8IL-01
NOVÉ PYROLÝZNE TECHNOLÓGIE NA ZHODNOCOVANIE BIOMASY

MARTIN BAJUS

Slovenská technická univerzita, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie. Oddelenie technológie ropy a petrochémie, Radlinského 9, 812 37 Bratislava
martin.bajus@stuba.sk

Aplikácia pyrolýznych procesov na spracovanie lignocelulózovej biomasy vedie k celému radu cenných a užitočných kvapalných a tuhých derivátov a plynových palív. Už v roku 1950 sa pri pyrolýze dreva identifikovalo viac než 200 chemických látok. Ešte pred nástupom petrochémie na začiatku dvadsiateho storočia sa termochemické technológie komerčne využívali na výrobu širokého spektra palív, rozpúšťadiel, chemikálií a ďalších špecifických produktov z biomasy. K obnoviteľnému záujmu v moderných variantoch o termochemické technológie vedú pretrvajúce globálne problémy spojené s intenzívnym využívaním hlavne fosílnych palív v minulom storočí (globálne otepľovanie, postupné vyčerpávanie prírodných zdrojov, zaisťovanie zásob energie a surovín pre budúce generácie). Skutočnosť, že komponenty biomasy reagujú rozdielne pri odlišných teplotách za vzniku bohatého spektra produktov, sa môže využiť na získanie cenných chemikálií z biomasy. To je obnoviteľná cesta k produktom, s ktorými uvažujeme v budúcnosti ako jednu z možnosti petrochemickej náhrady. Koncepcia postupného splynovania / odplynovania je nízkoteplotnou termochemickou cestou získavania cenných (hlavne kyslíkových) chemikálií z lignocelulózovej biomasy.

Reprezentatívne zložky biomasy, akými sú hemicelulóza, celulóza a lignín sa môžu rozložiť na hodnotné chemikálie. Tento termický rozklad sa riadi termochemickou stabilitou jednotlivých zložiek biomasy, ktorá sa mení od hemicelulózy (rýchle splynovanie/ rozklad od 200 do 300 °C), ako najmenej stabilného polyméru, k stabilnejšej celulóze (rýchle splynovanie/ rozklad od 300 do 400 °C). Lignín prejavuje prechodnú termickú degradáciu (postupné splynovanie/ rozklad od 250 do 500 °C).

Technológie uplatňujúce rýchlu pyrolýzu, v ktorých sa biomasa vyhreje na teplotu okolo 500 °C, umožňujú takmer okamžite získať obrovské množstvo rozkladných produktov. Následným schladením vykondenzujú kvapalné podiely známe ako pyrolýzny olej alebo bioolej. Dnes je už zrejmé, že izolácia a následné spracovanie cenných chemikálií z komplexnej zmesí kvapalných pyrolýzných produktov je v súčasnosti nielen veľkou výzvou ale i príležitosťou dostať sa k atraktívnym oxygenátom. Zatiaľ čo rýchla pyrolýza biomasy sa prednostne využíva na maximálne výťažky kvapalných produktov (bioolejov), postupné splynovanie/ odplynovanie je zamerané na citlivé uvoľňovanie prchavých podielov rozkladu biomasy. V dôsledku relatívne miernych podmienok vznikajúce spektrum produktov je jednoduchšie a stabilnejšie. Menšia je aj náchylnosť k priebehu neželaných sekundárnych reakcií v porovnaní s rýchlou pyrolýzou prebiehajúcou za tvrdších podmienok, kedy všetky tri zložky biomasy sa rozkladajú simultane pri rovnakej teplote. Medzi zaujímavé a cenné chemikálie, ktoré vznikajú termochemickým rozkladom cukrového podielu biomasy (hemicelulózy a celulózy) patria levoglukozán a furfural.

Hoci na výrobu furfuralu je v súčasnosti známych niekoľko termochemických „suchých“ procesov, moderné komerčné procesy vychádzajú najčastejšie z vodnej fázy hydrolýzy/dehydratácie pri relatívne nízkych teplotách (okolo 200 °C) za použitia kyseliny sírovej ako katalyzátora. Tým zostáva jedine anhydrocukor levoglukozán (dehydratovaná glukóza), ako najzaujímavejší kandidát, ktorý by sa mohol vyrábať priamo z karbohydrátovej frakcie biomasy postupnou degazifikáciou alebo pyrolýzou. Alternatívne postupná degazifikácia by sa mohla zamerať aj na výrobu skupiny chemikálií, ktoré by si svoje vlastnosti mohli vylepšiť v existujúcich (petro) chemických procesoch , napríklad selektívnou hydrogenáciou. Do uvedenej skupiny patria karboxylové kyseliny (mravčia, octová, propiónová), furány (furfural, furfurylalkohol, furanón, hydroxymetylfurfural), C2, C3 a C4-oxygenáty (hydroxyacetaldehyd, glyoxal, acetol), anhydrocukry (hlavne levoglukazán), fenol, krezoly, aromatické aldehydy, ktoré potencionálne vznikajú termochemickým rozkladom produktov z lignínu. Je samozrejme, že delenie a následná rafinácia (zušľachťovanie) tejto skupiny chemikálií patria medzi ľahšie a lacnejšie operácie v porovnaní izoláciou jednotlivých chemikálií z komplexnej zmesi produktov termického rozkladu.

Medzi produktmi tepelného rozkladu lignocelulózovej biomasy sa nachádzajú: metanol, karboxylové kyseliny (octová kyselina, kyselina mravčia), ďalšie oxygenáty (acetaldehyd, metylmravčan, metylacetát, etylacetát, propanol, acetón, 2-butenal, hydroxyacetón (acetól), 1-hydroxy-2-butanón, furany (alfa angelica laktón, 5-metyl 2(3*H*)- furanón, furfural, 5-metyl-2-furalaldehyd, furfurylalkohol, 2(5*H*)-furanón, hydroxymetylfurfural), levoglukozán, fenoly (2-metoxyfenol (guaiacol), 4-metylguaiakol, fenol, eugenol, 3-etylfenol, 2,6-dimetoxylfenol, izo-eugenol, pyrokatechol, syringaldehyd, hydrochinón), deriváty aromátov (3,4,5-trimetoxytoluén, 1,2,4-trimetoxybenzén). Pre analyzované vzorky je typické, že 40 až 60 % podielu zostáva nezanalyzovaného. Levoglukozán je kryštalická látka s teplotou topenia 179 °C. Vyznačuje sa otáčavosťou do ľava (alfa)D = – 66,2 stupňov, z čoho vznikol aj názov. Levoglukozán, alebo beta-glukozóza je 1,6-beta anhydroglukóza. Pripravuje sa vákuovou destiláciou beta-D-glukózy, ako aj z beta-glukozidov, oligosacharidov a polysacharidov a čiastočne buničiny. Levoglukazán sa používa na syntézu lineárnych dextrínov, opticky aktívnych ligandov, aktívnych segmentov antibiotík, levoglukozénu, biotínu (vitamínu H), chemických špecialít, polyuretánov, oxozlúčenín a povrchovo aktívnych látok.

Pre zhodnocovanie biomasy novými termochemickými procesmi je v súčasnosti k dispozícii široká škála reaktorov. Najlepší spôsob výroby zatiaľ nie je špecifikovaný. Reaktory s fluidným lôžkom sú robustné s pestrou veľkosťou a dizajnom. Riešia sa v nich problémy sprestupom tepla, hlavne pri veľkokapacitných usporiadaniach. Mechanické systémy pri ablatívnych, rotačne-kužeľovitých a skrutkovnicových reaktoroch majú výhody v kompaktnosti pri realizácii bez fluidizačného plynu.

Rád by som poďakoval Grantovej agentúre Slovenskej republiky (VEGA) za finančnú podporu. Práca vznikla vďaka vedeckému projektu No 1/0012/09.

8IL-02
KONKURENCESCHOPNÝ CHEMICKÝ PRŮMYSL V ČESKÉ REPUBLICE, ANO, ČI NE?

LADISLAV NOVÁK

Svaz chemického průmyslu České republiky, Dělnická 12, 170 00 Praha 7
ladislav.novak@schp.cz

Česká chemie, jako součást chemického průmyslu EU, patří mezi sektory, které čelí globální a velmi tvrdé konkurenci. Jak se na její další působení podívat v horizontu příštích 15 až 20 let? Má vůbec chemický průmysl v tomto regionu šanci na udržení, rozvoj a na posílení své konkurenceschopnsti vůči zbytku světa?

Český a evropský chemický průmysl spolu úzce souvisí. Evropský chemický průmysl je třetím nejvýznamnější průmyslem v EU, v globálním pohledu je evropská chemie stále světovým lídrem s 29 % celkových tržeb a výroby, chemický průmysl zaměstnává v rámci EU přímo více než 1,5 milionu lidí. Rok od roku však své postavení ztrácí. Ještě v roce 1999 to bylo přes 34 %! Na paty jí šlape především Asie v čele s Čínou a Indií, ale také USA a nově vznikající významné kapacity v Brazílii a v oblasti Středního východu.

Postavení chemického průmyslu ČR odpovídá zhruba postavení chemie v EU. Český chemický průmysl tvoří asi 1 % evropského a zaměstnává přímo více než 100 tisíc lidí. V ČR mu patří třetí místo mezi průmyslovými obory, tvoří přibližně 13 % průmyslového HDP. Je významným dodavatelem do mnoha navazujících průmyslů, např. automobilového, elektrotechnického, stavebního, potravinářského, atp.

Přestože chemický průmysl patří mezi nejvýznamnější, dokonce strategické sektory, jeho vnímání veřejností není dobré. Zd je hlavní zdroj problémů. Chemický průmysl je snadným terčem pro ekologické aktivisty. Je také snadným cílem evropských i českých regulátorů. Je jednoduché a populární regulovat obor, který pro veřejnost automaticky představuje to, co škodí zdraví a životnímu prostředí. Je to cesta, jak se zviditelnit a případně být znovuzvolen do, například, Evropského parlamentu. České specifikum pak je být papežštějším než papež a evropskou regulaci ještě zpřísnit. Příkladem nejnákladnějších regulací, z pohledu chemického průmyslu jsou: REACH a CLP (odhadem 5−10 miliard Kč), EU ETS (odhadem 100–200 miliard Kč), IPPC recast (prozatímní odhad 10–15 miliard Kč). A to má chemický průmysl vydržet. Není to spíše snaha tento průmysl z evropského prostoru vytěsnit? Mnohé aktivity evropských regulátorů tomu napovídají. Na druhou stranu se zdá, že EU vnímá důležitost chemického průmyslu, jeho strategickou váhu. Proto byla zřízena vysoká pracovní skupina pro konkurenceschopnost evropského chemického průmyslu (HLG Chemicals), jejíž činnost řídil tehdejší komisař pro průmysl G. Verheugen. HLG pracovala dva roky (za aktivní účasti České republiky a SCHP ČR, který měl zástupce ve všech pracovních skupinách) a v únoru 2009, za českého předsednictví publikovala své závěry a doporučení. Ta se dají shrnout do tří skupin:

1. aktivizace lidských zdrojů, podpora výuky chemie, vědy, výzkumu a inovací (a rozumný přístup k regulacím – dodávám já, protože, přes mnohé diskuse na toto téma, se regulace v textu doporučení explicitně nevyskytlo),
2. stálý a garantovaný přístup ke zdrojům surovin, energiím, jejich pravidelné dodávky, zlepšení logistiky v oblasti chemického průmyslu,
3. obchodní politika, fér podmínky pro všechny, celní bariéry pro členské země EU při vývozech, naopak dumpingové ceny některých mimoevropských dodavatelů.

Z pohledu SCHP ČR lze se závěry souhlasit. Důležité je, jak budou závěry a doporučení vnímány jednotlivými členskými státy. V ČR se podařilo konstituovat vysokou pracovní skupinu mezi MPO a SCHP ČR, která bere do úvahy závěry HLG a pracuje také s českými specifiky. Vrcholem by měla být společná konference věnovaná konkurenceschopnosti chemického průmyslu v ČR, která se uskuteční 6. května t.r.

Ke shora uvedeným bodům chci ještě přidat několik námětů. Z pohledu ČR je zřejmé, že ani v EU nedochází a nedojde vždy ke shodě v řadě témat. Existuje zde rozdíl mezi lepšími a horšími technologiemi, mezi severem a jihem a konečně i mezi západech a východem, resp. mezi tzv. starými zeměmi a těmi, které přistoupily od roku 2004. Nové země tvoří zajímavý trh se 150 miliony obyvatel a spotřebou chemikálií na 25 % úrovně starých zemí. To je fakt. Historicky nové země disponují horšími technologiemi, což je proti starým zemím znevýhodňuje. To všechno se zvýrazňuje za současné krize. Čísla za rok 2009 jsou více než alarmující a výhledy na rok 2010 zatím nepřesvědčivé.

Tady nastupuje nezastupitelná role státní správy, která může a dokonce musí podpořit národní zájmy, ne snad, že bychom chtěli něco vyjímečného, chceme srovnatelné podmínky s ostatními. Konečně, nezanedbatelnou roli zde hraje i sociální aspekt. Jen prosperující chemický průmysl je konkurenceschopný. Prosperovat může za daných a transparentních podmínek. Takové je prostředí, které umí přilákat investory, aktivizovat podnikatele. Chci tady zopakovat, že jde o podporu výuky chemie, podporu průmyslové vědy, výzkumu, podporu inovačních procesů, nejenom deklarativně, ale konkrétně. Rozumnou, opakuji ROZUMNOU míru regulace (chemické a environmentální). Výzvy, kterým bude v budoucnu lidstvo čelit – dostatečné zdroje energie, zdroje pitné vody, dostatek potravy pro 9−11 miliard lidí v relativně blízké budoucnosti – jsou řešitelné. A je to právě chemický průmysl, který nalézá východiska a umí přinášet řešení, ať už v oblasti procesů, nových materiálů a technologií (nano, bio).

Chemický průmysl v ČR má na rozvoj, udržitelný rozvoj, je schopen být konkurenceschopný, budou-li brána v úvahu fakta shora zmíněná. Vědecké zázemí a vysoce kvalifikovaná pracovní síla, stejně jako jasné vlastnické vztahy hrají pro.

Vždyť který jiný průmyslový sektor nese jméno školního předmětu, který se vyučuje už na základní škole?

8IL-03
SOUŽITÍ ZÁKLADNÍHO A APLIKOVANÉHO VÝZKUMU V AKADEMICKÉ VĚDECKÉ INSTITUCI

FRANTIŠEK RYPÁČEK

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6
rypacek@imc.cas.cz

Diskuze na téma vztahu základního a aplikovaného výzkumu, v poslední době tak frekventovaná, v rozumné společnosti zpravidla dojde k závěru, že mezi základním a aplikovaným výzkumem nelze vést ostrou dělící čáru. Smysl má rozlišovat pouze výzkum kvalitní a nekvalitní. Přednáška vychází z této obecně přijímané téze a věnuje se poměru a vzájemné provázanosti mezi základním výzkumem a jeho aplikacemi z pohledu vědecké instituce, jakou je Ústav makromolekulární chemie AV ČR. Makromolekulární chemie, či obecněji makromolekulární věda, je už ze své podstaty průnikem několika disciplin, kdy téměř každý řešený problém v sobě zahrnuje dílem organickou chemii, fyzikální chemii či biochemii a dílem fyziku nebo chemické a materiálové inženýrství. Tímto rozkročením úvahy o využitelnosti výsledků do projektů z oblasti makromolekulárních systémů a polymerních materiálů snadno pronikají. Je tedy přirozené, že již od samého vzniku ústavu byla řada tématik řešených v Ústavu makromolekulární chemie spojena s aplikačními výstupy. Svého času, některá významná odvětví a s nimi spojené podniky chemického průmyslu v tehdejším Československu navazovaly nebo čerpaly z výsledků výzkumu ÚMCH a jeho patentů. Jako příklady lze uvést polyamidy (Silon), výroba PVC (Spolana) nebo membrány a membránové technologie. Se změnou vlastnických vztahů, zaměření i možností domácího chemického průmyslu se sice mnohé z těchto tradičních vazeb mezi ústavem a aplikovaným výzkumem či průmyslem ztratily, nicméně povaha vědy o polymerech, jako disciplíny s mnoha přirozenými mezioborovými vazbami a velkým aplikačním potenciálem se nezměnila. Naopak, jestliže v 60. letech minulého století polymerní materiály – plasty – pronikaly do řady odvětví včetně architektury a umění jako horká novinka a zvláštnost, že se až podílely na vytvoření stylu „zlatých šedesátých“, v současnosti téměř nenajdeme odvětví a výrobek, v kterém by se polymerní materiály v nějaké podobě nevyužívaly. Počínaje medicínou a farmacií, přes textilní výroby, konstrukční materiály až po pokročilé technologie a molekulární elektroniku, makromolekulární látky a materiály na nich založené jsou všude přítomny.

I současný vědecký program Ústavu makromolekulární chemie AV ČR se zabývá tématy, která spojují přístupy různých disciplin a z nichž vybíhají nitky k různým možným aplikacím. Na příkladech současných projektů jsou demonstrovány typické problémy, s kterými se soužití základního výzkumu a aplikací potkává a způsoby, kterými k jejich řešení ústav přistupuje. Ani v současných podmínkách nelze rezignovat na dobré soužití mezi základním a aplikovaným výzkumem, aby v závěru byla potvrzena počáteční teze o jejich neoddělitelnosti.

8IL-04
VÝVOJ KATALYZÁTORŮ PRO SELEKTIVNÍ KATALYTICKOU REDUKCI NO_X AMONIAKEM A ROZKLAD N_2O – ZKUŠENOSTI S PŘENOSEM VÝSLEDKŮ ZÁKLADNÍHO VÝZKUMU DO PRŮMYSLOVÉ REALIZACE

ZDENĚK SOBALÍK[a], BLANKA WICHTERLOVÁ[a], PETR SAZAMA[a] a KAREL SVOBODA[b]

[a] Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, AVČR, v.v.i., Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, [b] Eurosupport Manufacturing Czechia, s.r.o., Litvínov
zdenek.sobalik@jh-inst.cas.cz

Koncové plyny výroby kyseliny dusičné představují potenciálně jeden z největších zdrojů směsi oxidů dusíku, a to jak NO/NO_2 (dále NO_x) tak N_2O (cca 7 kg N_2O/ t HNO_3). Jejich zdrojem je na jedné straně neúplná absorpce NO_x v absorpčních věžích, na druhé straně tvorba N_2O během oxidace amoniaku na používaných platinových sítech. Koncentrace NO_x a N_2O v exhalátech se pro oba oxidy dusíku pohybují v rozsazích 1000–3000 ppm. Obě složky představují vysokou zátěž pro životní prostředí. Zatímco NO_x jsou pravidla likvidovány katalytickým procesem na vanadovém katalyzátoru, N_2O odchází v nezměněné koncentraci do ovzduší. Výrobny kyseliny dusičné tak celosvětově produkují ca 400 kt N_2O/rok a chemický průmysl se tak podílí ca 30 % na celkovém úniku N_2O do ovzduší.

Dodržení současných ekologických limitů pro koncentrace NO_x v koncových plynech je v současné době dosahováno procesem selektivní katalytické redukce NO_x amoniakem (SCR-NH_3), především s využitím vanadového katalyzátoru (V_2O_5/Al_2O_3, V_2O_5/TiO_2). Přes mimořádnou životnost tohoto typu katalyzátoru a relativní procesní spolehlivost, hlavní argumenty pro potřebu nasazení nové generace katalyzátorů pro tento proces jsou : *i*) potřeba snížení teploty procesu, s cílem snížit náklady na ohřev plynu po nedokonalé absorpci NO_x, *ii*) zajištění minimálního průniku redukčního činidla (amoniaku) – zejména při nestacionárních režimech systému (především najíždění systému).

Oxid dusný (N_2O) není v současné době omezen zákonným limitem, nicméně jeho škodlivost jako skleníkového plynu a likvidátora ozonové vrstvy je i vzhledem k jeho dlouhé životnosti v atmosféře enormní. V rámci Evropské unie se počítá v dohledné době se zavedením zákonných limitů pro vypouštění N_2O. Tato skutečnost vyvolává pochopitelný zájem výrobců kyseliny dusičné o uvedení procesů současné likvidace NO_x a N_2O. Únik N_2O do ovzduší, ve srovnání např. s CO_2 představuje mnohonásobně (310×) vyšší zátěž pro životní prostředí. I přes relativně menší objemy N_2O v exhalátech v přepočtu na ekvivalent CO_2 bude únik N_2O v blízké budoucnosti představovat značnou ekonomickou zátěž pro výrobce kyseliny dusičné. Z hlediska výrobce zařízení pro jednotky kyseliny dusičné je také proces likvidace N_2O zásadní pro konkurenceschopnost nabízené technologie. Přijmutí Kyotského protokolu a pravidel pro obchodování s odpady a obchodovatelnosti snížení emise N_2O (ekvivalent 1 tuna N_2O/ 310 tun CO_2) nových i stávajících výroben kyseliny dusičné je význačným ekonomickým prvkem bilance nabízené technologie.

Řešení vývoje katalyzátorů pro selektivní katalytickou redukci NO_x amoniakem a rozklad N_2O vycházelo z dlouhodobých zkušeností v oblasti základního výzkumu vedeného v ÚFCH JH v oblasti syntézy zeolitických katalyzátorů a jejich reaktivity v redox katalytických reakcích a ze zkušeností výrobce heterogenních katalyzátorů (Eurosupport Manufactoring Czechia, s.r.o., Litvínov) zejména s nanášením aktivních oxidických a kovových komponent na nosiče a tvarování zeolitických katalyzátorů. Mohlo tak dojít k optimálnímu propojení systematicky vedeného základního výzkumu v oborech zahrnujících progresivní přístupy k atomární analýze mikroporézních materiálů a využívající nejmodernější spektrální metody a postupy strukturní analýzy[1−6], s vysokou zkušeností ve vývoji a přípravě průmyslových katalyzátorů.

Postupně přešel v rámci řešení ptojektu vývoj syntézy zeolitických katalyzátorů, vedený v laboratorním měřítku v ÚFCH JH, do poloprovozního měřítka v laboratořích Eurosupport a prototypy katalyzátorů tak byly testovány jak v laboratorním měřítku, tak i v závěrečné etapě za reálných průmyslových podmínek v odplynech výrobny kyseliny dusičné.

Vývoj struktury a technologie přípravy strukturovaných katalyzátorů pro oba stupně procesu eliminace N_2O a NO/NO_2 byl zakončen přípravou Prototypů v objemu 200 l. Tyto Prototypy byly testovány v kombinovaném procesu současného odstranění N_2O a NO/NO_2 na reálných koncových plynech jednotky výroby kyseliny dusičné v BorsodChem MCHZ a v nestacionárních podmínkách v jednotce RENOX – ESMC. Výsledky potvrdily vysoké technické parametry nasazených katalyzátorů.

Oproti cílovým hodnotám projektu, bylo dosaženo v dlouhodobém testu na reálných odplynech jednotky výrobny kyseliny dusičné podstatně vyšších hodnot konverzí, které v obou případech přesáhly hodnotu 95 %.

Dosažené vysoké aktivity Prototypů katalyzátorů za reálných podmínek umožňují provozní nasazení obou katalyzátorů v kombinovaném procesu likvidace N_2O i NO/NO_2.

Spolupráce na projektu prokázala známou zkušenost o nezbytnosti propojení základního výzkumu a vývoje jako jediné cestě k realizovatelným výstupům.

LITERATURA

1. Wichterlová B., Sobalík Z., Dědeček J.: Appl. Catal., B *41*, 97 (2003).
2. Sobalík Z., Dědeček J., D. Kaucký, B. Wichterlová, L. Drozdová, Prins R.: J. Catal. *194*, 330 (2000).
3. Dědeček J., Wichterlová B.: J. Phys. Chem., B *103*, 1462 (1999).
4. Kaucký D., Dědeček J., Wichterlová B.: Micropor. Mesopor. Mat. *31*, 75 (1999).
5. Dědeček J., Kaucky D., Wichterlová B.: Micropor. Mesopor. Mat. *35–6*, 483 (2000).
6. Dědeček J., Čapek L., Kaucký D., Sobalík Z., Wichterlová B.: J. Catal. *211*, 198 (2002).