

## HALOGENERIVÁTY V PLASTECH A JEJICH SOUVISLOST S PYROLÝZOU

Marek Staf<sup>a</sup>, Vít Šrámek<sup>a,b</sup>, Michael Pohořelý<sup>b,c</sup>

<sup>a)</sup>Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

<sup>b)</sup>Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

<sup>c)</sup>Ústav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: marek.staf@vscht.cz

*Přehledový článek se věnuje problematice pyrolýzy odpadních plastů za účelem výroby především materiálově využitelných kapalných a plynných produktů. Je diskutován problém v podobě termicky labilních halogenovaných sloučenin přítomných v surovině. První část se zaměřuje konkrétně na halogenované zpomalovače hoření a jejich toxikologická i environmentální rizika. Pyrolýza s následným materiálovým využitím kapalného produktu je zmíněna jako perspektivní alternativa schopná oproti standardní recyklaci odpadních plastů řešit problém s přítomností halogenderivátů. Navazující druhá část shrnuje výzkumy, které hledaly vhodné postupy odstraňování anorganicky a organicky vázaného chloru a bromu z pyrolýzních organických kondenzátů – tj. pyrolýzních olejů. Dehalogenační postupy jsou rozděleny do několika kategorií podle podstaty procesu a též podle způsobu aplikace příslušného činidla, katalyzátoru nebo sorbentu. V rámci každé skupiny jsou stručně shrnuty výsledky publikované v dostupné literatuře. Při jejich komentování je hlavní důraz kladen na použitelnost získaných pyrolýzních olejů jako suroviny pro rafinační zpracování a výrobu nových polymerů. V závěru je nastíněn plán experimentů, které budou realizovány v průběhu vlastního výzkumu dané problematiky autorským kolektivem. Je popsána vsádková aparatura se svislou retortou umožňující za různých teplot studovat plynné, kapalně a pevné produkty pyrolýzy. Dále je zmíněna kontinuálně pracující aparatura pro testování účinnosti adsorpčního odlučování halogenovodíků z plynných směsí za vysokých teplot a kontinuální katalytický systém umožňující studovat rozklad organických halogenovaných derivátů.*

*Klíčová slova: retardanty hoření, toxicita, potraviny, recyklace, pyrolýza*

Došlo 24. 08. 2020, přijato 25. 09. 2020

### 1. Úvod

Halogeny jsou v plastech přítomny buď jako funkční skupina v příslušných monomerech (např. polyvinylchlorid, polytrifluorchlorethylen aj.), nebo v aditivních upravujících vlastnosti produktu. V obou případech však představují značnou komplikaci při energetickém i materiálovém využití odpadních plastů.

Jako alternativa ke standardní recyklaci nebo spalování je aktuálně na řešitelském pracovišti testována pyrolýza s následným průmyslovým využitím kapalně frakce. Článek se přednostně věnuje problematice termického zpracování odpadních plastů obsahujících halogenderiváty pocházející zejména ze zpomalovačů hoření. Důvodem je, že tyto látky představují početnější skupinu sloučenin a jejich přítomnost ve výrobcích z recyklátu je spojená s významnými zdravotními riziky.

#### 1.1. Rozsah studie

V první části příspěvku jsou shrnuta hlavní toxikologická rizika související s obsahem halogenovaných zpomalovačů hoření. Pro přehlednost je uvedeno mimo jiné rozdělení základních typů těchto aditiv bez ohledu na to, zda jsou halogenované, či nikoli.

Podstatnou část příspěvku zaujímá řešerše zaměřená na výzkum metod vedoucích k podstatnému omezení koncentrace chloru a bromu v organickém pyrolýzním kondenzátu, standardně označovaném jako pyrolýzní olej.

Článek je koncipován jako přehledový, ale ve svém posledním oddílu seznamuje čtenáře s koncepcí, s níž je aktuálně přistupováno k řešení dehalogenace pyrolýzního oleje na řešitelském pracovišti. Článek obsahuje popis dvojice laboratorních aparatur, které byly navrženy pro účely studia pyrolýzy plastů s následným odlučováním halogenů v plynné fázi. Následně je prezentován plán výzkumu na další období.

### 2. Halogenované zpomalovače hoření

#### 2.1. Rozdělení retardantů

Do současné doby byla vyvinuta široká škála retardantů, které potlačují spalovací proces chemicky i fyzikálně. Z hlavních účinků je třeba jmenovat tvorbu bariéry na povrchu materiálu, která brání přenosu tepla i transportu kyslíku. Některé zpomalovače podléhají termickému rozkladu spojenému s uvolňováním nehořlavých plynů, jež ředí směs palivo/vzduch v plynné fázi. Často využívaný je též princip silně endotermního průběhu pyrolýzy retardantu, který snižuje teplotu pod hranici udržitelného hoření [1].

V praxi jsou užívány retardanty anorganické i organické, obsahující halogeny i založené na jiných sloučeninách [2]. Schéma na obr. 1 ukazuje hlavní skupiny zpomalovačů hoření užívané v minulosti i současnosti.

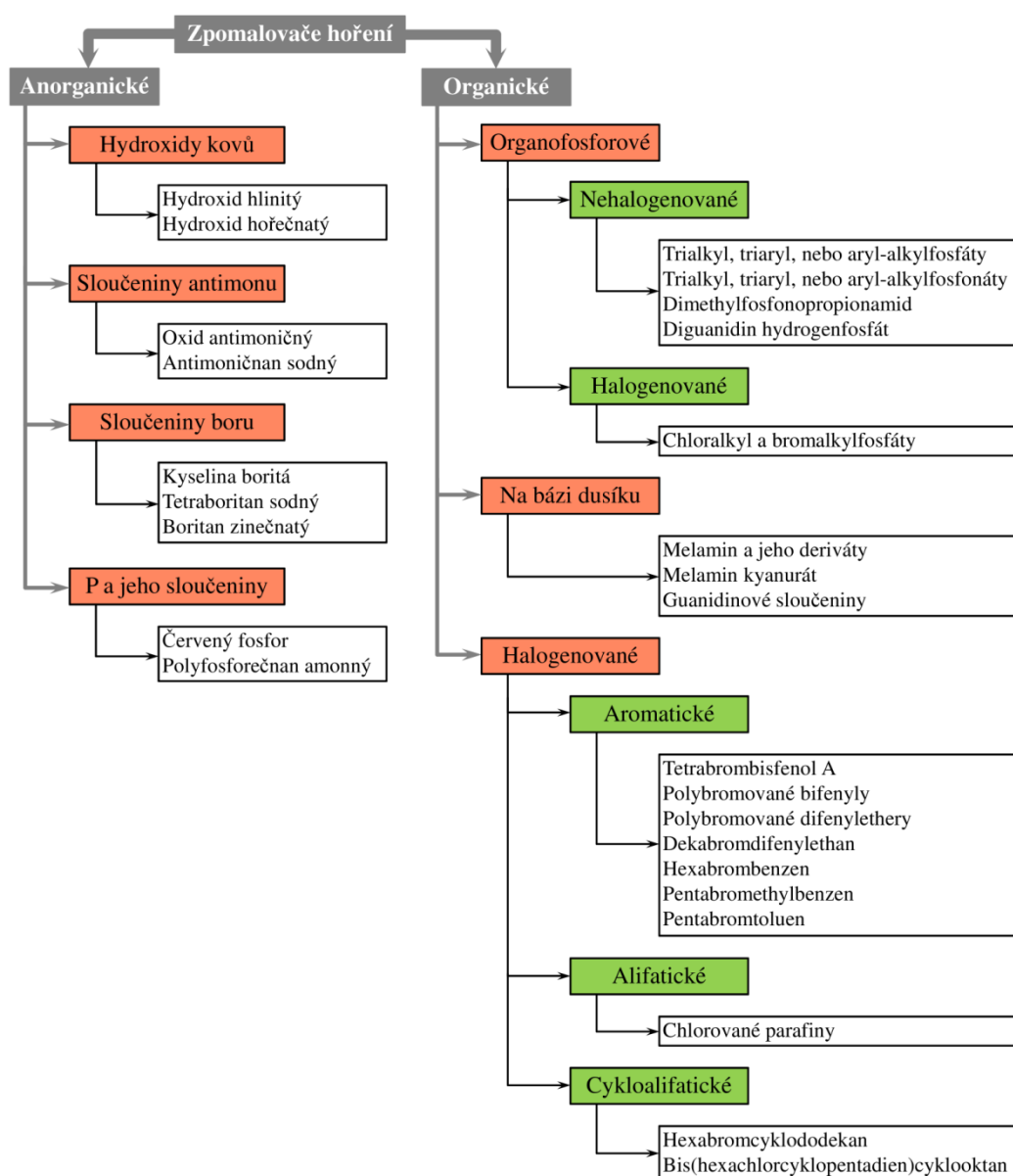
Organické halogenované retardanty působí chemicky, a to v plynné fázi. Mechanismus jejich účinku vy-

užívá radikálovou podstatu spalovacího procesu. Při spalování jsou generovány vodíkové radikály, které následně reagují s kyslíkem za vzniku radikálu hydroxylového, působícího jako hlavní oxidační činidlo. Halogenderiváty při termickém rozkladu produkují volné radikály příslušného halogenu, které jsou schopné velmi efektivně rekombinovat právě se zmíněnými radikály vodíku a proces terminovat za vzniku stabilního halogenovodíku [3].

Účinnost halogenovaného retardantu je dána mimo jiné i jeho termickou stabilitou. Z popsaného principu fungování vyplývá, že teplota jeho rozkladu musí být nižší, než v případě plastu, do něhož je retardant přidáván. V praxi se jako minimální akceptovatelný rozdíl teplot uvádí 50 °C. Termická stabilita klesá od aromatických sloučenin k alifatickým a zároveň chlorované sloučeniny

jsou stabilnější než bromované. Pro tepelnou stabilitu tedy platí: chlorované aromatické > bromované aromatické > chlorované alifatické > bromované alifatické [4]. Největší praktické uplatnění našly sloučeniny s bromem, označované souhrnně BFR (brominated flame retardants).

Ještě na přelomu tisíciletí bylo v praxi užíváno více než 75 různých BFR. Z tohoto počtu připadala menší skupina na monomery, které byly přimíchávány do nebromovaných monomerů před zahájením polymerace (např. bromovaný styren + styren). Větší počet BFR připadal na reaktivní přísady, které se chemicky váží na makromolekulu polymeru a na aditiva netvořící s plastem žádnou vazbu. Typickým příkladem poslední skupiny jsou polybromované difenylethery (PBDE) [5].



**Obr. 1** Rozdělení zpomalovačů hoření [2]

**Fig. 1** Classification of flame retardants [2]

## 2.2. Nomenklatura PBDE

Nejpočetnější skupinu halogenovaných zpomalo-vačů hoření reprezentují polybromované difenyletery. Z důvodu podobnosti struktury s polychlorovanými bifenylly (PCB) se pro zjednodušené označení jednotlivých kongenerů používá Ballschmitter-Zellův systém (BZ),

vyvinutý právě pro nomenklaturu PCB. Schéma na obr. 2 ukazuje názvy všech 209 existujících kongenerů vytvořené dle BZ systému a dosud užívané i v rámci mezinárodních úmluv apod. [6]. Přestože byly v minulosti navrhovány revize tohoto systému (Schulte, Malish, Guitart aj.), aby více reflektoval pravidla IUPAC, používá se BZ systém i v současnosti [7].

Pozice	Numerický kód BDE																			
2	1	4																		
3	2	6	11																	
4	3	8	13	15																
23	5	16	20	22	40															
24	7	17	25	28	42	47														
25	9	18	26	31	44	49	52													
26	10	19	27	32	46	51	53	54												
34	12	33	35	37	56	66	70	71	77											
35	14	34	36	39	58	68	72	73	79	80										
234	21	41	55	60	82	85	87	89	105	108	128									
235	23	43	57	63	83	90	92	94	107	111	130	133								
236	24	45	59	64	84	91	95	96	110	113	132	135	136							
245	29	48	67	74	97	99	101	102	118	120	138	146	149	153						
246	30	50	69	75	98	100	103	104	119	121	140	148	150	154	155					
345	38	76	78	81	122	123	124	125	126	127	157	162	164	167	168	169				
2345	61	86	106	114	129	137	141	143	156	159	170	172	174	180	182	189	194			
2346	62	88	109	115	131	139	144	145	158	161	171	175	176	183	184	191	196	197		
2356	65	93	112	117	134	147	151	152	163	165	177	178	179	187	188	193	201	200	202	
23456	116	142	160	166	173	181	185	186	190	192	195	198	199	203	204	205	206	207	208	209
Pozice	-	2	3	4	23	24	25	26	34	35	234	235	236	245	246	345	2345	2346	2356	23456

**Obr. 2** Ballschmitter-Zellův nomenklaturní systém aplikovaný na polybromované difenyletery [6]

**Fig. 2** Ballschmitter-Zell nomenclature system applied on the polybrominated diphenyl ethers [6]

V praxi se jako retardanty nepoužívaly jednotlivé izolované kongenery, ale prakticky bez výjimky jejich směsi. Od první poloviny sedmdesátých let byly různými výrobci a pod různými obchodními názvy na trh dodávány především směsi penta-BDE, okta-BDE a deka-BDE. Zařazení do jedné z uvedených kategorií bylo dáno průměrným zastoupením Br v molekulách. Pokud se jedná o hmotnostní zlomek, v němž se tyto retardanty vyskytovaly ve výsledném produktu, je třeba uvést, že se pohyboval ve velmi širokém intervalu od 5 do 30 %. Hodnota se odvíjela od typu produktu a požadovaném samozhášecím efektu. Typ směsi a její obsah se lišil v textilních vláknech, vnějších skříních elektronických zařízení, či přímo ve vlastních elektronických obvodech. Zatímco penta-BDE se často užíval v měkkých polyurethanových pěnách (matrace, nábytek, polštáře) a v lepidlech, okta-BDE našel uplatnění ve tvrdých plastech (např. akrylonitrilbutadienstyren v počítačových skříních a monitorech apod.) a konečně deka-BDE byl široce používán v extrudovaném polystyrenu či v izolacích kabelů [8].

## 2.3. Nebezpečnost pro zdraví a životní prostředí

Jak již bylo uvedeno výše, PBDE byly pouze přimíchávány do plastu a nejsou chemicky vázány na makromolekulu polymeru. Při deponování odpadu tak mohou

být relativně snadno vyluhovány do životního prostředí. Pochybnosti o bezpečnosti užívání PBDE se objevily již nedlouho po jejich komerčním rozšíření a základní negativní vlastnosti byly popsány rovněž relativně dávno. Diskutované látky představují zdravotní a environmentální riziko z několika závažných příčin, mezi něž patří:

- perzistence,
- bioakumulace v živých organismech i v sedimentech,
- schopnost transportu na velkou vzdálenost,
- lipofilita umožňující hromadění v tukové tkáni s rizikem alterace jaterních funkcí,
- vliv na fertilitu a prenatální vývoj plodu aj. [9].

Protože bývají PBDE opakovaně prokazovány v lidských tkáních i v krevním séru [10], je jim věnována pozornost i ze strany států i mezinárodních autorit. Ohledně toxikologických rizik lze považovat patrně za nejkomplexnější hodnocení vypracované Evropským úřadem pro bezpečnost potravin (EFSA).

Jmenovaný úřad získal údaje o 19 kongenerech celkem z 11 evropských států na základě analýzy celkem 3 971 vzorků potravin. Z těchto kongenerů bylo následně selektováno osm nejvýznamnějších z hlediska míry expozice evropské populace. V hodnocení jsou diskutována následující zjištění.

Na straně jedné PBDE pravděpodobně nezpůsobují genové mutace, ale mohou poškodit DNA indukcí reaktivních forem kyslíku. S výjimkou deka-BDE nebyly prováděny dlouhodobé studie karcinogenity pro jednotlivé kongenery či jejich směsi. Nicméně již v roce 2011 byly známé studie ukazující zvýšení četnosti adenomu i karcinomu jater u laboratorních zvířat exponovaných deka-BDE. Jako patrně nejzávažnější zjištění cituje EFSA výsledky studií, které ukazují na příčinnou souvislost mezi expozicí PBDE, subklinickou hypertyreózou a zhoršeným neuropsychologickým stavem dětí (motorickým, kognitivním, behaviorálním, jakož i mentálním a fyzickým vývojem) [11].

## 2.4. Legislativa

Komplexní hodnocení nebezpečných vlastností (karcinogenita apod.) je náročný proces, a proto až dosud není přidávání halogenovaných retardantů zakázáno plošně. Vybrané sloučeniny nicméně regulaci podléhají. Na prvním místě je v této souvislosti třeba zmínit Stockholmskou úmluvu o perzistentních organických látkách. Seznam regulovaných látek zařazených v původní podepsané verzi z r. 2001 byl o vybrané bromované sloučeniny rozšířen postupně, a to v letech 2009 a 2013 [12].

Z evropské legislativy se těchto látek nejvíce týká Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) 1907/2006 známé jako REACH [13]. Pro výrobu a import elektrického a elektronického zařízení jsou významná restriktivní opatření daná Směrnicí Evropského parlamentu a Rady č. 2011/65/EU, označovanou zkratkou RoHS [14]. Uvedené právní předpisy zakazují či silně limitují výrobu, distribuci a používání široké skupiny bromovaných látek, zahrnující zejm. tetra-BDE, penta-BDE, hexa-BDE, hepta-BDE, okta-BDE a hexabromcyklododekan.

Omezení je v některých případech velmi striktní, jak ukazuje např. Nařízení Komise (EU) č. 757/2010, měnící Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 850/2004 a vycházející z již zmíněné Stockholmské úmluvy. V případě sumy tetra, penta, hexa a hepta-BDE je limitní koncentrace v nových výrobcích pouze  $10 \text{ mg.kg}^{-1}$  [15]. Pokud se jedná o ohlašování emisí těchto látek do Integrovaného registru znečišťování životního prostředí (IRZ), činí prahová hodnota emisí do půdy nebo do vody pouhý  $1 \text{ kg.rok}^{-1}$  [16-18].

## 3. Odstraňování halogenů při pyrolýze

Komplikovanost procesu odlučování halogenů z pyrolýzního oleje se odvíjí nejen od složení vstupní suroviny a hmotnostního toku primárního pyrolýzního plynu, ale stejnou měrou i od požadované konečné čistoty produktu. Například materiálové využití pyrolýzního oleje, které je předmětem projektu, v jehož rámci byla vypracována i tato studie, vyžaduje hluboké odstranění halogenů na úroveň jednotek  $\text{mg.kg}^{-1}$ . Z tohoto úhlu pohledu jsou hodnoceny procesy navržené v následujících publikovaných studiích. Celkem bylo nalezeno 47 relevantních výsledků výzkumů, jejichž výstupy by bylo v zásadě možné k zamýšlenému účelu použít.

Literatura uvádí celkem šest směrů, jimiž lze dehalogenace docílit.

### 3.1. Optimalizace nekatalytické pyrolýzy

Jedná se o technicky nejjednodušší, ale zároveň nejméně účinnou metodu. Podstatou je na základě znalostí chování složek vstupní směsi nastavit teplotu, rychlost ohřevu a dobu zdržení tak, aby nastala maximální konverze organicky vázaných halogenů na anorganické halogenovodíky. Po zkondenzování pyrolýzního oleje pak HCl a HBr setrvávají v plynné fázi. V literatuře je největší pozornost věnována PVC.

Bockhorn a kol. pyrolyzovali směs PVC, PS a PE, přičemž stanovili jako nejnižší teplotu, při níž dochází k dehydrochloraci,  $330 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ostatní procesy rozkladu halogenderivatů pak vyžadují teploty vyšší [19].

Nízkoteplotní pyrolýzu PVC popisují Lu a kol. Konečné teploty  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  bylo dosaženo rychlostí  $25 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Za uvedených podmínek ověřili, že přibližně 90 % Cl obsaženého ve vsádce je konvertováno na HCl a zbytek zůstává ve formě organických halogenderivatů [20].

Vsádkovou pyrolýzu PVC v malém fluidním reaktoru zkoumali Yuan a kol. Z výsledků zkoušek je zřejmé, že při teplotě  $320 \text{ }^\circ\text{C}$  nastalo kompletní odštěpení HCl za cca 95 s, zatímco při teplotách  $280$  a  $290 \text{ }^\circ\text{C}$  se do tohoto stavu po celou dobu experimentu nepodařilo dospět [21].

Distribuci chloru a teplotní intervaly jeho odštěpování při pyrolýze PVC studovali také Ma, Lu a Gao. Definovali dvě teplotní rozmezí. První fáze v intervalu  $220\text{--}240 \text{ }^\circ\text{C}$  je prováděna generováním většiny HCl s malým množstvím benzenu. Zbýlý HCl spolu s lehčími uhlovodíky a deriváty je uvolňován až ve druhém kroku v okolí teploty  $340 \text{ }^\circ\text{C}$  [22].

Bhaskar a kol. se věnovali vícestupňové pyrolýze směsi PE+PP+PS s PVC nebo PVDC. Oddělením intervalu, kdy nastává odštěpení HCl ( $300\text{--}330 \text{ }^\circ\text{C}$ ), od intervalu destrukce uhlovodíkového řetězce bylo možné snížit obsah Cl v pyrolýzním oleji na max.  $15 \text{ mg.kg}^{-1}$  [23].

Czegeny a kol. pyrolyzovali směs PVC, PET a ABS obsahující bromovaný zpomalovač hoření. Pokusy probíhaly do relativně vysoké teploty  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Bylo ukázáno, že při pyrolýze směsi se složky vzájemně silně ovlivňují. Přítomnost PET má velký vliv na tvorbu a distribuci bromovaných a chlorovaných fenolů apod. [24].

Bhaskar a kol. dále studovali vsádkovou pyrolýzu bromovaného akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS-Br). Reaktor byl temperován na  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  a poté na  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Alternativně probíhal ohřev konstantní rychlostí  $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$  až do dosažení  $450 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ve všech případech však část bromu nepřecházela do formy HBr a byla v kondenzátu detekována jako bromované uhlovodíky o hmotnostním zlomku Br  $0,006\text{--}0,007$  [25].

Luda a Balabanovich se zaměřili na 2,4-dibromfenol, jakožto meziprodukt při pyrolýze desek tištěných spojů. Pyrolýzní testy probíhaly v malých ampulích

v rozmezí teplot 290 – 370 °C. Ve všech případech obsahoval pyrolýzní olej významné koncentrace bromovaných fenolů s tím, že jejich nejmenší podíl byl zjištěn při kopyrolýze s LDPE a HDPE [26].

### 3.2. Mísení vsázky s aditivy

Přidávání aditiv do pyrolyzované suroviny je obecný pojem a nevypovídá nic o fyzikálně-chemické podstatě procesu. Aditiva mohou v zásadě působit třemi způsoby, a to katalyzovat rozklad materiálu, sorbovat sloučeniny halogenů, nebo působit současně jako sorbent i katalyzátor. Kromě obecně nepříliš vysoké účinnosti dehalogenace je problémem i cena aditiva, které je rychle znehodnocováno mísením s tuhými pyrolýzními zbytky.

Cenově dostupným řešením by teoreticky mohlo být využití reakce s kovovým Al, které studovali Sakata a kol. Byl testován průběh nízkoteplotní degradace polymerů s příměsí halogenovaných plastů (PVC aj.) do 320 °C za přítomnosti hliníkové fólie [27]. Za problematickou je třeba považovat otázku homogenizace vstupní suroviny s hliníkem a z toho plynoucí riziko kolísání koncentrace halogenů v kapalném produktu.

Blazso a kol. se zabývali debromací produktů pyrolýzy polymerů z elektronického odpadu, které obsahovaly zpomalovače hoření. Procesní teploty dosahovaly 450 – 650 °C, přičemž k debromaci sloužila bazická aditiva (CaO, ZnO, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na-metasilikát, molekulové síto 5A s obsahem Ca a molekulové síto 13X s obsahem Na). Předně bylo zjištěno, že pouze malá část Br přechází za daných podmínek na HBr. Většina pak byla přítomna v pyrolýzních produktech ve formě organických bromderivátů [28].

K problematice termické debromace desek tištěných spojů se vrací Li a kol. Pyrolýza probíhala vsádkově do konečné teploty 500 °C, a to poněkud neobvykle při sníženém tlaku na 90 kPa. Rychlost ohřevu byla nastavena na 10 °C.min<sup>-1</sup>. Materiálem katalyzujícím konverzi organicky vázaného Br na anorganický a zároveň sorbujícím HBr byl Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nedošlo však ke kvantitativnímu převedení bromu na anorganickou formu, ani k úplné sorpci HBr z plynné fáze [29].

Vasile a kol. se snažili zušlechtit pyrolýzní oleje z elektronického odpadu pomocí hydrogenačních katalyzátorů. Kromě komerčního katalyzátoru DHC-8 testovali katalyzátor vzniklý nanesením Ni a Mo na aktivní uhlí. Hydrogenace probíhala v autoklávu za teploty 350 °C a tlaku vodíku 6,5 MPa. Po 120 minutách bylo docíleno vysoké aromaticity oleje a zároveň jeho téměř úplné debromace [30].

Wang a kol. řešili nízkoteplotní pyrolýzu (350 – 400 °C) směsného komunálního odpadu s příměsí PVC aj. v reaktoru s pohyblivým ložem. Uvolňovaný HCl byl sorbován přídatkem Ca(OH)<sub>2</sub>. Toto činidlo se při teplotách 650 – 850 °C ukázalo neefektivním z důvodu termické nestability CaCl<sub>2</sub>. Při nižších teplotách byla dosažena účinnost přesahující 90 % [31].

Yin a kol. ve svém výzkumu používali již zmíněnou metodu s uzavřenými ampulami, aby sledovali termický rozklad hexachlorbenzenu. Pyrolýza vzorku smíšeného

s desetinásobnou hmotností CaO probíhala při teplotách v rozpětí 340 – 400 °C, přičemž nejlepších výsledků bylo dosaženo při nejvyšší teplotě. Kompletní destrukce hexachlorbenzenu bylo dosaženo až po čtyřech hodinách, což dokumentuje vysokou stabilitu aromatických halogenderivátů [32].

Wu a kol. pyrolyzovali při teplotách 450 – 550 °C s relativně velkou rychlostí ohřevu 50 °C.min<sup>-1</sup> diskontinuálním způsobem houževnatý polystyren s bromovaným retardantem (HIPS-Br) a oxidem antimonitým jako synergentem. Proces probíhal za přítomnosti přírodního zeolitu, oxidu vápenatého a tzv. červeného kalu, tedy odpadu z výroby oxidu hlinitého Bayerovou metodou a obsahujícího směs oxidů Fe, Al, Ti aj. Doba zdržení v pyrolýzě byla velmi dlouhá, konkrétně 2 h. Nejlepších výsledků bylo dosaženo pomocí červeného kalu, nicméně i v tomto případě obsahoval organický kondenzát 0,84 % hm. bromu [33].

Uddín řešil dechloraci pyrolýzních olejů pocházejících z dvousložkové plastové směsi obsahující PVC. Teplota pyrolýzy v rozsahu 360 – 430 °C se lišila podle druhé složky. Do pyrolyzované směsi byla jako katalyzátor přidávána silika-alumina a jako sorbent Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Nejnižší obsah Cl byl zjištěn u směsi PE+PVC, kde dosahoval 4 500 mg.kg<sup>-1</sup> [34].

Zhou a kol. použili k dechloraci směsi PP+PVC katalytickou pyrolýzu s použitím La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO katalyzátoru přimíchávaného přímo do vsázky, a to hmotnostně v poměru 5:1 ve prospěch polymerní směsi. Pyrolýza probíhala do 400 °C. Při prvním použití katalyzátoru došlo k prakticky kvantitativnímu odstranění Cl z kondenzátu. Relativně nákladný katalyzátor ale podléhal postupnému opotřebení a již při druhém použití vzrostl obsah Cl v oleji na jednotky hmotnostních procent [35].

Fukushima a kol. navrhli dechlorační technologii pro kontinuální pyrolýzu plastů obsahujících PVC z komunálního odpadu. Do vstupní suroviny byl jako jediné činidlo přidáván Ca(OH)<sub>2</sub>, jímž byl v pyrolýzním oleji dosažen hmotnostní zlomek Cl na úrovni 0,005 [36].

Lopez-Urionabarrenechea a kol. publikovali studii o dechloraci pyrolýzních olejů ze zpracování polymerních směsí (PE + PP + PS + PET + PVC). Pyrolýza probíhala diskontinuálně do teploty 500 °C s tím, že jako sorbent sloužil CaCO<sub>3</sub> přidávaný do vsázky ve hmotnostním poměru k přítomnému chloru 3:1. Nejnižší hmotnostní zlomek Cl v pyrolýzním oleji činil 0,002 [37].

Keane upozorňuje na problémy s dlouhodobou stabilitou katalyzátorů na bázi Fe a upřednostňuje palladiový katalyzátor na alumině. Pyrolýza PVC při 350 °C poskytovala kapalný produkt obsahující 378 mg.kg<sup>-1</sup> chloru. Vyšší teplota pyrolýzy 440 °C způsobila pokles obsahu Cl v oleji na 182 mg.kg<sup>-1</sup> [38].

Masuda a kol. studovali dehalogenaci pyrolýzních olejů z PVC pomocí směsi oxidů kovů Fe, Pb, La, Nd, Ce a Al. Pyrolýza probíhala za dvou teplot, a to 400 a 800 °C. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ukázal vysoce účinný při nižší teplotě, ale při 800 °C podporoval vznik chlorbenzenu. Jako nejúčinnější se ukázal La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, který byl schopen konvertovat až 95 % Cl na nerozpustný LaOCl [39].

Třísožkovou směs, sestávající z PVC, PS a PE pyrolyzovali Karayildirim a kol. K dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu zkoušeli použít dolomit s 34 %  $\text{MgCO}_3$ , dále srážený  $\text{CaCO}_3$  a červený kal. Při pyrolýze byl volen vícefázový růst teploty, který měl podpořit vznik HCl na úkor organicky vázanému Cl. V první fázi mělo při 330 °C dojít k dehydrochloraci PVC, následně při 360 °C se měl rozkládat PS a proces byl završen zvýšením teploty na konečných 440 °C. Červený kal fixoval Cl pouze do teploty 380 °C, po jejímž překročení nastal rozklad  $\text{FeCl}_3$  vedoucí k opětovnému uvolňování HCl zpět do proudu plynu. Přes tuto vlastnost byl vyhodnocen jako nejlepší aditivum/sorbent, když z původních 1 002  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  chloru pouze 1,6 % zůstalo v pyrolýzním oleji [40].

### 3.3. Pyrolýza s odděleným katalytickým ložem

Jedná se o sofistikovanější variantu uvedené metody. Katalyzátor je umístěn mimo vrstvu pyrolyzovaného materiálu, ale jeho teplota se víceméně shoduje s teplotou pyrolýzy.

Vasile a kol. studovali pyrolýzu směsi polymerů obsahující PVC při teplotě 450 °C v reaktoru s pevným ložem. Použití zeolitu P-ZSM-5 jako katalyzátoru ale nebylo úspěšné a obsah Cl v oleji se oproti nekatalytické pyrolýze naopak více než zdvojnásobil [41].

Uddin a kol. věnovali pozornost pomalé pyrolýze směsi HIPS-Br a PVC. Konečná teplota 430 °C byla dosahována rychlostí 3 °C $\cdot\text{min}^{-1}$ . K dehalogenaci používali katalyzátor získaný kalcinací  $\alpha\text{-FeOOH}$  a fenolové pryskyřice. Ukázalo se, že průchodem přes dostatečnou vrstvu katalyzátoru lze obsah Cl a Br v oleji snížit pod mez detekce GC-MS. Dlouhá doba zdržení způsobuje ale pokles výtěžku kondenzátu [42].

Bhaskar a kol. se věnovali studiu debromace při pyrolýze HIPS-Br s  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  jako synergentem. Fe-C katalyzátor/sorbent byl připraven stejně jako výše. Katalytický rozklad halogenderivátů a sorpce HBr probíhaly při teplotě pyrolýzy 430 °C. Jednostupňový proces však nevedl k úplné dehalogenaci a v pyrolýzním oleji bylo při všech testech detekováno 900  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  Br a více [43].

Blazso a Bozi podrobili termickému rozkladu při 500 °C po dobu 20 s čtyři polymery: poly(vinylbenzylchlorid), polychloropren, poly(4-chlorstyren) a poly(4-bromstyren). Na pyrolýzu navazovalo katalytické štěpení za pomoci molekulového síta 13X, zeolitu NaY nebo Na $\beta$ . Oba zeolity umožnily docílit vysoký stupeň dehalogenace, byl ale identifikován následující problém. Pokud byl halogen před vstupem do katalyzátoru navázán přímo na benzenové jádro, dehalogenace téměř neproběhla [44].

Tang a kol. navrhli pro rozklad organických halogenderivátů kompozitní katalyzátor Al-Zn. Vzádně pyrolyzovali binární směsi plastů, kdy jednou složkou byl vždy PVC. V nejlépe hodnoceném testu ze série byl chlor hmotnostně distribuován takto: v tuhé fázi na sorbentu 91,0 %, v plynné fázi 7,8 % a konečně v pyrolýzním oleji 1,24 % [45].

Lingaiah a kol. se zaměřili opět na PVC a jeho pyrolýzu. Pro dechloraci pyrolýzního oleje navrhli katalyzátor připravený mokrou impregnací siliky roztokem  $\text{FeCl}_2$  a následnou kalcinací při 350 °C. Při téže teplotě probíhalo i vlastní odstraňování chlorovaných uhlovodíků. Výsledky byly relativně dobré, protože obsah chloru v oleji se podařilo snížit z výchozích cca 1 600  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  na desítky  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [46].

Zhou a kol. opět zaměřili svou pozornost na směsné plasty obsahující PVC. Dehalogenační katalyzátor připravili srážením roztoků  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  a  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  a finální kalcinací meziprojektu. Teplota pyrolýzy se odvíjela od složení vzorku a byla v rozmezí 360 – 420 °C. Kromě rozkladu výšmolekulárních látek katalyzátor fungoval i jako sorbent pro vznikající HCl. Nejnižší obsah Cl v oleji zaznamenaný u směsi LDPE+PVC nicméně činil 1,1 % hm. [47].

Pyrolýzu komplexnější směsi polymerů řešili Brebu a kol. Připravili katalyzátory/sorbenty stejně, jako již bylo zmiňováno smísením  $\alpha\text{-FeOOH}$  a  $\text{CaCO}_3$  s fenolovou pryskyřicí a následnou kalcinací. Primární pyrolýzní plyn získaný vsádkovou pyrolýzou směsi PE+PP+PS+ABS-Br+PVC při 450 °C byl veden přes vrstvu katalyzátoru a bylo zjištěno, že Fe-C se ukázal být účinnější na debromaci, zatímco Ca-C vykazoval lepší odstranění Cl. V pyrolýzním oleji byl nejnižší zjištěný obsah Cl 113  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  a Br 104  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  [48].

Blazso a Czegeny ukázali, že TBBPA a podobné látky jsou při pyrolýze za teploty 300 a 500 °C nejlépe rozkládány sodnými zeolity s většími průměry pórů [49].

Hall a Williams se rovněž věnovali debromaci oleje vzniklého pyrolýzou ABS s TBBPA a HIPS s deka-BDE. V obou případech byly bromované zpomalovače aditivovány  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . Páry vzniklé zahříváním oleje na 440 °C byly vedeny přes vrstvu zeolitického katalyzátoru (zeolity Y a ZSM-5). Obsah Br v oleji se výrazně nižil, avšak nejlepší výsledek byl 0,8 % hm. [50].

Lopez-Urionabarrenechea a kol. se v další ze svých studií zaměřili na dvoustupňovou katalytickou pyrolýzu směsi obsahující 3 % hm. PVC. Jako katalyzátor zvolili ZSM-5. V prvním stupni dosahovala teplota 300 °C a ve druhém 440 °C. Oproti jednostupňovému procesu byl zjištěn nižší obsah Cl v pyrolýzním oleji, ale i v případě dvoustupňového procesu činil obsah Cl 0,3 % hm. [51].

Lee a kol. použili k dechloraci rovněž zeolitický katalyzátor ZSM-5, ovšem dopovaný alternativně kobaltem, železem nebo manganem. Pyrolýzní olej obsahující 900  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  2-chlor-2-butenu byl podroben dechloraci průchodem přes vrstvu katalyzátoru při 200 °C nebo 300 °C. Při nižší teplotě vykazoval nejvyšší účinnost katalyzátor s kobaltem, při vyšší teplotě byly však všechny katalyzátory rovnocenné [52].

### 3.4. Pyrolýza s následnou sorpcí

Princip je v podstatě stejný jako výše. Primární pyrolýzní plyn (tj. před kondenzací oleje) je za teploty odpovídající teplotě pyrolýzy veden přes vrstvu tuhého materiálu. V některých případech probíhají zároveň kataly-

zované reakce a zároveň sorpce. Tehdy byl postup formálně zařazen podle toho, jak jej klasifikovali samotní autoři citované studie.

Hinz a kol. popsali použití amoniaku při teplotě vyšší než 400 °C. Hmotnostní zlomek Cl v pyrolýzovaných plastech byl 0,05, přičemž reakcí s NH<sub>3</sub> se dařilo získávat kondenzát s méně než 1000 mg.kg<sup>-1</sup> Cl [53]. Pro hluboké odstranění Cl pod 10 mg.kg<sup>-1</sup> popisuje stejná studie použití par elementárního sodíku. Autoři uvádějí, že navržený postup by měl být ekonomicky realizovatelný např. pro pyrolýzní zpracování PCB, PCDD/F, nebo organochlorovaných pesticidů [53].

Pyrolýze binárních směsí s PVC se věnovali Yanik a kol. K odstranění organicky vázaného chloru používali červený kal. Separace chloru probíhala do teploty 430 °C. Celkově lze konstatovat, že z chloru organicky vázaného ve vstupních polymerech bylo možné přes 90 % převést na HCl a následně fixovat červeným kalem [54]. V jiné práci se Yanik a kol. zabývali společnou pyrolýzou odpadních plastů s těžkým vakuovým plynovým olejem. K odstraňování organicky a anorganicky vázaného chloru byl opět testován červený kal, který v účinnosti překonával katalyzátor na bázi oxidů železa [55].

Ma a kol. prováděli nízkoteplotní pyrolýzu PVC se vzestupem teploty 25 °C.min<sup>-1</sup>. Vznikající HCl byl absorbován roztokem NaOH. Výtěžek HCl rostl s dobou zdržení a s teplotou, a to nejmarkantněji do 260 °C. Při vyšších teplotách pak růst výtěžku postupně stagnoval. Maximum odstranění 94 % hm. Cl ze vsázky bylo dosaženo při době zdržení 180 minut. Nad teplotou 340 °C převládlo štěpení vsázky na nižší uhlovodíky nad odštěpováním HCl [56].

Bhaskar a kol. se věnovali aplikaci Ca-C sorbentu pro dehalogenaci produktů pyrolýzy směsi plastů obsahující PVC a HIPS-Br. Vsádkový proces probíhal do teploty 430 °C rychlostí 3 °C.min<sup>-1</sup>. Aplikací sorbentu o hmotnosti 20 % vůči navážce polymerů se docílilo hmotnostních zlomků Br a Cl v oleji na úrovni 0,007, resp. 0,001. Zdvoujnásobení navážky sorbentu vedlo k poklesu Br a Cl v oleji pod mez stanovitelnosti GC-MS [57]. V jiné práci popisují stejní autoři jiný způsob přípravy Ca-C sorbentu umožňující docílit při výše uvedeném dávkování až kvantitativní odstranění Br a Cl z pyrolýzního oleje [58]. Dále srovnávali tito autoři účinnost odstraňování HCl z plynu pomocí tří různých sorbentů. Ty byly připraveny smísením anorganické sloučeniny s fenolovou pryskyřicí a následnou kalcinací při 500 °C. Surovinami byl CaCO<sub>3</sub>, α-FeOOH a K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sorpce probíhala při teplotách 100, 200, 270 a 350 °C. Nejvyšší sorpční kapacitu 0,48 g.g<sup>-1</sup> vykazoval sorbent Ca-C, a to při 350 °C. Nejnižší kapacita 0,17 g.g<sup>-1</sup> byla naopak za stejných podmínek zjištěna u sorbentu K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-C [59].

Pyrolýzou elektronického odpadu se zabývá přehledový článek, který publikovali Hense a kol. Je v něm zmiňováno, že bromované zpomalovače hoření jsou převážně konvertovány na HBr při teplotách nad 450 °C. Z vhodných sorbentů fixujících halogenovodíky z pyrolýzního plynu je zmíněn především CaO a dále oxidy Zn,

Fe, La a Cu. Ve všech případech je principem tvorba halogenidu příslušného kovu. Účinnost procesu se může blížit 100 %, avšak podmínky jsou individuální. Studie varuje před aplikací příliš vysokých teplot nad 1 000 °C, které způsobují nežádoucí evaporaci vzniklých halogenidů [60].

### 3.5. Pyrolýza následovaná katalytickým a poté sorpním stupněm

Tento postup je technicky nejnáročnější a tomu patrně odpovídá i malý počet publikovaných prací.

Shiraga a kol. realizovali laboratorní studii zaměřenou na dechloraci kapalného produktu pyrolýzy dvou-složkových směsných plastů s PVC. Pyrolýzní produkty byly za teploty 360 – 430 °C vedeny přes kombinaci katalyzátoru a sorbentu. Katalyzátorem byl SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a sorbentem směs oxidů železa, sestávající z α-FeOOH, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Pyrolýzní olej obsahoval v optimálním případě 600 mg.kg<sup>-1</sup> anorganického a 1 100 mg.kg<sup>-1</sup> organicky vázaného Cl [61].

K problematice dehalogenace pyrolýzních produktů se vrací Vasile a kol. ještě ve studii věnované zpracování desek s tištěnými spoji v teplotním intervalu 300-540 °C. Dvoustupňová dehalogenace spočívala v hydrogenačním krakování delších řetězců v primárním pyrolýzním plynu, následovaném adsorpcí HCl a HBr na červeném kalu. Katalytické krakování bylo prováděno s použitím tří katalyzátorů. První typ sestával z 86 % hm. SiO<sub>2</sub>, 12 % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,3 % Na<sub>2</sub>O a 0,1 % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, druhý typ byl Mo-Ni katalyzátor na aktivním uhlí, a třetí komerční katalyzátor DHC-8. Teplota v katalytickém reaktoru byla 470 °C s dobou zdržení 1,0 – 2,5 s. Obdobně jako v jiných případech i zde vedlo nasazení katalytického krakování k poklesu výtěžku kapalné fáze. V oleji byl však i po procesu detekován chlorfenol a bromfenol [62].

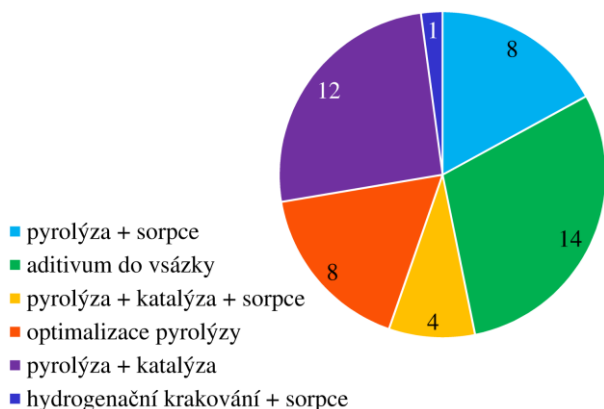
Lopez-Uriónabarrenechea a kol. srovnávají výsledky dehalogenace olejů pocházejících z čistě termální pyrolýzy při 500 °C a z katalytické užívací zeolit ZSM-5 v teplotním rozmezí 425 – 460 °C. Pro dehalogenaci sloužil již citovaný červený kal aplikovaný za vysokého tlaku 60 – 110 bar. Obsah Cl ve výchozích olejích činil 0,8 a 0,9 % hm. Po dechloraci byly oleje rozděleny na dvě frakce. V lehké frakci z termické pyrolýzy byl detekován obsah Cl 0,2 % hm. a v těžké frakci z katalytické pyrolýzy 0,1 % hm. či méně. V těžké frakci z termické pyrolýzy nebyl obsah Cl v podstatě rozdílný oproti výše uvedenému, u katalytického procesu ale narostl na 4,5-5,6 % [63].

Dehalogenací olejů získaných z polymerů v elektro-nickém odpadu se zabývá Yang a kol. Hlavním zdrojem halogenů jsou bezesporu bromované zpomalovače hoření, následované chlorem z PVC. Autoři zmiňují, že v případě Br hraje roli přítomnost synergentu Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je-li přítomen, funguje při dehalogenaci princip více-stupňové pyrolýzy. Pokud není, dochází k posunu rozkladné teploty k vyšším hodnotám a více-stupňový proces nefunguje. Za nejefektivnější postup označili autoři separátní zpracování pyrolýzního oleje hydrogenací a následnou sorpcí HCl a HBr. Odstranění halogenů v jednom kroku

pomocí katalyzátoru či sorbentu považují za méně účinný. U zeolitů uvádějí, že pouze adsorbují organicky vázaný Br a nekonvertují jej na anorganický. Materiály na bázi Ca-C v případě Br nepovažují za příliš účinné ve srovnání zejm. s oxidy železa [64].

### 3.6. Shrnutí dehalogenačních postupů

Počet publikací, věnujících se šesti způsobům dehalogenace, byl převeden do formy výšečového grafu na obr. 3, aby bylo patrné, kterým z nich byla věnována větší a kterým menší pozornost. Nalezené způsoby snížení koncentrace halogenů v pyrolýzních olejích a doplněné o příslušné sorbenty, katalyzátory a činidla, jsou zpřehledněny pomocí schématu na obr. 4. Jeden z nich – hydrogenační krakování následované sorpcí – byl testován jen v jediném výzkumu [65], a proto není na obr. 4 zařazen.



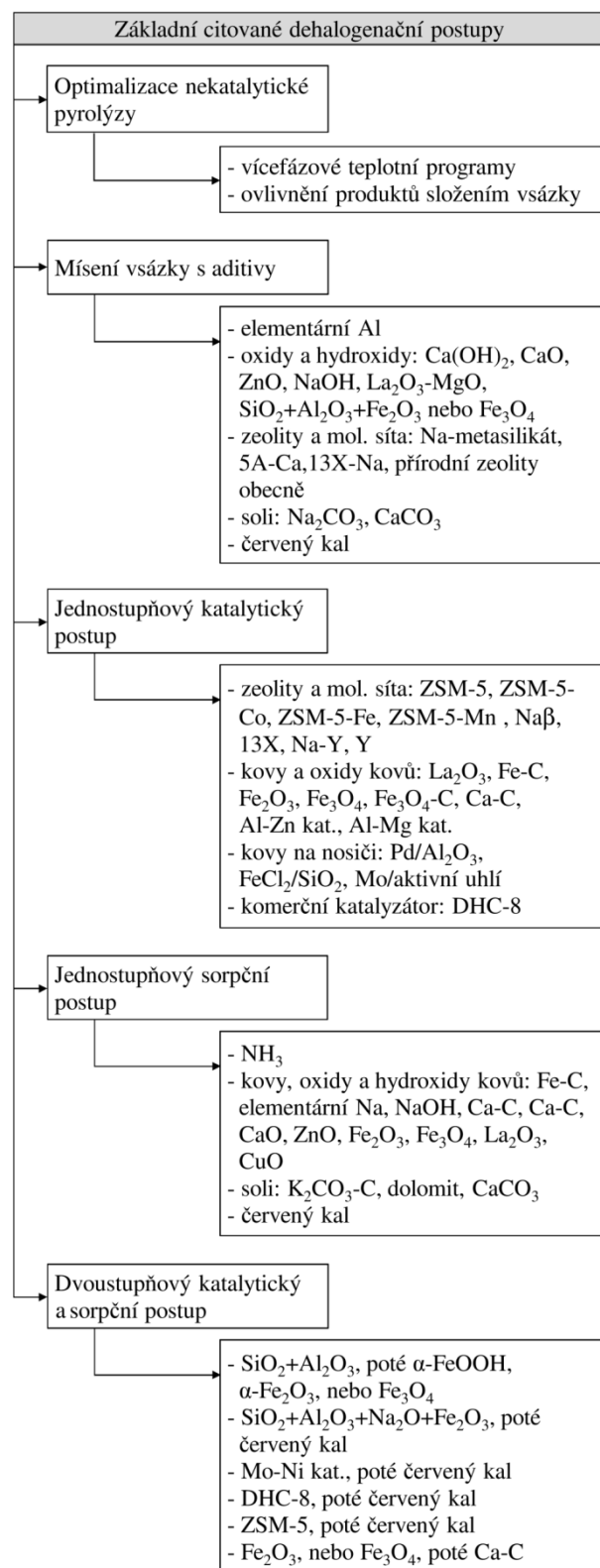
Obr. 3 Četnost dehalogenačních metod v citované literatuře

Fig. 3 Frequency of dehalogenation methods in the cited literature

Schéma na obr. 4 vyžaduje jisté upřesnění. U jednostupňových procesů může být označení „katalytický“ nebo „sorpční“ postup poněkud zavádějící. Pro přehlednost však bylo k tomuto zjednodušení přistoupeno. Jak dokládá literatura, řada materiálů zároveň katalyticky ovlivňuje průběh termického rozkladu a rekombinaci v plynné fázi a zároveň na jejich povrchu dochází k fyzikální či chemické sorpci. Ve schématu byly procesy rozděleny podle toho, který z mechanismů v daném případě převažuje. Týmž materiál může figurovat jak ve výčtu katalytických procesů, tak i sorpčních. Materiály značené Fe-C, Ca-C apod. jsou směsné katalyzátory/sorbenty, vniklé kalcinací směsi anorganického a organického prekurzoru. Materiály značené Al-Zn, Al-Mg apod. jsou směsné katalyzátory vzniklé kalcinací směsi dvou anorganických prekurzorů.

### 3.7. Plán vlastních výzkumných aktivit

Jak již bylo sděleno v předcházejících kapitolách, cílem vlastního výzkumu je ověřit takový dehalogenační postup, který zajistí pyrolýzní oleje s celkovým obsahem všech halogenů na úrovni jednotek  $\text{mg.kg}^{-1}$ .



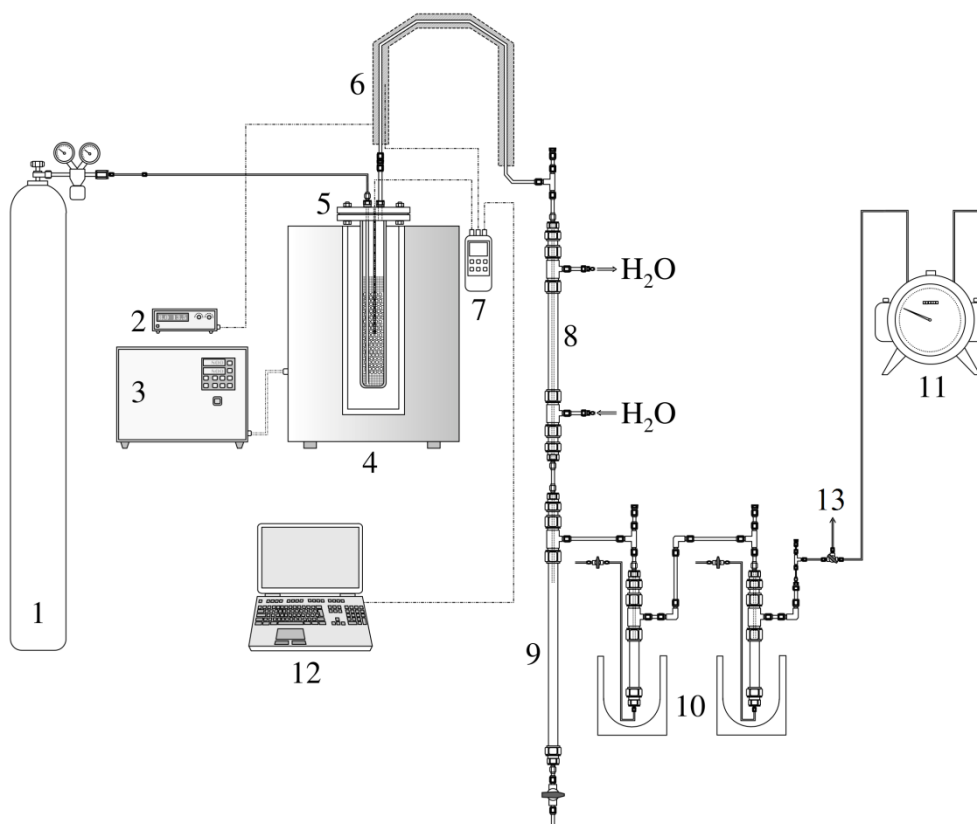
Obr. 4 Přehled publikovaných dehalogenačních postupů  
Fig. 4 Overview of the published dehalogenation methods



V návaznosti na publikované výzkumy lze usoudit, že v podstatě jedinou možností je kombinace více z citovaných postupů. V první fázi jsou řešeny nezávisle na sobě tři faktory, a to průběh pyrolýzního procesu, termicko-katalytický rozklad organických halogenderivátů a vysokoteplotní sorpce chlorovodíku a bromovodíku z plynné fáze. Důraz je kladen na využití základní vlastnosti halogenderivátů, jíž je jejich schopnost rozkládat se při termolýze na nízkomolekulární komponenty, které lze následně odstranit adsorpčními technikami [66]. Vhodný katalyzátor bude hledán proto, aby tento rozklad proběhl v přijatelném čase a prakticky kvantitativně.

Teprve v navazující části výzkumu proběhne integrace zmíněných procesů do jednoho zařízení.

Průběh pyrolýzního procesu je zkoumán pomocí vsádkové aparatury, jejíž schéma je na obr. 5. Zařízení pracuje s vertikální retortou o vnitřním průměru 32 mm. V závislosti na sypané hmotnosti testovaných plastů se vsázka pohybuje v rozmezí 30 – 50 g vzorku. Zařízení umožňuje provádět zkoušky s pomalým ohřevem pece rychlostí v rozmezí 5 – 20 °C.min<sup>-1</sup>. Maximální pracovní teplota, na kterou je retorta dimenzována, je 900 °C. Chlazení produktů termické dekompozice probíhá dvou-  
stupňově, nejdříve ve vodním chladiči (cca 8 až 10 °C) a poté kryogenně (–15 až –40 °C dle použitého chladiva). Aparatura je uzpůsobena k odběru kondenzátu z obou stupňů a též ke vzorkování plynu.

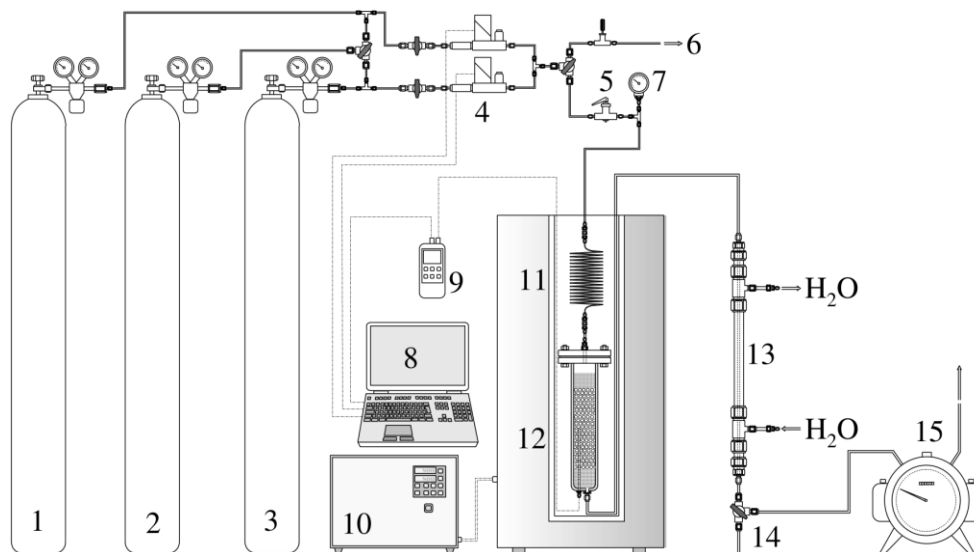


**Obr. 5** Vsádková pyrolýzní aparatura (1 – tlaková láhev s N<sub>2</sub>, 2 – regulátor ohřevu výstupního potrubí, 3 – regulátor ohřevu pece, 4 – válcová pec, 5 – retorta, 6 – externě vyhřívané potrubí, 7 – teploměr, 8 – vodní chladič, 9 – jímka kondenzátu, 10 – odlučovač těkavých složek a aerosolu, 11 – plynoměr, 12 – PC pro záznam teploty, 13 – trojcestný kohout pro odběr plynu)

**Fig. 5** Batch pyrolysis apparatus (1 – N<sub>2</sub> in pressure cylinder, 2 – controller of the outlet pipe heating, 3 – pyrolysis oven controller, 4 – cylindrical oven, 5 – retort, 6 – externally heated outlet pipe, 7 – thermometer, 8 – water cooler, 9 – condensate collector, 10 – volatile compounds and aerosol separator, 11 – gas meter, 12 – PC for temperature recording, 13 – three-way valve for gas sampling)

Druhým ze zkonstruovaných zařízení je laboratorní dehalogenační aparatura pracující na principu sorpce HCl a HBr na pevném materiálu za zvýšené teploty. Na rozdíl od aparatury pyrolýzní se jedná o průtočné zařízení, jehož schéma je připojeno na obr. 6. Hlavním prvkem aparatury je opět svislá trubková pec, v níž se nachází ocelový adsorbér vybavený na vstupu předehříváčem plynu

v podobě spirálně stočené kapiláry. Plynná směs simulující pyrolýzní plyn je přiváděna na hlavu adsorbéru a po odstranění přítomných halogenidů vystupuje jeho patou. Po jedноступňovém ochlazení prostřednictvím vodního chladiče typu „trubka v trubce“ je pomocí trojcestného kohoutu plyn buď veden do bubnového plynoměru plněného uzavíracím roztokem, nebo je realizováno vzorkování do odběrového vaku.



**Obr. 6** Průtočná sorpční dehalogenační aparatura (1 – tlaková láhev s uhlovodíkovou směsí bez halogenů, 2 – tlaková láhev s dusíkem na inertizaci systému, 3 – tlaková láhev se směsí HCl + N<sub>2</sub>, 4 – dva termické hmotnostní průtokoměry/regulátory připravující pracovní plynou směs, 5 – pojistný ventil, 6 – vzorkování vstupního plynu, 7 – manometr, 8 – PC pro záznam teploty a průtoku, 9 – teploměr, 10 – řídicí jednotka pece, 11 – předehříváč plynu, 12 – adsorbér, 13 – vodní chladič, 14 – trojcestný kohout pro odběr plynu, 15 – plynoměr)

**Fig. 6** Sorption-based dehalogenation flow-through apparatus ( 1 – gaseous hydrocarbons mixture in pressure cylinder, 2 – nitrogen in pressure cylinder for the system purging, 3 – mixture HCl + N<sub>2</sub> in pressure cylinder, 4 – two thermal mass flow meter/controllers generating the working gas mixture, 5 – safety valve, 6 – inlet gas sampling, 7 – manometer, 8 – PC for temperature and gas flow recording, 9 – thermometer, 10 – oven controller, 11 – gas preheater, 12 – adsorber, 13 – water cooler, 14 – three-way valve for gas sampling, 15 – gas meter)

S ohledem na korozivitu testovaných plynů a na odolnost použité nerezové oceli je pracovní teplota omezena na 500 °C. Nejvyšší přípustný přetlak v zařízení, limitovaný pojistným ventilem činí 0,1 MPa.

Třetí aparaturou navrženou pro účely výzkumu je katalytický kontinuální systém umožňující studovat rozklad organických halogenderivátů. Schéma této aparatury není připojeno, neboť zařízení je stále ve fázi konstrukce a optimalizace.

Výsledky experimentů budou průběžně publikovány poté, kdy budou s dostatečnou reprodukovatelností ověřeny.

#### 4. Závěr

Poznatky z citované literatury je možné zobecnit a shrnout následovně. Pro efektivní dechloraci je nezbytné převést organicky vázaný Cl na anorganicky vázaný Cl, resp. HCl.

V odpadních plastech, které jsou předmětem termického zpracování, je hlavním zdrojem chloru PVC. Rozklad tohoto polymeru probíhá dvoustupňově. V prvním stupni probíhá odštěpení HCl při teplotách do cca 300 – 330 °C, kdy naopak ještě nedochází k rozkladu ostatních polymerů, ani vlastního uhlíkatého skeletu PVC. Druhý stupeň dekompozice PVC nastává při teplotách nad 360 °C, a to spolu s ostatními plasty přítomnými ve zpracovávané odpadní surovině. V této fázi jsou hlavním výtěžkem pyrolýzy PVC aromáty vznikající cyklizací polyolefinických vazeb.

Pokud se vhodným nastavením procesních podmínek zamezí reakci odštěpené HCl s ostatními meziprodukty degradace plastů za vzniku organochlorovaných sloučenin, může být dvoustupňová pyrolýza vhodným nástrojem prvotní dehalogenace. Pro hluboké odstranění halogenů však musí být kombinována s následnými katalytickými a sorpčními kroky.

Hlavním zdrojem Br v plastech jsou zpomalovače hoření, přičemž způsob termického rozkladu organických bromovaných sloučenin je silně ovlivněn přítomností Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Je-li přítomen, nastává rovněž dvoustupňový rozklad, kdy při cca 300 °C vzniká SbBr<sub>3</sub>, který přechází do pyrolýzního oleje. Zpomalovače hoření bez Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dvoustupňový rozklad nevykazují, což znamená, že HBr nelze odstraňovat, aniž by došlo zároveň k rozkladu ostatních plastů.

Oxidy železa Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> tvořící termicky stabilní bromidy se jeví jako perspektivnější sorbenty pro sloučeniny Br než Cl. FeCl<sub>3</sub> při teplotách nad 400 °C podstupuje transformaci na FeCl<sub>2</sub> a HCl, který může dále nežádoucím způsobem reagovat. Aplikace Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> při velmi vysokých teplotách nad 800 °C rovněž vede k nežádoucí tvorbě chlorbenzenu. Efektivní způsob dehalogenace pyrolýzního oleje bude popsán na základě vlastních experimentů zahájených v roce 2020 a plánovaných na několikaleté období.

## Poděkování

Předložená práce vznikla díky projektu podporovanému Technologickou agenturou České republiky (TAČR) FW01010158 „Projekt výzkumu a vývoje technologie materiálového využití odpadních plastů a pneumatik v rafinérském a petrochemické průmyslu v ČR“, dále v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FTOP\_2020\_001 a v rámci projektu Specifického vysokoškolského výzkumu – projekt č. A1\_FTOP\_2020\_003

## Seznam zkratk

ABS	akrylonitrilbutadienstyren
BFR	brominated flame retardants (bromované retardanty hoření)
BZ	Ballschmitter-Zell
EFSA	European Food Safety Authority (Evropský úřad pro bezpečnost potravin)
HIPS	high impact polystyrene (houževnatý PS)
PBDE	polybrominated diphenyl ethers
PE	polyethylen
PET	polyethylen tereftalát
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinyl chlorid
PVDC	polyvinylidien chlorid

## Literatura

- Petrová, Š.; Soudek, P.; Vaněk, T. Retardanty hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí. *Chemické Listy* 2015, 109, 679–686.
- O'Sullivan, G.; Sandau, C. (eds.). *Environmental Forensics for Persistent Organic Pollutants*; Elsevier, 2014.
- Rahman, F.; Langford, K., H.; Scrimshaw, M., D.; Lester, J., N. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of The Total Environment* 2001, 275 (1-3), 1–17.
- Kaspersma, J.; Doumen, C.; Munro, S.; Prins, A., M. Fire retardant mechanism of aliphatic bromine compounds in polystyrene and polypropylene. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 77 (2), 325–331.
- Alaee, M.; Arias, P.; Sjödin, A.; Bergman, A. An overview of commercially used brominated flame-retardants, their applications, their use patterns in different countries/regions and possible modes of release. *Environment International* 2003, 29, 683–689.
- UNEP, Stockholm convention on Persistent Organic Pollutants - Draft Revised Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants. Geneva, 2011.
- Mills, S., A.; Thal, D., I.; Barney, J. A summary of the 209 PCB congener nomenclature. *Chemosphere* 2007, 68 (9), 1603–1612.
- Loganathan, B., G.; Lam, P., K. *Global Contamination Trends of Persistent Organic Chemicals*; CRC Press, 2011.
- Darnerud, P., O.; Eriksen, G., S.; Johansson, T.; Larsen, P., B.; Viluksela, M. Polybrominated diphenyl ethers: occurrence, dietary exposure, and toxicology. *Environmental Health Perspectives* 2001, 109 (suppl. 1), 49–68.
- Makey, C., M.; McClean, M., D.; Sjödin, A.; Weinberg, J.; Carignan, C., C.; Webster, T., F. Temporal Variability of Polybrominated Diphenyl Ether (PBDE) Serum Concentrations over One Year. *Environmental Science Technology* 2014, 48 (24), 14642–14649.
- European Food Safety Authority. Scientific Opinion on Polybrominated Diphenyl Ethers (PBDEs) in Food. *EFSA Journal* 2011, 9 (5), 2156.
- UN Environment Programme. Stockholm Convention on persistent organic pollutants (POPs). <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx> (accessed March 3, 2020).
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek.
- Směrnice Evropského parlamentu a Rady č. 2011/65/EU o omezení používání některých nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních.
- Nařízení Komise (EU) č. 757/2010, kterým se mění přílohy I a III nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 850/2004 o perzistentních organických znečišťujících látkách.
- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 166/2006, kterým se zřizuje evropský registr úniků a přenosů znečišťujících látek.
- Nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.
- Nařízení vlády č. 450/2011 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 145/2008 Sb., kterým se stanoví seznam znečišťujících látek a prahových hodnot a údaje požadované pro ohlašování do integrovaného registru znečišťování životního prostředí.
- Bockhorn, H.; Hornung, A.; Hornung, U. Stepwise pyrolysis for raw material recovery from plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1998, 46 (1), 1–13.
- Lu, J. a kol. Study on characterization of pyrolysis and hydrolysis products of poly(vinyl chloride) waste. *Journal of Applied Polymer Science* 2003, 90 (12), 3252–3259.
- Yuan, G. a kol. High efficiency chlorine removal from polyvinyl chloride (PVC) pyrolysis with a gas-liquid fluidized bed reactor. *Waste Management* 2014, 34 (6), 1045–1050.
- Ma, S., B.; Lu, J.; Gao, J., S. Study on the pyrolysis dechlorination of PVC waste. *Energy Sources* 2004, 26 (4), 387–396.
- Bhaskar, T. a kol. Prevention of chlorinated hydrocarbons formation during pyrolysis of PVC or

- PVDC mixed plastics. *Green Chemistry* 2006, 8 (8), 697–700.
24. Czegeny, Z. a kol. Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, 96, 69–77.
25. Bhaskar, T. a kol. Studies on thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer (ABS-Br) containing brominated flame retardant. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2003, 70 (2), 369–381.
26. Luda, M., P.; Balabanovich, A., I. Thermal hydrodehalogenation of 2,4-dibromophenol by polymeric materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2011, 90 (1), 63–71.
27. Sakata, Y. a kol. Spontaneous degradation of municipal waste plastics at low temperature during the dechlorination treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998, 37 (7), 2889–2892.
28. Blazso, M.; Czegeny, Z.; Csoma, C. Pyrolysis and debromination of flame retarded polymers of electronic scrap studied by analytical pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2002, 64 (2), 249–261.
29. Li, S., Y. a kol. Thermal debromination of waste printed circuit boards by iron-based catalyst. *Chemical, Material and Metallurgical Engineering III* 2014, 881–883, 589–593.
30. Vasile, C. a kol. Feedstock recycling from plastics and thermosets fractions of used computers. II. Pyrolysis oil upgrading. *Fuel* 2007, 86 (4), 477–485.
31. Wang, Z., Q. a kol. HCl formation from RDF pyrolysis and combustion in a spouting–moving bed reactor. *Energy & Fuels* 2002, 16 (3), 608–614.
32. Yin, K., Q. a kol. Thermal degradation of hexachlorobenzene in the presence of calcium oxide at 340–400 degrees C. *Chemosphere* 2013, 93 (8), 1600–1606.
33. Wu, H. a kol. Production of Pyrolysis Oil with Low Bromine and Antimony Contents from Plastic Material Containing Brominated Flame Retardants and Antimony Trioxide. *Energy and Environment Research* 2014, 4 (3), 105–118.
34. Uddin, M., A. a kol. Dechlorination of chlorine compounds in poly(vinyl chloride) mixed plastics derived oil by solid sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38 (4), 1406–1410.
35. Zhou, Q. a kol. Lanthania promoted MgO: Simultaneous highly efficient catalytic degradation and dehydrochlorination of polypropylene/polyvinyl chloride. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 80 (1–2), 141–146.
36. Fukushima, M. a kol. Study on dechlorination technology for municipal waste plastics containing polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate. *Journal of Material Cycles and Waste Management* 2010, 12 (2), 108–122.
37. Lopez–Urionabarrenechea, A. a kol. Dechlorination of fuels in pyrolysis of PVC containing plastic wastes. *Fuel Processing Technology* 2011, 92 (2), 253–260.
38. Keane, M., A., Catalytic conversion of waste plastics: Focus on waste PVC. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2007, 82 (9), 787–795.
39. Masuda, Y. a kol. Pyrolysis study of poly(vinyl chloride)-metal oxide mixtures: Quantitative product analysis and the chlorine fixing ability of metal oxides. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2006, 77 (2), 159–168.
40. Karayildirim, T. a kol. Degradation of PVC containing mixtures in the presence of HCl fixators. *Journal of Polymers and the Environment* 2005, 13 (4), 365–374.
41. Vasile, C. a kol. Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics. III - PVC-containing mixed plastics. *Revue Roumaine De Chimie* 2002, 47 (10–11), 1185–1191.
42. Uddin, M., A. a kol. Dehydrohalogenation during pyrolysis of brominated flame retardant containing high impact polystyrene (HIPS-Br) mixed with polyvinylchloride (PVC). *Fuel* 2002, 81 (14), 1819–1825.
43. Bhaskar, T. a kol. Effect of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in brominated heating impact polystyrene (HIPS-Br) on thermal degradation and debromination by iron oxide carbon composite catalyst (Fe-C). *Applied Catalysis B-Environmental* 2003, 43 (3), 229–241.
44. Blazso, M.; Bozi, J. Catalytic Conversion of Thermal Decomposition Products of Halogen Containing Polymers Studied by Pyrolysis-GC-MS. *Current Analytical Chemistry* 2011, 7 (2), 110–116.
45. Tang, C. a kol. Catalytic effect of Al-Zn composite catalyst on the degradation of PVC-containing polymer mixtures into pyrolysis oil. *Polymer Degradation and Stability* 2003, 81 (1), 89–94.
46. Lingaiah, N. a kol. Catalytic dehydrochlorination of chloro-organic compounds from PVC containing waste plastics derived fuel oil over FeCl<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> catalyst. *Green Chemistry* 2001, 3 (2), 74–75.
47. Zhou, Q. a kol. Catalytic degradation and dechlorination of PVC-containing mixed plastics via Al-Mg composite oxide catalysts. *Fuel* 2004, 83 (13), 1727–1732.
48. Brebu, M. a kol. Removal of nitrogen, bromine, and chlorine from PP/PE/PS/PVC/ABS-Br pyrolysis liquid products using Fe- and Ca-based catalysts. *Polymer Degradation and Stability* 2005, 87 (2), 225–230.
49. Blazso, M.; Czegeny, Z. Catalytic destruction of brominated aromatic compounds studied in a catalyst microbed coupled to gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 2006, 1130 (1), 91–96.

50. Hall, W., J.; Williams, P., T. Removal of organobromine compounds from the pyrolysis oils of flame retarded plastics using zeolite catalysts. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2008, 81 (2), 139–147.
51. Lopez–Urionabarrenechea, A. a kol. Catalytic stepwise pyrolysis of packaging plastic waste. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2012, 96, 54–62.
52. Lee, C., H. a kol. Catalytic dechlorination of C5 compounds over metal-oxide/ZSM-5 catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 2013, 19 (5), 1443–1447.
53. Hinz, B. a kol. Dehalogenation of pyrolysis products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 1994, 30 (1), 35–46.
54. Yanik, J. a kol. The catalytic effect of Red Mud on the degradation of poly (vinyl chloride) containing polymer mixture into fuel oil. *Polymer Degradation and Stability* 2001, 73 (2), 335–346.
55. Yanik, J.; Uddin, M., A.; Sakata, Y. The effect of red mud on the liquefaction of waste plastics in heavy vacuum gas oil. *Energy & Fuels* 2001, 15 (1), 163–169.
56. Ma, S., B.; Lu, J.; Gao, J., H. Study of the low temperature pyrolysis of PVC. *Energy & Fuels* 2002, 16 (2), 338–342.
57. Bhaskar, T. a kol. Novel calcium based sorbent (Ca-C) for the dehalogenation (Br, Cl) process during halogenated mixed plastic (PP/PE/PS/PVC and HIPS-Br) pyrolysis. *Green Chemistry* 2002, 4 (4), 372–375.
58. Bhaskar, T. a kol. Pyrolysis studies of PP/PE/PS/PVC/HIPS-Br plastics mixed with PET and dehalogenation (Br, Cl) of the liquid products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2004, 72 (1), 27–33.
59. Bhaskar, T. a kol. Laboratory evaluation of calcium-, iron-, and potassium-based carbon composite sorbents for capture of hydrogen chloride gas. *Energy & Fuels* 2002, 16 (6), 1533–1539.
60. Hense, P. a kol. Pyrolysis of waste electrical and electronic equipment (WEEE) for recovering metals and energy: previous achievements and current approaches. *Environmental Engineering and Management Journal* 2015, 14 (7), 1637–1647.
61. Shiraga, Y. a kol. Boiling-point distributions and dechlorination of organic chlorine compounds in oil obtained from the degradation of PVC mixed plastic. *Energy & Fuels* 1999, 13 (2), 428–432.
62. Vasile, C. a kol. Feedstock recycling from the printed circuit boards of used computers. *Energy & Fuels* 2008, 22 (3), 1658–1665.
63. Lopez–Urionabarrenechea, A. a kol. Upgrading of chlorinated oils coming from pyrolysis of plastic waste. *Fuel Processing Technology* 2015, 137, 229–239.
64. Yang, X., N. a kol. Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste Management* 2013, 33 (2), 462–473.
65. Ucar, S. a kol. Conversion of polymers to fuels in a refinery stream. *Polymer Degradation and Stability* 2002, 75 (1), 161–171.
66. Altarawneh, M.; Saeed, A.; Al-Harashsheh, M.; Dlugogorski, B., Z. Thermal decomposition of brominated flame retardants (BFRs): Products and mechanisms. *Progress in Energy and Combustion Science* 2019, 70, 212–259.

## Summary

### *Halogen Derivatives in Pyrolyzed Plastics*

*Marek Staf, Vít Šrámek, Michael Pohořelý*

The article deals with the issue of waste plastics pyrolysis leading to the industrially applicable liquid and gaseous products. The problem of thermally labile halogenated compounds, present in the feedstock, is discussed.

The introductory part focuses mainly on halogenated flame retardants and their toxicological and environmental risks. In comparison with the standard recycling of waste plastics, pyrolysis with subsequent material utilization of the liquid product is mentioned as a promising method capable to solve the problem with the presence of halogen derivatives.

The following second part of the article summarizes studies searching suitable methods for removing inorganically and organically bound chlorine and bromine from pyrolysis organic condensates - i.e. pyrolysis oils.

Dehalogenation processes are divided into several categories according to the nature of the process and also according to the method of application of the respective reagent, catalyst or sorbent. Within each group, the results published in the available literature are briefly summarized. When commenting on them, the main emphasis is placed on the applicability of the obtained pyrolysis oils as raw materials for refinery processing and new polymers production.

At the end of the article, a plan of experiments is outlined, which will be carried out during the research of the issue by the author's team. The space is mainly dedicated to the construction of two laboratory apparatuses that has been developed for this purpose.

The first batch apparatus working with a vertical reactor allows studying of gaseous, liquid and solid pyrolysis products at various temperatures. The second, continuously operating apparatus, is designed to test the efficiency of hydrogen halides adsorption from gaseous mixtures at high temperatures.

The third apparatus designed for the research purposes is a catalytic continuous system enabling to study the decomposition of organic halogen derivatives. The results of the experiments will be published continuously after their verification with sufficient reproducibility.