

Posouzení kvality hydrogenačních produktů připravených z dehtů hnědouhelných směsí s biomasou – 2. část

Jaroslav Kusý¹, Ing. Petr Svoboda, CSc.¹, Ing. Lukáš Anděl¹

Ing. Jan Šafář, CSc.²

Ing. Karel Ciahotný, CSc.³

¹Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Most; kusy@vuhu.cz

²Výzkumný ústav anorganické chemie, a.s., Ústí nad Labem; j.safar@vuanch.cz

³Vysoká škola chemicko-technologická, Praha; karel.ciahotny@vscht.cz

Přijato: 29. 7. 2013, recenzováno: 13. a 19. 8. 2013

Abstrakt

V rámci řešení grantového projektu GA 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získávání kapalných a plyných uhlovodíků“ byla provedena série pyrolýzních testů se vzorky s různým poměrem hnědého uhlí a biomasy z dřevních pilin. Při pyrolýze byly sledovány výtěžky jednotlivých pyrolýzních produktů – kapalně organické fáze, pyrolýzní vody, pevného produktu pyrolýzy a plyných produktů. Vzniklá organická kapalná fáze byla podrobena hydrogenační reakci v hydrogenačním reaktoru. Vzniklé hydrogenační produkty byly posouzeny s ohledem na jejich kvalitu. Celkem bylo zpracováno 11 vzorků organické kapalně organické fáze vzniklé pyrolýzou směsí s různým poměrem hnědého uhlí a biomasy. V první fázi byla kvalita vstupní suroviny a získaných hydrogenačních produktů hodnocena pomocí techniky GC/MS. Vzhledem ke komplikovanosti studovaných frakcí byly vybrány vzorky vstupní suroviny a hydrogenačních produktů analyzovány dále pomocí technik GC-SIMDIST a GCxGC-FID, které by měly oproti technice GC/MS poskytnout přesnější údaje o destilační křivce a skupinovém složení těchto frakcí.

Evaluation of the hydrogenated products quality obtained by the treatment of mixtures of brown coal and biomass – 2. part

Series of pyrolysis tests of samples with different ratio of brown coal and biomass of wood sawdust were carried out in the frame of the grant project no. GA 105/09/1554 "Conversion of Czech brown coal with substances rich in hydrogen as a procedure to obtain liquid and gaseous hydrocarbons". The yields of individual products of pyrolysis – liquid organic phase, pyrolytic water, solid and gaseous products – were studied and measured. The originated organic liquid phase was treated by hydrogenation in a hydrogenation reactor. The hydrogenated products were evaluated with regard to their quality. The total number of 11 samples of hydrogenated organic liquid phases resulting from the pyrolysis of mixtures with varying ratio of brown coal and biomass was studied. In the first step, the quality of input raw materials and obtained hydrogenated products was evaluated using GC/MS technique. Due to the complexity of the studied fractions, selected samples of the input raw materials and hydrogenated products were analysed using GC-SIMDIST and GCxGC-FID technique, which should provide more detailed and precise data about the distillation curve and the group type composition of these fractions.

Bewertung von Qualität der aus den Teeren der Braunkohle-Biomasse-Gemische hergestellten Hydrierungsprodukte – 2. Teil

Im Rahmen der Lösung des Zuschussprojektes GA 105/09/1554 „Konversion böhmischer Braunkohle mit den an Wasserstoff reichen Stoffen als Vorgang zur Gewinnung flüssiger und gasförmiger Kohlenwasserstoffe“ wurde eine Serie von Pyrolysetests mit Proben mit verschiedenen Anteilen von Braunkohle und Sägespäne-biomasse vorgenommen. Bei dem Pyrolysevorgang wurden Erträge einzelner Pyrolyseprodukte – der flüssigen organischen Phase, des Pyrolysewassers, des Feststoffproduktes und der Gasprodukte – verfolgt. Die entstandene organische Phase wurde der Hydrierungsreaktion im Hydrierreaktor unterworfen. Die entstandenen Produkte der Hydrierung wurden mit Hinsicht auf ihre Qualität bewertet. Insgesamt wurden 11 Proben der organischen flüssigen Phase bearbeitet, die durch Pyrolyse von Gemischen mit verschiedenen Anteilen der Braunkohle und Biomasse hergestellt wurden. In der ersten Phase wurde Qualität des Eingangsrohstoffes und der gewonnenen Hydrierungsprodukte mithilfe von der GC/MS-Technik bewertet. Wegen der Kompliziertheit der studierten Fraktionen wurden ausgewählte Proben des Eingangsrohstoffes und der Hydrierungsprodukte mithilfe der GC-SIMDIST und GCxGC-FID Technik weiter analysiert. Diese Technik sollte im Vergleich mit der GC/MS-Technik genauere Angaben zu der Destillationskurve und zu der Gruppenzusammensetzung dieser Fraktionen bringen.

Klíčová slova: hnědé uhlí, biomasa, dehet, pyrolýza, hydrogenace, SIMDIST, GCxGC.

Keywords: brown coal, biomass, tar, pyrolysis, hydrogenation, SIMDIST, GCxGC.

1 Úvod

Jednou z možností, jak ovlivnit výtěžky pyrolýzy, je kvalitativní změna složení pyrolýzované směsi. Změna složení směsi může ovlivnit vlastnosti produktů pyrolýzy, ale především může ovlivnit kvantitativní výtěžky jednotlivých produktů pyrolýzy – plynu a kapalně organické fáze a jejich chemické složení.

V rámci výzkumného projektu byly v předchozích etapách vytypovány materiály, použitelné pro kopyrolýzu, tj. hnědé uhlí a různé typy biomasy. Jako nejvhodnější byla vybrána dřevní hmota vznikající při zpracování dřeva a hnědé uhlí s vysokým obsahem organických látek ve formě dehtu z dolu ČSA. Tyto materiály byly kopyrolýzovány s následným vyhodnocením výtěžků jednotlivých produktů pyrolýzy a bylo též analyzováno

složení pyrolyzních plynů [1]. V dalších sděleních [2,3] byly dále popsány podmínky přípravy kapalných pyrolyzních frakcí a jejich pokusných hydrogenací za účelem posouzení možnosti využití těchto frakcí jako doplňkových surovin v rafinérských a petrochemických aplikacích. Poslední práce [4] popsala základní charakteristiky připravených frakcí. V této práci jsou popsány výsledky analýz zaměřených na skupinové složení výsledných hydrogenovaných frakcí a hodnocení funkce hydrogenačního katalyzátoru.

Skupinové složení (skupinová analýza) je zaměřeno na analýzu složení směsi látek tím způsobem, že není stanovována přímo koncentrace jednotlivých chemických individuů ve směsi, ale jsou stanoveny obsahy skupin látek příbuzných. Obvykle se používá právě pro rozboru uhlovodíkových směsí (frakcí), které jsou zpracovávány v rafinériích a petrochemických výrobcích. Důvod je jednoduchý. Většinou se jedná o velmi komplikované směsi obsahující stovky jednotlivých složek, které je možno rozdělit do skupin, jejichž chemické chování je velmi podobné, a je tak možno směs charakterizovat menším počtem parametrů. Obvykle se při skupinové analýze uhlovodíkových frakcí stanoví obsah nasycených uhlovodíků: *n*-alkanů (parafinů – lineárních nasycených uhlovodíků), *iso*-alkanů (*iso*-parafinů – rozvětvených nasycených uhlovodíků), cykloalkanů (nafteny, často sčítány s nenasycenými uhlovodíky – olefiny resp. alkeny) a aromatických uhlovodíků rozdělených podle počtu kondenzovaných benzenových jader (mono-aromáty, di-aromáty, tri-aromáty atd.). V případě studovaných frakcí byla dále sledována skupina fenolů, resp. polárních látek, tj. uhlovodíků obsahujících heteroatom – kyslík. Vzhledem ke komplexnosti frakcí nebylo možno dosáhnout dokonalého rozdělení některých skupin, proto jsou uváděny v součtu se skupinami příbuznými.

V případech směsí výševroucích látek, s bodem varu nad 350 °C, se často pro skupinové rozboru používá místo plynové chromatografie výhodněji chromatografie kapalinová, někdy doplněná ještě typovou analýzou na hmotnostním spektrometru při použití speciálních technik pro zavedení vzorku do iontového zdroje hmotnostního spektrometru. Použití těchto technik v našem případě by ovšem předpokládalo předběžnou separaci vzorků na frakce s bodem varu do/nad 350 °C. To v našem případě, vzhledem k množství získaných hydrogenovaných frakcí, nebylo možné.

Bylo proto použito několik různých technik plynové chromatografie, které poskytly různé, a v některých případech se překrývající či vzájemně doplňující, údaje.

Technika GC-MS byla použita pro všechny studované výchozí směsi *hnědé uhlí* : *biomasa* [4], technika simulované destilace a GCxGC-FID byla použita pouze pro vybrané vzorky pyrolyzních kapalin a hydrogenovaných produktů s hmotnostním poměrem *hnědé uhlí* : *biomasa* ve výchozí surovině pro pyrolyzu 100 : 0, 50 : 50 a 0 : 100.

2 Experimentální část

2.1 Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí GC-MS

Získané kapalně produkty pyrolyzy byly analyzovány pomocí techniky plynové chromatografie s hmotnostní detekcí GC-MS. Tato technika je schopna provést odhad identifikace jednotlivých piků (složek směsi) eluujících z chromatografické kolony.

Podmínkou však je, aby jednotlivé složky analyzované směsi byly dobře chromatograficky odděleny. V opačném případě může být identifikace analyzované složky založená na porovnání spekter s databází analyzátoru chybná. Proto se použití této techniky dá výhodně použít k analýzám komplikovaných směsí látek (jako jsou např. uhlovodíkové frakce) s nižším koncovým bodem varu do cca 200 °C. Po provedení identifikace jednotlivých složek jsou sečteny obsahy příbuzných sloučenin do jednotlivých skupin.

Nástřik vzorků k analýze byl prováděn autosamplerem. Separace vzorků probíhala v křemenné kapilární koloně o délce 30 m a vnitřním průměru 0,25 mm s vázanou fází dimethylpolysiloxan. Teplota kolony na počátku analýzy činila 40 °C po dobu 1 min., poté byla teplota kolony zvyšována gradientem 10 °C.min⁻¹ na konečnou teplotu 300 °C a na této teplotě byla kolona udržována po dobu 3 min. Jako nosný plyn bylo používáno helium. Identifikace jednotlivých složek analyzované směsi byla prováděna pomocí hmotnostních spekter jednotlivých látek s využitím knihovny spekter, která je součástí vyhodnocovacího programu. Přibližné koncentrace jednotlivých identifikovaných látek byly určeny z velikostí příslušných ploch chromatografických piků vztahených na celkovou plochu chromatografických piků dané analýzy.

Provedení těchto analýz nebylo jednoduché, protože některé vzorky vykazovaly za normální teploty pastovitou konzistenci a bylo nutné je pro analýzy naředit acetonem. Při odběrech vzorků k zředování bylo problematické zajistit jejich homogenitu, což se projevilo na větším rozptylu získaných výsledků měření.

Rozdělení identifikovaných látek analyzované směsi na látky zařazené do benzínové frakce, frakce plynového oleje a destilačního zbytku bylo provedeno dle retenčních časů jednotlivých složek. Jako hraniční retenční časy pro benzínovou frakci byly zvoleny retenční časy *n*-pentanu (*n*-C₅) a *n*-undekanu (*n*-C₁₁), pro frakci plynového oleje pak retenční časy všech látek eluujících od *n*-undekanu po *n*-pentakontan (*n*-C₂₅). Látky eluující za *n*-pentakontanem byly zařazené do skupiny destilačního zbytku.

2.2 Simulovaná destilace SIMDIST

Simulovaná destilace je analytická technika, využívající skutečnosti, že při plynové chromatografické separaci na koloně s nepolární fází se organické látky, tvořící homologické řady, separují podle svých bodů varu. Časová osa chromatogramu se tedy nakalibruje pomocí známých bodů varu *n*-alkanů a z chromatogramu analyzovaného vzorku se pak vypočítá distribuce bodů varu látek, obsažených ve vzorku. Získá se tak tzv. křivka pravých bodů varu, která je dobrým odhadem chování směsi v reálné provozní destilační koloně. Jedná se tedy o mnohem přesnější odhad objemu jednotlivých frakcí, které by vznikaly při destilaci této směsi, než v případě odhadu frakce benzínové a frakce plynového oleje pomocí analýzy GC-MS. Technika SIMDIST je určena zejména pro kapalně a zbytkově uhlovodíkové frakce, ale je použitelná i pro komplexnější směsi uhlovodíků s látkami obsahujícími heteroatomy.

K analýze kapalných frakcí z pyrolyzy a jejich hydrogenačních produktů byla použita vysokoteplotní verze simulované destilace, odpovídající normám ASTM D6352, resp. D7169. Analyzováno bylo 0,5 μl 2% roztoku frakce v sirouhlíku na koloně DBHT-SIMD, 5 m x 0,53 mm s $d_f = 0,15$ μm. Teplotní

program byl od 40 do 425 °C s gradientem 15 °C.min⁻¹ a prodlevou 9,33 min na konci. Teplotní program injektoru byl od 100 do 430 °C s gradientem 40 °C.min⁻¹ a koncovou prodlevou 30 min. Nosným plynem bylo helium.

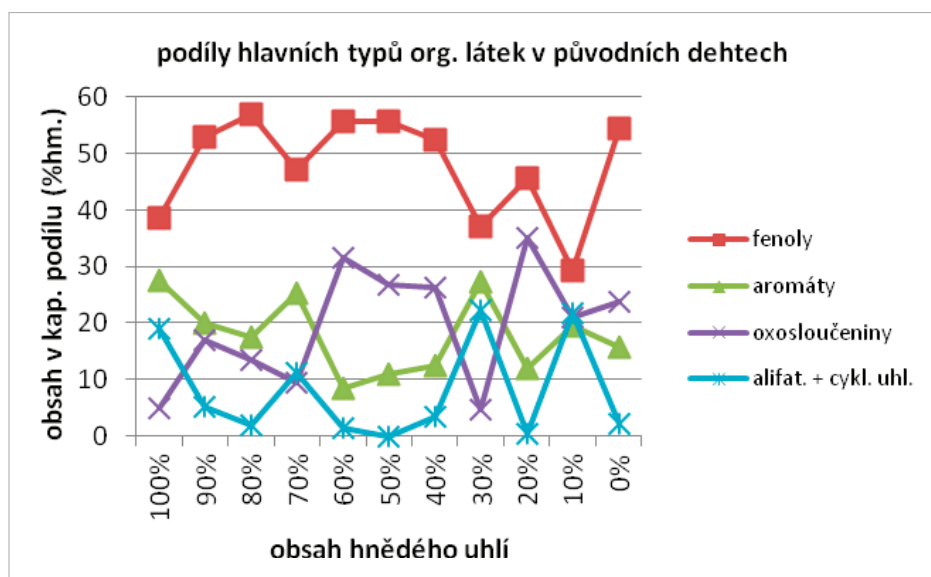
2.3 Dvourozměrná plynová chromatografie GCxGC-FID

Technika dvourozměrné plynové chromatografie poskytuje z pohledu typové analýzy nejkomplexnější údaje. I v tomto případě je však analýza omezená bodem varu studovaných látek. Sloučeniny s bodem varu nad 350 °C se v nástřikovém prostoru plynového chromatografu vypařují pouze omezeně nebo vůbec. Zůstává tedy určitá část vzorku, která se neodpaří a není vnesena na chromatografickou kolonu. Navíc tyto látky není možno dokonale oddělit ani v systému dvou následných kolon s různou polaritou.

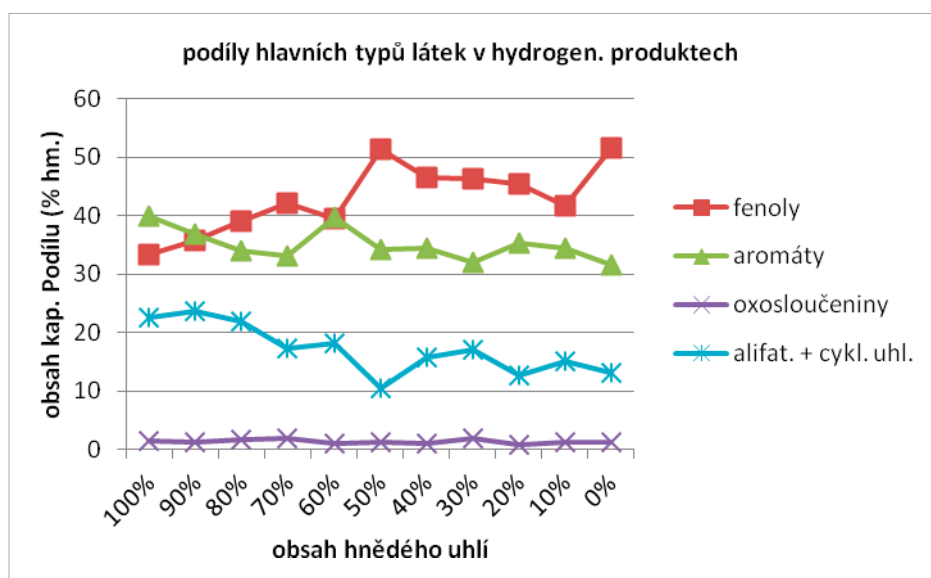
Princip analýzy je založen na tom, že analyzovaná směs se nejprve dělí na klasické nepolární chromatografické kolony podle

bodu varu jednotlivých složek směsi a na konci této kolony je speciálním zařízením o různých konstrukcích (modulátorem) dávkována na krátkou polární kolonu, kde se látky dělí dle svého chemického charakteru, v tomto případě polarit. Výsledný komplexní dvourozměrný chromatogram umožňuje stanovit látky jednak podle jejich typu a také podle jejich bodu varu (v případě uhlovodíků podle počtu uhlíků v molekule). Příbuzné skupiny látek je pak možno počítat do jednotlivých skupin – typů.

Pro analýzu pyrolyzních dehtů i jejich hydrogenátů byl použit systém, tvořený primární kolonou HP-PONA 50 m x 0,20 mm s $d_f = 0,50 \mu\text{m}$ a sekundární kolonou typu Wax. 2 m x 0,12 mm, s $d_f = 0,12 \mu\text{m}$. Teplotní program primární kolony začínal prodlevou 5 min při 35 °C a pokračoval do 210 °C rychlostí 2 °C.min⁻¹ a končil opět prodlevou 5 min. Teplota píčky se sekundární kolonou byla udržována 30 °C nad teplotou primární kolony. Teplota injektoru byla 250 °C, detektoru 280 °C. Nastříkáváno bylo 0,5 μl při dělicím poměru 1 : 250. Nosný plyn He, 2 ml.min⁻¹.



Obr. 1: Podíl hlavních typů organických látek v pyrolyzních dehtech.



Obr. 2: Podíly hlavních skupin organických látek v hydrogenovaných produktech.

3 Výsledky a diskuze

3.1 GC-MS analýza

3.1.1 Analýza pyrolýzních dehtů z pyrolýzy směsí hnědé uhlí: biomasa

Při GC-MS analýzách bylo v jednotlivých kapalných produktech pyrolýzy směsí *hnědé uhlí : biomasa* identifikováno celkem 65 až 120 organických sloučenin. Počet identifikovaných sloučenin v jednotlivých směsích se lišil podle kvality separace.

Tyto látky byly následně dle svého charakteru rozděleny do následujících skupin:

- fenoly,
- další aromatické sloučeniny,
- kyslíkaté organické látky s výjimkou fenolů (aldehydy, ketony, organické kyseliny, oxy-sloučeniny),
- alifatické a cyklické organické sloučeniny.

Následně pak byly provedeny bilance těchto skupin látek v jednotlivých kapalných produktech pyrolýzy různých směsí hnědé uhlí a biomasy.

Byly zjištěny následující skutečnosti.

- Obsah fenolů v kapalných organických produktech pyrolýzy se pohybuje v rozmezí od 37 do 57 %, průměrná hodnota je 47,8 %.
- Obsah dalších aromatických látek se pohybuje v rozmezí od 8 do 27 %, průměrná hodnota je 17,8 %. S rostoucím podílem biomasy v pyrolyzované směsi obsah aromátů mírně klesá.
- Obsah kyslíkatých organických látek se pohybuje v rozmezí od 5 do 35 %, průměrná hodnota je 19,5 %. Obsah těchto látek stoupá s rostoucím podílem biomasy v pyrolyzované směsi.
- Obsah alifatických a cyklických uhlovodíků se pohybuje v rozmezí od 2 do 22 %, průměrná hodnota je 8 %.

Podíly jednotlivých skupin látek v kapalných organických produktech pyrolýzy v závislosti na obsahu uhlí v pyrolyzované směsi znázorňuje obrázek č. 1.

3.1.2 Analýza hydrogenovaných produktů pyrolýzních dehtů

Kapalný produkt hydrogenace byl opět podroben GC-MS analýzám a výsledky analýz byly zpracovány stejným způsobem, jako výsledky GC-MS analýz původních dehtů z pyrolýzy směsí hnědé uhlí a biomasy.

Byly zjištěny následující skutečnosti:

- Obsah fenolů v kapalných hydrogenovaných produktech se pohybuje v rozmezí od 33 do 52 %, průměrná hodnota je 43 %. Průměrný obsah fenolů v kapalných pyrolýzních dehtech před hydrogenací činil 48 %. Během hydrogenace tak došlo jenom k malému snížení obsahu fenolů v kapalných produktech hydrogenace.
- Obsah dalších aromatických látek se pohybuje v rozmezí od 31 do 40 %, průměrná hodnota je 35,1 %. V kapalných pyrolýzních dehtech před hydrogenací činil obsah těchto

látek 17,8 %. Hydrogenací tak došlo k významnému nárůstu aromatických látek v kapalných produktech na dvojnásobek. Tyto látky vznikly patrně především z oxy-aromátů (hlavně methoxy- a ethoxyaromátů), částečně patrně také dehydratací fenolů.

- Obsah kyslíkatých organických látek (alkoholy, ketony, kyseliny) se v kapalných produktech hydrogenace pohybuje v rozmezí od 0,8 do 2 %, průměrná hodnota činí 1,4 %. Došlo k úplné hydrogenaci kyselin a alkoholů, v hydrogenacích kapalných produktech jsou přítomny nízké koncentrace některých ketonů, které jsou patrně vůči hydrogenaci odolnější. Průměrný obsah těchto látek v kapalných organických produktech pyrolýzy před hydrogenací činil 19,5 %. Došlo tedy k výraznému poklesu koncentrací těchto látek vlivem hydrogenace.
- Obsah alifatických a cyklických uhlovodíků se pohybuje v kapalných produktech hydrogenace v rozmezí od 13 do 24 %, průměrná hodnota je 17,1 %. V kapalných pyrolýzních dehtech před hydrogenací bylo přítomno průměrně 8 % těchto látek. V procesu hydrogenace tedy došlo k nárůstu těchto látek na více než dvojnásobek. Tyto látky vznikly patrně hlavně hydrogenací organických kyselin, alkoholů a ketonů, v malé míře možná i hydrogenací aromátů.

Podíly jednotlivých skupin látek v kapalných produktech po hydrogenaci v závislosti na obsahu uhlí v pyrolyzované směsi znázorňuje obrázek č. 2.

3.1.3 SIMDIST – stanovení destilační křivky

Pro účely posouzení vlivu hydrogenace na technologické parametry hydrogenovaných produktů byly stanoveny destilační křivky u tří vybraných výchozích pyrolýzních dehtů a odpovídajících hydrogenovaných kapalných produktů. Výstupem ze simulované destilace jsou přepočtené destilační křivky, které odpovídají stanovení destilační křivky podle normy ASTM D2887. Vzhledem k tomu, že tento přepočet je postaven na předpokladu, že analyzovaná frakce je frakcí čistě uhlovodíkovou, je nutno výsledky posuzovat spíše jako relativní vztah mezi vstupním materiálem a výsledným hydrogenovaným produktem, nikoli jako čísla absolutní. To je dáno skutečností, že podle výsledků GC-MS i GCxGC analýzy i hydrogenované produkty obsahují vysoký podíl fenolických derivátů, s nimiž algoritmus a databáze látek pro výpočet simulované destilační křivky neumí pracovat. Fenolický charakter látek způsobuje totiž odlišné chování těchto látek na chromatografické koloně a látky tak nemusí eluovat podle svých bodů varu, jak to algoritmus předpokládá.

Výsledné přepočtené destilační křivky výchozích pyrolýzních dehtů stanovené pro směsi *hnědé uhlí : biomasa* s hmotnostními podíly 100 : 0; 50 : 50 a 0 : 100 jsou zobrazeny na obrázku č. 3.

Všechny tři křivky mají celkem hladký průběh s počátkem bodu varu pod 50 °C a koncovým bodem varu od 450 do 500 °C. 50% bod destilace, který je důležitým technologickým parametrem v rafinériích, se pohyboval v rozmezí 250 až 300 °C.

Na obrázku č. 4 jsou zobrazeny výsledné křivky simulované destilace pro jednotlivé odpovídající hydrogenované produkty hydrogenace pyrolýzních dehtů. Je patrné, že došlo k vyhlazení

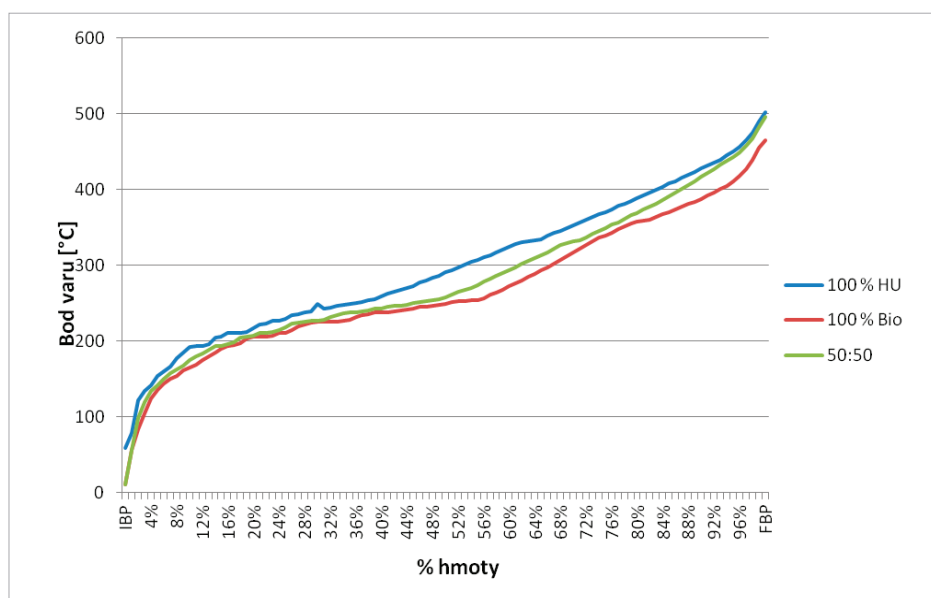
jednotlivých destilačních křivek. Všechny křivky mají počátek bodu varu kolem 100 °C a současně došlo ke snížení koncového bodu varu na hodnotu kolem 430 °C. Projevil se tak pozitivní vliv hydrogenační reakce, při které došlo k rozkladu výševroucích polárních látek – kyselin, alkoholů a ketonů – jak ukazují i výsledky typové GC-MS analýzy. 50% bod varu je mnohem uniformnější a odpovídá přibližně 240 °C. To zhruba odpovídá zjištěním publikovaným v předchozím sdělení na základě analýzy GC-MS [4]. Tento parametr by z hlediska uvažovaného využití v rafinériích a petrochemických technologiích byl příznivý. Destilací takovýchto produktů by bylo získáno 50 % frakce benzínové a 50 % frakce plynového oleje.

3.1.4 Typová analýza technikou GCxGC-FID

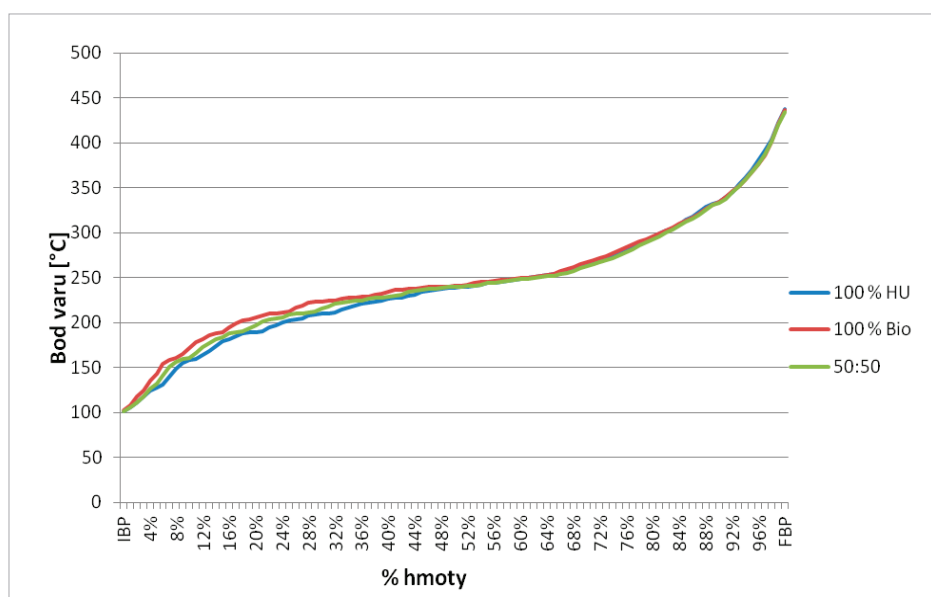
Prvotním výsledkem typové analýzy technikou GCxGC-FID je poměrně komplexní dvourozměrný chromatogram. Příklad části takového chromatogramu je uveden na obrázku č. 5.

Na obrázku je zleva doprava vidět separaci na nepolární koloně, ve směru vzhůru pak separaci na polární koloně. Bíle ohraničená oblast, přibližně s retenčním časem 2 s ve druhé dimenzi, vyznačuje alifatické a alicyklické uhlovodíky. Výrazné píky v této oblasti ve zhruba stejných vzdálenostech od sebe jsou *n*-alkany. Menší píky mezi nimi přísluší *i*-alkanům. Drobné píky s retencí nepatrně vyšší než 2 s jsou cyklány a olefiny. *n*-Alkany a *i*-alkany bylo možné jednoznačně odlišit od sebe, zejména na základě znalostí retenčního chování uhlovodíkových frakcí podobného charakteru jako analyzované vzorky. U olefinů a cyklánů to již možné nebylo a proto je jejich obsah udáván v sumě. Separace olefinů a cyklánů je možné dosáhnout prohozením polarity obou kolon, tj. použít v první dimenzi kolonu polární a ve druhé nepolární.

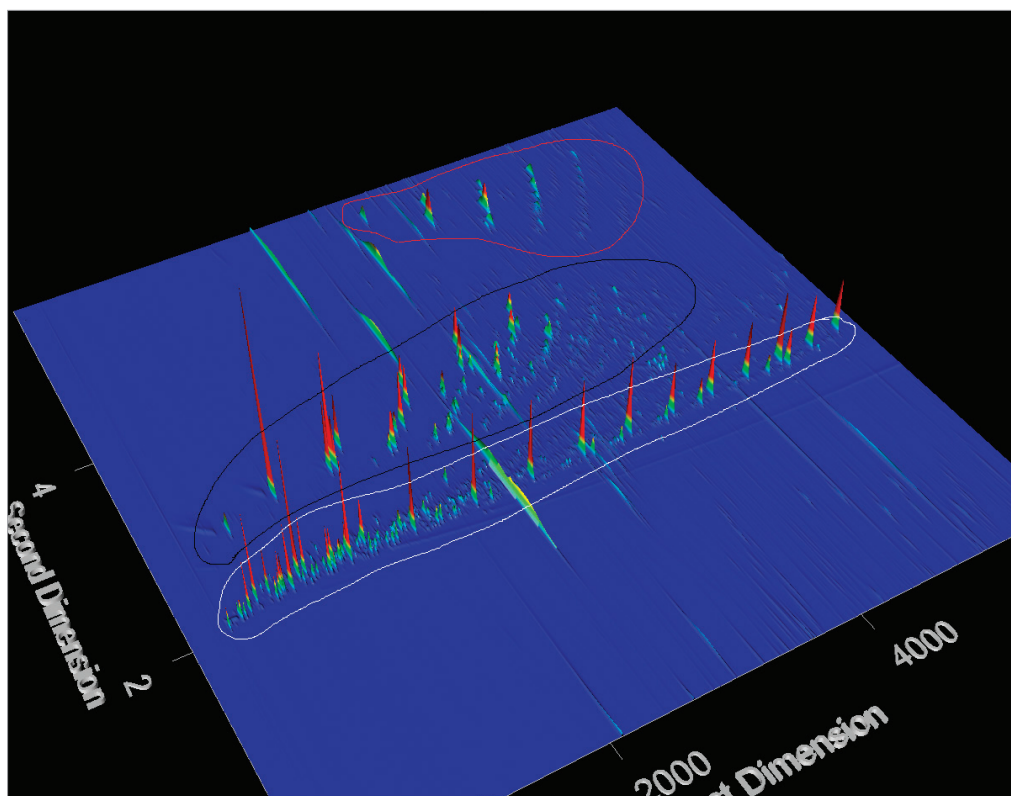
Druhá výrazná oblast v chromatogramu je ohraničená černě a představuje prostor eluce monoaromatických uhlovodíků. Je vidět nepatrný pik benzenu, dále velice výrazný pik toluenu



Obr. 3: Simulované destilační křivky výchozích pyrolýzních dehtů.



Obr. 4: Simulované destilační křivky výsledných hydrogenačních produktů.



Obr. 5: Chromatografický záznam vzorku hydrogenovaného dehtu z uhlí (3D plot).

a potom skupiny C_8 , C_9 až C_{13} aromátů. V obrázku je zřetelně vidět, že aromáty s větším počtem izomerů vytvářejí samostatné, dobře ohraničené a snadno identifikovatelné skupiny píků (směřují úhlopříčně zleva doprava).

Výrazně je oddělena červeně ohraničená oblast eluce diaromatických uhlovodíků, kde je vidět naftalen, jeho monomethyl-, dimethyl- a více alkylované deriváty, opět vytvářející samostatné skupiny.

Dlouhé světle barevné zóny v chromatogramu přísluší polárním látkám, zejména fenolům. Jejich výskyt v oblasti i s retenčním časem pod 2 s je způsoben „přetečením“ z nedokončené separace na polární koloně předcházející modulace. Detailnější rozdělení skupiny polárních látek bez hmotnostního detektoru není v podstatě možné, takže výsledky byly uvedeny jako jejich suma.

Takto získaný chromatogram a jeho kvalitativní vyhodnocení, tj. zařazení jednotlivých příbuzných složek vzorku do pří-

Tab. 1: Výsledky skupinové analýzy výchozích pyrolýzních dehtů a odpovídajících hydrogenovaných kapalných produktů technikou GCxGC-FID.

Označení	<i>n</i> -Alkany (% hm.)	iso-Alkany (% hm.)	Alkény + cykloalkany (% hm.)	Monoaromáty (% hm.)	Di- a polyaromáty (% hm.)	Polární (% hm.)	Celkem (% hm.)
Pyrolýzní dehet, uhlí 100%	13,1	2,5	16,1	25,6	21,1	21,6	100,0
Pyrolýzní dehet, bio 100 %	10,2	8,1	5,1	27,4	22,0	27,2	100,0
Pyrolýzní dehet, HU : BP 50 : 50	4,3	9,6	6,7	25,4	17,9	36,2	100,0
Hydrogenovaný produkt, uhlí 100 %	13,2	9,3	17,5	34,3	9,8	15,9	100,0
Hydrogenovaný produkt, bio 100%	4,0	5,4	16,4	28,6	14,7	30,8	100,0
Hydrogenovaný produkt, HU : BP 50 : 50	5,6	7,2	20,5	31,3	13,0	22,4	100,0

slušných skupin látek, je potom použit k výpočtu skupinového složení směsi. Pro účely posouzení kvality hydrogenovaných produktů a také pro posouzení funkce hydrogenačního katalyzátoru bylo použito rozdělení do následujících skupin látek: *n*-alkany, *iso*-alkany, alkeny+cykloalkany, monoaromáty, di- a polyaromáty a skupinu polárních látek. V některých případech jsou počítány dvě skupiny uhlovodíkových typů dohromady, což je dáno skutečností, že studované směsi látek byly příliš složité a komplexní a detailní rozdělení těchto skupin by bylo obtížné a naráží na technickou hranici této metody. Zvolené skupiny by měly postihnout vliv a funkci hydrogenační reakce. Skupina polárních látek je tvořena převážně fenolickými látkami a jinými kyslíkatými deriváty a není možno vyloučit ani přítomnost jiných heteroatomických sloučenin.

V tabulce č. 1 jsou uvedeny výsledky skupinové analýzy jak pro výchozí pyrolyzní dehty, tak i pro výsledné hydrogenované produkty. Výsledky v tabulce potvrzují závěry, které vyplynuly již ze skupinové analýzy GC-MS. Na první pohled zaráží určitá disproporce ve stanovených koncentracích jednotlivých skupin (typů) mezi jednotlivými metodami GS-MS a GCxGC. To je dáno hlavně rozdílnou povahou detekčních principů jednotlivých metod. Jak bylo uvedeno výše, metoda GC-MS používá pro detekci změření hmotnostního spektra eluující látky v tzv. scanu.

Snímá se tedy hmotnostní spektrum v určitém rozsahu hmot. U takto složitých směsí však není možno zaručit, že je plně pokryt rozsah všech hmotnostních fragmentů, které v iontovém zdroji vznikají. Dalším problémem spojeným s tímto principem detekce je skutečnost, že pro kvantitativní vyhodnocení se používá tzv. celkový iontový proud (TIC), tedy součet intenzit všech iontů, zachycených detektorem v daném rozsahu scanu v jednotlivých časových intervalech. Z těchto hodnot je potom vytvořen chromatogram (záznam časového průběhu TIC), který se použije pro výpočet normovaného procentuálního zastoupení rozpočtem jednotlivých ploch pík. Právě tento princip rozpočtu však musí být postaven na předpokladu, že fragmentace jednotlivých látek je podobná, aby bylo možno zaručit, že plochy stanovené integrací jednotlivých pík chromatogramu TIC jsou kvantitativním měřítkem jejich zastoupení. Vzhledem k tomu, že studované směsi látek jsou velmi různorodé a obsahují typy sloučenin, jejichž fragmentace v iontovém zdroji hmotnostního spektrometru je velmi rozdílná, nebyl tento předpoklad splněn. Aby byly získány kvantitativní obsahy jednotlivých složek, musel by systém být kalibrován pro každou stanovenou sloučeninu. To v tomto případě nebylo možné. Proto je výsledky analýzy technikou GC-MS nutno hodnotit pouze ve vztahu relativní změny mezi výchozí surovinou před a hydrogenovaným produktem po hydrogenaci.

Naopak u techniky GCxGC-FID je použitý plameno-ionizační detektor pro provedení typové analýzy mnohem vhodnější. Obecně se přijímá za platné, že s počtem uhlíků v uhlovodíkové molekule vyšším než 4 je signál tohoto detektoru kvantitativní pro všechny typy uhlovodíkových molekul. Je tedy pro stanovení koncentrace jednotlivých látek možno použít rozpočtu ploch chromatogramu. Určitá odchylka pro toto pravidlo bude v tomto případě platit pro látky polární (obecně heteroatomické) – fenoly a ostatní kyslíkaté deriváty. S rostoucím počtem uhlíků v molekule ale bude odezva detektoru pro fenolickou sloučeninu a odpovídající nesubstituovanou molekulu uhlovodíkovou velmi blízká. Stanovené obsahy jednotlivých typů látek metodou

GCxGC-FID je tedy možno považovat za kvantitativní měřítko jejich obsahu ve studovaných směsích.

- Skupinová analýza potvrdila nepříliš výrazný vliv hydrogenace na skupinu polárních látek, jejichž obsah před a po hydrogenaci zůstává přibližně stejný u všech studovaných dvojic vzorků.
- Výrazný vliv hydrogenace je naopak patrný u jednotlivých uhlovodíkových skupin.
- Ve všech případech došlo hydrogenací k poklesu obsahu skupiny di- a polyaromátů, nejméně v případě výchozí suroviny *hnědé uhlí : biomasa* 50 : 50.
- Odpovídajícím způsobem došlo po hydrogenaci k nárůstu obsahu skupiny monoaromátů.
- Odlišně se studované směsi při hydrogenaci chovaly hlavně pro skupiny cykloalkanů, alkanů a iso-alkanů. Toto chování lze vysvětlit odlišným složením výchozích surovin. U biomasy lze očekávat vyšší obsah terpenických látek obsahujících v molekule cykloalkanické struktury a aromatické struktury. Tyto látky se v průběhu hydrogenace pravděpodobně štěpily a tím došlo k výraznému zvýšení obsahu cykloalkanické skupiny u směsi obsahujících ve výchozí surovině biomasu.
- Stejně tak u těchto studovaných směsí došlo k poklesu obsahu skupin alkanů a cykloalkanů, které mohly být při hydrogenaci štěpeny a výsledné produkty se podílely na vyšším obsahu plynných produktů hydrogenace [4]. Výše popsané chování bylo markantní hlavně pro složení výchozí suroviny *hnědé uhlí : biomasa* 50 : 50.

4 Závěr

V rámci řešení výzkumného projektu GA 105/09/1554 bylo provedeno celkem 11 kopyrolyzních zkoušek za definovaných podmínek. Následně byly provedeny hydrogenace takto získaných kapalných organických produktů. Hydrogenace byla sledována s ohledem na z ní vzniklé produkty. Byla provedena skupinová analýza jak výchozích surovin, tak získaných hydrogenačních produktů, aby bylo možno posoudit jednak chování zvoleného typu hydrogenačního katalyzátoru a vhodnost získaných hydrogenačních produktů z pohledu jejich možného využití jako doplňkové suroviny pro rafinérské a petrochemické technologie.

Získané výsledky potvrdily, že kapalné produkty pyrolyzy hnědého uhlí a směsí hnědého uhlí s biomasou (dřevní piliny) jsou z pohledu potenciálního využití pro výrobu motorových paliv příliš komplexní a obsahují příliš vysoké procento polárních, hlavně fenolických látek. Jejich využití by vyžadovalo rafinaci, která by tento obsah polárních látek snížila. Jedním z typů reakcí a technologií, který by tuto rafinaci umožnil, je právě hydrogenace.

Provedená skupinová analýza hydrogenovaných produktů získaných postupem popsaným v předchozím příspěvku [4] ukázala, že zvolený hydrogenační katalyzátor a reakční podmínky nebyly pro požadovanou rafinaci dostačující. Obsah fenolických látek v získaných hydrogenačních produktech se příliš nezměnil. Získané hydrogenační produkty jsou z tohoto pohledu pro přímé použití v rafinérských a petrochemických procesech nevhodné.

Poděkování

Výzkumná práce byla provedena za podpory Grantové agentury České republiky v rámci řešení grantového projektu GA 105/09/1554 „Konverze českých hnědých uhlí s látkami bohatými na vodík jako postup získávání kapalných a plyných uhlovodíků“.

Literatura

- [1] ŠAFÁŘOVÁ, M., KUSÝ, J., ANDĚL, L.: *Pyrolysis of brown coal under different process condition*. Fuel 84 (2005), pp. 2280-2285, Elsevier Ltd., 2005.
- [2] KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ, J.: *Vliv přídavku biomasy na kvalitu produktů pyrolýzy hnědého uhlí*. Zpravodaj Hnědé uhlí, 2/2012, str. 16 - 23. ISSN 1213-1660.
- [3] KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ, J., CIAHOTNÝ, K.: *Hydrogenation process of the tar from pyrolysis of brown coal*. Fuel 101 (1012), pp. 38 - 44, Elsevier Ltd., 2012.
- [4] KUSÝ, J., SVOBODA, P., ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ, J., ANDĚL, L., CIAHOTNÝ, K.: *Posouzení kvality produktů hydrokonverze kapalných podílů z kopyrolýzy směsí hnědouhelného dehtu s biomasou*. Zpravodaj Hnědé uhlí, 1/2013, str. 21 - 26, ISSN 1213-1660.