

T A
Č R

Tento projekt je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Národní Centra kompetence

www.tacr.cz
Výzkum užitečný pro společnost.

BIOCIRKL

Národní centrum kompetence
„Biorafinace a cirkulární ekonomika pro udržitelnost“



Funded by the
European Union
NextGenerationEU

Valorizace odpadní biomasy pro další využití

Ing. Jan Moravčík, Ing. Karel Soukup, Ph.D., Mgr. Luděk Kaluža, Ph.D.

Ústav chemických procesů AVČR, v.v.i.

Ing. Jaroslav Kocík, Ph.D., ORLEN Unipetrol, a.s.



ORLEN
UNIPETROL



ÚSTAV
CHEMICKÝCH
PROCESŮ
AV ČR



Úvod

NCK BIOCIRKL (2023-28) - efektivní využití odpadů pocházejících ze zemědělství, živočišné výroby, lesnictví, stavebnictví, elektrozařízení a plastů. Na řešení těchto témat se účastní **20 subjektů**.

Jednotlivé řešené okruhy:

- Nová řešení v oblasti snižování energetické náročnosti a snižování emisí v biorafinačních procesech a v zemědělství
- Zpracování odpadů živočišného původu
- Zpracování odpadů rostlinného původu cirkulární biorafinace biomasy
- Udržitelná energetika
- Zpracování registrovaných druhů hmyzu pro různá využití v zemědělsko potravinářském a dalších sektorech
- Zelená chemie pro udržitelný rozvoj



Motivace

- Nahrazení fosilních zdrojů udržitelnými bioalkoholy z odpadních produktů

BIO-katalýza

Široce využívaná technologie

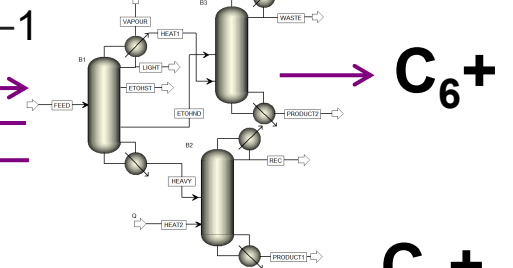
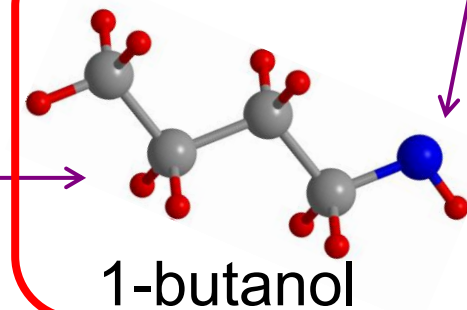
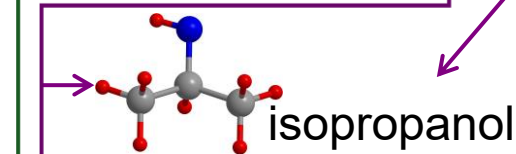
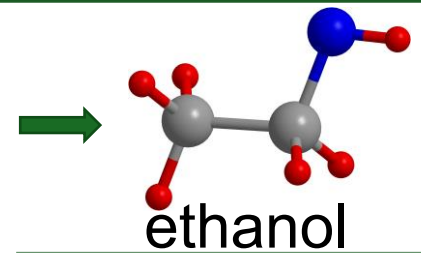
Odpadní biomasa



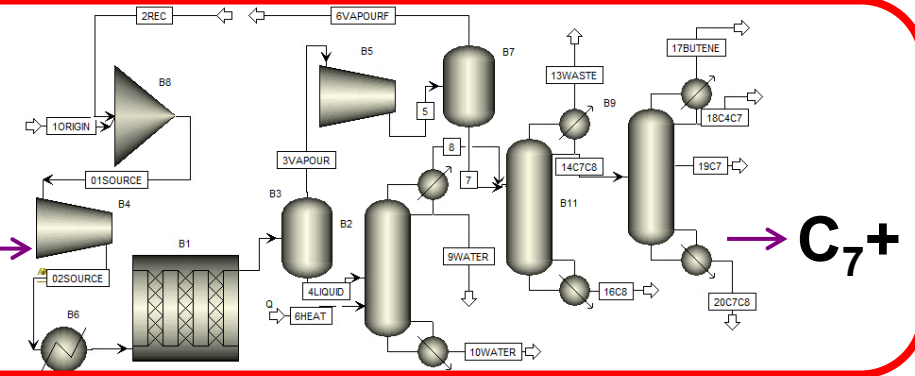
CHEMO-katalýza

Technologie ve výzkumu

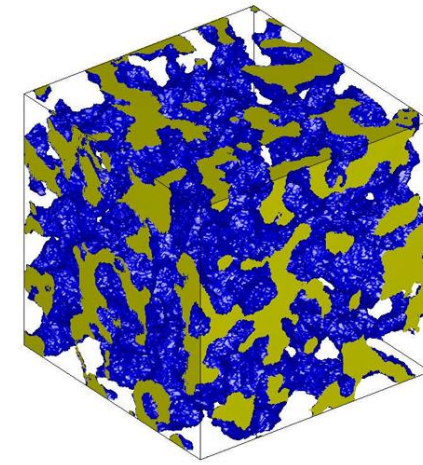
$MgO\ 300\ m^2\ g^{-1}$



Zaměření našeho výzkumu



Úvod

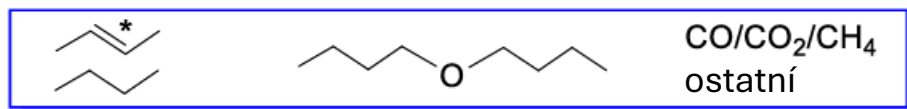


zdroj: Čapek, P.;
et al. *diffusion-
fundamentals*
2009, 11

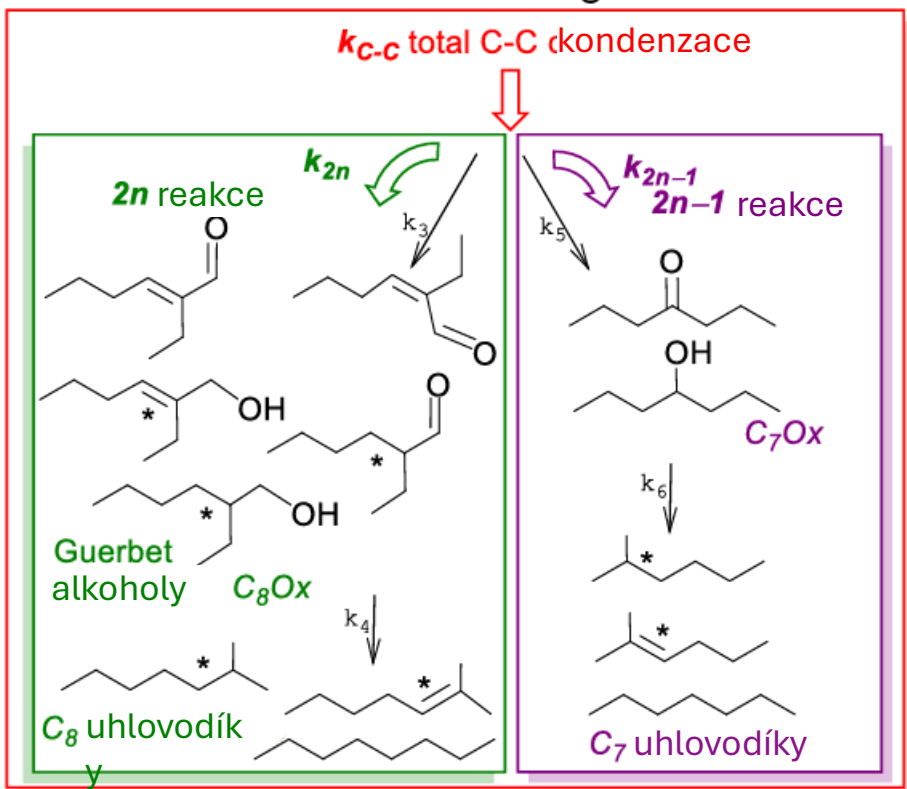
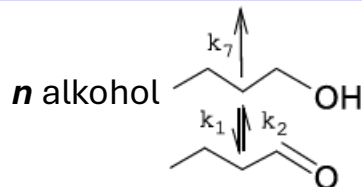
Literární rešerše	Cíle
Vysoce aktivní MgO ref. katalyzátor napříč všemi typy katalyzátorů	Systematický výzkum aktivity/selektivity směsných oxidických katalyzátorů Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Sm, Eu, Co, Ni, and Cu
Nízké výtěžky/konverzce C-C kondenzačních reakcí	Studovat vytipované katalyzátory při vysoké konverzi
Techno-ekonomické studie počítány v \$ na produkt	Techno-ekonomická studie vyhodnocující spotřebu MJ kg ⁻¹ produktu

Experimentální, Teoretická a Výpočetní část

Tvorba $2n-1$ a $2n$ kyslíkatých sloučenin



(Reakce 3 hm. %
1-butanol v
cyklohexanu)



Parametry katalyzátorů:

- XRD
- N₂(Ar) fyzisorpce
- Hg/He inverzní chromatografické parametry (r , ψ)

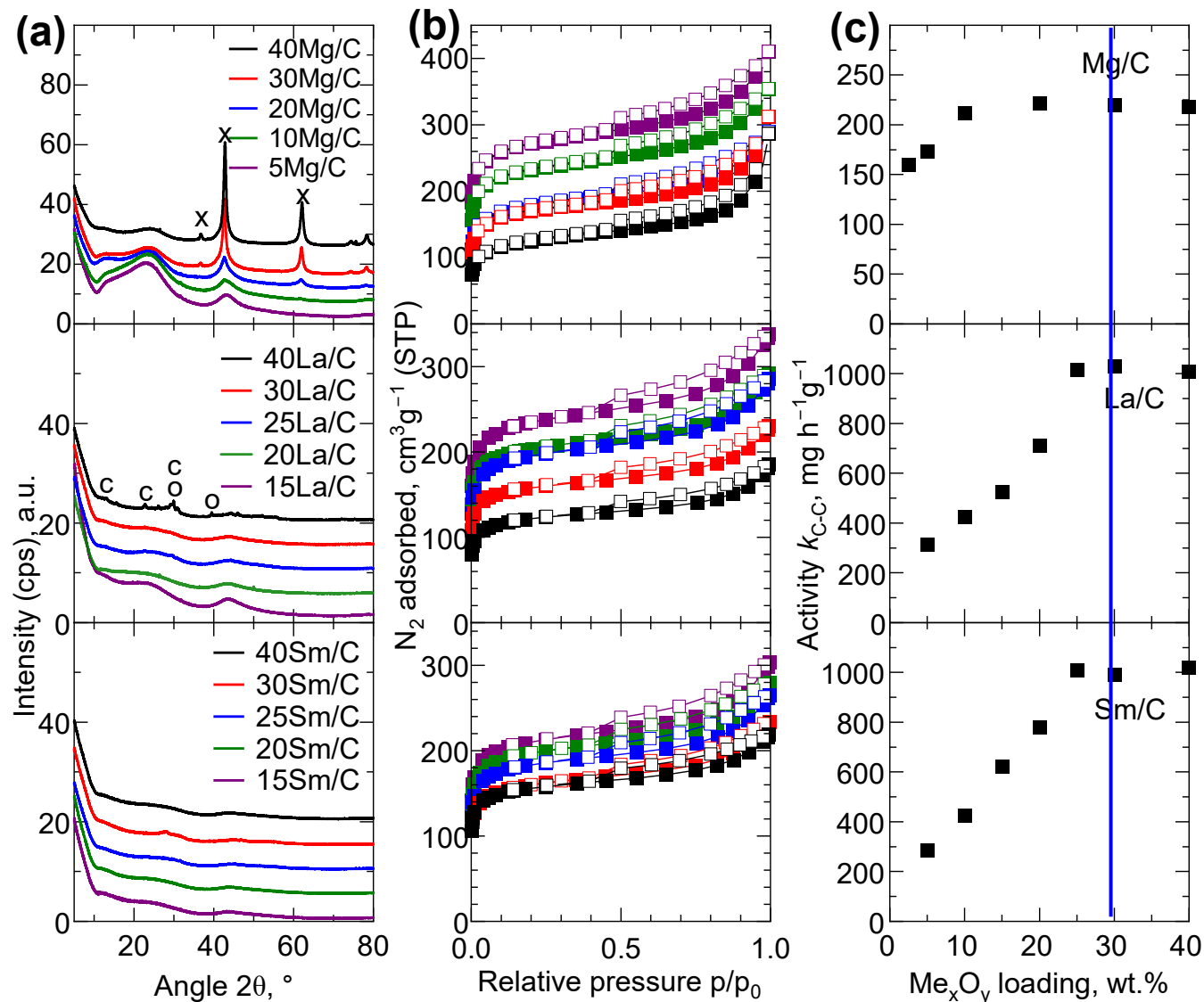
Provozní model - sloužící ke zpětnému vyhodnocení vlivu aktivity/selektivity a tvorbě ekonomické bilance (Aspen plus® V.14)

Výsledky a diskuze

Systematický výzkum katalyzátorů – konstanty pseudo-prvního řádu

Katalyzátor	k_{C-C} ($\text{mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$)	k_{2n} ($\text{mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$)	k_{2n-1} ($\text{mg h}^{-1} \text{g}^{-1}$)	k_{2n} / k_{2n-1}
Li ₂ O/C	202	94	100	0,94
Na ₂ O/C	129	64	62	1,03
K ₂ O/C	116	67	47	1,43
MgO/C	160	102	54	1,89
CaO/C	126	61	63	0,97
SrO/C	82	39	42	0,93
BaO/C	88	38	48	0,79
Sc ₂ O ₃ /C	273	172	89	1,93
Y ₂ O ₃ /C	354	105	229	0,46
La₂O₃/C	424	115	281	0,41
Ce ₂ O ₃ /C	315	67	235	0,29
Sm₂O₃/C	426	130	305	0,43
Eu ₂ O ₃ /C	112	38	71	0,54
CuO/C	254	112	129	0,87

Výsledky a diskuze



- Množství naneseného kovu na aktivním uhlí = 0,6 mmol g⁻¹
- 2,5 and 10 hm. %; MgO a Sm₂O₃ (La₂O₃) v MgO/C a Sm₂O₃/C (La₂O₃/C)
- Selektivita se nemění s množstvím naneseného kovu

Výsledky a diskuze

Efektivnostní faktor

Teoretický

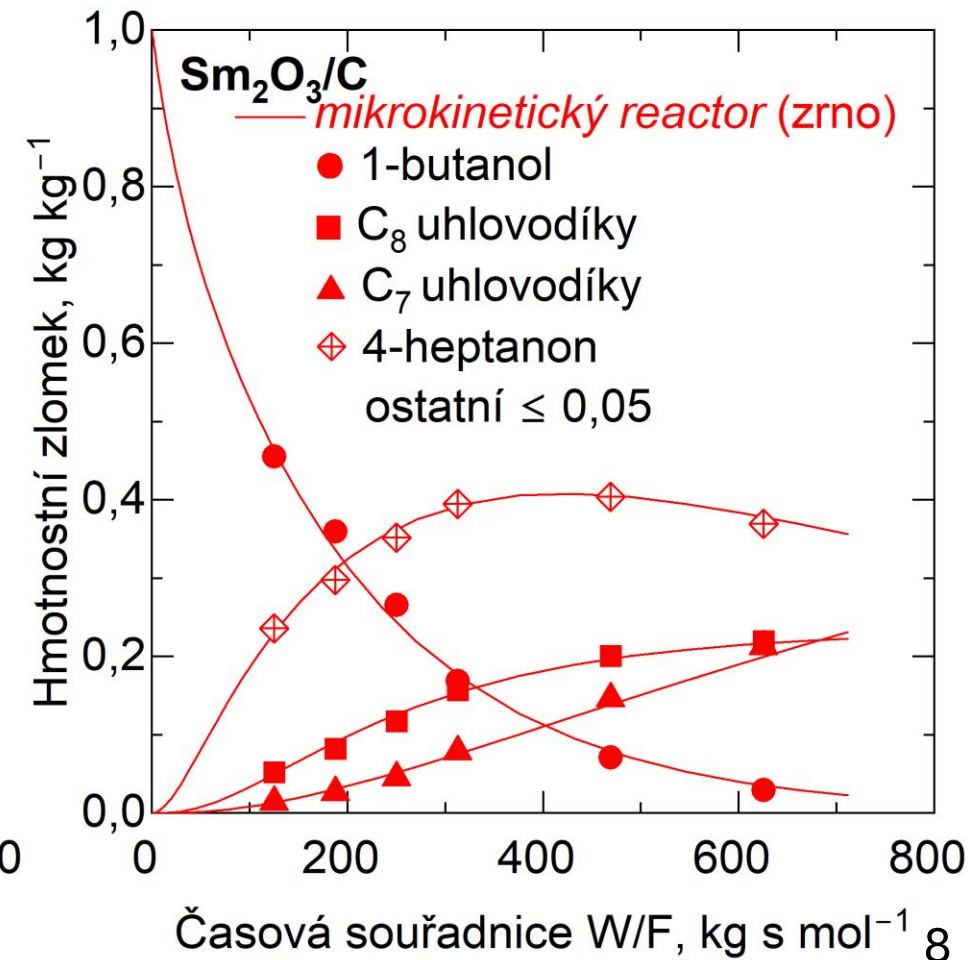
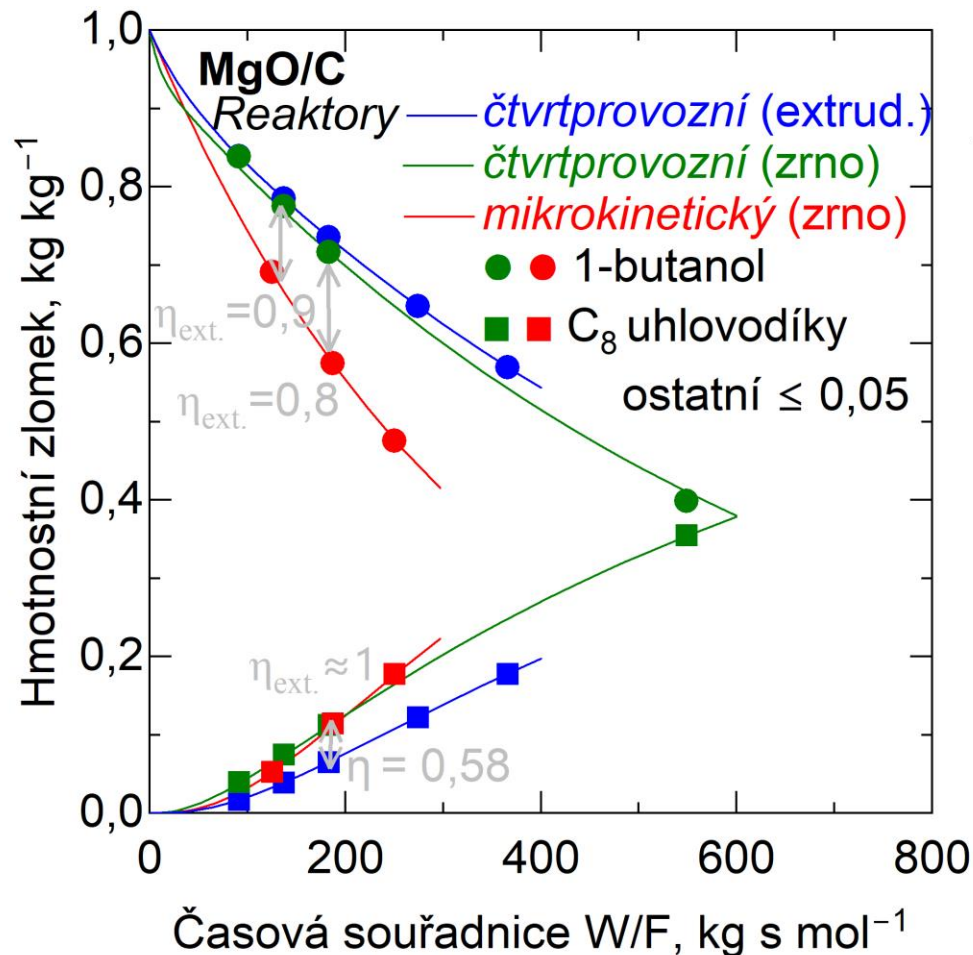
zrno

- $\eta_{\text{ext}} = 0,999$
- $\eta_{\text{int}} = 1$
- $\eta = 0,999$

extrudáty

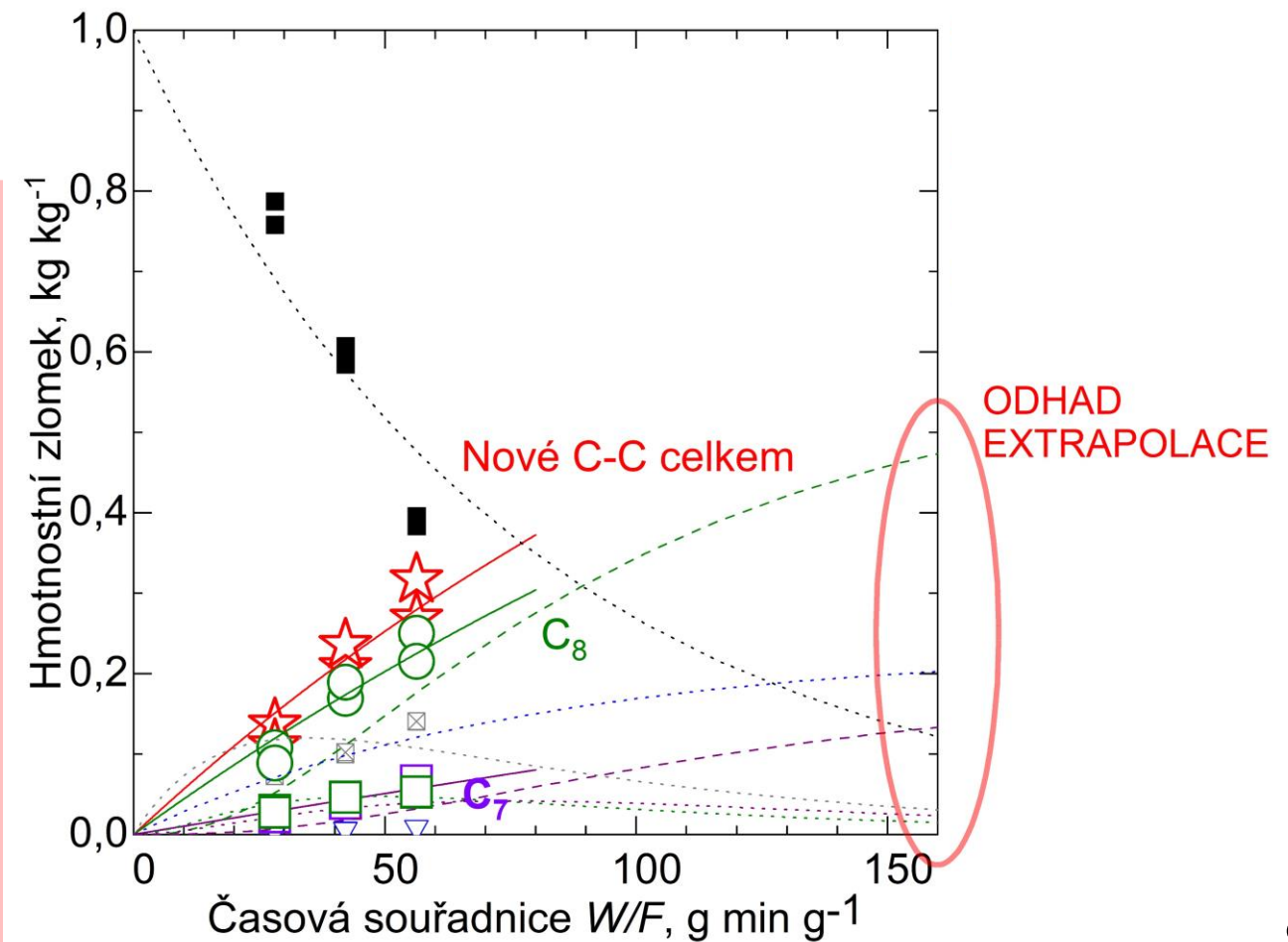
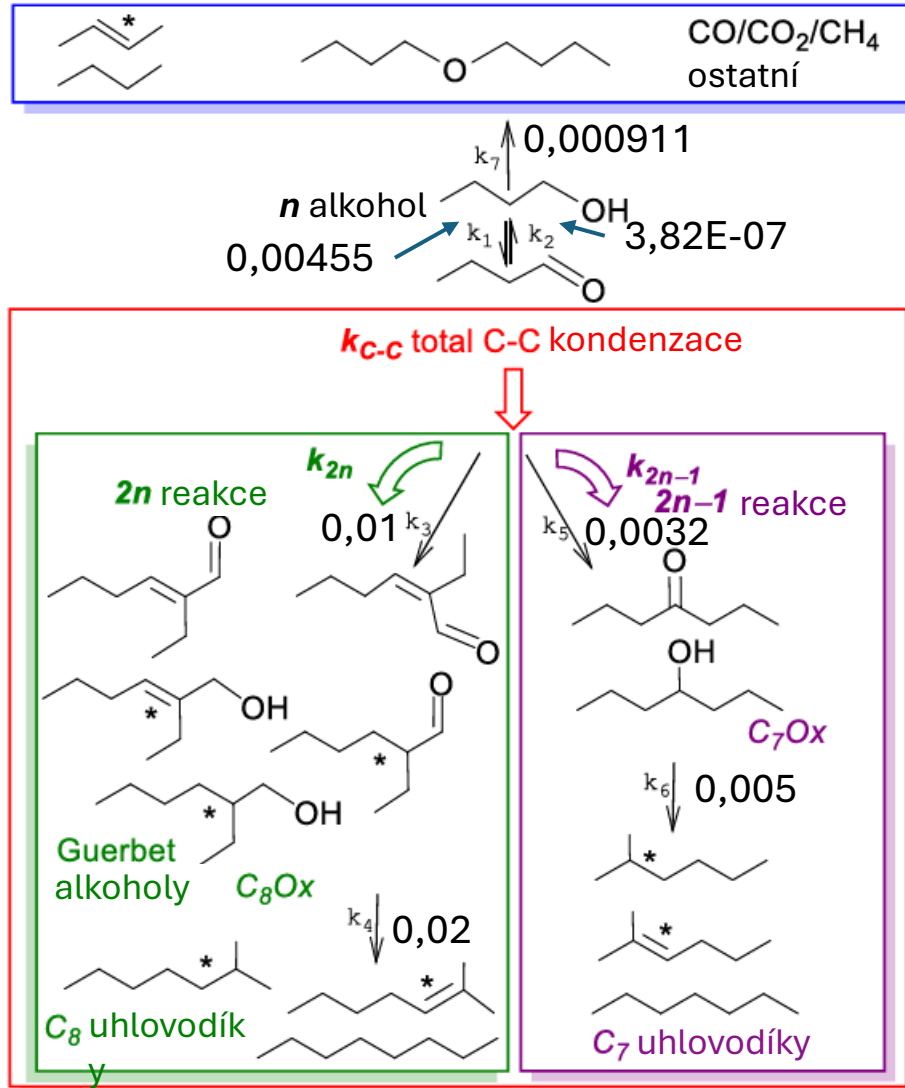
- $\eta_{\text{ext}} = 0,91$
- $\eta_{\text{int}} = 0,43$
- $\eta = 0,4$

Experimentální



Výsledky a diskuze

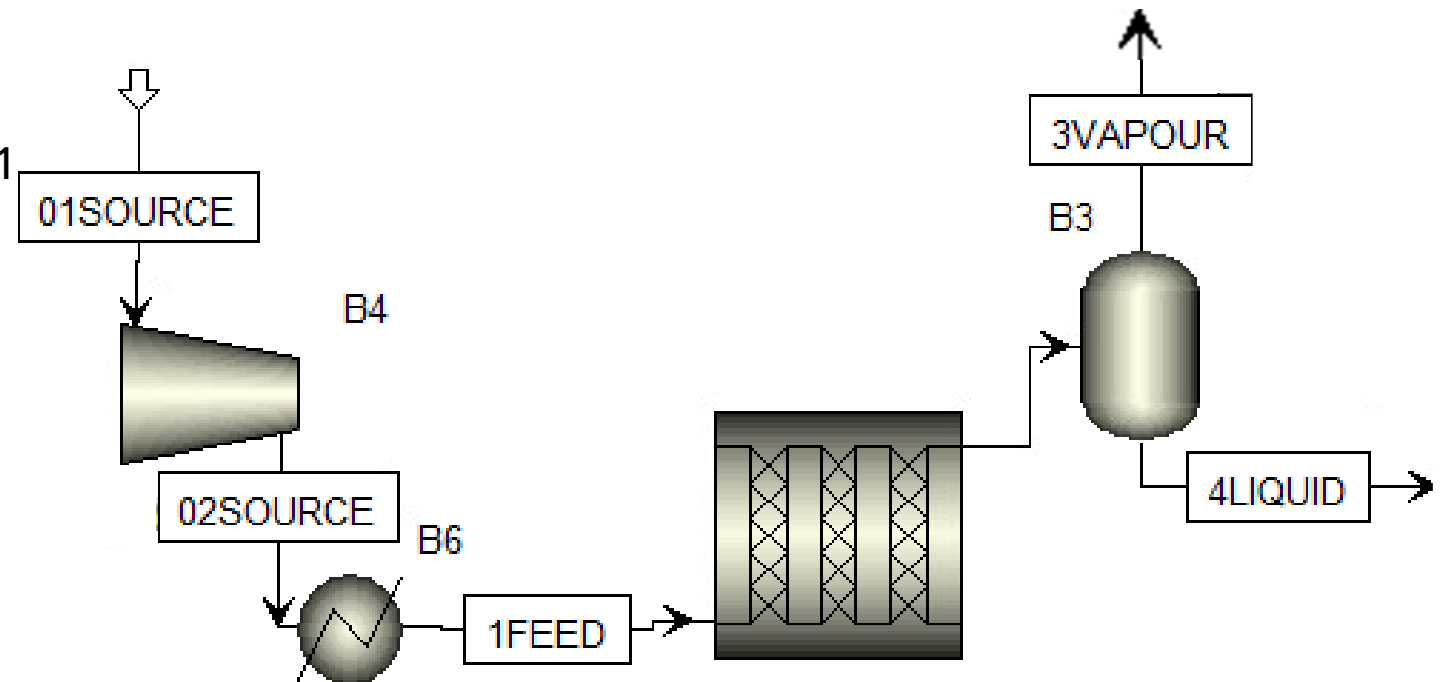
Fitované konstanty pseudo-prvního-řádu



Výsledky a diskuze

Reaktor – zvětšování měřítka

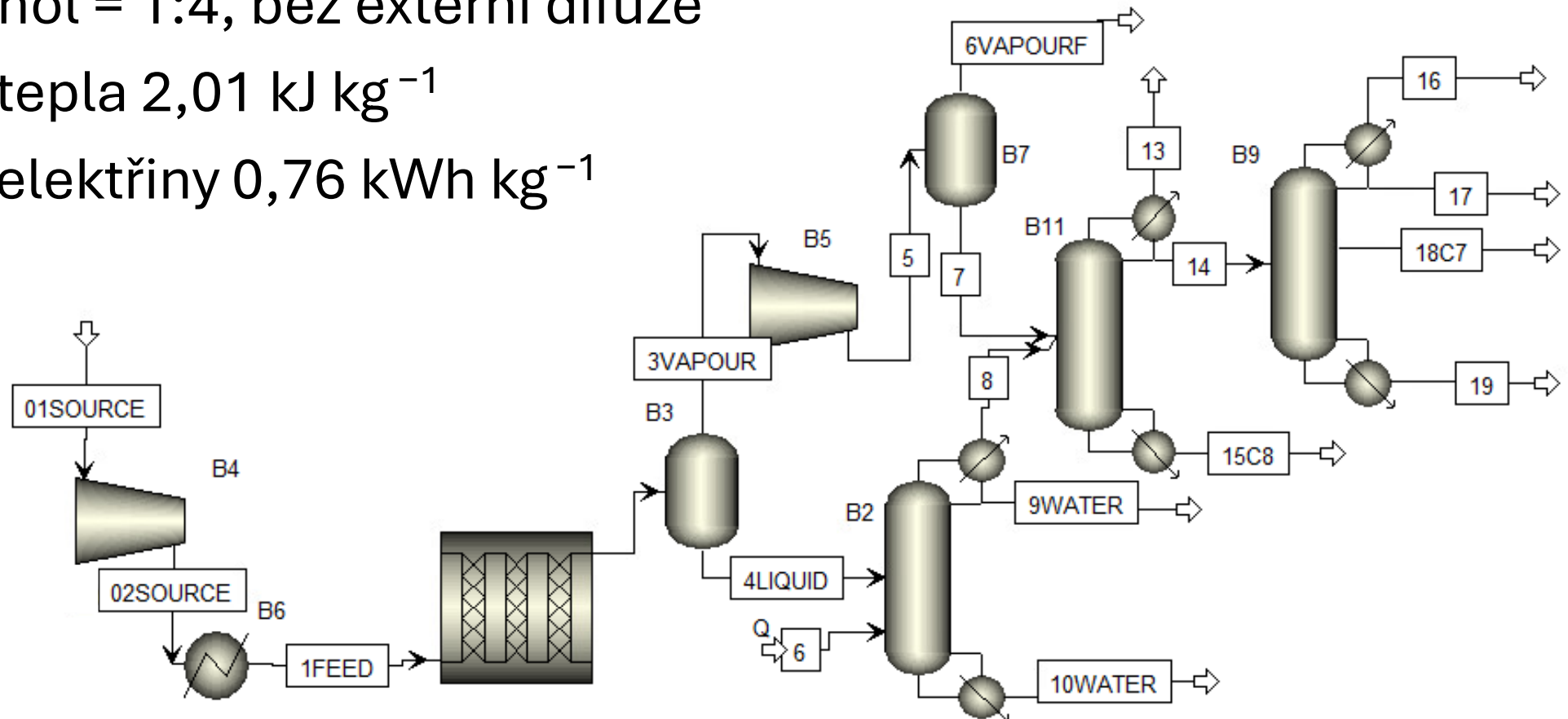
- Podmínky reakce: 400 °C, 3 bar, $W_{\text{cat.}}/F_{1\text{-butanol}} = 160 \text{ g min g}^{-1}$
- Lože reaktoru:
 - i.d. = 60 mm; l = 1300 mm
 - N = 100 (svazkový reaktor)
- Katalyzátor – zrno, 160 kg
- Nástřík_{1-butanol} – 1 kg min⁻¹
- H₂ optimalizace



Výsledky a diskuze

Schéma jednotkových operací – bez recyklace H₂

- Reakční podmínky: 400 °C, 3 bar, $W_{\text{kat.}}/F_{1\text{-butanol}} = 160 \text{ g min g}^{-1}$
- H₂:1-butanol = 1:4, bez externí difuze
- Spotřeba tepla 2,01 kJ kg⁻¹
- Spotřeba elektřiny 0,76 kWh kg⁻¹



Výsledky a diskuze

Optimalizace recyklace vodíku

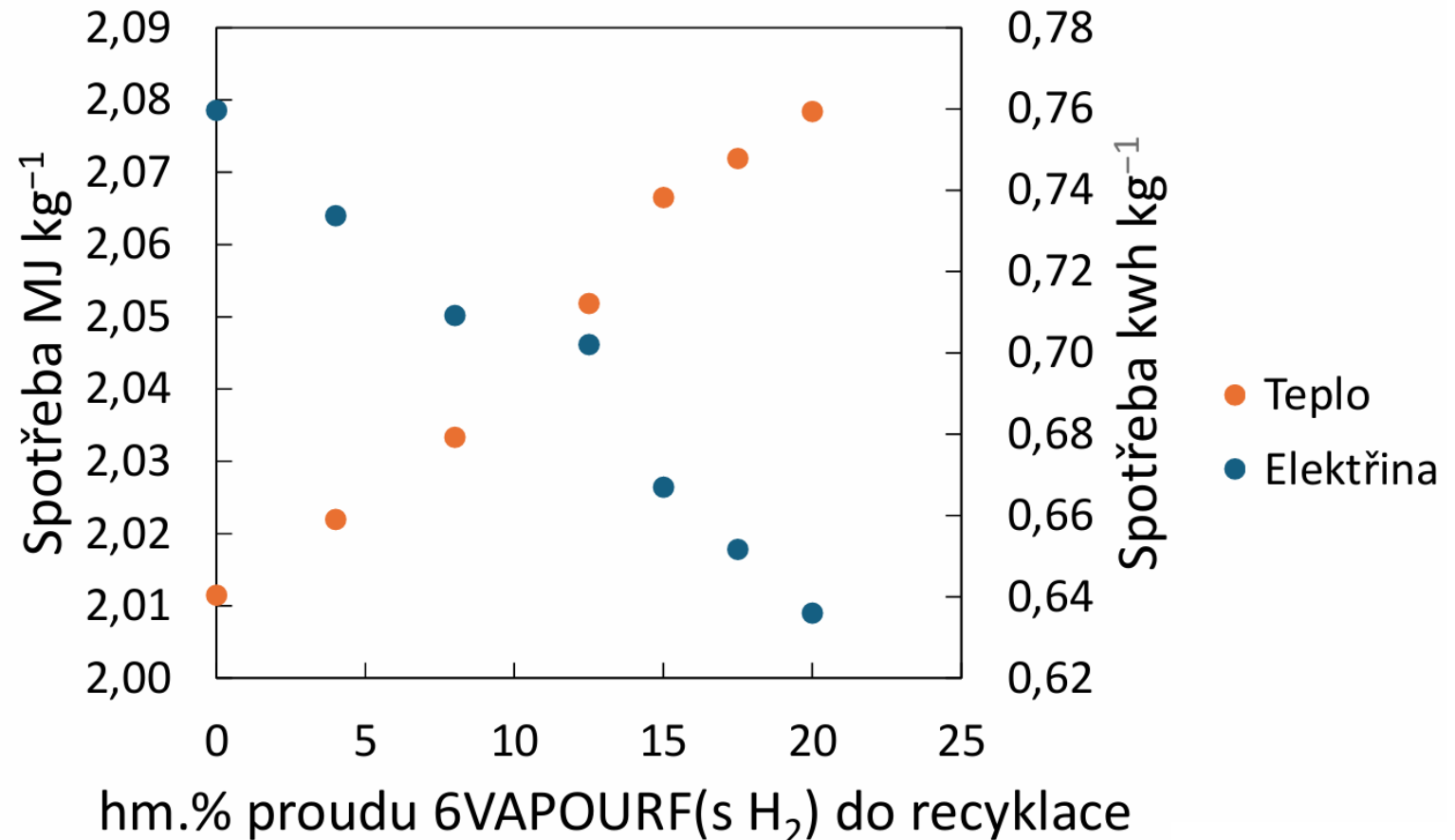
- Spotřeba elektřiny klesne o 16 %, zatímco tepla stoupne o 3 %

- MgO/C

- $W_{\text{kat.}}/F_{1\text{-butanol}} =$

160 g min g⁻¹

- Pouze C₈ uhlovodíky

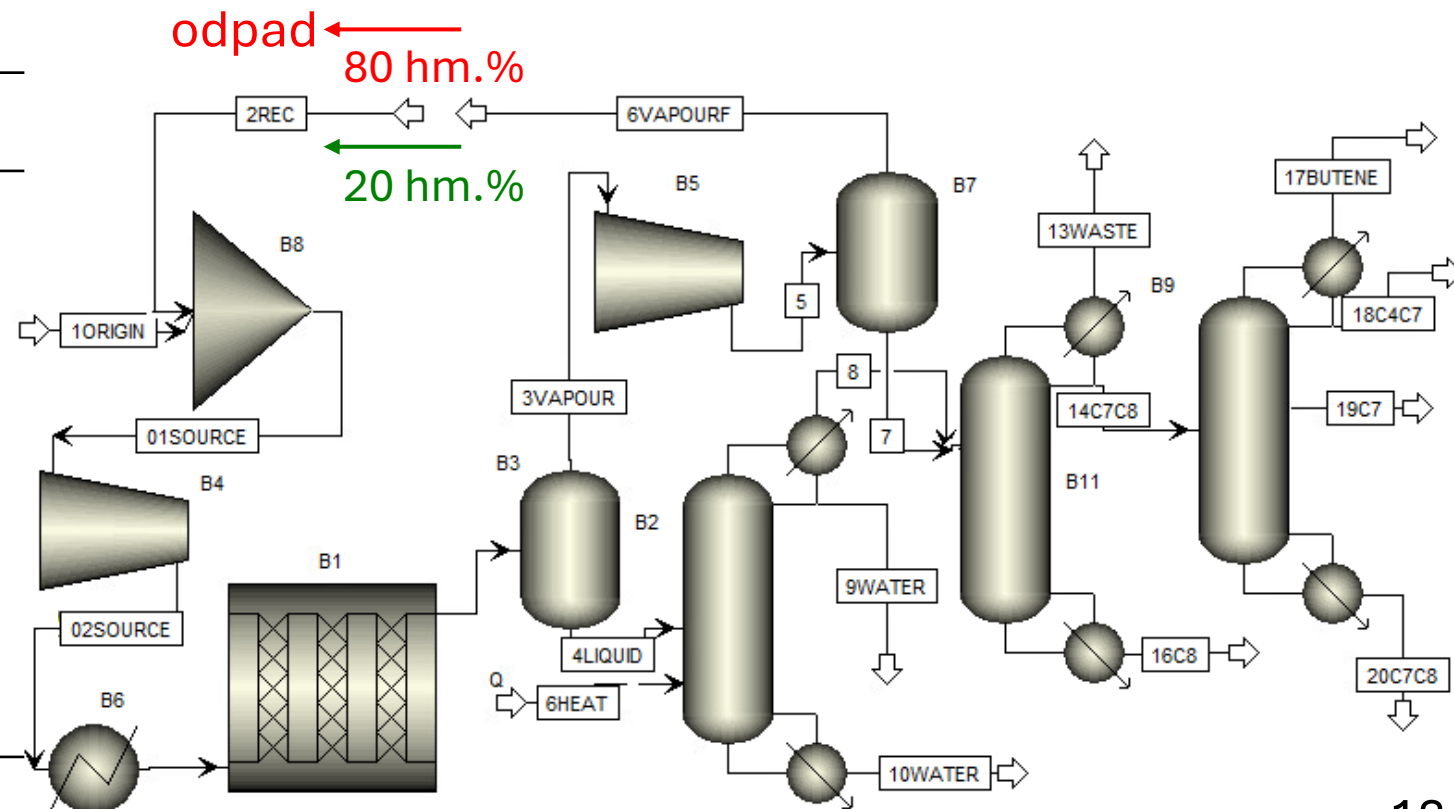


Výsledky a diskuze

Celkový model produkce

- Zvětšený mikrokinetický izotermní reaktor
- Specifická spotřeba energie na jednotku produktu směsi C₇/C₈

Katalyzátor	MgO/C				Sm ₂ O ₃ /C	
	160	160	160	60	160	160
W/F (g min g ⁻¹)	160	160	160	60	160	160
H ₂ : butanol (mol.)	94,3	9,2	9,2	9,2	94,3	9,2
Recykl. (hm.%)	0	0	20	10	0	0
kwh kg ⁻¹	28,3	0,28	0,22	0,27	9,18	0,61
MJ kg ⁻¹	1,20	0,02	0,02	0,09	0,16	2,08



Závěr

- La a Sm oxidy jsou nejvíce aktivní v kondenzační C-C reakci
- MgO byl nejvíce selektivní k Guerbetově reakci ($2n$ cesta)
- Bylo úspěšně zvětšeno měřítko experimentálního i modelového reaktoru (Aspen plus[®] V.14)
- Byla vyhodnocena energetická náročnost procesu ($0,22 \text{ kWh kg}^{-1}$; 20 kJ kg^{-1})
- 1-butanol+energie \approx C₈ uhlovodíky

T A
Č R

Tento projekt je spolufinancován se státní podporou Technologické agentury ČR v rámci Programu Národní Centra kompetence

www.tacr.cz
Výzkum užitečný pro společnost.

BIOCIRKL

Národní centrum kompetence
„Biorafinace a cirkulární ekonomika pro udržitelnost“



Funded by the
European Union
NextGenerationEU



Děkuji za pozornost



Zdroje

- [1] Čapek, P.; et al. *Diffusion Fundamentals* **2009**, 11
- [2] Benito, P.; et al. *J. Clean. Prod.* 2019, 209, 1614–1623. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.11.150>
- [3] Ndou, A. S.; et al. *Appl. Catal., A* 2003, 251 (2), 337–345. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00363-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00363-6)
- [4] Gines, M. J. L. and Iglesia, E. J. *Catal.* 1998, 176 (1), 155–172. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2009>
- [5] Davis, R. J. *Reaction Engineering Concepts for the Catalytic Conversion of Biorenewable Molecules. Catalysis for the Conversion of Biomass and Its Derivatives*, 2nd ed.; Max-Planck-Gesellschaft: Berlin, 2013; Chapter 9, pp 255–292. 10.34663/9783945561195-10

Výsledky a diskuze

model separace

1-butanol, 1-hexanol, 2-ethyl-1-butanol



acetaldehyd, aceton, butanal, CO, CO₂



isopropanol, voda, ethanol



Energetická spotřeba na kg produktu (proud 99 hm. % Guerbetových alkoholů)

Procesní schéma Energetická spotřeba, MJ kg⁻¹

30 MgO/C

30 Sm₂O₃/C

16 h

120 h

16 h

120 h

Procesní schéma bez tepelných výměníků

2 kolony (B1-2)

3,15

6,65

4,25

5,55

3 kolony (B1-3)

2,56

5,70

15,03

5,31

Procesní schéma s tepelnými výměníky

2 kolony (B1, B3)

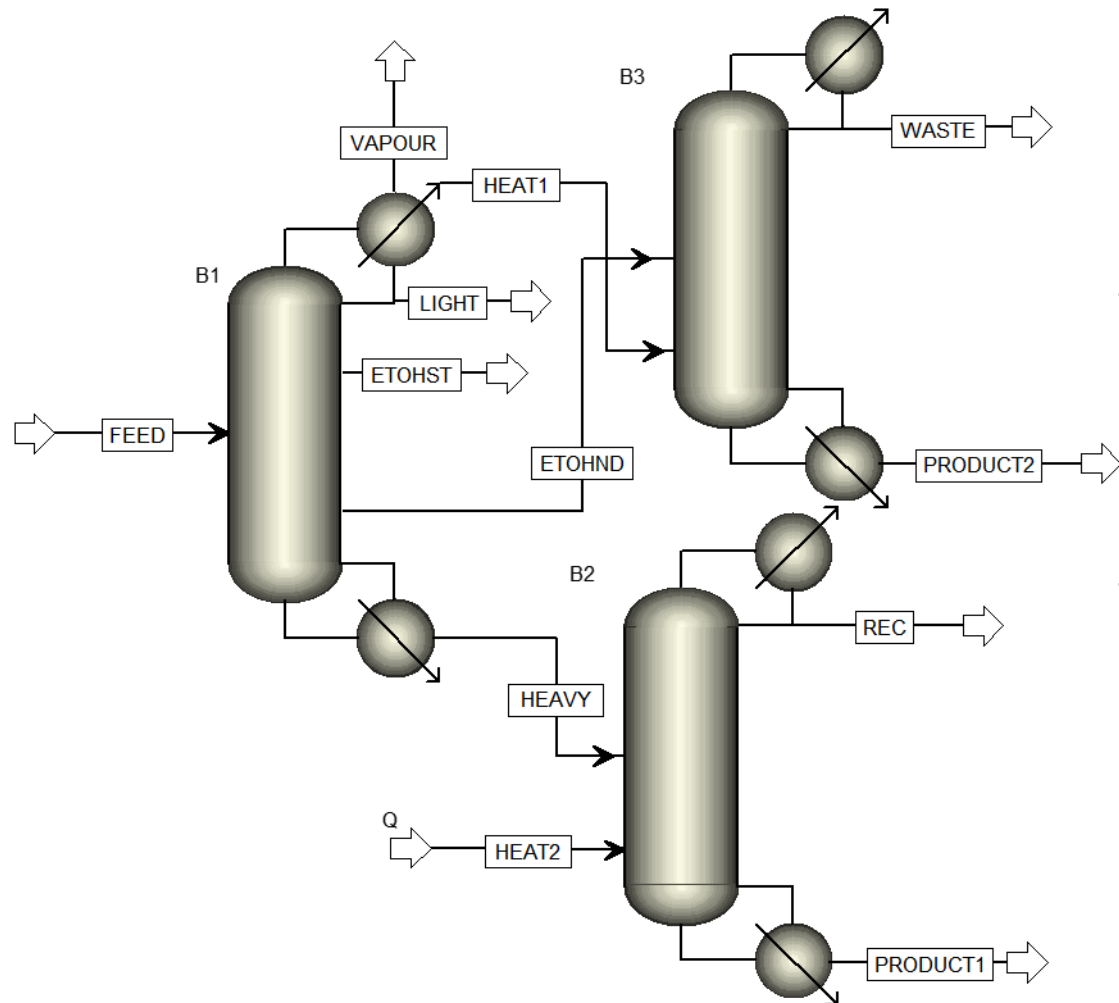
0,011

0,015

2,621

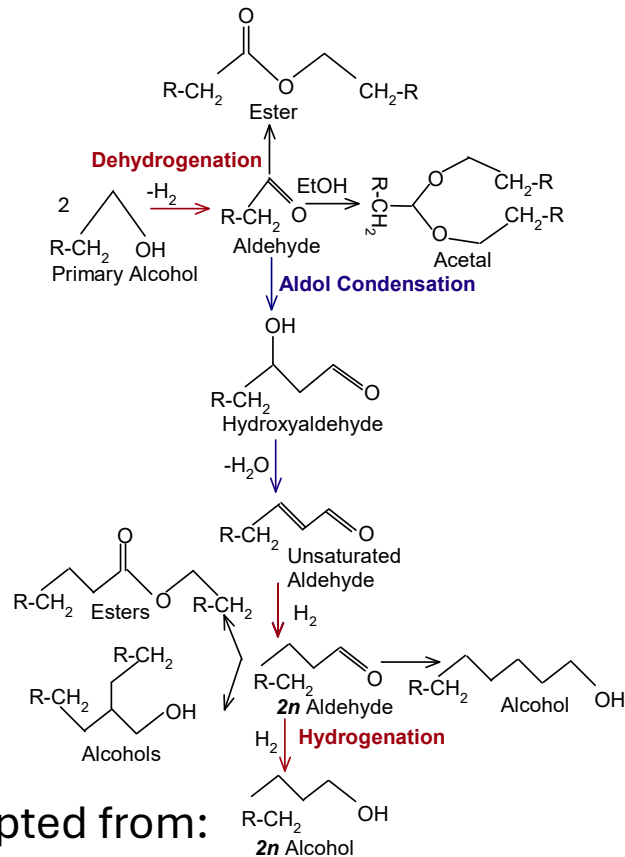
0,189

17

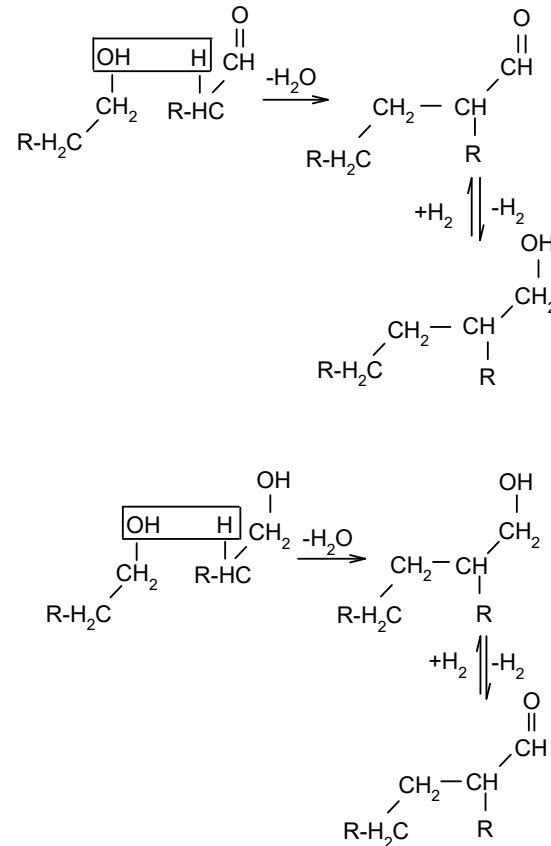


Mechanismy kondenzace vazby C-C

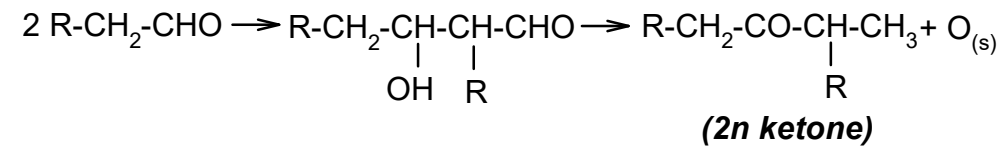
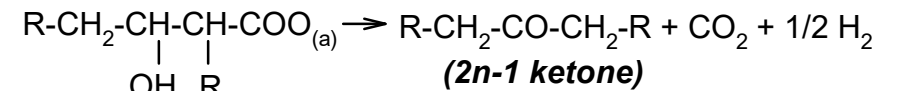
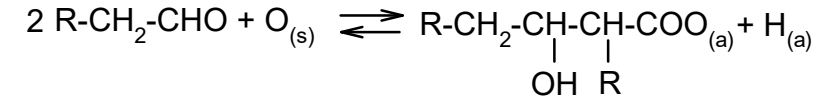
Guerbetův coupling
(de)hydrogenace +
aldolová kondenzace



Přímá dimerizace
Navrženo pro vysoké teploty



Tvorba 2n-1 a 2n ketonů



(a) adsorbed species
O_(s) lattice oxygen

Adapted from:

Vliv makro-kinetických jevů

$$\eta = \frac{3}{\phi^2} \left(\frac{dC^*}{dr^*} \right), \phi = R \sqrt{\frac{k}{D^{eff}}}, \text{ and } D^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D$$

η – efektivnostní faktor

ϕ – Thielův modul

C^* – bezrozměrná koncentrace

r^* – bezrozměrný poloměr

R – poloměr částice [m]

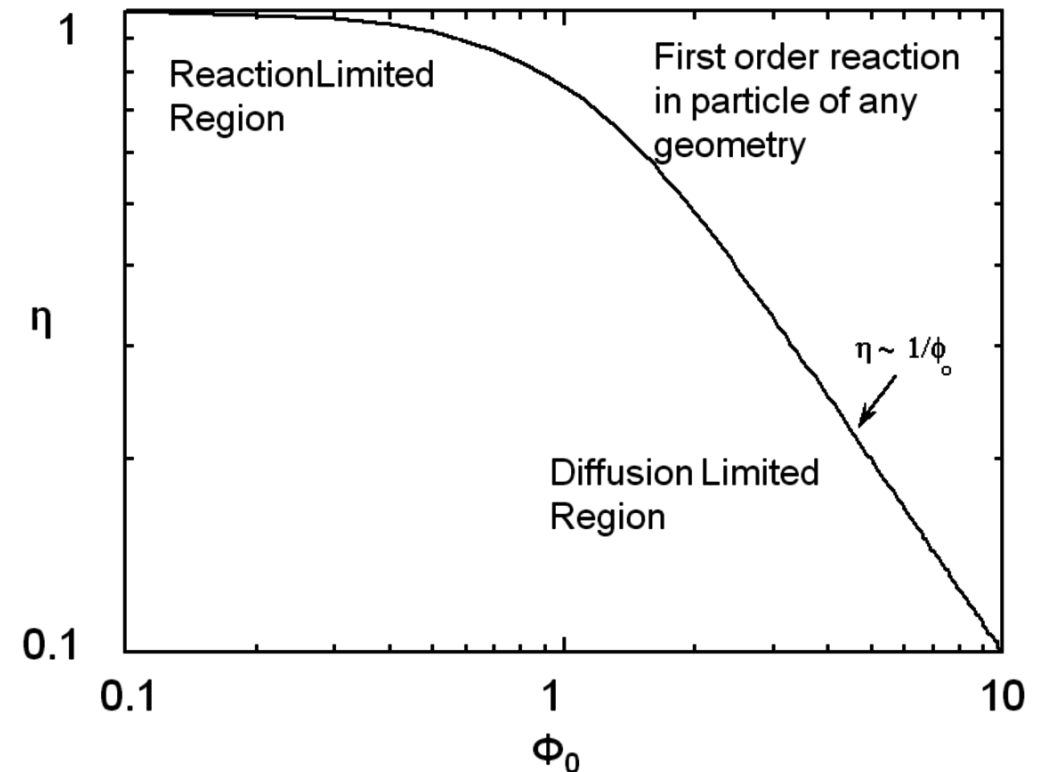
k – kinetická konstanta [s^{-1}]

D^{eff} – efektivní difusivita [m^2s^{-1}]

ε – porosita

τ – tortuosita

D – difusivita [m^2s^{-1}]



ε ; τ data source: Soukup, K.; et al. *Chem. Eng. Trans.* **2015**, 43, 841–846.