

PYROLÝZA HNĚDÉHO UHLÍ S VYSOKÝM OBSAHEM PRCHAVÝCH LÁTEK

Lenka Jilková^a, Karel Cíahotný^a, Radek Černý^b, Jaroslav Kusý^c, Josef Valeš^c

^a VŠCHT Praha FTOP, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: lenka.jilkova@vscht.cz

^b Výzkumný ústav anorganické chemie (VÚAnCh), Výzkumný program Efektivní rafinérské technologie (UniCRE-EFFRET), Areál Chempark Záluží 1, 436 70 Litvínov, Česká republika; tel. +420 476 163 735,
e-mail: radek.cerny@vuanch.cz

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

Hnědé uhlí je v České republice perspektivní surovinou pro pyrolýzní procesy; kapalné produkty z pyrolýzy hnědého uhlí s vysokým obsahem dehtu jsou vhodné k výrobě pohonných hmot procesem hydrogenační rafinace.

Na pilotní jednotce bylo pyrolýzováno hnědé uhlí při ohřevu na konečnou teplotu 650 °C. Po pyrolýze byla provedena hmotnostní bilance produktů pyrolýzy, off-line rozbor pyrolýzního plynu a analýza kapalných produktů na GC-MS. Hmotnostní bilanci byl zjištěn nejvyšší výtěžek pro polokoks (43 % hm.). Pyrolýzní plyn obsahoval v největší míře methan, vodík a oxidy uhlíku. Po oddělení organické fáze z kondenzátu bylo zjištěno, že tato fáze obsahuje především alifatické uhlovodíky a aromatické uhlovodíky s jedním i více benzenovými jádry a fenoly. Vodná fáze z kondenzátu pak obsahovala především fenoly a jejich deriváty a karboxylové kyseliny. Cílem práce je stanovit, zda je možné tento produkt zařadit do výroby pohonných hmot v rafinériích, či jaké úpravy musí být nejdříve s organickou fází kapalného produktu provedeny.

Klíčová slova: pyrolýza, hnědé uhlí, kapalné produkty

Došlo: 23. 10. 2013, přijato 17. 12. 2013

1. Úvod

Fosilní paliva nejsou nevyčerpatelný zdroj energie a jejich prosté spalování nevyužívá plně jejich energetický potenciál. To má v posledních letech za následek výrazný rozvoj nových technologií pro získávání energie a výrobu pohonných hmot. Jednou z alternativ ke spalování je pyrolýza. Její výhodou je, že, na rozdíl od spalování, koncentruje těžké kovy v pevném pyrolýzním zbytku. Navíc jsou všechny produkty pyrolýzy využitelné k získávání energie, nebo jako surovina v chemickém průmyslu [1, 2, 3].

Během pyrolýzy vzniká několik produktů, a to pevný pyrolýzní zbytek, který bývá označován jako koks nebo polokoks, kapalný produkt, složený z organického a vodního podílu, který se získává ochlazením a následnou kondenzací části těkavých produktů, a pyrolýzní plyn [4]. Pevný zbytek se může využívat jako palivo, či adsorbent. Kapalný produkt lze využívat jako palivo, nebo jako surovinu do pro chemický průmysl, popř. ho rafinačně zpracovat a následně využívat jako náhradu za pohonné hmoty. Pyrolýzní plyn obsahuje spalitelnou část (uhlovodíky - především CH₄; H₂; CO) a inertní část (CO₂ a N₂). Kvantitativní zastoupení jednotlivých složek je závislé na vstupním materiálu a na procesních podmínkách [3]. Pyrolýzní plyn se používá především k ohřevu pyrolýzního reaktoru [5]. V případě požadavku na maximální výtěžek kapalných produktů je toto zajištěno rychlou pyrolýzou a rychlým odvodem produktů z reakčního prostoru [6]. I vlastnosti kapalného produktu a pevného zbytku jsou úzce spojeny

s vlastnostmi pyrolýzovaného materiálu a s procesními podmínkami [7]. S rostoucí teplotou pyrolýzy roste výtěžek prchavých látek a klesá výtěžek pevného zbytku. S rostoucí dobou zdržení produktů v reaktoru dochází k sekundárním reakcím (termické krakování, polymerizace, kondenzace), čímž klesá množství kapalných produktů a mění se jejich složení [8, 9].

Kapalný pyrolýzní produkt má typicky červenohnědou až černou barvu, a to v závislosti na jeho chemickém složení a přítomnosti mikročástic uhlíku. Pyrolýzní oleje mají kouřové aroma a výpary mohou být dráždivé pro oči. Viskozita je závislá na množství vody v produktu, obecně lze říci, že s klesajícím podílem vody v pyrolýzním oleji roste jeho viskozita. Z důvodu vysoké reaktivity dehtů nemůže být vodná fáze odstraněna konvenčními metodami, např. destilací [10].

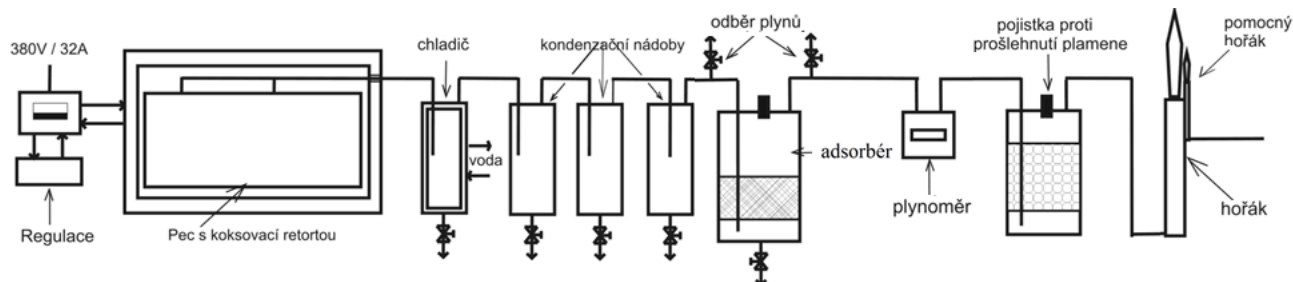
V tomto článku jsme se zaměřili na kapalný pyrolýzní produkt, jelikož cílem práce je tento produkt zařadit do výroby pohonných hmot v rafinériích, tzn., že je nejdříve nutné separovat vodnou a organickou fází, dále musí být zjištěno, zda je složení organické fáze vhodné pro použití k výrobě pohonných hmot, popř. navrhnout další úpravu organické fáze před takovýmto použitím.

Uhlí je heterogenní směs převážně organického charakteru. Ke zkapaňování jsou vhodná uhlí, která obsahují vysoký podíl vodíku (hnědá uhlí a lignity) a vysoký podíl reaktivních macerátových skupin [1, 2]. Pro naše pyrolýzní testy bylo vybráno hnědé uhlí, které bylo vyhodnoceno jako nejvhodnější pro pyrolýzu s účelem dalšího rafinačního zpracování organického podílu kapalného produktu [11, 12].

2. Experimentální část

2.1. Pyrolýzní jednotka

Hnědé uhlí bylo pyrolýzováno na pilotní jednotce ve Výzkumném ústavu pro hnědé uhlí a. s., Most.



Obr. 1: Schéma pyrolýzní jednotky [13]

Ocelová retorta (71 x 51 x 6 cm) je umístěna v elektricky otopěné peci a je opatřena termočládky, jež snímají teplotu na topné stěně, na stěně retorty a uvnitř retorty. Těkavé produkty odchází potrubím do nepřímého vodního chladiče a poté do tří kondenzačních nádob s kónickým dnem, což usnadňuje jímání kondenzátu. Pyrolýzní plyn pokračuje přes adsorbér, který je naplněn aktivním uhlím pro záchyt zbytku dehtu a odstranění siřných látek z plynu. Plyn poté prochází plynoměrem a přes pojistku proti prošlehnutí plamene do plynového hořáku, kde je spalován.

Teplotní program (teplota topné stěny) byl nastaven tak, aby teploty 650 °C bylo dosaženo během dvou hodin a tato teplota byla udržována další 4 hodiny, což odpovídá teplotě na topné stěně. Po ukončení ohřevu docházelo k samovolnému chlazení systému. Hodnoty aktuálních teplot a objem vyvíjeného plynu (procházející plynoměrem) byly v průběhu testu odečítány každých patnáct minut. Pyrolýzní plyn byl odebírán každou hodinu v odběrném místě a byl ihned podroben GC analýze. Organická fáze byla z kapalného kondenzátu oddělena od pyrogenické vody v dělicích nádobách, a to na základě rozdílných hustot. Obě fáze byly posléze podrobeny analýze na GC-MS.

2.2. Off-line stanovení složení plynu

Pyrolýzní plyny, které byly odebírány každou hodinu do plynotěsných vaků, byly analyzovány metodou plynové chromatografie na plynovém chromatografu GC 82TT LABIO Praha s dvojitým tepelně vodivostním detektorem (TCD) s 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.

Po stanovení výtěžků jednotlivých produktů byla provedena jejich analýza. Schéma pyrolýzní jednotky je uvedeno na obr. 1.

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 kapilární 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 (teplotní gradient 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 z lomu ČSA. Základní vlastnosti použitého hnědého uhlí jsou uvedeny v následující tabulce (tab. 1).

Tab. 1: Vlastnosti pyrolýzovaného 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
zrnitost [mm]	3,15-30

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

3. Výsledky a diskuse

3.1. Hmotnostní bilance pyrolýzních produktů

Po ukončení pyrolýzy byla provedena hmotnostní bilance. Výsledky bilance, zastupující jeden ze dvou pyrolýzních testů probíhajících za stejných procesních podmínek, jsou shrnuty v následující tabulce (tab. 2).

Tab. 2: Hmotnostní bilance pyrolýzy

	Hmotnost [g]	Podíl [% hm.]
navážka	15000	100
pevný zbytek	6454	43,0
voda+dehet	4603	30,7
dehet	1801	12
pyrogen. voda	2757	18,4
ztráty při dělení	45,5	0,3
plyn*	4010 l (3510 g)	23,4
ztráty	21	2,9

*objem plynu odečtený za daných podmínek měření

Z bilance vyplývá, že výtěžek kapalného produktu činí 30,7 % hm. z navážky pyrolýzovaného vzorku. Po oddělení vodné fáze tvoří žádaný organický podíl (dehet) 12 % hm. z celkového množství produktů.

3.2. Vývin plynu a teplota v retortě v závislosti na čase

Množství plynných produktů odcházejících z pyrolýzní jednotky během pyrolýzy je spolu s teplotou nastavenou na regulátoru topení pyrolýzní pece a teplotou v pyrolýzní retortě uvedeno na obr. 2.

V grafu na obr. 2 znázorňuje modrá křivka (teplota naprogramovaná) teplotu na topné stěně, která byla nastavena počítačem. Červená křivka (teplota v retortě) vyjadřuje teplotu, která byla měřena termočlánkem uprostřed retorty. Rozdíly mezi teplotou naprogramovanou a skutečnou teplotou jsou dány postupným ohřevem materiálu, ke kterému docházelo směrem od topných stěn ke středu retorty.

Z grafu uvedeného na obr. 2 vyplývá, že během pyrolýzy byla pozorována dvě maxima vývinu plynů z pyrolýzovaného materiálu, a to při teplotě cca 100 °C a při teplotě cca 500 °C. První maximum připadá patrně

na vodní páru a desorbované plyny odcházející ze zahřívání uhelné hmoty, druhé pak na uvolňované těkavé organické látky (prchavou hořlavinu).

3.3. Složení pyrolýzních plynů

Pyrolýzní plyny byly během pyrolýzy odebírány každou hodinu do plynotěsných vaků a během několika minut byly analyzovány metodou plynové chromatografie. Výsledky analýz jsou shrnuty v následujícím grafu (obr. 3).

Z grafu je zřejmé, že se pyrolýzní plyny skládaly zejména z methanu, oxidu uhličitého a vodíku. S rostoucí teplotou v reakčním prostoru klesá obsah methanu a oxidu uhličitého v odebraném pyrolýzním plynu, naopak roste podíl vodíku.

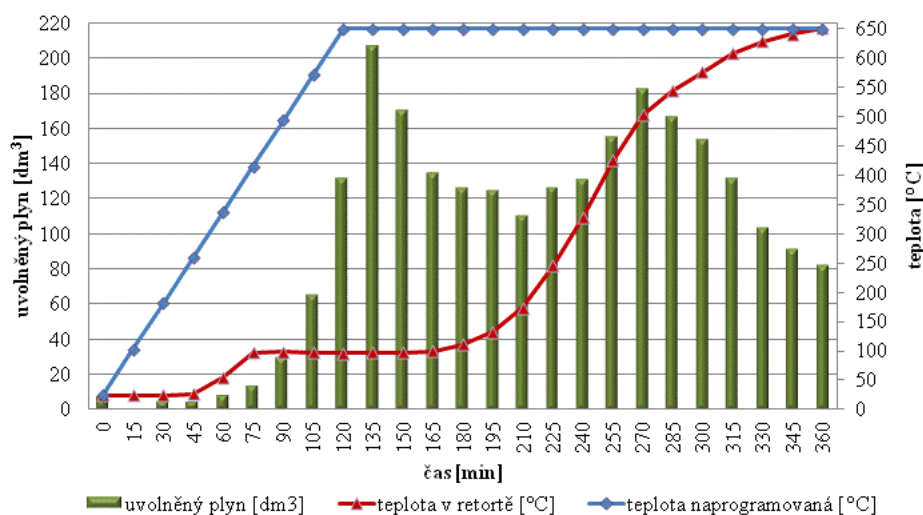
3.4. Složení organické fáze kapalného produktu

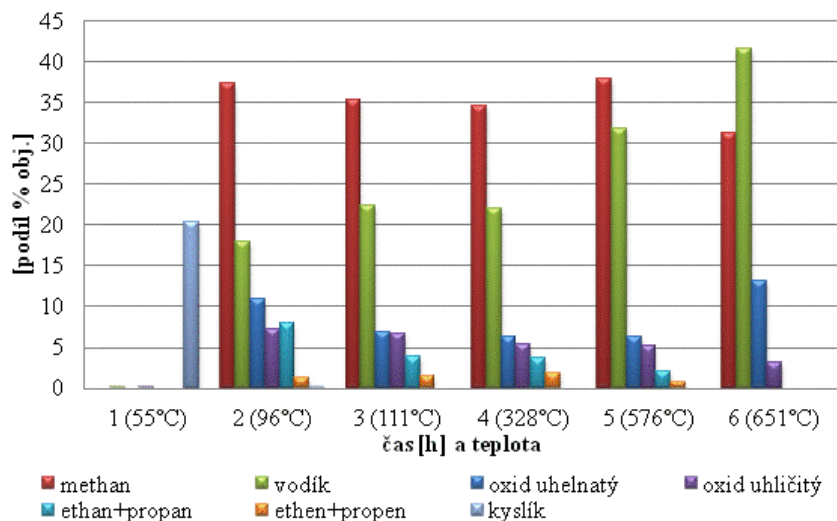
Během pyrolýzy byl kapalný produkt (kondenzát těkavých produktů odcházejících z reakčního prostoru) jímán do kondenzačních nádob. Po ukončení pyrolýzy byl tento kondenzát rozdělen na organickou a vodnou fázi, a to na základě rozdílných hustot. Obě fáze byly analyzovány na GC-MS.

Tab. 3 obsahuje nejvýznamnější identifikované látky organické fáze kondenzátu (celkem bylo identifikováno cca 120 látek). Tabulka ukazuje jejich podíly v organické fázi podle podílu plochy píku pro danou látku vzhledem k celkové ploše všech píků.

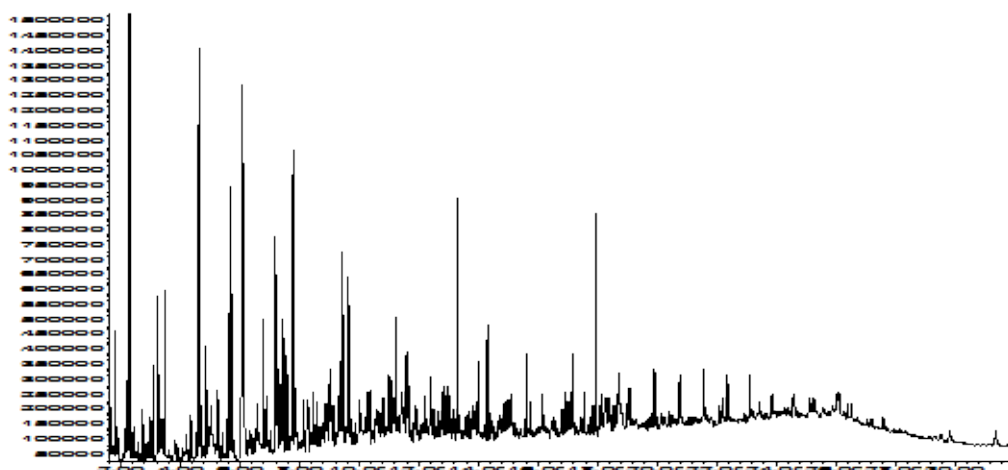
V největších koncentracích se v organické fázi kondenzátu vyskytovaly fenoly a substituované monoa diaromáty. Dále byly v organické fázi kondenzátu identifikovány následující látky: alifatické uhlovodíky (nasycené i nenasycené), benzen, polyaromatické uhlovodíky a jejich deriváty.

Další tabulka (tab. 4) obsahuje výsledky elementární analýzy organického podílu kapalného pyrolýzního produktu.

**Obr. 2:** Vývin plynu a teplota v retortě v závislosti na čase



Obr. 3: Složení pyrolýzních plynů



Obr. 4: Chromatogram organické fáze kapalného produktu

Tab. 3: Nejvýznamnější identifikované látky organické fáze

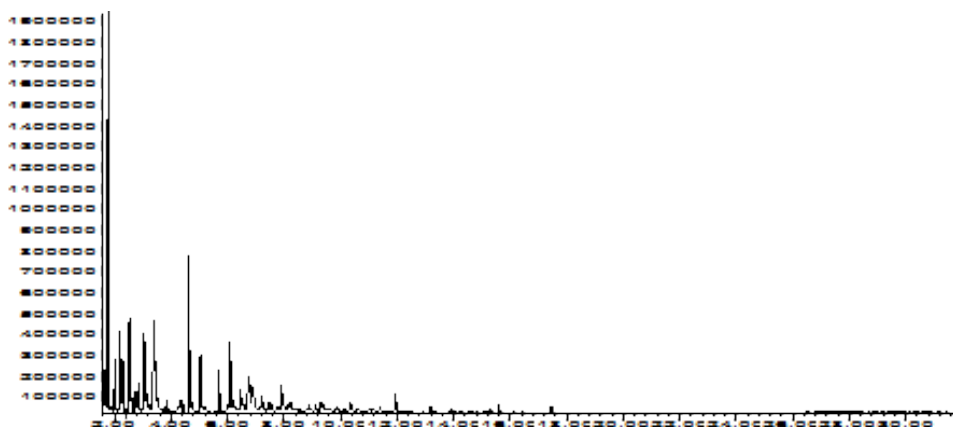
Retenční čas [min]	Složka	Podíl [% rel.]
3,222	1,3-dimethylbenzen	1,9
4,628	fenol	4,3
5,703	2-methylfenol	2,7
6,065	4-methylfenol	4,1
6,103	3-methylfenol	3,7
7,179	dimethylfenol	2,4
7,240	dimethylfenol	2,7
9,030	dimethyl-1H-inden	2,0
9,461	2-methylnaftalen	2,1
13,302	trimethylnaftalen	3,1

Tab. 4: Elementární složení organické fáze kapalného produktu

Prvek	Koncentrace [% hm.]
N	0,8
C	71,8
H	8,3
S	0,6
O	12,6

3.5. Složení vodné fáze kapalného produktu

Vodná fáze obsahovala v největší míře fenoly, jejich deriváty a karboxylové kyseliny. Tab. 5 obsahuje nejvýznamnější identifikované látky, obsažené ve vodné fázi kondenzátu stanovené pomocí GC-MS (celkem identifikováno cca 30 látek). Jejich podíly ve vodné fázi byly opět odhadnuty podle podílu plochy píků pro danou látku vzhledem k celkové ploše všech píků.



Obr. 5: Chromatogram vodné fáze kapalného produktu

Vodná fáze obsahovala v největší míře fenoly, jejich deriváty a karboxylové kyseliny.

Tab. 5: Nejvýznamnější identifikované látky vodné fáze

retenční čas [min]	složka	podíl [% rel.]
1,700	kys. octová	4,3
1,962	kys. propanová	1,8
4,628	fenol	29,8
5,703	2-methylfenol	6,1
6,057	4-methylfenol	7,8
6,088	3-methylfenol	9,1
7,855	benzen-1,2-diol	14,1
8,823	3-methylbenzen-1,2-diol	2,0
9,268	4-methylbenzen-1,2-diol	5,5
10,582	3,5-dihydroxytoluen	2,0

4. Závěr

Na pilotní jednotce ve VÚHU, a.s. Most byly provedeny pyrolýzy hnědého uhlí. Výtěžek kapalných produktů se pohyboval těsně nad 30 % hm., organický podíl pak činil 12 % hm.

Během pyrolýzy byla pozorována dvě maxima ve vývoji těkavých produktů, a to při teplotě cca 100 °C a druhé maximum při teplotě cca 500 °C uvnitř retorty.

Pyrolýzní plyny obsahovaly především methan, jehož podíl, spolu s CO₂, s rostoucí teplotou pyrolýzy klesal, na rozdíl od obsahu vodíku, jehož podíl v pyrolýzním plynu rostl.

Vodná fáze pyrolýzního kondenzátu obsahovala zejména kyslíkaté sloučeniny, především fenoly a jejich deriváty a karboxylové kyseliny.

V organické fázi pyrolýzního kondenzátu byly identifikovány následující látky: alifatické uhlovodíky (nasyčené i nenasycené), benzen a fenol a jejich alkylované deriváty, a další aromatické uhlovodíky včetně jejich alkylovaných derivátů.

Organická fáze kondenzátu obsahuje cca 12,5 % kyslíku (fenoly), z toho vyplývá, že pro využití tohoto pyrolýzního produktu v rafinérských procesech jsou nutné další úpravy v podobě např. hydrogenačního zpracování.

Poděkování

Tato práce vznikla v souvislosti s realizací projektu UniCRE, který je financován z prostředků Evropského fondu pro regionální rozvoj EU a státního rozpočtu ČR.

Literatura

- Šafařová M., Kusý J., Anděl L.: Brown coal hydro-treatment, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2010, 89, 265-270
- Kusý J. et al.: Hydrogenation proces of the tar obtained from the pyrolysis of brown coal, *Fuel*, 2012, 101, 38-44
- Honus S., et al.: Gaseous Components from Pyrolysis - Characteristics, Production and Potential for Energy Utilization, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 25. 11. 2013 - accepted manuscript
- Ciahotný K., et al.: Kopyrolýza hnědého uhlí a řepkových pokrutin, *Aprochem 2011*, 11. - 13. 4. 2011, Kouty nad Desnou, sborník, 1. díl, 305-312
- Cornelissen T., et al.: Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2009, 85, 87-97
- Venderbosch R. H., Prins W.: Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioprod. Biorefin.*, 2010, 6, 178-208
- Gerhartz W.: *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5th ed. Weinheim: VCH, 1986. Volume A7. ISBN 3-527-20107-6
- Carrier M., et al.: Comparison of slow and v vacuum pyrolysis of sugar cae bagasse. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, 90, 12-26
- Chen Y., He R.: Fragmentation and diffusion model for coal pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 2011, 90, 72-79

10. Venderbosch R. H., Prins W. Fast pyrolysis technology development, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 2010, 6, 178-208
11. Rathsack p., Kroll M. M., Otto M.: Analysis of high molecular compounds in pyrolysis liquids from a german brown coal by FT-ICR-MS, *Fuel*, 2014, 115, 461-468
12. Šafařová M., Kusý J., Výzkum fyzikálně chemických vlastností hmot dotčených těžbou a užitím uhlí a jejich vlivů na životní prostředí v regionu severozápadních Čech, *Zpravodaj Hnědé uhlí*, 2/2004, s. 9–12, 2004, ISSN: 1213-1660
13. Kusý J., et al.: Vývoj a testování poloprovozní koksovací jednotky, *Paliva*, 2011, 3, 138-143

Summary

*Lenka Jilková^a, Karel Cíahotný^a, Radek Černý^b,
Jaroslav Kusý^c, Josef Valeš^c*

*^aInstitute of Chemical Technology, Prague, Faculty
of Environmental Technology, Department of Gas, Coke
and Air Protection*

*^b Research Institute of Inorganic Chemistry
^cThe Brown Coal Research Institute, j.s.c*

Pyrolysis of brown coal with high content of volatile compounds

The brown coal pyrolysis was estimated on pilot unit at 650 °C to produce liquid product (organic and water parts). The mass balance of pyrolysis products and analysis of gas composition and liquids composition were carried out. The mass balance showed that the highest yield had coke (43 % wt.). The pyrolysis gas contained mostly methane, hydrogen and carbon oxides. The organic part was separated out of the liquid product by sedimentation. Water part contained mostly oxygen organic compounds like phenols and carboxylic acids. Organic part contained phenols and hydrocarbons (aliphatic and aromatic hydrocarbons).

The content of oxygen in organic part of liquid pyrolysis product was rather high and therefore the subsequent treatment of this product is necessary to produce liquid fuels.