli kyseliny (mravčia, octová), alkoholy (metanol, etanol), aldehydy (acetaldehyd, hydroxyacetaldehyd), pH = 2,4.
- Obsahoval vyššiu koncentráciu dusíkatých látok a sírnych zlúčenín.

Zloženie biooleja



Oddestilovanie vodnej fázy



- Experimentálne podmienky: tlak = 10 – 20 torr, teplota destilácie = 50 – 55°C, teplota chladenia 12°C
- Destilovaním 300,0g vzorky biooleja sa získalo 212,7 g produktu (70,9%) a oddestilovalo sa 87,3g vodnej fázy (29,1%).
- Skondenzovaná vodná fáza má pH=2,50.
- Vákuová destilácia na filmovej odparke je vhodná cesta na oddelenie vodnej fázy, zlúčeniny z vodnej fázy možno separovať alebo využiť v ďalších syntézach.
- Je treba znížiť teplotu chladenia, aby sa skondenzovali všetky podiely.

Úprava biooleja hydrodeoxygenáciou

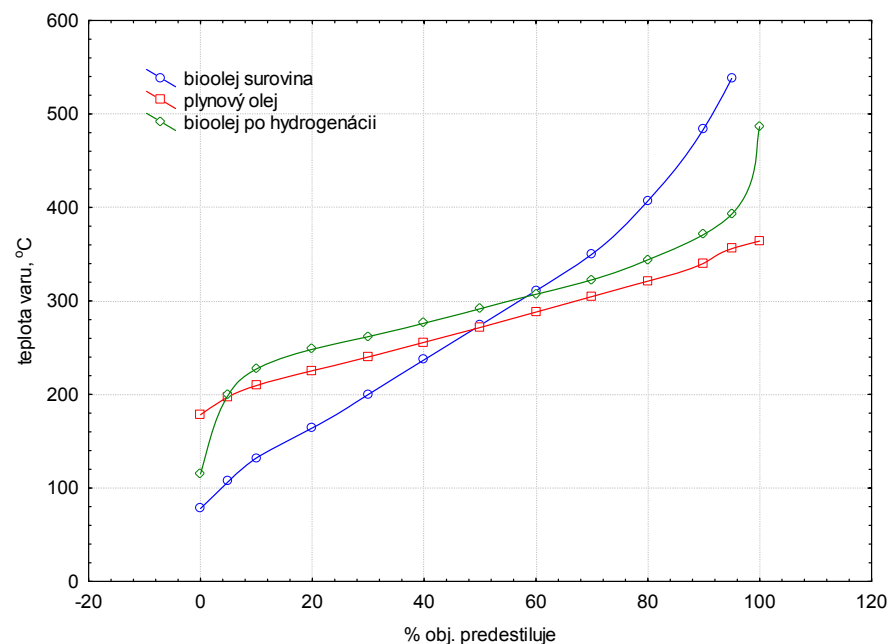
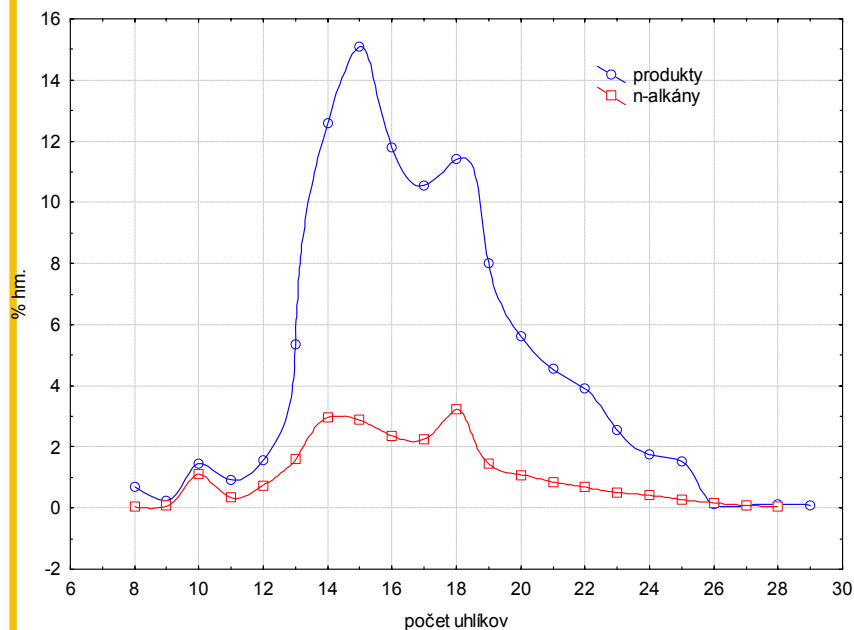
- Inou možnosťou oddelenia vodnej fázy a zároveň zníženia obsahu kyslíka v biooleji je hydrogenačná úprava v prítomnosti katalyzátorov.
- Prvý stupeň k zníženiu obsahu kyslíka a príprave suroviny na ko-procesing v rafinérii ropy.
- Použitie katalyzátorov s obsahom Pt, Pd, Ru je finančne náročné
- Experimentálne sme odskúšali zmes hydrorafinačného a hydrokrakovacieho katalyzátore v sulfidickej forme.
- Boli zvolené mierne podmienky 250°C, LHSV=0,97h⁻¹, pomer vodíka k surovine bol 531 NLH₂/L biooleja.
- Surový bioolej nebol riedený, potrubné trasy boli vyhrievané na 50°C
- Reakcia bola silne exotermická, došlo k zvýšeniu teploty na lôžku o 15°C.
- Zo začiatku katalyzátor pracoval a oddeľovala sa vodná fáza na ktorej plávala hydrofóbna vrstva tmavožltej farby.
- Po krátkej dobe sa na katalyzátore nahromadili uhlíkové úsady a pokus musel byť ukončený.

Analýza produktov miernej hydrodeoxygenácie biooleja



- Vodná fáza mala pH 3,0 a GC analýzou sa potvrdilo, že obsahuje zmes kyselín (mračia, octová, propiónová), alkoholov a aldehydov.
- Vzorka bola bezfarebná až slabo žltá.
- Podiel plynu bol len 1,08 % a obsahoval najmä CO₂, CO, metán, etán, propán a propylén.
- Podiel vodnej fázy stúpol z 27,9 % hm. na 46,4 % hm.
- Z bilancie vyplýva, že prebiehala najmä dehydratácia a hydrodekarboxylácia.
- Horná vrstva obsahovala už 19,7% hm. monoaromátov, 8% hm. diaromátov a 0,7% hm. triaromátov.
- Produkt hydrofóbny a miešateľný s uhl'ovodíkmi.

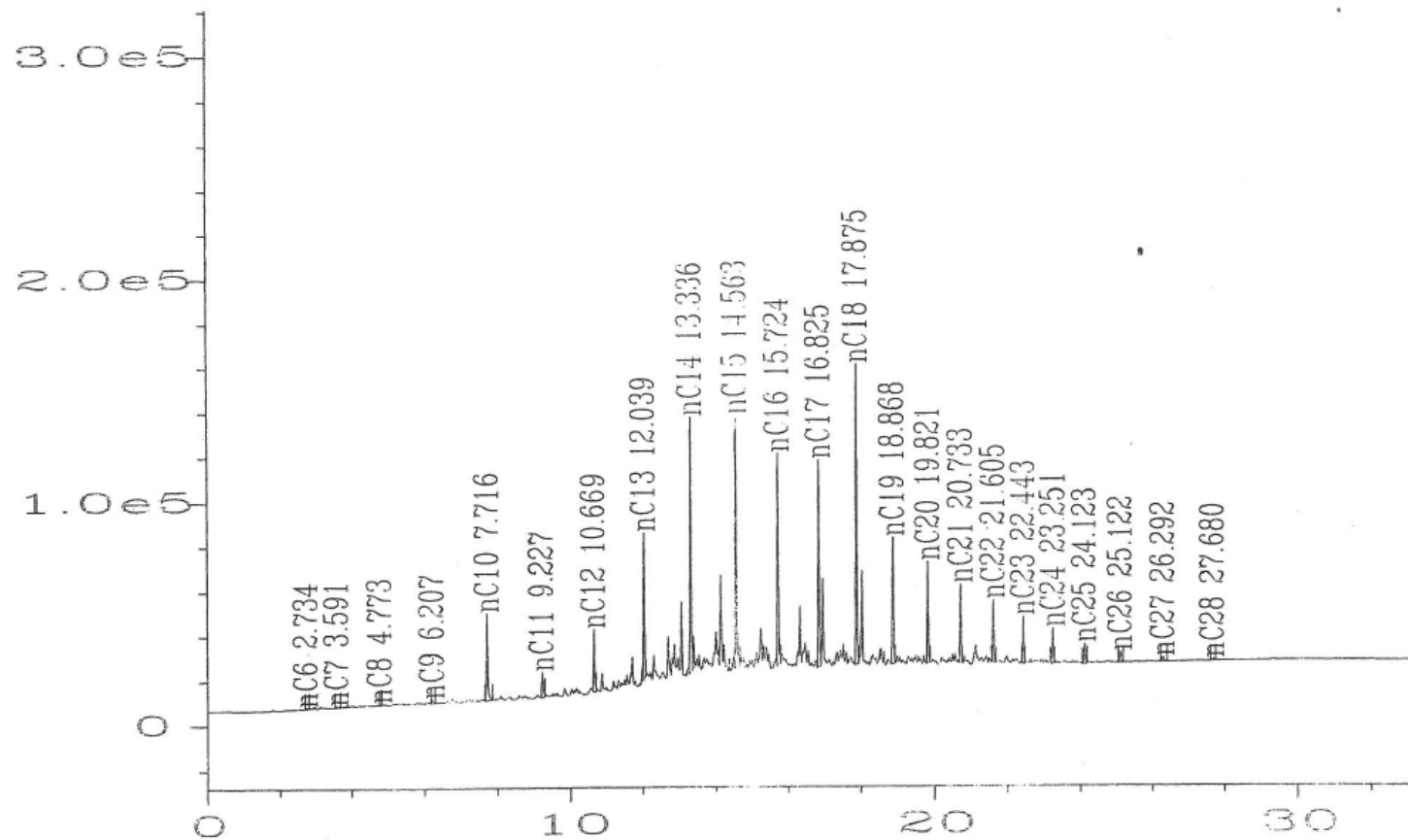
Vlastnosti produktov HDO/HDC biooleja



- Okrem začiatku destilácie a koncu destilácie je priebeh destilačnej krivky veľmi podobný destilačnej krivke plynového oleja.
- Prevažný podiel produktu je v destilačnom rozmedzí plynového oleja.
- Z výsledkov je zrejmé, že procesom miernej hydrogenácie sa dá surový bioolej rozdeliť na vodnú fázu a dekarboxylovaný podiel jemiešateľný s uhl'ovodíkmi a je možné ho ďalej spracovať na palivá bežnými rafinérskymi postupmi napr. co-processingom s plynovým olejom.

■

GC analýza produktu HDO/HDC biooleja



Závery

- Úspešne bolo odskúšané destilačné oddelenie vodnej fázy z biooleja bez sprievodnej polymerizácie suroviny,
- produkty obsiahnuté vo vodnej fáze sa dajú separovať alebo použiť v ďalších kondenzačných reakciách,
- nevýhodou je zvýšená viskozita odvodneného biooleja.
- Prvostupňovou katalytickou hydrogenáciou biooleja je možné radikálne znížiť podiel kyslíka v surovine a pripraviť ho na druhostupňovú premenu na palivá.
- Dôležitý je výber katalyzátora a jeho nosiča, pretože pri reakcii dochádza k vzniku koksových úsad na povrchu katalyzátora a jeho deaktivácii a poškodeniu.
- Na prvostupňovú HDO/HDC je možné použiť aj katalyzátory na báze Ni, Ni-Mo, Ni-W.
- Kľúčovým faktorom bude stabilita katalyzátora jeho odolnosť voči deaktivácii.



Pod'akovanie

Táto práca bola podporená Agentúrou pre
podporu výskumu a vývoja na základe Zmluvy
č. APVV-0415-11.