

PYROLÝZA ČESKÉHO HNĚDÉHO UHLÍ ZA PŘÍTOMNOSTI KATALYZÁTORU NA BÁZI W-Ni NA LABORATORNÍ JEDNOTCE

Lenka Jílková¹, Karel Ciahotný¹, Jaroslav Kusý²

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail:Lenka.Jilkova@vscht.cz

²Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., Budovatelů 2830, 434 37 Most

Pyrolýzní hnědouhelné dehty lze využít k rafinační úpravě k získání látek vhodných k výrobě pohonných hmot. Rafinační úprava kapalin získaných pyrolýzou z hnědého uhlí je však obtížná, protože při zahřívání reagují některé složky těchto kapalin za tvorby vysokomolekulárních látek, což vede až ke ztuhnutí zahřívané tekutiny. Proto byla zkoumána možnost rafinační úpravy těkavých produktů pyrolýzy hnědého uhlí v parní fázi ještě před jejich kondenzací dvoustupňovou termicko - katalytickou rafinací. K rafinaci byla použita v prvním stupni alumina a ve druhém stupni katalyzátor na bázi W-Ni. Tyto látky byly umístěny ve vrstvách přímo do pyrolýzního reaktoru nad vrstvu pyrolýzovaného uhlí, takže všechny těkavé pyrolýzní produkty vznikající během pyrolýzy hnědého uhlí procházely postupně oběma vrstvami. Z provedených pyrolýzních testů vyplývá, že použití katalyzátoru zlepšuje jak vlastnosti pyrolýzního plynu, tak organické fáze pyrolýzního dehtu, která je určena k dalšímu rafinačnímu zpracování.

Klíčová slova: pyrolýza, katalytická pyrolýza, W-Ni katalyzátor, hnědé uhlí, alumina

Došlo 28. 5. 2014, přijato 16. 6. 2014

1. Úvod

Pyrolýza patří mezi fyzikálně - chemické procesy probíhající za nepřístupu vzduchu. Řadí se k termickým procesům a dochází při ní k rozkladu organického materiálu na stabilní nízkomolekulární látky a tuhý zbytek.

Pyrolýzními produkty jsou pevný pyrolýzní zbytek (tzv. koks, nebo polokoks), kapalný produkt složený z vodního a organického podílu, získaný ochlazením a následnou kondenzací části těkavých produktů, a pyrolýzní plyn [1]. Pevný zbytek může být využíván jako palivo, či jako adsorbent. Kapalný produkt lze rafinačně zpracovat a následně využívat jako pohonné hmoty. Pyrolýzní plyn se v procesu používá především k ohřevu pyrolýzního reaktoru [2].

Pokud je požadavkem na pyrolýzu maximální výtěžek kapalných produktů, je toto zajištěno rychlým ohřevem pyrolýzovaného vzorku (tzv. rychlá pyrolýza) a rychlým odvodem produktů z reaktoru [3]. Vlastnosti

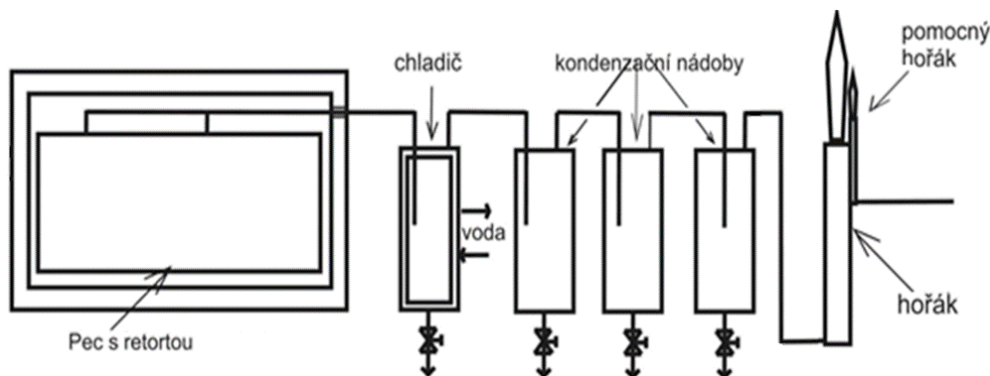
pyrolýzních produktů jsou úzce spojeny s vlastnostmi pyrolýzovaného materiálu a s procesními podmínkami [4]. S rostoucí teplotou procesu roste výtěžek prchavých látek, s čímž klesá výtěžek pevného zbytku. S rostoucí dobou zdržení produktů v reakčním prostoru dochází k sekundárním reakcím (termické krakování, polymerizace, kondenzace), čímž klesá množství kapalných produktů a mění se jejich složení [5, 6].

Teplnému rozkladu nejnáze podléhají látky, obsahující ve svých molekulách atomy síry, dusíku a kyslíku. Rozkladem dochází ke vzniku SO₂, CO, NH₃, H₂S, pyrolýzní vody a dalších produktů [1].

2. Experimentální část

2.1. Pyrolýzní jednotka

Laboratorní aparatura (obrázek 1), na které byly prováděny pyrolýzní testy, se nacházela v laboratořích Výzkumného ústavu pro hnědé uhlí a. s. v Mostě.



Obr. 1 Schéma pyrolýzní aparatury

Vsázka hnědého uhlí (0,5 kg) byla nasypana do kovové retorty, ta byla umístěna do elektricky vyhříváné pece. Retorta byla vybavena vložkou, tvořenou sítím z antikorozi oceli, která byla umístěna cca 2 cm nad uhlím a na této vložce byla vrstva aluminu (cca 1,5 cm) a případně nad ní vrstva katalyzátoru (cca 1 cm). Retorta byla vyhřívána z teploty 25 °C na 650 °C s teplotním gradientem 8,93 °C·min⁻¹ s prodlevou tří hodin na konečné teplotě. V okamžiku, kdy byla v retortě teplota 200 °C, byl systém propláchnut 20 až 30 dm³ dusíku. Vyvíjené páry a aerosoly byly vedeny do nepřímého vodního chladiče a následně do tří za sebou řazených odlučovačů, kde byl jímán kondenzát. Pyrolýzní plyn byl odebírán do vzorkovacích vaků (Tedlar), a to při teplotě 510 °C v retortě, pro následnou analýzu metodou plynové chromatografie. Přebytky plynu byly spalovány v plynovém hořáku. Po skončení pyrolýzy byl systém samovolně ochlazen na laboratorní teplotu 25 °C. Po ukončení každého pyrolýzního testu byla provedena hmotnostní bilance (množství plynu dopočítáno do 100 %) a byly analyzovány produkty.

2.2. Off-line stanovení složení plynu

Pyrolýzní plyny, které byly odebírány do plynotěsných vaků, byly analyzovány metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu GC 82TT (Labio Praha) s dvojitým tepelně vodivostním detektorem (TCD), vybavenými pozlacenými wolframovými vlákny. Na prvním TCD detektoru byly při teplotě 150 °C stanovovány obsahy H₂, O₂, N₂, CH₄ a CO. Separace složek byla prováděna na dvoumetrové nerezové koloně o průměru 3,2 mm; jako stacionární fáze bylo použito molekulové síto 5A. Nosným plynem byl argon o čistotě 5.0. Na druhém detektoru TCD byl při teplotě 150 °C stanovován CO₂. Na dvoumetrové teflonové koloně o průměru 3,2 mm byla použita stacionární fáze Porapak Q. Nosným plynem bylo helium o čistotě 4.8.

2.3. Off-line stanovení složení vodné a organické fáze pyrolýzního kondenzátu

Kvalitativní stanovení složení organické i vodné části kondenzátu bylo provedeno metodou plynové

chromatografie na chromatografu Hewlett Packard HP 6890 s hmotnostním detektorem MSD 5973. Plynový chromatograf byl opatřen kolonou DB XLB o délce 30 m a průměru 0,25 mm. Nosným plynem bylo helium (4.8). Termostat udržoval první minutu kolonu na teplotě 50 °C. Následně se teplota zvyšovala z 50 °C na 300 °C s teplotním gradientem 10 °C·min⁻¹. Na teplotu 300 °C byla kolona vyhřívána ještě dalších 6 minut.

2.4. Pyrolýzovaný materiál

Surovinou pro pyrolýzu bylo hnědé uhlí ze severočeského lomu ČSA. Základní vlastnosti tohoto hnědého uhlí jsou uvedeny v tabulce 1.

Tab. 1 Vlastnosti hnědého uhlí

| Parametr | Hnědé uhlí, ČSA |
|--|-----------------|
| W ^a [% hm.] | 6,9 |
| A ^a [% hm.] | 5,31 |
| S _t ^d [% hm.] | 0,95 |
| C ^d [% hm.] | 74,6 |
| V ^d [% hm.] | 57,7 |
| Q _s ^d [MJ·kg ⁻¹] | 31,33 |

W^a – voda analytická, A^a – popel analytický, S_t^d – celková síra v sušině, C^d – uhlík v sušině, V^d – prchavá hořlavina v sušině, Q_s^d – spalné teplo sušiny

Při pyrolýzách bylo v prvním případě použito samotné hnědé uhlí, ve druhém případě hnědé uhlí s aluminou a ve třetím případě hnědé uhlí s aluminou a s katalyzátorem na bázi W-Ni.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Hmotnostní bilance

Tabulka 2 obsahuje hmotnostní bilance jednotlivých pyrolýz. Z tabulky 2 vyplývá, že použití vrstvy aluminu, či vrstvy aluminu a vrstvy katalyzátoru nemá výrazný vliv na výtěžky jednotlivých produktů. Výjimku tvoří lehké snížení výtěžku organického podílu pyrolýzních dehtů z 5,03 % hm. (hnědé uhlí) na 4,80 % hm. (hnědé uhlí s aluminou) a na 3,70 % hm. (hnědé uhlí s aluminou a katalyzátorem).

Tab. 2 Hmotnostní bilance pyrolýz

| | HU | | HU + vrstva aluminu | | HU + vrstva aluminu + vrstva katalyzátoru | |
|----------------------------------|--------------|---------------|---------------------|---------------|---|---------------|
| | Hmotnost [g] | Podíl [% hm.] | Hmotnost [g] | Podíl [% hm.] | Hmotnost [g] | Podíl [% hm.] |
| Navážka | 500 | 100 | 500 | 100 | 500 | 100 |
| Polokoks | 257,14 | 51,43 | 258,93 | 51,79 | 259,51 | 51,9 |
| Vodní fáze pyrolýzního dehtu | 110,5 | 22,1 | 107,71 | 21,54 | 114 | 22,79 |
| Organická fáze pyrolýzního dehtu | 25,14 | 5,03 | 24 | 4,8 | 18,48 | 3,7 |
| Plyn + ztráty | - | 21,44 | - | 21,87 | - | 21,61 |

3.2. Složení pyrolýzních plynů

Tabulka 3 obsahuje výsledky chromatografických analýz jednotlivých pyrolýzních plynů.

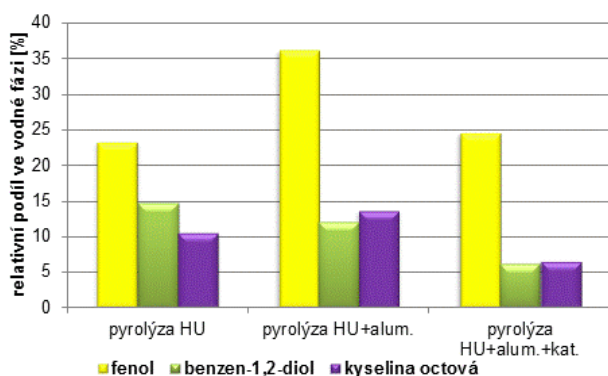
Tab. 3 Složení pyrolýzních plynů [% hm.]

| Složka | HU | HU + vrstva aluminy | HU + vrstva aluminy + vrstva katalyzátoru |
|------------------|-------|---------------------|---|
| Vodík | 0,65 | 1,31 | 10,73 |
| Kyslík | 1,20 | 0,89 | 0,51 |
| Dusík | 7,57 | 6,04 | 5,70 |
| Oxid uhelnatý | 10,71 | 12,46 | 14,80 |
| Methan | 6,84 | 8,52 | 9,68 |
| Oxid uhličitý | 38,47 | 39,12 | 35,84 |
| Ethen | 0,13 | 0,31 | 0,41 |
| Ethan | 0,42 | 1,30 | 1,51 |
| Propen | 0,33 | 0,45 | 0,48 |
| Propan | 0,50 | 0,65 | 0,82 |
| dopočet do 100 % | 33,18 | 28,95 | 19,52 |

Z analýzy pyrolýzních plynů vyplývá, že při použití vrstvy katalyzátoru výrazně stoupá v plynu obsah vodíku. Zároveň stoupá i obsah oxidu uhelnatého a methanu. Naopak podíl dusíku a oxidu uhličitého v plynu s použitím vrstvy katalyzátoru při pyrolýze klesá.

3.3. Složení vodných fází pyrolýzních dehtů

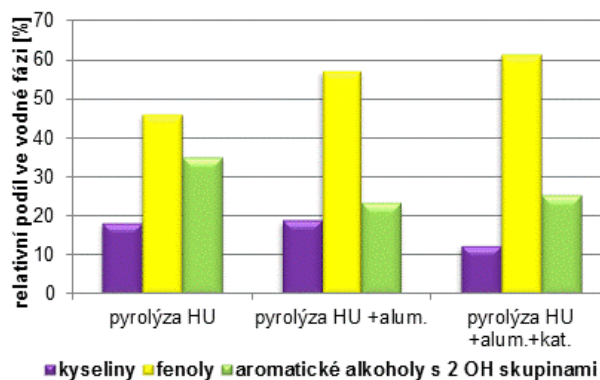
V každém vzorku vodné fáze bylo metodou GC-MS identifikováno cca 25 látek. Jednalo se především o polární látky; fenol (cca 23 – 36 % podíl mezi organickými látkami), benzen-1,2-diol (cca 6 – 15 % podíl) a kyselinu octovou (cca 6 – 13 % podíl). Graf na obrázku 2 znázorňuje obsahy výše zmíněných látek ve vodných fázích pyrolýzních dehtů.



Obr. 2 Obsah fenolu, benzen-1,2-diolu a kyseliny octové ve vodné fázi kondenzátu

Procenta ve všech případech znamenají procentuální podíl píku dané látky na celkové ploše píků všech identifikovaných látek v dané kapalné fázi. Z grafu na obrázku 2 vyplývá, že s použitím vrstev aluminy a katalyzátoru při pyrolýze hnědého uhlí klesá podíl benzen-

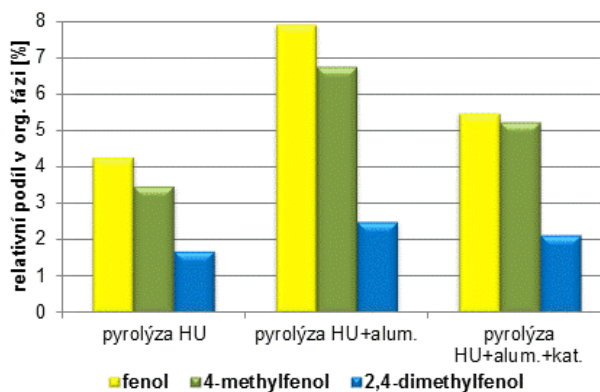
1,2-diolu ve vodné fázi. U fenolu a kyseliny octové není tento trend tak jednoznačný. Ten je patrný až tehdy, porovnáme-li celé skupiny identifikovaných látek rozdělených dle funkčních skupin (obrázek 3).



Obr. 3 Obsahy skupin ve vodné fázi kondenzátu

3.4. Složení organických fází pyrolýzních dehtů

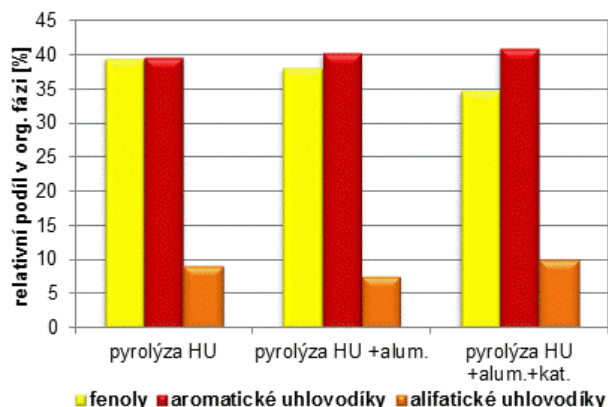
V každém vzorku organické fáze kondenzátu bylo metodou GC-MS identifikováno přes 100 látek. Mezi těmito látkami byl identifikován např. fenol (cca 4 až 8 % podíl mezi organickými látkami), 4-methylfenol (3 – 7 % podíl) a 2,4-dimethylfenol (cca 1,5 – 2,5 % podíl). Graf na obrázku 4 vyjadřuje zastoupení těchto látek v organických fázích pyrolýzních dehtů. Procenta ve všech případech znamenají procentuální podíl píku dané látky na celkové ploše píků všech identifikovaných látek v dané fázi.



Obr. 4 Obsah fenolu, 4-methylfenolu a 2,4-dimethylfenolu v organické fázi kondenzátu

Z grafu na obrázku 4 není patrný trend u zjištěných fenolů, respektive nejvyšší podíl výše zmíněných fenolů vykazuje organická fáze z pyrolýzy hnědého uhlí s vrstvou aluminy.

Jaký je trend pro jednotlivé skupiny látek ukazuje graf na obrázku 5. Největší podíl měly v organické fázi z pyrolýzy hnědého uhlí aromatické uhlovodíky a fenoly. Podíl fenolů v organických fázích klesá z 39,6 % (pyrolýza hnědého uhlí) na 38,2 % (pyrolýza hnědého uhlí s vrstvou aluminy), poté až na 34,9 % (pyrolýza hnědého uhlí s vrstvou aluminy a vrstvou katalyzátoru).



Obr. 5 Obsahy skupin v organické fázi kondenzátu z jednotlivých pyrolýz

Při použití vrstvy aluminu, či vrstvy aluminu a vrstvy katalyzátoru, obsahují organické fáze kondenzátu největší podíl aromatických uhlovodíků (např. toluen, xyleny, naftalen).

Pokles obsahu fenolů a substituovaných fenolů lze přisuzovat pozitivnímu vlivu použitého katalyzátoru, a to i v případě, že pracovní podmínky katalyzátoru nebyly optimální (nízká teplota v počáteční fázi pyrolýzy a vysoká finální teplota).

4. Závěr

S použitím vrstvy aluminu popř. vrstvy aluminu a nad ní vrstvy katalyzátoru během pyrolýzy hnědého uhlí roste podíl vodíku, oxidu uhelnatého a methanu v pyrolýzním plynu. Naopak obsah dusíku a oxidu uhličitého v pyrolýzním plynu klesá. Rostoucí podíl vodíku v plynu podporuje žádoucí reakce v reakčním prostoru pro lepší vlastnosti dehtů určených pro další rafinační zpracování.

Použití vrstvy katalyzátoru způsobuje částečné snížení obsahu fenolů v organické fázi pyrolýzního kondenzátu a dvojsytných fenolů i ve vodné fázi pyrolýzního kondenzátu. V současné době se připravuje samostatně vyhřívaný reaktor, kam bude umístěn katalyzátor. Tím bude zajištěn minimální výkyv teplot a toto opatření by mělo vést k dalšímu snížení obsahu fenolů a jiných kyslíkatých látek v kapalných produktech pyrolýzy.

Poděkování

Práce byla financována z účelové podpory na specifický vysokoškolský výzkum (MŠMT č. 20/2013).

Literatura

1. Ciahotný K., Kusý J., Jilková L., Procházková A., Vrbová V., Káňa J.: Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin, *Aprochem 2011*, Kouty nad Desnou 11. - 13. 4. 2011, sborník, 1. díl, str. 305.
2. Cornelissen T., Jans M., Stals M., Kuppens T., Thewys T., Janssens G. K., Pastijn H., Yperman J., Reggers G., Schreurs S., Carleer R.: Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 85, 2009, 87.
3. Venderbosch R. H., Prins W.: Fast pyrolysis technology development. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 6, 2010, 178.
4. Gerhartz W.: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, svazek A7, VCH, páté vydání, Weinheim 1986.
5. Carrier M., Hugo T., Gorgens J., Knoetze H.: Comparison of slow and vacuum pyrolysis of sugar cane bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 90, 2011, 12.
6. Chen Y., He R.: Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 90, 2011, 72.

Summary

Lenka Jilková¹, Karel Ciahotný¹, Jaroslav Kusý²

¹*Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Prague, Czech Republic*

²*Brown Coal Research Institute, Budovatelů 2830, 434 37 Most, Czech Republic*

Pyrolysis of Czech brown coal with catalyst based on W-Ni on laboratory unit

Tars from pyrolysis of a brown coal could be refined to get compounds suitable for the fuel production. However a refining of liquids from brown coal pyrolysis is difficult because of producing of high molecular compounds what leads to a sample solidification. Therefore we suggested a possibility of the product treatment in gas phase during the pyrolysis using a catalyst. It was suggested a two-step process: the thermic-catalytic refining. In the first step alumina was used and in the second step the catalyst based on W-Ni was used. Alumina and the catalyst were placed in layers above the batch of coal, so the volatile products passed through the layers of alumina and catalyst.

Pyrolysis tests have shown that using of catalyst improves the gas properties and the properties of organic part from the liquid product which are determined for the further processing.