

ZASTOSOWANIE PIROLIZY MIKROFALOWEJ DO PRZETWARZANIA BIOMASY

JOANNA CZARNOCKA¹

Przemysłowy Instytut Motoryzacji

Streszczenie

W artykule zaprezentowano sposób przetwarzania różnych rodzajów biomasy metodą pirolizy wspomaganą mikrofalowo. Proces szybkiej pirolizy charakteryzujący się gwałtownym ogrzewaniem surowca w warunkach beztlenowych i gwałtownym chłodzeniem pośrednich, lotnych produktów reakcji, jest jedną z atrakcyjnych technologii produkcji biopaliw ciekłych. Przed pirolizą nadal stoją wyzwania natury technicznej w zakresie poprawy wydajności procesu i jakości otrzymanych biopaliw ciekłych oraz zwiększenia sprawności energetycznej całego procesu. Piroliza mikrofalowa jest obiecującą próbą rozwiązania tych problemów ze względu na szybkie i efektywne ogrzewanie materiałów poprzez tzw. efekt „mikrofalowego ogrzewania dielektrycznego”. W niniejszej pracy na wstępie scharakteryzowano pirolizę konwencjonalną, w której ciepło niezbędne do ogrzania materiału przenoszone jest od powierzchni do środka materiału, co jest dość powolnym procesem. W dalszej części pracy zaprezentowano pirolizę mikrofalową, w której promieniowanie mikrofalowe powoduje szybkie i wydajne, objętościowe ogrzewanie rozdrobnionego materiału podatnego na działanie mikrofal. Artykuł zawiera ponadto przegląd stosowanych absorbentów promieniowania mikrofalowego, rodzajów biomasy i sposobu przygotowania jej do procesu, charakterystykę jakościową i ilościową otrzymanych produktów pirolizy, tj. surowego bio-oleju, który powinien być poddany dalszej obróbce oraz gazu syntezowego.

Słowa kluczowe: piroliza, piroliza mikrofalowa, biomasa, bio-olej, gaz syntezowy

Wprowadzenie

Piroliza, zgazowanie i bezpośrednie spalanie to trzy główne termochemiczne technologie przetwarzania biomasy do paliw, substancji chemicznych i energii elektrycznej, wśród których piroliza odgrywa dominującą rolę. Piroliza ma zastosowanie nie tylko jako niezależny proces produkcji biopaliw, ale także jako początkowy etap procesów spalania i zgazowania.

Piroliza to proces degradacji termicznej wybranego surowca w środowisku beztlenowym. W wyniku pirolizy surowiec zostaje przekształcony do następujących produktów: cieczy, gazów i ciała stałego. Przyjmuje się dwa zasadnicze etapy pirolizy, pierwszy, w którym następuje odgazowanie materiału i rozkład termiczny składników głównych (odwodnienie,

¹ Przemysłowy Instytut Motoryzacji, Zespół Paliw i Biopaliw Ciekłych, ul. Jagiellońska 55, 03-301 Warszawa, e-mail: j.czarnocka@pimot.eu, tel. 22 777 72 21

odwodornienie i dekarboksylacja), oraz drugi etap, w którym zachodzą wtórne reakcje między stałymi i lotnymi produktami (np. polimeryzacja, kondensacja).

O przebiegu pirolizy decyduje wiele czynników, do których należą: skład i rozdrobnienie surowca, temperatura procesu, szybkość ogrzewania i czas przebywania surowca w reaktorze. W zależności od temperatury procesu, szybkości ogrzewania i czasu reakcji klasyfikuje się trzy zasadnicze rodzaje pirolizy: pirolizę wolną, szybką i bardzo szybką. Trudno jest jednoznacznie scharakteryzować rodzaje pirolizy i przypisać im kryteria podziału, korzysta się głównie z dwóch podstawowych parametrów: temperatury i czasu. Najczęściej piroliza prowadzona jest w temperaturze od 400°C do 1000°C, a czas przebywania surowca w reaktorze jest krótki, od kilku minut, dla pirolizy wolnej, do 0,5 sekundy dla pirolizy bardzo szybkiej. Parametry procesu są dobierane w zależności od rodzaju przetwarzanego surowca oraz rodzaju otrzymywanego produktu. Niska temperatura procesu i powolne ogrzewanie sprzyjają powstawaniu dużej ilości substancji stałej, szybka piroliza w wyższej temperaturze daje dużo produktu ciekłego, natomiast bardzo szybka piroliza w temperaturze ok. 900°C sprzyja tworzeniu się gazów pirolitycznych. Na efektywność procesu pirolizy mają również wpływ katalizatory, a zróżnicowanie surowcowe często decyduje o indywidualnym sposobie prowadzenia procesu pirolizy.

Procesowi pirolizy poddawane są przede wszystkim materiały odpadowe pochodzące z przetwórstwa spożywczego, z rolnictwa i leśnictwa. Źródłem surowców jest zatem biomasa drzewna (zrębki, gałęzie, kora, wióry i zdrewniałe łodygi roślin), biomasa agrarna (lucerna, miskant olbrzymi, proso, słomy zbóż, pozostałości z owoców, łupiny nasion, wyłoki, odpady spożywcze), biomasa z wód – algi, biomasa zwierzęca (np. odpady z przetwórstwa drobiu), osady ściekowe, odpady z przemysłu papierniczego.

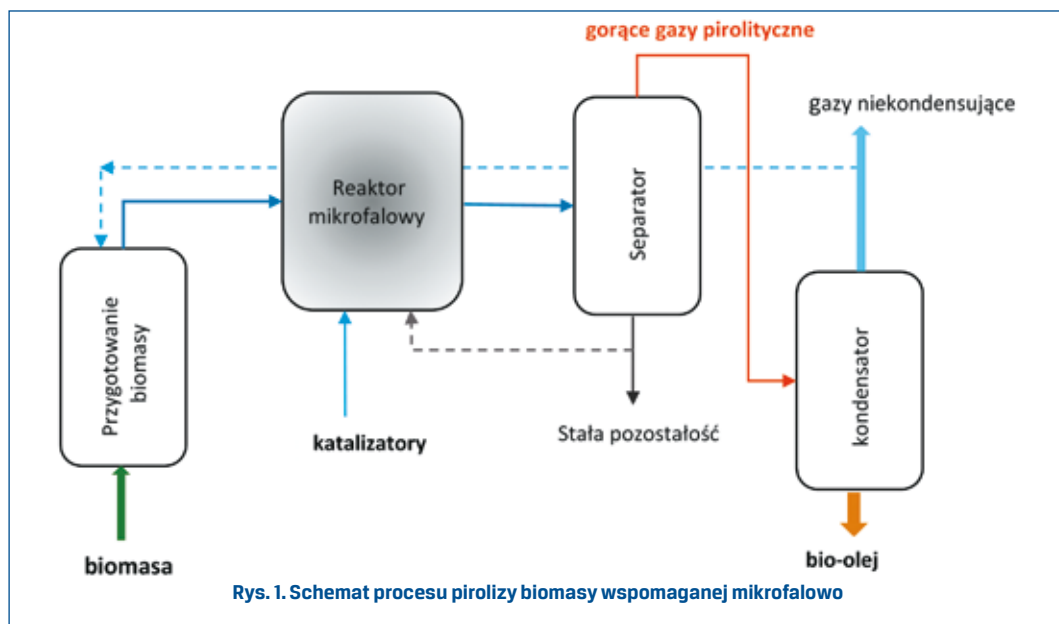
Jak wspomniano wcześniej w procesie pirolizy powstają trzy produkty końcowe:

- a) stała pozostałość węglowa (karbonizat), składająca się głównie z węgla pierwiastkowego, nieprzereagowanych związków organicznych i stałych cząstek. Karbonizat może być wykorzystany jako paliwo stałe zgranulowane z innym rodzajem biomasy, jako surowiec do wytwarzania węgla aktywnego, jako surowiec do procesu zgazowania w celu wytworzenia gazu bogatego w wodór, jako surowiec do wytwarzania katalizatorów o dużej powierzchni właściwej.
- b) olej pirolityczny (bio-olej), który jest mieszaniną związków organicznych i nieorganicznych, składa się z frakcji wodnej i olejowej. Oleje pirolityczne zawierają kwasy karboksylowe, alkohole, fenole, estry, aldehydy, ketony oraz heterocykliczne związki tlenowe. Woda w bio-oleju pochodzi głównie z wilgoci materiału, ale także jest produktem reakcji dehydratacji zachodzącej podczas pirolizy. Dlatego jej zawartość zmienia się w szerokim zakresie w zależności od materiału i warunków procesu. Faza wodna może zawierać kwas octowy i fenole.
- c) gaz pirolityczny, składający się głównie z gazów palnych takich jak H_2 , CO, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 . Zawiera również w mniejszych ilościach CO_2 , SO_2 i NO_x . Gaz pirolityczny może być bezpośrednio spalany, może też posłużyć do zasilania turbin gazowych oraz do wytwarzania gazu syntezowego

1. Proces pirolizy mikrofalowej

Proces pirolizy biomasy składa się z następujących etapów: przyjmowania i przechowywania surowca, wstępnej obróbki surowca (np. suszenie, mielenie), pirolizy właściwej w odpowiednim reaktorze, oddzielenia stałej pozostałości (karbonizatu i popiołu), chłodzenia i skraplania oparów oraz zbierania bio-oleju. Przed kondensacją opary pirolityczne można poddać katalitycznemu reformingowi w celu uzyskania selektywności względem preferowanego produktu. Część karbonizatu może być odzyskana i zawrócona do reaktora mikrofalowego, gdzie posłuży jako absorber mikrofal, a także umożliwi odzyskanie części ciepła. Część produktu gazowego może być spalona w celu dostarczenia ciepła do obróbki wstępnej surowca (np. suszenia).

Proces pirolizy z reaktorem ogrzewanym mikrofalowo przedstawiono na rysunku 1.



Zasadniczą różnicą między procesem konwencjonalnej pirolizy a pirolizy mikrofalowej jest sposób ogrzewania surowca. W ogrzewaniu klasycznym ciepło jest przenoszone od powierzchni materiału do jego środka przez konwekcję, promieniowanie i przewodzenie. Jest to proces stosunkowo powolny i wymaga dobrego rozdrobnienia surowca. Ogrzewanie mikrofalowe jest natomiast procesem konwersji energii elektromagnetycznej w energię cieplną. Energia mikrofalowa indukuje ruch cząsteczkowy przez rotację dipoli i migrację jonów [1]. Ogrzewanie mikrofalowe jest bezkontaktowe, szybkie i zachodzi w całej objętości, a więc i ciepło jest generowane w całej objętości cząstki materiału. Ogrzewanie mikrofalowe jest selektywne, co oznacza, że nie każdy materiał będzie tak samo zachowywał się w polu mikrofalowym. Najbardziej podatne na działanie mikrofal, a tym samym na ogrzewanie, są materiały dielektryczne, np. woda, metanol. Tego typu materiały określa się mianem

absorbentów promieniowania mikrofalowego. Materiały, które nie wykazują właściwości dielektrycznych będą odbijać promieniowanie mikrofalowe lub go przepuszczać nie ulegając przy tym ogrzewaniu. Zatem pirolizie mikrofalowej można poddawać surowce, które całkowicie lub częściowo absorbują promieniowanie mikrofalowe, dzięki czemu możliwe jest ich ogrzanie.

Istotnym parametrem procesu jest czas przebywania substratu w reaktorze. Szybkie, wewnętrzne ogrzewanie powoduje też szybkie uwalnianie wilgoci z surowca, zwiększając tym samym powierzchnię uwalniania substancji lotnych podczas pirolizy. W reaktorze mikrofalowym lotne opary (w tym małe polarne cząsteczki), obciążone przez cząstki stałe (głównie drobne cząstki karbonizatu), mogą być łatwo ogrzane przez mikrofałe do wyższej temperatury. Dlatego też opary pirolityczne muszą być odprowadzone z reaktora mikrofalowego bardzo szybko, aby zmniejszyć wtórny kraking tych oparów w przestrzeni reaktora i usunąć z reaktora parę wodną.

Efektywny transfer energii mikrofalowej do surowca w złożu jest także ważnym zagadnieniem w reaktorze mikrofalowym. Zbiornik reaktora, wykonany z materiałów przezroczystych dla mikrofal (np. kwarcu), musi być starannie i odpowiednio oczyszczany, zwłaszcza w trybie ciągłej pracy. Obecność cząstek stałych w oparach i drobnych cząstek węgla na ściankach naczyń powoduje duże trudności we wprowadzaniu mikrofal do środowiska reakcji, a nawet miejscowe spalanie naczyń reakcyjnego. Ważna jest też jednorodność mieszanki surowca, zapewniająca jednorodne działanie pola mikrofalowego w reaktorze, co pozwoli uniknąć powstawania punktów zapalnych (tzw. hotspotów). Punkty zapalne mogą łatwo powodować utratę kontroli nad lokalną temperaturą pirolizy, a tym samym nad całą reakcją.

Po zakończeniu reakcji pirolizy konieczne jest przeprowadzenie sprawnej separacji substancji stałych, głównie karbonizatu, który może katalizować wtórny kraking w fazie gazowej. Nawet w schłodzonym ciekłym produkcie, karbonizat przyczynia się do problemów związanych ze stabilnością, przyspieszając powolny proces polimeryzacji i zwiększając lepkość produktu ciekłego. W rezultacie konieczne jest szybkie i całkowite oddzielenie karbonizatu od lotnych oparów. Oddzielenie karbonizatu może być wykonane za pomocą separatorów substancji stałych stosowanych do konwencjonalnej pirolizy. Również kolektor cieczowy stosowany w konwencjonalnej pirolizie może być wykorzystany do pirolizy mikrofalowej. Kolektor jest niezbędny do skraplania oparów i zbierania fazy ciekłej. Odbierane ciekłe biopaliwo zwykle składa się z dwóch frakcji: fazy wodnej oraz nierozpuszczalnej fazy olejowej. Pierwsza z nich poza wodą zawiera rozpuszczalne w wodzie związki organiczne np. furfural, a druga zawiera mieszaninę węglowodorów występujących w olejach, które wymagają dalszego procesu rafinacji.

Opcjonalnym etapem procesu pirolizy jest reforming katalityczny, który jest stosowany w celu poprawy selektywności procesu w stosunku do preferowanego rodzaju produktu (ciekłego, gazowego)[2]. W tym przypadku należy również zwrócić uwagę na temperaturę i czas przebywania par w reaktorze do reformingu, aby zmniejszyć wtórny kraking oparów.

2. Zastosowanie pirolizy mikrofalowej do przetwarzania różnych rodzajów biomasy

Obszar pirolizy biomasy lignocelulozowej został już dość dobrze poznany. Wiadomo, że każdy ze składników lignocelulozy rozpada się z wytworzeniem innych substancji – celuloza i hemiceluloza tworzą produkty lotne, natomiast ligniny tworzą stałą pozostałość. Jak wspomniano na wstępie, obecnie coraz częściej wykorzystuje się inne rodzaje biomasy w celu pozyskania chemikaliów lub komponentów paliw. Na znaczeniu zyskały mikroalgi, ponieważ mają wiele zalet w porównaniu z surowcami lignocelulozowymi: charakteryzują się większą wydajnością produkcji, nie konkurują z tradycyjnymi produktami rolnymi, bo mogą być uprawiane na nieużytkach lub gruntach ściekowych, są wyjątkowo bogate w olej, który stanowi niekiedy ponad 60% suchej masy u niektórych gatunków alg [3]. Wykorzystywane są również takie surowce jak słoma pszeniczna, słoma kukurydziana i ryżowa, łuski kawy, ziarna z alkoholowej pozostałości pofermentacyjnej [4], łupiny owoców palmy oleistej [5], osady ściekowe z miejskiej oczyszczalni.

2.1. Biomasa z alg

Badania procesu pirolizy mikrofalowej, w której surowcem były algi słodkowodne *Chlorella* sp. prowadzili Du Zhenyi i inni [6]. Algi hodowane były w skali pilotażowej w specjalnych fotoreaktorach. Przed rozpoczęciem pirolizy pastę algową zawierającą ok. 85% wody poddano suszeniu. Ponieważ pasta algowa słabo absorbuje promieniowanie mikrofalowe, zmieszano ją z karbonizatem uzyskanym z pierwszego eksperymentu pirolizy. Tak przygotowaną biomasę poddano pirolizie przy różnych mocach ogrzewania mikrofalowego 500 W, 750 W, 1000 W, 1250 W, co odpowiadało temperaturze procesu odpowiednio 460°C, 570°C, 600°C, 625°C. Lotne składniki reakcji schładzane były w pięciu skraplaczach za pomocą wody chłodzącej, a niekondensujące gazy gromadzone były w specjalnych workach do gazu. Czas pirolizy wynosił 20 minut.

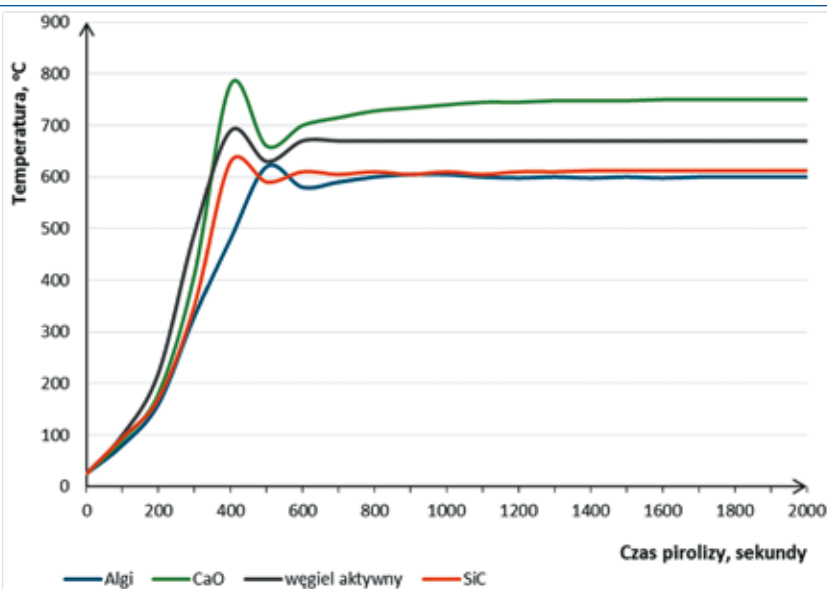
Tabela 1. Wydajność poszczególnych frakcji w zależności od mocy ogrzewania mikrofalowego

Wydajność frakcji, %(m/m)	Moc ogrzewania, W			
	500	750	1000	1250
frakcja olejowa	26	28,5	25	17
frakcja wodna	21	20	20	22
karbonizat	28	24	25	25
frakcja gazowa	24	26,5	29	35

Wydajność procentowa poszczególnych produktów procesu pirolizy przy różnej wartości mocy grzania została zaprezentowana w tabeli 1. Największą wydajność fazy bio-olejowej – 28,5%, zanotowano przy mocy mikrofal rzędu 750 W. Najwięcej fazy gazowej – 35% uzyskano przy mocy 1250 W, a najmniej przy mocy 500 W. Przy tej mocy powstawało też najwięcej karbonizatu.

Wydajność fazy wodnej pozostawała na stałym poziomie, około 21% w badanym zakresie mocy. W bio-oleju zidentyfikowano węglowodory alifatyczne, aromatyczne, fenole, indole i inne związki zawierające azot, wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne, kwas oleinowy i jego pochodne. Faza gazowa składała się z wodoru, tlenku węgla, ditlenku węgla oraz węglowodorów lekkich - metanu i etanu. Wraz ze wzrostem mocy mikrofal ilość ditlenku węgla malała, a stężenie wodoru i tlenku węgla rosło. Najwyższe stężenie gazu syntezowego ($H_2 + CO$) wynosiło 49,8%.

Podobne badania biomasy z alg *Chlorella vulgaris* prowadzili Hu Zhifeng i inni [7]. Przeprowadzili szereg eksperymentów pirolizy mikrofalowej z zastosowaniem różnych substancji poprawiających absorpcję mikrofal. Poza wymienionym wcześniej karbonizatem zastosowali węgiel aktywny, tlenek wapnia CaO i węgiel krzemu SiC. Katalizatory zostały wysuszone i zmielone, aby otrzymać cząstkę o takiej samej wielkości jak przygotowana biomasa algowa. Eksperymenty pirolizy prowadzone były przy trzech mocach grzania 750 W, 1500 W i 2250 W, co odpowiadało maksymalnej temperaturze pirolizy ok. 200°C, 600°C i 800°C. Czas procesu wynosił 1200 sekund. Wszystkie zastosowane katalizatory spowodowały znaczący wzrost temperatury pirolizy w porównaniu do czystego materiału algowego, powodując tym samym wzrost wydajności frakcji gazowej oraz spadek ilości bio-oleju. Podczas badań zauważono, że węgiel aktywny zmniejsza powstawanie stałej pozostałości pirolitycznej.



Rys. 2. Przebieg procesu pirolizy mikrofalowej w zależności od zastosowanego absorbentu

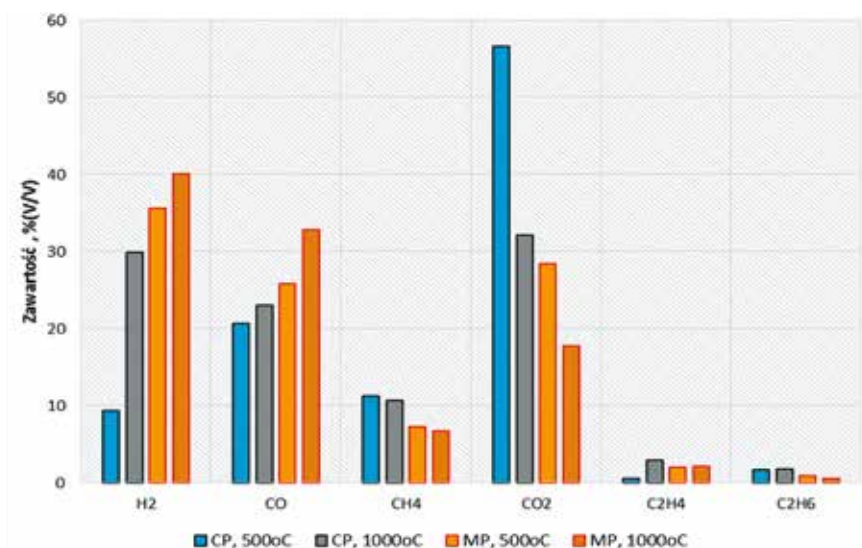
Krzywe temperatury pirolizy pokazują cztery etapy. Pierwszym etapem jest odcinek, w którym temperatura wzrasta powoli, próbka suszy się i odparowują lotne składniki. Drugi etap to odcinek, w którym temperatura wzrasta gwałtownie, a powstająca sucha pozostałość, wytwarzająca się w pierwszym etapie, sprzyja absorpcji promieniowania mikrofalowego. Tak więc w tym etapie temperatura wzrasta szybko, tworzy się bio-olej i gaz. Trzeci etap to odcinek, w którym następuje obniżenie temperatury, ponieważ powstawanie bio-oleju i gazu pirolitycznego jest procesem endoenergetycznym. Czwarty etap charakteryzuje się początkowym niewielkim wzrostem temperatury a następnie jej stabilizacją. Wynika to z faktu, że reakcja pirolizy jest zakończona, a ciepło nie jest już odbierane przez gazy pirolityczne. Niewielka ilość ciepła jest jeszcze generowana ze stałej pozostałości, co powoduje niewielki wzrost temperatury aż do stałej wartości, wynikającej z osiągnięcia równowagi między utraconym a wytworzonym ciepłem.

Eksperymenty D. Beneroso i innych [8] wykazały, że prowadzona w odpowiedni sposób piroliza mikrofalowa biomasy algowej daje znacznie większą wydajność gazu syntezowego ($\text{CO} + \text{H}_2$) niż piroliza prowadzona w sposób konwencjonalny. W temperaturze reakcji rzędu 800°C otrzymano 87,7%(V/V) gazu syntezowego, a w tych samych warunkach pirolizy konwencjonalnej 53,5%(V/V) gazu. Podczas tej pirolizy powstaje mniej ditlenku węgla niż w pirolizie konwencjonalnej.

2.2. Łuski z ziaren kawy

Badania porównawcze pirolizy konwencjonalnej oraz mikrofalowej dla biomasy będącej pozostałością po procesie obróbki ziaren kawy zostały przedstawione w publikacji A. Domingeza i innych [9]. Biomasa stanowił granulát wykonany z osłonek ziaren kawy otrzymanych w procesie oczyszczania ziarna kawowego. Eksperymenty prowadzono w temperaturze 500 , 800 oraz 1000°C . Czas reakcji pirolizy konwencjonalnej wynosił 25 minut, a pirolizy mikrofalowej 20 minut. Pierwszy eksperyment pirolizy posłużył do otrzymania karbonizatu, wykorzystanego w kolejnych procesach jako materiał absorbujący promieniowanie mikrofalowe. Jak w każdym procesie pirolizy otrzymano trzy frakcje: stałą, ciekłą i gazową. Podczas pirolizy konwencjonalnej wytworzyło się więcej frakcji bio-olejowej niż w pirolizie mikrofalowej, natomiast dla frakcji gazowej zależność była odwrotna. Ilość fazy stałej w obu procesach była porównywalna.

Frakcje gazowe otrzymane podczas pirolizy konwencjonalnej oraz wspomaganiej mikrofalowo zawierały takie składniki jak wodór, tlenek węgla, ditlenek węgla, metan, etan i eten. Najwięcej CO_2 powstało w procesie pirolizy konwencjonalnej, natomiast w przypadku pirolizy mikrofalowej głównym produktem był wodór, a następnie tlenek węgla. Na rysunku 3 przedstawiono porównanie ilości poszczególnych składników frakcji gazowej otrzymanej w procesie pirolizy mikrofalowej i konwencjonalnej prowadzonej w temperaturze 500°C i 1000°C .



Rys. 3. Porównanie ilości wytworzonych gazów w obu wariantach pirolizy w temperaturze 500°C i 1000°C (CP – piroliza konwencjonalna, MP – piroliza mikrofalowa)

Wraz ze wzrostem temperatury procesu wzrasta ilość wytworzonego wodoru i tlenku węgla. Zależność ta była taka sama niezależnie od rodzaju pirolizy. W efekcie, w procesie pirolizy konwencjonalnej otrzymano 52,9%(V/V) gazu syntezowego, a w procesie pirolizy mikrofalowej 72,8%(V/V). Natomiast ze wzrostem temperatury nieznacznie maleje ilość CH₄ i C₂H₆, a wzrasta ilość C₂H₂. Przypuszcza się, że efekt ten jest spowodowany reakcją odwodornienia etanu do etenu i wytworzeniem cząsteczkowego wodoru, co przyczynia się do zwiększenia ilości gazu syntezowego. Wysokie stężenie CO₂ i CO w gazach z pirolizy jest wynikiem zachodzącego procesu odtleniania na skutek reakcji dekarbonylacji i dekarboksylacji. Przypuszcza się, że spadek ilości CO₂ wraz ze wzrostem temperatury procesu pirolizy może być związany z reakcją zgazowania węgla, co z kolei prowadzi do wzrostu produkcji CO. Badania Raveendrana i innych [10] wykazały, że przetwarzanie biomasy bogatej w potas sprzyja reakcji zgazowania węgla, a tym samym do wzrostu ilości tlenku węgla. Wartość opałowa frakcji olejowej i gazowej uzyskanej z pirolizy mikrofalowej jest wyższa niż z pirolizy konwencjonalnej, jedynie wartość opałowa stałej pozostałości jest porównywalna. Dla pirolizy mikrofalowej prowadzonej w 1000°C wartość opałowa produktów wynosi: dla gazów ok. 15 MJ/kg; dla stałej pozostałości ok. 24 MJ/kg; dla bio-oleju ok. 34 MJ/kg.

W procesie pirolizy mikrofalowej powstaje znacznie więcej frakcji gazowej niż w konwencjonalnej pirolizie w całym zakresie temperatury. Zmniejszająca się wraz ze wzrostem temperatury procesu ilość frakcji bio-olejowej sugeruje, że ogrzewanie mikrofalowe sprzyja wtórnej reakcji krakowania, prowadzącej do powstania produktów lżejszych, o krótszych łańcuchach.

2.3. Biomasa drzewna – jodła daglezja

Przetwarzanie biomasy lignocelulozowej metodą pirolizy mikrofalowej prowadzi do otrzymania, jak już wcześniej wspomniano, frakcji ciekłej, frakcji gazowej oraz karbonizatu (stałej pozostałości). Zależnie od warunków prowadzenia procesu pirolizy, użytej biomasy oraz zastosowanego katalizatora można otrzymać różny skład ilościowy i jakościowy poszczególnych frakcji.

Pelety jodły daglezji poddawano pirolizie mikrofalowej w różnej temperaturze (300–450°C) i w różnym czasie (4–12 minut), stosując dodatek węgla aktywnego jako katalizatora. Otrzymany bio-olej zawierał węglowodory alifatyczne, węglowodory aromatyczne, fenole, pochodne furanu, gwajakole, estry, kwasy fenolowe [11]. Maksymalną ilość związków fenolowych w bio-oleju, rzędu 67% uzyskano prowadząc proces pirolizy w temperaturze 315°C, w czasie 8 minut, przy stosunku węgla aktywnego do biomasy 3:1. Prowadzenie pirolizy bez udziału węgla aktywnego, w temperaturze 400°C prowadzi do wytworzenia znaczącej ilości gwajakoli (2-metoksyfenolu i pochodnych), nawet do ok. 52%. Otrzymane fenole mogą być wykorzystane w przemyśle chemicznym do syntezy żywic fenolowo-formaldehidowych, a gwajakole w przemyśle farmaceutycznym.

Poddawanie bio-oleju dalszej przeróbce prowadzi do otrzymania estrów. Proces uszlachetniania prowadzono w reaktorze zamkniętym, w temperaturze ok. 230°C, z zastosowaniem sproszkowanego cynku jako katalizatora. Jako medium reakcyjne zastosowano etanol i kwas mrówkowy. Stosunek kwasu mrówkowego do etanolu oraz katalizatora do bio-oleju wynosił odpowiednio 1:1 i 5:1. Po zakończeniu reakcji reaktor ochłodzono do temperatury pokojowej. Etanol odparowano z mieszaniny reakcyjnej w wyparce obrotowej w temperaturze 60°C. Po odparowaniu uszlachetniony bio-olej oddzielono przez dekantację.

Przeprowadzona identyfikacja wykazała, że uszlachetniony bio-olej zawierał ok. 85% dłuгоłańcuchowych estrów kwasów tłuszczowych (zawierających powyżej 10 atomów węgla). Wydaje się, że może być to dobry sposób na pozyskanie biokomponentu paliwowego jakim są estry kwasów tłuszczowych z surowców nieoleistych.

3. Podsumowanie

Przedstawione przykłady wykorzystania pirolizy wspomaganą mikrofalami dowodzą, że piroliza biomasy może stanowić skuteczny sposób otrzymywania substratów do zastosowań w przemyśle chemicznym i paliwowym. Niezależnie od rodzaju przetwarzanej biomasy można wyróżnić kilka cech wspólnych procesu pirolizy, tj. szybkie ogrzewanie do wysokiej temperatury, krótki czas procesu, zastosowanie węgla aktywnego lub innej substancji jako absorbenta energii mikrofalowej. Regulując warunki procesu oraz dobierając rodzaj przetwarzanej biomasy można otrzymać dwa główne produkty użytkowe: gaz syntezowy oraz bio-olej. Surowy bio-olej powinien być jeszcze poddany dalszej obróbce np. przez uwodornienie lub estryfikację i dopiero wtedy może znaleźć zastosowanie jako gotowy komponent paliw. Otrzymany gaz syntezowy może być wykorzystany jako substrat do syntez chemicznych. Piroliza mikrofalowa stanowi bardziej wydajną metodę pozyskiwania

gazu syntezowego niż piroliza konwencjonalna. Dzięki zdolności mikrofal do objętościowego ogrzewania materiałów można modyfikować przebieg procesu pirolizy oraz wpływać na skład pozyskiwanych materiałów.

Literatura

- [1] RUMIAN M., CZEPIRSKI L.: *Zastosowanie promieniowania mikrofalowego w technologii adsorpcyjnej*, Przemysł Chemiczny 84/5(2005), s. 329-332.
- [2] YIN C.: *Microwave-assisted pyrolysis of biomass for liquid biofuels production*, Bioresource Technology 120 (2012), s. 273-284.
- [3] GOUVEIA L., OLIVEIRA A.C.: *Microalgae as a raw material for biofuels production*, J. Ind. Microbiol. Biotechnology 36, 2009, s. 269-274.
- [4] LEI H., et al.: *Microwave pyrolysis of distillers dried grain with solubles (DDGS) for biofuel production*, Bioresource Technology 102 (2011), s. 6208-6213.
- [5] SALEMA A.A., ANI F.N.: *Microwave induced pyrolysis of oil palm biomass*, Bioresorce Technology 102 (2011) s. 3388-3395.
- [6] DU Z. et al.: *Microwave-assisted pyrolysis of microalgae for biofuel production*, Bioresource Technology 102 (2011), s. 4890-4896.
- [7] HU Z., et al.: *A study on experimental characteristic of microwave-assisted pyrolysis of microalgae*, Bioresource Technology 107 (2012) s. 487-493.
- [8] BENEROSO D., BERMUDEZ J.M., ARENILLAS A., MENENDEZ J.A.: *Microwave pyrolysis of microalgae for high syngas production*, Bioresource Technology 144 (2013) s. 240-246.
- [9] DOMINGUEZ A., et al.: *Conventional and microwave induced pyrolysis of coffee hulls for the production of a hydrogen rich fuel gas*, J. Anal. Appl. Pyrolysis 79 (2007) s. 128-135.
- [10] RAVEENDRAN K., GANESH A., KHILAR K.C.: *Influence of mineral matter as biomass pyrolysis characteristics*, Fuel 74 (1995), s. 1812 - 1822.
- [11] BU Q., et al.: *Production of phenols and biofuels by catalytic microwave pyrolysis of lignocellulosic biomass*, Bioresource Technology 108 (2012), s. 274-279.