

**PIROLĪTISKĀ EĻĻA – KOKSNES ATKRITUMU ĀTRĀS PIROLĪZES
PRODUKTS ENERGORESURSIEM**
*PYROLYTIC OIL – A PRODUCT OF FAST PYROLYSIS OF WOOD
RESIDUES FOR ENERGY RESOURCES*

Igors Urbanovičs, Gaļina Dobeļe, Vilhelmīne Jurkjaņe

Latvijas Valsts Koksnes Ķīmijas Institūts
Dzērbenes iela 27, Rīga, Latvija, LV 1006
Tālr.: 371 7545142; fakss: 371 7550653; e-pasts: gdobeļe@edi.lv

Valdis Kampars

Rīgas Tehniskās Universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Āzenes iela 14/24, Rīga, Latvija, LV 1048
Tālr.: 371 7089224; fakss: 371 7615765; e-pasts: kampars@ktf.rtu.lv

Ēriks Samulis

AS "Strūžānu kūdras fabrika"
Miera iela 15a, Strūžāni, Rēzeknes rajons, Latvija, LV 4643
Tālr.: 29272595; e-pasts: erikss@latnet.lv

Abstract. *The application of renewable energy resources for energy production becomes increasingly urgent worldwide. Fast pyrolysis is one of the trends of obtaining liquid fuel from solid biomass.*

The aim of the present study was to investigate the yield, chemical composition, physical properties and water amount of hardwood pyrolytic oil (PO) depending on the pyrolysis and pre-treatment conditions in an ablative type reactor.

The results of the analysis of the heat capacity of pyrolytic oil show an increase in this parameter from 12 MJ/kg (without drying) to 15-16 MJ/kg, drying the wood, and then pyrolysing it.

Pyrolytic oil with a decreased amount of pyrolytic water and a high heat capacity was obtained in an ablative type reactor, drying the wood and then pyrolysing it. For the pyrolytic oil obtained in the two-stage fast pyrolysis equipment process, pH increases.

Keywords: *wood, pyrolytic oil, fast pyrolysis, products of pyrolysis.*

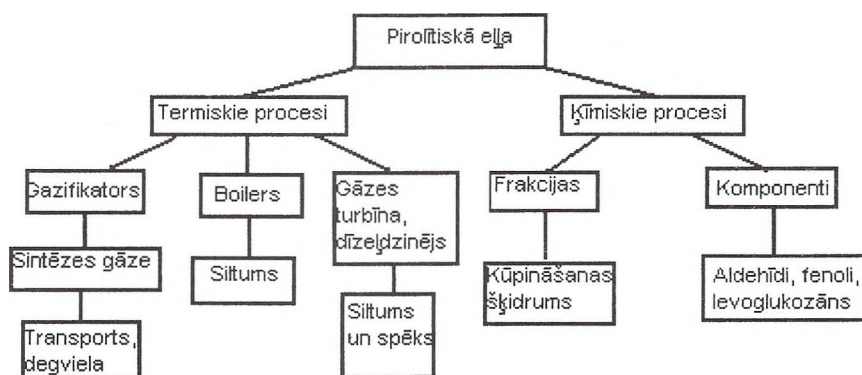
Ievads

Pasaulē kļūst aktuālāka atjaunojamo dabas resursu pielietošana enerģijas ieguvei. Izmantojot dažādas izejvielas enerģijas ieguvei, liela vērība tiek pievērsta arī ekoloģiskajiem aspektiem, it īpaši ES ilgpējīgās attīstības koncepcijas ietvaros, kur šo problēmu reglamentē likumi. Tāpēc videi draudzīga kurināmā, ko iegūst, pirolizējot dažādus koksnes atkritumus – skaidas, mizas, zarus, kā arī citas biomasas formas, piemēram, kūdru, salmus, izmantošana ir ļoti perspektīva.

Viens no virzieniem šķidrā kurināmā iegūšanai no cietās biomasas ir ātrā pirolīze. Ātrās pirolīzes tehnoloģijas attīstība pasaulē sākās pagājušā gadsimta 80.gados, un pašlaik biomasas ātro pirolīzi uzskata par termokīmisko konversiju ar lielu enerģētisko potenciālu [1-3]. Procesu var enerģētiski organizēt kā pašnodrošinātu, jo pirolīzei var izmantot ātrās pirolīzes rezultātā iegūstamos gāzveida un cietos produktus. Ātrā pirolīze dod iespēju pārvērst biomasu un tās pārstrādes atkritumus šķidrumā, ko ir vieglāk transportēt, uzglabāt un izlietot nekā pašu biomasu. Galvenā tās priekšrocība salīdzinājumā ar tradicionālo naftas produktu kurināmo ir tā, ka to iegūst no atjaunojamajiem dabas resursiem.

Šķidrās produkts (pirolītiskā bioeļļa - PE), ko iegūst, koksni ātri pirolizējot, ir sarežģīts fenolu un ogļūdeņražu savienojumu maisījums. Pastāv divi galvenie pirolītisko eļļu pārstrādes virzieni: termiskais un ķīmiskais (1.attēls).

Termiskais virziens ietver sevī PE izmantošanu gazifikācijas procesā un sintēzes – gāzes ieguvei, boileru uzsildīšanai, gāzu turbīnās un dīzeļdzinējos.



1.attēls. Pirolitiskās eļļas pārstrādes virzieni

Liela uzmanība tiek pievērsta arī ķīmiskajam virzienam, kas ietver atsevišķu monomēru vai savienojumu grupu izdalīšanu. Pirolīzes produktos tika konstatēti vairāki simti savienojumu. Visvērtīgākie no tiem ir 1,6-anhidrocukuri, furfurols, levulīnskābe, hidroksiacetaldehīds, polifenolu grupas savienojumi [4]. Šo atsevišķo ķīmisko produktu augstā vērtība, salīdzinot ar kurināmo, varētu radīt izdevību tos izdalīt pat nelielās koncentrācijās [5].

Pirolitiskās eļļas sastāvs ir līdzīgs biomasas sastāvam, tam ir nedaudz lielāka siltumietilpība – 15-20 MJ/kg, salīdzinot ar koksni. Produktu sastāvs ir atkarīgs no pirolīzes apstākļiem un koksnes tipa. PE salīdzinoši ar citām kurināmā eļļām ir analogisks blīvums un zems pelnu elementu saturs. PE no šķidriem kurināmiem – rapšu eļļas un smagām naftas eļļām – atšķiras ar augstu ūdens un zemu oglekļa saturu (1.tabula) [6].

1.tabula

Piroeļļas, rapšu eļļas, smagās degvielas eļļas fizikālo un ķīmisko īpašības salīdzinājums

Parametri	Pirolitiskā eļļa	Rapšu eļļa	Smagās degvielas eļļa
Blīvums [g/cm ³] pie 15°C	1,2	0,9	1,0
Viskozitāte [mm ² /s] pie 15°C	11	8	175
Siltumietilpība [MJ/kg]	15	37	40
Ūdens[%]	25	0,1	0,1
Pelni [%]	0,3	0,01	0,1
Elementu analīze			
- C [%]	52	77	86
- H [%]	7	6	10
- O [%]	40	10	0,5
- N [%]	0,1	< 0,1	0,6
- S [%]	0	0	2

Pastāvošās ātrās pirolīzes tehnoloģijas iedalās atkarībā no galvenā reaktora konfigurācijas principiem. Visvairāk izplatīti ir verdošā slāņa reaktori (Itālijā, Grieķijā – GRES; Itālijā, ASV, Kanādā – ENSYN; Somijā – VTT, Spānijā – FENOSA). Pēdējā laikā popularitāti iegūst cirkulējošā verdošā slāņa reaktori. Turklāt augstu novērtējumu izpelnās arī virpuļa vakuumreaktori (Kanādā – PYROVAC), (ASV – NREL), plāksņveida (Anglijā), ablatīvais (Anglijā, Vācijā).

Ablatīvo reaktoru raksturo augsta darbietilpība, mazāki izmēri, gāzes nesēja prombūtne un uzlabota procesa vadāmības iespēja. Šajā procesā siltumatdeve notiek, cietām izejvielām daļiņām tieši kontaktējot ar reaktora siltumdeves virsmu.

Ātrās pirolīzes tehnoloģijas problēmas nav pilnīgi atrisinātas, neskatoties uz to, ka ASV, Kanādā un vadošajās Eiropas valstīs ir iekārtas ar ražību no 1 līdz 2500 kg/stundā un ātrā pirolīze tur ir kļuvusi par izmantotu biomasas termokīmiskās konversijas tehnoloģiju. Paliek vairāki svarīgi jautājumi, uz kuriem jāatbild zinātniekiem un tehnologiem. Galvenie no tiem: augstā cena, ūdens satura samazināšana un eļļas pH palielināšana.

Dotā darba mērķis ir izpētīt lapu koksnes pirolītiskā eļļas iznākumu, ķīmisko sastāvu, fizikālās īpašības un ūdens daudzumu atkarībā no pirolīzes un pirmsapstrādes apstākļiem ablatīva tipa reaktorā.

Materiāli un metodes

Izejmateriāls: jauktas lapu koksnes skaidas (frakcija 0,1 mm, mitrums 8- 9%).

Pirolīze: ātro pirolīzi veica, izmantojot pārtrauktas darbības laboratorijas iekārtu. Iekārta sastāv no divām secīgi savienotām kamerām: 1- kamera izejmateriāla žāvēšanai; 2- ablatīvā tipa darbības reaktors. Katrai kamerai ir sava autonoma uzsildīšanas un gaistošo produktu kondensācijas sistēma. Iekārtas ražīgums – 150 g izejmateriāla vienā ciklā. Pirolīzi veica divos režīmos: 1.- bez koksnes žāvēšanas, pirolīze 550°C; 2.- ar koksnes žāvēšanu pie 200°C un pirolīzi pie 550°C.

Hromatogrāfiskā analīze: gāzu - šķidrums hromatogrāfs Shimadzu GC/MS-QP 2010, kolonna RTX-1701 (60m x 0,25mm x 0,25µm). Bibliotēka MS Nist 147.LI13.

Ūdens daudzumu noteikšana: titrators Karl Fischer – 270, šķīdums – HYDRONAL-Conlomat AG.

Siltumietilpība: saskaņā ar ISO 1928-76, izmantojot Oxygen Bomb Calorimeter-1341.

Elementu analīze: iekārta Vario MACRO CHNS.

Rezultāti un to izvērtējums

Žāvēšanas un ātrās pirolīzes procesu veicam divkameru reaktorā, kas dod iespēju samazināt koksnes mitrumu pirms pirolīzes, tādā veidā samazināt ūdens daudzumu pirolītiskajā eļļā un palielināt tās siltumspēju.

Koksnes žāvēšanas diapazonu ierobežo iespējamā termiskās oksidēšanās reakciju attīstība, kas izraisa kondensācijas reakciju attīstību un saišu nostiprināšanos koksnes kompleksā. Kā piemēru tādām īpašību izmaiņām var minēt koksnes hidrofobizāciju zemo temperatūru termiskajā modifikācijā [7].

Eksperimentos tika noskaidrots, ka, žāvējot koksni 200°C temperatūrā, no tās tiek izvadīts lielākais mitruma daudzums. Kondensāta gaistošo produktu sastāvā identificēta arī etiķskābe, furfurols un hidroksipropanons (2.tabula). Šie savienojumi ir raksturīgi koksnes gaistošajiem produktiem zemo temperatūru apstrādei.

2.tabula

Gaistošo monomēro produktu ķīmiskais sastāvs
(pēc gāzu - šķidrums hromatogrāfijas datiem, relatīvos %)

Savienojumi	Saturs, % Režīms: pirolīze - 500°C	Saturs, % Režīms: žāvēšana - 200°C, 90 min.	Saturs, % Režīms: žāvēšana -200°C, 90 min.; pirolīze - 500°C
H ₂ O	22,0	80,1	14,4
<i>Acid, Ester</i>	20,2	11,6	17,8
Acetic acid ethenyl ester	0,6	-	0,5
Formic acid	1,2	0,2	1,0
Acetic acid	14,2	11,1	11,7
Propanoic acid	0,7	0,3	0,6
Acetic acid, methyl ester	3,1	-	3,5
Acetic acid, 2-methylpropyl ester	0,4	-	0,5
<i>Alcohol, Aldehyde</i>	9,3	0,9	11,9
Formaldehyde	0,6	0,2	0,7

2.tab. turpin.

Methylglyoxal (Acetylformaldehyde)	1,3	-	1,3
Hydroxyacetaldehyde	2,3	0,7	5,1
1-Butanol, 3-methyl	0,5	-	0,5
1,2-Propanediol	0,7	-	0,6
1-Butanol, 2,2-dimethyl	0,4	-	0,4
2-Butanone-4-hydroxy	1,0	-	1,3
2-Buten-1-ol	0,7	-	0,4
n-Pentanal	1,3	-	1,3
2-Pentanol	0,4	-	0,3
<i>Ketone, Lactone</i>	15,0	3,1	16,0
Acetone	1,0	0,6	2,6
2,3-Butandione	0,2	0,2	0,4
1-Hydroxy-2-butanone	0,4	0,1	0,6
2-Propanone, 1,3-dihydroxy	0,5	-	0,4
2-Propanone, 1-hydroxy	6,3	1,9	6,1
2(3H) Furanone,5-ethoxydihydro	1,6	-	1,5
Ethyl glycidyl ether	0,7	0,1	0,4
2-Heptanone, 3-methyl	0,8	-	0,8
1,2-Cyclopentanedione	1,7	0,2	1,5
Cyclopentanone,-3-methyl	1,8	-	1,7
<i>Pyrane</i>	1,5	-	1,5
4-Hydroxy-5,6-dihydro-(2H)-pyran-2-one	1,5	-	1,1
3-Hydroxy-2-methylpyran-4-one	-	-	0,4
<i>Furane</i>	6,6	1,7	7,4
2(3H) Furanone, 5-ethoxydihydro	0,9	-	1,5
Furfural	2,5	1,6	2,7
Furfural alcohol	0,8	0,1	0,7
5-Methyl-2-furaldehyde	0,9	-	0,7
2,(5H)-Furanone	1,1	-	1,3
5-Hydroxymethyl-dihydro-2-(3H)-furanone	0,4	-	0,5
<i>Sugars</i>	1,6	-	3,7
1,4-3,6-Dianhydroglucopyranose	0,3	-	0,4
Nav identificēts	0,4	-	0,4
Levoglukozāns	0,9	-	2,9
<i>Lignīna atvasinājumi</i>	23,5	0,8	24,2
Phenol	0,7	0,3	0,7
<i>Guaiacyl-</i>	6,5	0,3	6,7
o-Guaiacol	1,2	0,2	1,2
Guaiacol, 4-methyl	1,3	0,1	1,3
Guaiacol, 4-ethyl	0,4	-	0,5
Guaiacol, 4-vinyl	0,7	-	0,9
Eugenol	0,3	-	0,4
Cis-isoeugenol	0,4	-	0,3
Trans-isoeugenol	1,7	-	1,7
Acetoguaiacone	0,5	-	0,4
<i>Syringyl-</i>	16,3	0,2	16,8
Syringol	2,7	0,1	2,6
Syringol, 4-methyl	2,6	0,1	2,7
Syringol, 4-ethyl	1,3	-	1,3
Vinylsyringol	1,0	-	1,0
Syringol, 4-allyl	1,4	-	1,5
Syringol, 4-propenyl (cis)	0,6	-	0,6
Syringol, 4-propenyl(trans)	5,3	-	5,6
Syringaldehyde	0,4	-	0,4
Acetosyringone	0,5	-	0,5
Syringylacetone	0,5	-	0,6

2.tabulā attēlots (gāzu - šķidrumu hromatogrāfijas dati) gaistošo produktu sastāvs kondensātam, nežāvētās un žāvētās koksnes pirolīzēm.

Galvenās PE ķīmiskā sastāva izmaiņas, iegūtas bez koksnes žāvēšanas un ar to, tiek raksturotas ar ūdens, etiķskābes un levoglukozāna saturu. Ūdens daudzums PE divu stadiju režīma apstākļos samazinās par 7,6%, kas praktiski atbilst koksnes sākotnējam mitrumam. Etiķskābes daudzums samazinās par 2,5%, bet levoglukozāna daudzums palielinās par 2%, iespējams, pateicoties etiķskābes katalīzei celulozes depolimerizācijas procesā.

Pirolītisko eļļu siltumietilpības analīzes rezultāti (3.tabulā) parāda šī rādītāja palielināšanos no 12 MJ/kg (bez žāvēšanas) līdz 15-16 MJ/kg, žāvējot koksni un pēc tam pirolizējot. Acīmredzot galvenais faktors, kas ietekmē šo rādītāju ir piroģenētiskā ūdens daudzuma samazināšanās no 28% līdz 19-21%. Eļļas iznākums, pirolizējot žāvēto koksni, nedaudz palielinās.

Jāatzīmē arī pirolītiskās eļļas pH palielināšanās divstadiju procesā, ko var izskaidrot ar etiķskābes izdalīšanu procesa pirmajā stadijā.

3.tabula

Lapu koksnes pirolītiskās eļļas īpašības

Eksperimenta apstākļi	Ātrā pirolīze - 550°C	1.stadija (žāvēšana) - 200°C, 90 min.; 2.stadija (ātrā pirolīze) - 550°C	Elementārā analīze (aprēķināts uz a.s. vielu)	
			C, %	
Siltumietilpība, MJ/kg	12	15-16	C, %	57-58
Ūdens daudzums, %	28	19-21	H, %	6,5
pH	2,5	3,0-3,5	O, %	35-36
Pelnu daudzums, %	0,2	0,2-0,25	N, %	0,2
Pirolītiskās eļļas iznākums, %	58	62		

Pirolītisko eļļu elementu analīze abos režīmos parādīja identitāti (3.tabula). Viens no galvenajiem iegūto pirolītisko eļļu rādītājs – C daudzums (57-58%) – ir augstāks salīdzinājumā ar literatūras datiem (52%).

Secinājumi

Pamatojoties uz eksperimentālajiem rezultātiem, var secināt, ka 200°C temperatūrā žāvētā koksne var kalpot kā izejviela pirolītiskās eļļas ieguvei ātrās pirolīzes procesā. Ablatīvā tipa reaktorā, žāvējot koksni un pēc tam pirolizējot, iegūta piroeļļa ar samazinātu piroģenētiskā ūdens daudzumu un augstāku siltumietilpību.

Divstadiju ātrās pirolīzes iekārtas iegūtajai pirolītiskajai eļļai palielinās pH, kas ir svarīgi, ņemot vērā pirolītisko eļļu augsto korozitāti, samazinās piroģenētiskā ūdens daudzums un ir augsts elementārā oglekļa saturs.

Summary

The application of renewable energy resources for energy production becomes increasingly urgent worldwide. In the use of different types of energy raw materials, much attention is given also to ecological aspects, which are acquiring the legislative level in the framework of the European Union. Therefore, the use of environmentally friendly fuel, which is obtained by way of pyrolysis of different types of wood residues such as chips, bark, branches and other forms of biomass, for example, peat and straw is a promising direction.

Fast pyrolysis is one of the trends of obtaining liquid fuel from solid biomass. The aim of the present study was to investigate the yield, chemical composition, physical properties and water amount of hardwood pyrolytic oil (PO) depending on the pyrolysis and pre-treatment conditions in an ablative type reactor.

Raw material: mixed hardwood chips (fraction 0.1 mm, moisture 8-9%).

Pyrolysis: fast pyrolysis was carried out using batch action laboratory equipment. The equipment consists of two successively joined chambers: 1 – chamber for drying the raw material; 2 – ablative type operation reactor. Each chamber has its own autonomous heating and volatile products' condensation systems. The equipment's capacity is 150 g of the raw material in one cycle. Pyrolysis was carried out in two regimes: 1 – without wood drying, pyrolysis at 500°C; 2 – with wood drying at 200°C and pyrolysis at 500°C.

Chromatography analysis: the chemical analysis of pyrolytic oil was determined with the help of a gas-liquid chromatograph Shimadzu GC/MS – QP 2010, column RTX-1701, 60m x 0.25mm x 0.25µm. Library MS Nist 147.LI13.

The processes of drying and fast pyrolysis of wood were performed in a 2-chamber reactor, enabling to decrease the moisture of wood prior to pyrolysis, thereby decreasing the water amount in the pyrolytic oil and to increase its calorific value.

The temperature range of wood drying is limited by the possibility of the development of thermal-oxidative reactions, which results in the development of condensation reactions and the strengthening of bonds in the wood complex. The changes in the properties of wood can be exemplified by its hydrophobisation at low-temperature thermal modification.

It has been found experimentally that, drying wood at the temperature 200°C, the major amount of moisture is removed from it. In the condensate volatile products' composition, also acetic acid, furfural and hydroxypropanone are identified (Table 2.). These compounds are characterised for volatile products of wood in the region of low-temperature treatment.

Table 2. shows compositions of volatile products for condensates as well as products of pyrolysis of non-dried and dried wood.

The main changes in the chemical composition of PO, obtained without and with wood drying, and characterised by water, acetic acid and levoglucosan contents. The water content in PO two-stage regime conditions decreases by 7.6%, which practically corresponds to the initial moisture of wood. The acetic acid amount decreases by 2.5%, while the levoglucosan amount increases by 2%, obviously owing to the acetic acid catalysis in the cellulose depolymerisation process.

The results of the analysis of the heat capacity of pyrolytic oil (Table 3.) show an increase in this parameter from 12 MJ/kg (without drying) to 15-16 MJ/kg, drying the wood, and then pyrolysing it. Obviously, the main factor that influences this parameter is the decrease in the amount of pyrolytic water from 28% to 19-21%.

An increase in the pH of the pyrolytic oil in the two-stage process should be noted, which can be explained by the release of acetic acid in the first stage of the process. These parameters are important for choosing the material for the pyrolytic oil reactor and storage tanks.

An analysis of the elements of pyrolytic oils in both regimes has shown a full identity in terms of the water-free product (Table 3.). The main indicator of pyrolytic oils, namely, C amount (57-58%) is high in comparison with the data available in the literature (52%). Based on the experimental results, it may be concluded that dried wood may be used as a raw material for obtaining pyrolytic oil in the fast pyrolysis process.

Literatūra

1. Ledes, J., Panagopoulos, J. Li H., Villermaux, J. Fast pyrolysis of wood: direct measurement and study of ablation rate. *Fuel*, 1985. 64, 1514-1520.
2. Radlein, D., Piskorz, J., Scott, D. Fast pyrolysis of natural polysaccharides as a potential industrial process. *J. Anal. Appl. Pyrol.* 1991. 19, 41-63.

3. Bridgwater, A., Czernik, S., Piskorz, J. The status of biomass fast pyrolysis. In: Fast Pyrolysis of Biomass: A Handbook. Ed. A. Bridgwater, CPL Press, UK, 2002. 2, 1-23.
4. Bridgwater, A. Production of high grade fuel and chemicals from catalytic pyrolysis of biomass. Catalysis Today. 1996. 29, 285-295.
5. Kuznecov, B.N. Šķidro kurināmo iegūšana no koksnes biomasas. Žurnāls Ros. him. obšestva. im. Mendeleeva, 2003. XLVII. 6, 83-91.
6. Faix, O., Meier, D. Applied and analytical pyrolysis of Wood. Where are we? Where are we going? Paper. 17. International Symposium on Analytical and Applied Pyrolysis, 2006, May 21-26, Hungary.
7. Chirkova, J., Dobele, G., Urbanovich, I., Andersone, I., Andersons, B. Structural and chemical changes in wood and lignins at low temperature treatment. 9. European workshop on lignocellulosics and pulp, 2006 Vienna, Austria, 196-199.