

STABILITA PYROLÝZNÍCH KONDENZÁTŮ PŘI JEJICH VYSOKOTEPLTNÍM ZPRACOVÁNÍ

Marek Staf^a, Michael Pohořelý^{b, c}, Siarhei Skoblia^a, Zdeněk Beňo^a, Vít Šrámek^{a, b}

^aÚstav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

^bÚstav chemických procesů AV ČR, v. v. i., Rozvojová 135/1, 165 02 Praha 6

^cÚstav energetiky, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6

e-mail: marek.staf@vscht.cz

V rámci projektu zabývajícího se materiálovým využitím odpadních plastů zpracovávaných pyrolýzními postupy byl navržen proces čištění primárního pyrolýzního plynu za teploty nad rosným bodem kondenzujících složek. Aby se zamezilo ztrátám kapalných produktů, byly navrženy dva postupy ke studiu této problematiky. První postup spočíval v oddělení pyrolýzního kondenzátu od permanentních plynů a jeho následném odpaření a zavedení do vysokoteplotního reaktoru, kde má probíhat čištění. Druhý postup užíval stejná zařízení, ale pyrolýzér byl sériově propojen vyhřívanou trasou s vysokoteplotním reaktorem. Funkce zařízení je demonstrována na dvojici čistých polymerů, a to na vysokohustotním polyethylenem a polypropylenem. V praxi nicméně zařízení slouží k testům odpadních plastů. Hmotnostní bilance kapalných, plynných a pevných produktů pyrolýzy a následného průchodu parní fáze přes vysokoteplotní reaktor byla doplněna údaji z chromatografické analýzy. Experimenty ukázaly, že oddělení pyrolýzy a následné evaporace kondenzátu v samostatném reaktoru způsobí tvorbu nežádoucího množství jemného aerosolu (mlhy). Při pyrolýze bez dalšího vysokoteplotního kroku vznikalo 85–90 % kondenzátu. Zařazení separátního vysokoteplotního reaktoru však snížilo hmotnostní výtěžek kondenzátu na pouhých 44,5–47,5 % ve prospěch výše zmíněného aerosolu. Jeho převedení zpět na kapalinu je obtížné a činí proces pro průmysl neefektivní. Přímé propojení pyrolýzéro s vysokoteplotním reaktorem výrazně zvýšilo výtěžky kondenzátů na 68,5–73,5 %. Průchod přes vysokoteplotní reaktor způsobil též mírnou změnu ve složení kondenzátů. Zastoupení uhlovodíků C21–C29 se snížilo na úkor obsahu uhlovodíků C5–C15. Kromě ověření vhodného přístupu k vysokoteplotnímu zpracování pyrolýzních produktů z pokusů vyplynulo, že oddělení dvou reaktorů významným způsobem mění výsledky experimentů. Při laboratorní simulaci průmyslových procesů je proto důležité nepřistupovat ke zjednodušením, ale v maximální míře kopírovat všechny podmínky.

Klíčová slova: vsádkový pyrolýzér, polymery, hmotnostní bilance, aerosol, kondenzát

Došlo 11. 11. 2021, přijato 10. 12. 2021

1. Úvod

Prezentovaná studie byla realizována jako dílčí část široce koncipovaného projektu pyrolytického zpracování odpadních plastů. Celosvětová produkce plastů v roce 2020 dosáhla $367 \cdot 10^6$ t, přičemž bylo recyklováno jen 21,3 % [1]. Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR ve své analýze z r. 2018 uvádí, že celková produkce plastových odpadů na území republiky v roce 2016 činila $436 \cdot 10^3$ t. Recyklováno bylo ve stejném roce pouze 24,3 % z uvedené hmotnosti [2]. Pyrolýza s následným materiálovým využitím produktů patří mezi možné postupy řešení uvedeného problému. Do současné doby bylo publikováno mnoho studií potvrzujících perspektivy tohoto směru. V literatuře jsou popisovány vsádkové i kontinuální systémy pro pomalou i rychlou pyrolýzu, a to jednoduchou termickou i katalytickou [3, 4].

Při pyrolýze odpadních plastů vzniká obecně vysoké procento kapalných produktů. Ty lze považovat za cenné druhotné suroviny nejen pro výrobu paliv, ale i další petrochemické výrobky [5, 6]. Pyrolýzní kondenzáty pak podstupují rafinaci a navazující kroky. Problém je, že i vytríděné plasty obsahují jisté procento nežádoucích

složek, které rafinační zpracování komplikují. Velké riziko představují korozivní složky, které mohou technologii závažně poškodit [7].

Čištění kondenzátu od kyselých korozivních složek, zejména halogenvodíků, je relativně široce testováno a prezentováno. Autory prezentované studie již byl v roce 2020 publikován přehled dostupných metod získaný na základě rešerše [8]. Z různých čisticích postupů byl zvolen průchod pyrolýzních produktů označovaných často jako „pyrolýzní oleje“ přes vrstvu pevného sorbentu nebo katalyzátoru nacházející se v odděleném reaktoru. Aby nedocházelo k velké tlakové ztrátě a též za účelem zajištění vysoké účinnosti, pracuje se v parní fázi, tj. za teploty vyšší, než je destilační rozmezí zpracovávaného pyrolýzního produktu. Uvedený postup s použitím sorbentů se opírá o studie, které publikovali Yanik a kol. [9, 10], Bhaskar a kol. [11–13], Hense a kol. [14] a jiní.

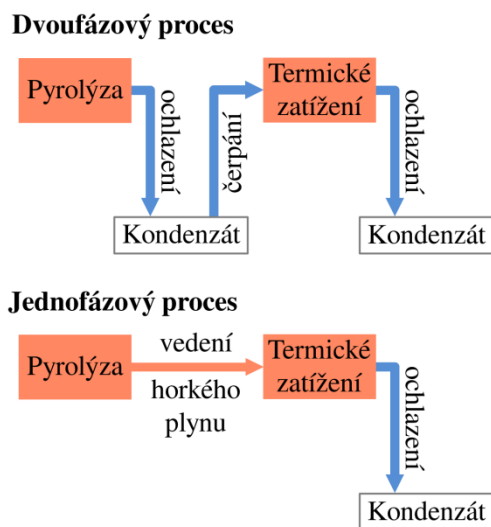
Některé materiály jsou považovány nejen za sorbenty, ale též za katalyzátory zvyšující odštěpování již zmíněných halogenvodíků. Katalytickým nebo současným katalyticko-sorpčním efektům při odstraňování těchto látek se věnovali Hall a Williams [15], Lee a kol. [16] a další.

Jako sorbenty sloužily v citovaných studiích především červený kal z výroby hliníku, CaCO_3 , $\alpha\text{-FeOOH}$, K_2CO_3 , aktivní uhlí dopované Ca, oxidy některých kovů aj. Mezi nejčastěji zmiňovanými katalyzátory figurují některé zeolity (např. ZSM-5) či jiné materiály obohacené o Al, Zn, Fe apod.

Publikované výsledky slibovaly vysokou účinnost odlučování kyselých složek. Na druhou stranu panovala obava, že volba vysokoteplotního procesu způsobí nežádoucí termické krakování pyrolýzního produktu a s tím spojený pokles výtěžnosti kapalné fáze. Zkušeností s touto problematikou je mnoho, jak dokládá např. van Rossum a kol. [17], Yan a kol. [18], nebo Mangesh a kol. [19]. Práce nad rosným bodem kondenzujících složek probíhá za teplot, které lze na základě literárních prací označit za rizikové.

Z citovaných prací věnovaných odlučování kyselých složek je zřejmé, že existuje široká paleta možných sorbentů a katalyzátorů deklarovaných jako vysoce účinné. Bylo by proto časově náročné testovat individuálně celou skupinu materiálů. Nevyhnutelně se muselo přistoupit k omezení experimentů na jediný pevný materiál, jímž byla keramika.

Cíle, které si studie vytkla, je možné popsat následovně. V prvé řadě bylo třeba ověřit, zda je principiálně možné vést primární pyrolýzní plyn přes vrstvu anorganického materiálu za vysoké teploty, aniž by došlo k destrukci významného množství sloučenin tvořících požadovaný kapalný produkt. Druhým cílem bylo zjistit, zda je možné bez rizika ztrát produktů oddělit samotný proces pyrolýzy od následného vysokoteplotního zpracování kondenzujících složek primárního pyrolýzního plynu. Jinými slovy, zda lze kondenzát připravovat do zásoby a až následně jej opět ohřívat a v parní fázi vést přes vrstvu anorganického materiálu. Postup, kterým byly vytčeny cíle zkoumány, je schematicky naznačen na obr. 1.



Obr. 1 Schéma provedení pyrolýzy s následným testem stability produktů při termickém zatížení
Fig. 1 Scheme of pyrolysis followed by a test of product stability under thermal loading)

Primárním pyrolýzním plynem je v následujícím textu míněna směs produktů pyrolýzy, které opouštějí vyhřívání prostor pyrolýzéro za dané teploty v plynné fázi. Obsahuje tedy jak permanentní plyny, tak i páry schopné kondenzovat. Přitom testovaná teplota musela být vyšší než rosný bod jeho složek, aby nedošlo k ucpání reaktoru, resp. vrstvy zrnitého materiálu kondenzátem.

Při provádění laboratorních měření, jejichž výsledky mají být následně použity při konstrukci a provozu průmyslových zařízení, se často z různých příčin přistupuje ke zjednodušením. Někdy lze suplovat část experimentů matematickým modelem či softwarovou simulací. Ne vždy je však takový postup vhodný. Kromě popsaných cílů studie na konkrétním příkladu ukazuje, jak může změna jednoho zdánlivě nepodstatného parametru změnit dosažené výsledky.

2. Experimentální podmínky

2.1. Použité přístroje a metody

Při řešení úkolu popsaného v úvodu byly využívány tři laboratorní aparatury podobné koncepce. Jednalo se o: samostatnou pyrolýzní aparaturu, samostatnou aparaturu na testování termického zatížení kondenzátů a zařízení vzniklé sériovým propojením obou zmíněných aparatur. Všechna zařízení využívala v podstatě totožné konstrukční prvky a stejně tak i jejich geometrie a dimenze byly velmi podobné.

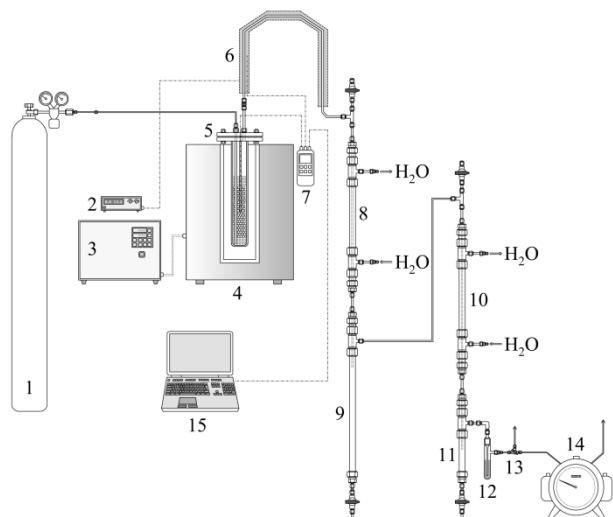
Aparatury měly společný základ, jímž byla svislá pec o příkonu 3,0 kW (výrobce Clasic CZ s.r.o., ČR) s ocelovou retortou (reaktorem) umístěnou v její ose. Teplota v geometrickém středu retorty byla snímána teploměrem Greisinger GMH 3250 (výrobce GHM Messtechnik GmbH, SRN).

Aparatury se lišily pouze v jednom parametru, kterým je průběh oddělování kondenzujících složek z výše definovaného primárního pyrolýzního plynu.

V případě samostatné pyrolýzní aparatury procházel primární pyrolýzní plyn po opuštění retorty dvoustupňovým chlazením pomocí kapaliny (voda) cirkulující v protiproudých chladičích. Na základě empirických zkušeností s pyrolýzou polymerů byla v prvním stupni chlazení udržována teplota 30 °C a ve druhém 10 °C. Teplota v chladičím okruhu byla udržována cirkulačním termostatem Julabo F 34 (výrobce JULABO GmbH, SRN). Schéma pyrolýzní části aparatury je uvedeno na obr. 2.

Získané kondenzáty byly shromážděny a za laboratorní teploty ihned čerpány pomocí vysokotlakého pístového čerpadla HPP 5001 (výrobce Laboratorní přístroje Praha, ČR) kapilárou o průměru 1/16" do reaktoru pro termické zatížení. Jednalo se o válcovou nádobu zcela stejné konstrukce a rozměrů jako zmíněná retorta.

Reaktor byl temperován na teplotu o 50 °C nižší než teplota 600 °C, při níž probíhala pyrolýza. V reaktoru se pyrolýzní produkty (opět odpařené) dostávaly do kontaktu s vrstvou keramiky, simulující nosič katalyzátoru, anorganický sorbent apod. Vzhledem ke značné konstrukční shodě s pyrolýzní částí zařízení není připojeno schéma, ale fotografie s popisem základních prvků (obr. 3).



Obr. 2 Laboratorní pyrolýzní aparatura (1 – láhev s N₂, 2 – regulace ohřevu potrubí, 3 – regulátor pece, 4 – válcová pec, 5 – retorta, 6 – ohřev výstupu, 7 – teploměr, 8, 10 – chlazení, 9, 11 – jímka kondenzátu, 12 – filtrační patrona, 13 – odběr plynu, 14 – plynoměr, 15 – PC sběru dat)

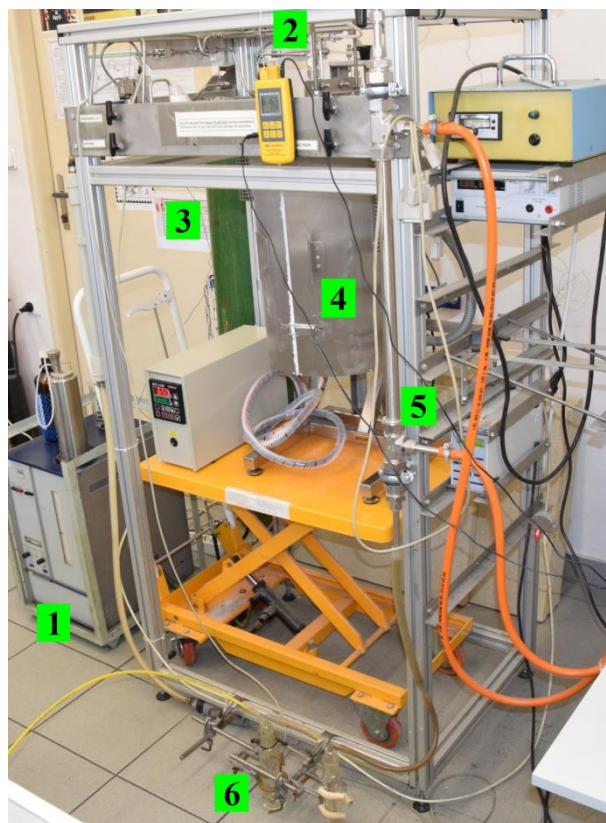
Fig. 2 Laboratory pyrolysis apparatus (1 – pressure cylinder with N₂, 2 – pipe heating controller, 3 – oven heating controller, 4 – cylindrical oven, 5 – retort, 6 – output heating, 7 – thermometer, 8, 10 – cooling, 9, 11 – condensate collector, 12 – filter capsule, 13 – gas sampling, 14 – gas meter, 15 – PC for data acquisition)

Použitá keramika byla na bázi aluminosilikátů s vysokým hmotnostním zlomkem cordieritu (>90 %). Kromě Al a Si byly metodou XRF zjištěny i významné obsahy Mg a Fe. Základní parametry keramiky jsou shrnuty v tab. 1.

Tab. 1 Základní vlastnosti použité keramiky
Tab. 1 Basic properties of the used ceramics

Parametr	Jednotka	Hodnota
Hmotnostní zlomek Al	%	18,75
Hmotnostní zlomek Fe	%	7,93
Hmotnostní zlomek Mg	%	6,9
Hmotnostní zlomek Si	%	21,13
Skutečná hustota (heliová)	g·cm ⁻³	2,88
Sypná hmotnost	g·cm ⁻³	0,73
Specifický povrch	m ² ·g ⁻¹	6,94
Celkový objem pórů	cm ³ ·g ⁻¹	0,03

Tento materiál byl zvolen, protože se často používá jako nosič katalyzátorů, jsou z něj vyráběny vysokoteplotní filtry atd. Dle dosavadních zkušeností se navíc při ohřevu a chlazení nerozpadá a nevykazuje ani změny struktury. Jistou roli při výběru hrála i skutečnost, že sorbenty a katalyzátory obsahující kationty hořčíku a železa jsou v rámci celého projektu uvažovány jako perspektivní pro čištění primárního pyrolýzního plynu.



Obr. 3 Reaktor pro testy termického zatížení kondenzátů (1 – dávkovací čerpadlo kondenzátu, 2 – vstup do reaktoru, 3 – tlaková láhev s N₂, 4 – válcová pec, 5 – chladič, 6 – jímka kondenzátu)

Fig. 3 Reactor for thermal loading tests of condensates (1 – condensate dosing pump, 2 – reactor inlet, 3 – pressure cylinder with N₂, 4 – cylindrical furnace, 5 – cooler, 6 – condensate collector)

Hmotnostní bilance vstupů a výstupů ze samostatných aparatur na obr. 2 a obr. 3 probíhala následovně. Při pyrolýze bylo možné buď sledovat vznik permanentních plynů s následným vážením celkového kondenzátu, nebo provádět online záznam tvorby kondenzátu, ovšem bez možnosti odečtu objemu plynu. Komplexní vyhodnocení bylo dosaženo opakováním experimentu v obou popsaných režimech.

Vyhodnocení injektáže kapalného kondenzátu do aparatury pro testování jeho termického zatížení probíhalo odlišně. Vzhledem ke kontinuálnímu dávkování kapaliny bylo zbytečné zaznamenávat hmotnost kondenzátu na výstupu online. V rámci jednoho experimentu byla bilancována pouze celková hmotnost kondenzátu před dávkováním a celková hmotnost téhož shromážděná na výstupu ze zařízení. Zařízení umožňovalo buď online sledovat vývin CH₄ a H₂, nebo při opakování experimentu odebírat plyn vystupující z kondenzátoru do vzorkovacího vaku pro následnou chromatografickou analýzu. Online záznam uvolňování methanu a vodíku, realizovaný analyzátozem Advance Optima Uras 14/Caldos 17 (výrobce ABB Ltd., Švýcarsko), byl důležitý pro ověření, zda průchod odpařeného pyrolýzního kondenzátu

přes vrstvu pevného materiálu za zvýšené teploty způsobuje jeho termický rozklad. Tato detekce byla okamžitá a spolehlivá, ale na rozdíl od chromatografické analýzy pouze kvalitativní.

Rozměry klíčových prvků aparatur a experimentální podmínky jsou shrnuty v tab. 2.

Tab. 2 Přehled experimentálních podmínek
Tab. 2 Overview of the experimental conditions

Parametr	Jednotka	Hodnota
Vnitřní průměr retorty / reaktoru	mm	30,0
Navážka vzorku polymeru	g	30,0
Rychlost ohřevu pyrolyzéro	°C·min ⁻¹	10
Konečná teplota pyrolýzní pece	°C	600
Teplota pece pro termické zatížení pyrolýzních produktů	°C	550
Průtok inertu (N ₂) aparaturami (293 K, 101,3 kPa)	dm ³ ·min ⁻¹	0,1
Objem vsázky keramické drti	cm ³	70
Výška vrstvy keramické drti	mm	100
Rychlost injektáže kondenzátu	cm ³ ·min ⁻¹	2,0
Doba zdržení ve vrstvě keramiky	s	1,8
Lineární rychlost primárního pyrolýzního plynu v keramice	mm·s ⁻¹	55,5

Po dobu experimentů byl udržován malý průtok dusíku 0,1 dm³·min⁻¹ všemi částmi obou zařízení. Přívod plynu byl regulován hmotnostním průtokoměrem/regulátorem Bronkhorst EL-FLOW Select (výrobce Bronkhorst High-Tech BV, Nizozemsko). Tím byl zaručen kontinuální odvod primárního pyrolýzního plynu a zároveň byl průtok dostatečně nízký na to, aby nedocházelo k nežádoucímu ochlazení vnitřku retorty či reaktoru.

Rychlost injektáže kondenzátu do reaktoru pro termické zatížení byla volena tak, aby se co nejvíce shodovala s průměrnou rychlostí produkce kondenzující frakce pyrolýzních produktů zjištěnou online záznamem hmotnosti při pyrolýze. Rychlost dávkování byla konstantní. Při vsádkové pyrolýze kondenzující frakce obecně nevzniká stálou rychlostí, ale v případě pyrolýzy polyolefinů se tomuto stavu blíží. Popsané zjednodušení bylo proto autory považováno za přijatelné.

Třetí aparatura vznikla propojením obou výše popsaných pecí s retortou a reaktorem pro termické zatížení do jednoho celku. Čelní pohled na výsledné zařízení je ukázán na obr. 4. Výstup z pyrolýzní retorty byl propojen ocelovou trubicí o vnitřním průměru 9 mm se vstupem reaktoru pro termické zatížení. Propojení bylo vybaveno tepelnou izolací a nezávislým topením. Teplota trubice o délce 79 cm se shodovala s teplotou uvnitř reaktoru pro termické ztížení (550 °C) a bránila kondenzaci.

K té docházelo až po průchodu primárního pyrolýzního plynu reaktorem. Chlazení bylo zajištěno naprosto stejným způsobem jako v případě samostatného pyrolyzéro, a sice dvojicí kapalinových chladičů napojených na

okruh termostatu Julabo F 34. V aparatuře tedy nebylo instalováno vysokotlaké čerpadlo kondenzátu. Ohřev pyrolyzéro byl vždy zahájen až po dosažení konstantní pracovní teploty v reaktoru pro termické zatížení.

Hmotnostní bilance vstupů a výstupů ze sériově propojeného pyrolyzéro s reaktorem pro termické zatížení primárního pyrolýzního plynu probíhala následovně. Hmotnost kondenzujících složek opouštějících pyrolyzéro nebylo technicky možné zjistit. Z důvodu níže diskutované tvorby aerosolů rovněž nebylo možné provádět kontinuální online záznam hmotnosti kondenzátu opouštějícího chladiče. Vážení probíhalo vždy až po skončení experimentu a vyprázdnění příslušných kolektorů. Stejně jako v případě samostatného pyrolyzéro však byl střídavě při jednom experimentu průběžně odečítán objem plynu zbaveného kondenzujících složek a při jeho opakování byl plyn odebíráán do vzorkovacích vaků. Kombinace objemu plynu s jeho složením daným chromatografickou analýzou umožnila hmotnostní bilanci i tohoto produktu.

Kromě popsaných laboratorních aparatur bylo využíváno i několik analytických metod k určení složení produkovaných plynů a kapalin.

Předběžná zkouška průběhu rozkladu vzorků byla provedena pomocí termogravimetrického analyzátoru TGA-2000 (výrobce Navas Instruments, USA) v atmosféře N₂. K analýze kondenzátů byl použit plynový chromatograf Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA), vybavený hmotnostním spektrometrem HP 5973 Mass Selective Detector (výrobce Hewlett Packard, Spojené státy). K separaci docházelo na kapilární koloně Restek MTX 1, délky 30 m a vnitřního průměru 0,25 mm s nepolární stacionární fází.

Analýza odebraných pyrolýzních plynů byla zajištěna plynovým chromatografem Agilent 6890 (výrobce Agilent Technologies, USA) s náplňovou předkolonkou a trojicí kapilárních kolon, přičemž k detekci komponent sloužila kombinace TCD a FID detektoru.

Znalost destilačního rozmezí pyrolýzních kondenzátů byla klíčovým parametrem pro volbu teplotních podmínek v reaktoru. Byla používána metoda simulované destilace (SimDis) v souladu s normou ASTM D2887 a byla založena na použití plynové chromatografie s vyhodnocením pomocí nezávislého nastříknutí uhlodíkových standardů.

2.2. Testované vzorky

V úvodu se uvádí, že projekt je zaměřen na zpracování odpadních plastů. Tříděné směsné plasty jsou v jeho rámci testovány, nicméně z důvodu nedokonalé homogeneity a poněkud proměnlivého složení v jednotlivých dodávkách nejsou vhodné pro reprodukovatelné laboratorní experimenty. Při ověřování postupů pyrolýzy a následného zpracování jejich produktů byly proto nejprve testovány jednosložkové čisté polymery poskytující jednoznačné výsledky. Až poté byly vyvozené závěry ověřovány na definovaných směsích čistých polymerů a až v posledním kroku na reálných odpadních směsích.



Obr. 4 Sériové propojení pyrolýzní aparatury s reaktorem pro termické zatížení (1 – vyhřívané propojovací potrubí, 2 – teploměry, 3 – pyrolýzní pec, 4 – PC pro záznam dat a regulaci, 5 – pec s reaktorem pro termické zatížení, 6 – primární chladič, 7 – bubnový plynoměr, 8 – sekundární chladič, 9 – cirkulační chladičí jednotka)

Fig. 4 Serial interconnection of the pyrolysis apparatus with the thermal loading reactor (1 – heated connection piping, 2 – thermometers, 3 – pyrolysis furnace, 4 – PC for data recording and regulation, 5 – furnace with thermal loading reactor, 6 – primary cooler, 7 – drum gas meter, 8 – secondary cooler, 9 – circulation chilling unit)

Do studie byly zařazeny dva čisté polyolefiny, konkrétně polypropylen, dále jen „PP“ (výrobce Dow Europe GmbH, Švýcarsko), a vysokohustotní polyethylen, dále jen „HDPE“ (výrobce Centro Plastica Srl, Itálie).

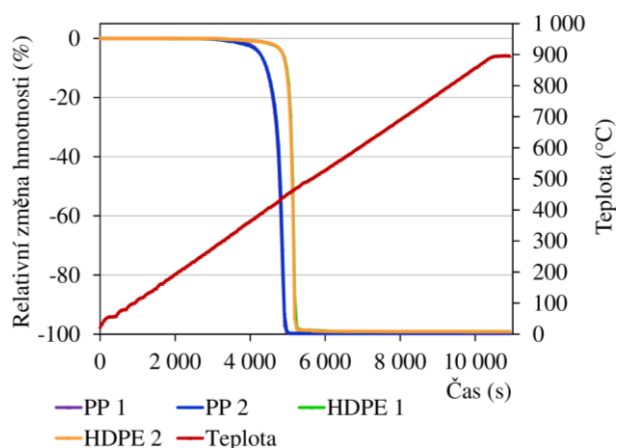
Oba vzorky byly dodány v podobě granulátu s velikostí částic 3–4 mm (HDPE) a 2–4 mm (PP). Sytná hmotnost zjištěná u HDPE činila 0,56 a u PP 0,53 g.cm⁻³.

3. Výsledky a diskuse

3.1. Bilance pyrolýzy

V průběhu celého projektu byly s každou dodanou šarží PP a HDPE opakovány pyrolýzní testy ve výše popsané vsádkové aparatuře. Byly dodány celkem dvě šarže každého z polymerů. Dle dokumentace měly materiály v obou případech stejné složení a ani v průběhu pyrolýzních zkoušek nebyly zjištěny žádné rozdíly ve složení nebo výtěžcích produktů. O stejném chování obou šarží při ohřevu vypovídá mimo jiné záznam TGA na obr. 5.

Termogravimetrická analýza ukázala, že pyrolýza dodaných vzorků PP se odehrává v intervalu 280–455 °C a HDPE v intervalu 300–485 °C. Pro testy s čištěním primárního pyrolýzního plynu byla však po zvážení více faktorů zvolena konečná teplota pyrolýzy 600 °C.



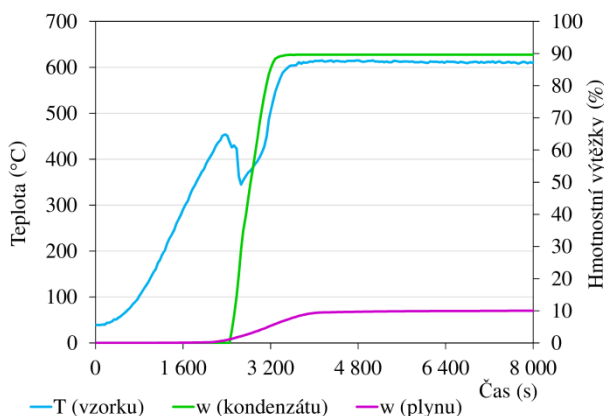
Obr. 5 Průběh rozkladu vzorků při termogravimetrické analýze

Fig. 5 Course of the samples decomposition during thermogravimetric analysis

Nebyly zohledněny jen podmínky v laboratorní aparatuře, ale též zkušenosti průmyslového partnera projektu s provozem pilotní pyrolýzní jednotky. Zohledněna byla i skutečnost, že v reálném provozu nebudou zpracová-

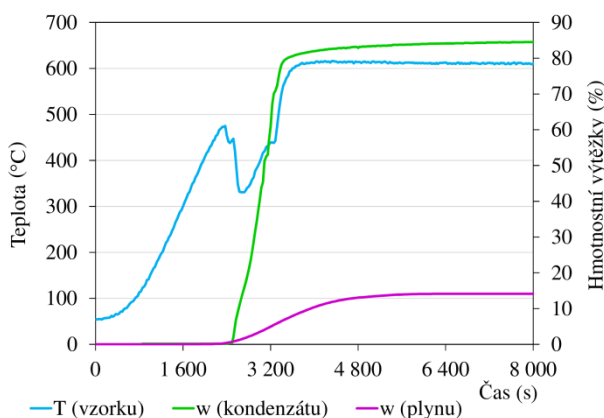
vány jen polyolefiny, ale vytríděné odpadní plasty s převahou polyolefinů. K empirické volbě teploty vedl kompromis mezi: maximálním výtěžkem kondenzátu, dobou pyrolýzy, spotřebou energie na provoz pyrolýzéry a zajištěním bezporuchového chodu pilotní jednotky.

Grafy na obr. 6 a 7 ukazují průběh uvolňování kapalných a plyných produktů při pyrolýze čistých polyolefinů. Křivka výtěžku kondenzátů byla zkonstruována na základě online záznamu hmotnosti. Naproti tomu body pro křivku hmotnostního výtěžku plynu musely být počítány ze záznamu objemu plynu a jeho periodicky prováděných chromatografických analýz.



Obr. 6 Tvorba produktů pyrolýzy polypropylenu v závislosti na čase a teplotě

Fig. 6 Formation of polypropylene pyrolysis products depending on time and temperature



Obr. 7 Tvorba produktů pyrolýzy vysokohustotního polyethylenu v závislosti na čase a teplotě

Fig. 7 Formation of high-density polyethylene pyrolysis products depending on time and temperature

Počátek pyrolýzy, odhadovaný oproti TGA podle poklesu teploty vzorku v retortě v důsledku endotermního děje, nastával v případě HDPE při 470 °C, zatímco u PP byl posunutý k poněkud nižší teplotě 430 °C. Produkce plynů i kondenzátů pokračovala vždy ještě jistou dobu po dosažení maximální teploty retorty. Z grafů je patrné, že oba polymery poskytují při pyrolýze velmi dobré výtěžky kondenzátů.

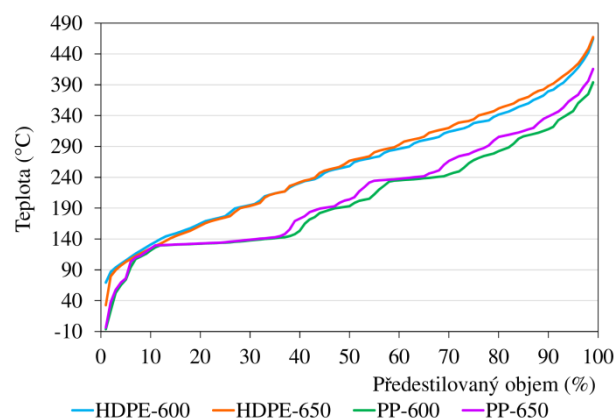
Protože pyrolýzní testy probíhaly v průběhu řešení projektu v podstatě nepřetržitě, zakládají se zde uváděné bilanční údaje na více než 40 nezávislých měřeních každého vzorku. Hmotnostně poskytoval HDPE 84,5–85 % kapalnou frakci, 14,0–14,5 % plynu a 0,5–1,5 % pevného zbytku. PP byl z pohledu kondenzátů ještě lepší, neboť produkoval 89,5–90,0 % kapalnou frakci, 9–10 % plynu a v podstatě stejně pevného zbytku jako HDPE.

V důsledku endotermního termického rozkladu se u vsádkového pyrolýzéry nikdy nepodařilo s pecí daného výkonu dosáhnout lineárního růstu teploty. Vždy po začátku rozkladu došlo k jejímu přechodnému propadu. Nepředpokládá se, že by tato skutečnost měla velký vliv na výtěžky a složení produktů, nicméně je korektní na ni upozornit.

3.2. Určení teploty pro pokusy s termickým zatížením kondenzátů

Bez ohledu na to, jaký typ pevného sorbentu či katalyzátoru je zvolen pro čištění primárního pyrolýzního plynu, není žádoucí kondenzace na jeho povrchu. Pokud by se tak stalo, hrozila by aglomerace částic sorbentu/katalyzátoru a následně i zneprůchodnění reaktoru a jeho odstavení z činnosti.

Graf na obr. 8 ukazuje tvar simulovaných destilačních křivek pyrolýzních kondenzátů stanovených metodou SimDis. Je patrné, že udržení veškerého pyrolýzního kondenzátu v parní fázi vyžaduje relativně vysokou teplotu. 99% předdestilovaný podíl byl u kondenzátu z polypropylenu dosažen při necelých 470 °C a v případě HDPE při 400 °C. V podobném rozmezí či mírně vyšší byly zaznamenány konce destilace i u jiných testovaných polymerů (drť z pneumatik aj.), které nebyly do této studie zařazeny, avšak jejich přítomnost ve směsných odpadních plastech předávaných ke zpracování je lze předpokládat.



Obr. 8 Výsledky simulované destilace pyrolýzních kondenzátů

Fig. 8 Results of the pyrolysis condensates simulated distillation

Přes veškerá technická opatření (izolace, instalace topných elementů) nelze vyloučit, že při provozu reálné linky na čištění primárního pyrolýzního plynu nedojde

v některých úsecích potrubí či reaktoru k určitým výkyvům teploty. Předpokládalo se, že bezpečná teplota bránící kondenzaci na sorbentu/katalyzátoru by měla být alespoň o 50 °C vyšší, než je konec destilační křivky pyrolýzního oleje vzniklého z jakékoli složky zpracovávané suroviny. V případě HDPE a PP by tato teplota ležela v rozmezí 450–520 °C. Dále bylo třeba vzít do úvahy, že v praxi nebudou pyrolýzovány pouze polyolefiny, ale již zmíněné tříděné odpadní plasty. Za určitých okolností mohou být v produktech i složky s bodem varu přesahujícím uvedená destilační rozmezí. Jako bezpečná byla proto s dostatečnou rezervou určena teplota 550 °C.

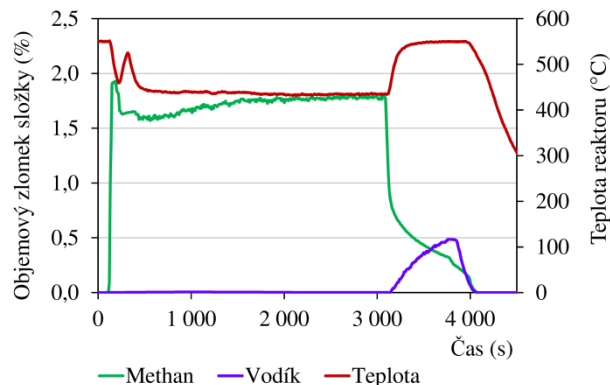
Z obr. 8 rovněž vyplývá, že zvýšení teploty pyrolýzy na 650 °C nemělo na tvar destilační křivky téměř žádný vliv. Toto zjištění může být užitečné opět při provozování průmyslového či pilotního zařízení, kdy nemusí být kladeny striktní požadavky na udržování zcela přesné provozní teploty.

3.3. Porovnání výtěžků při obou testovacích režimech

Průchod primárního pyrolýzního plynu, resp. pyrolýzních produktů v parní fázi, přes vrstvu pevného materiálu při teplotě 550 °C způsobil při všech experimentech určitý pokles výtěžku kondenzátu. Ztráty nastávaly dvěma odlišnými způsoby, a to konverzí výševroucích organických sloučenin na těkavé složky a permanentní plyny, a především tvorbou velmi jemného aerosolu. Konverze sloučenin přítomných v pyrolýzních produktech na jiné byla identifikována pomocí GC-TCD-FID a GC-MS.

Podíl aerosolu byl naproti tomu zjišťován gravimetricky. Protože jemný aerosol zcela bez překážek procházel oběma stupni chladičů, musel být separován dodatečně jiným způsobem. Jako jediné účinné se ukázalo pohlcování aerosolu v nepolární kapalině. Empiricky bylo ověřeno, že za daného průtoku primárního pyrolýzního plynu je nutné zařadit tři absorbery plněné skleněnými kuličkami ponořenými do vývěvového oleje (3 × 100 ml, výška sloupce vč. kuliček 15 cm), následované filtrem z křemenné vaty.

Kompletní chromatografickou analýzu produkovaných plynů a kondenzátů nebylo z principu možné provádět kontinuálně. Vždy byl nutný odběr kapalných a plyných vzorků v určitém časovém intervalu následovaný off-site analýzou. Nicméně, jak se uvádí v kapitole 2.1, bylo možné v případě dvoufázového procesu s evaporací kapalného pyrolýzního kondenzátu v samostatném reaktoru detekovat v reálném čase, zda dochází k rozkladu či nikoli. K tomuto účelu sloužil online analyzátor spalín. Graf na obr. 9 ukazuje na příkladu pyrolýzního oleje z polypropylenu, jak se jeho rozklad projevil produkcí vodíku a methanu. Na začátku křivka průběhu teploty ukazuje, že reaktor byl vytemperován na 550 °C. V okamžiku zavedení kondenzátu do reaktoru nastal pokles teploty v první fázi vlivem výparné entalpie pyrolýzního oleje a následně v důsledku endotermních rozkladných dějů. Současně je zaznamenána produkce methanu.



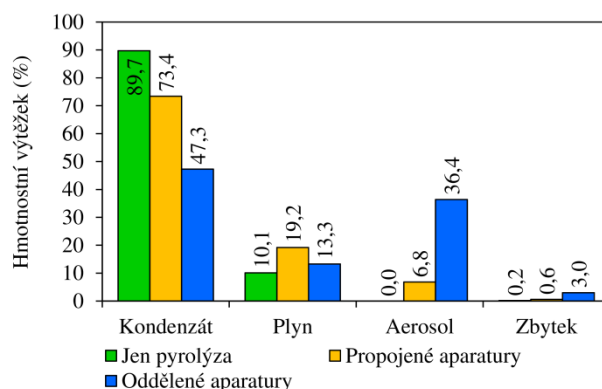
Obr. 9 Tvorba methanu a vodíku při evaporaci pyrolýzního oleje z polypropylenu

Fig. 9 Methane and hydrogen production during evaporation of the polypropylene pyrolysis oil

Od určitého okamžiku klesal vývin methanu a začal narůstat vývin vodíku. Injektáž pyrolýzního oleje byla ukončena v čase 4 000 s od počátku pokusu. Není známo, z jakého důvodu začal být vodík preferovaným produktem. Ve větší či menší míře se však tento efekt projevoval i při testech s pyrolýzními oleji z HDPE, odpadních pneumatik aj. Panuje domněnka, že popsáný efekt může souviset s vytvořením katalyticky aktivní vrstvy uhlíku uvnitř reaktoru. Nebyla však dále ověřována, protože pro deklarované účely využití pyrolýzních olejů nemá praktický význam.

Kombinací přímého vážení kapalných produktů a přepočtu objemu plynů na hmotnost na základě chromatografické analýzy bylo možné provést celkovou bilanci samostatné pyrolýzy, jednofázového i dvoufázového procesu. Výsledky experimentů s keramikou se v případě HDPE i PP zakládaly na pěti nezávislých měřeních s přímým propojením pyrolýzní aparatury a reaktoru pro termické zatížení a pěti měřeních s aparaturami oddělenými.

Graf na obr. 10 ukazuje, jak se měnil poměr mezi jednotlivými frakcemi produktů pyrolýzy polypropylenu v závislosti na procesu, kterému byl vzorek vystaven. Při aplikování stejného postupu na HDPE bylo zjištěno, že hmotnostní poměry mezi kapalnými a plynými produkty a rovněž aerosoly jsou víceméně ve shodě s PP.



Obr. 10 Porovnání výtěžků získaných z PP
Fig. 10 Comparison of yields obtained from PP

Odpovídají již zmíněným poněkud nižším výtěžkům kondenzátu při pyrolýze HDPE ve srovnání s PP.

Pokud po pyrolýze nenásledoval další procesní krok, nebyl při žádném experimentu zjištěn vznik jakéhokoli množství aerosolů ani v případě PP, ani HDPE. Samostatná pyrolýzní aparatura proto odlučováním aerosolů vybavena nebyla. Zbývající dvě aparatury, tedy samostatná aparatura pro termické zatížení a aparatura propojená, již odlučování aerosolu instalované měly.

V případě, že po pyrolýze PP proběhla kondenzace a získaný kapalný produkt byl poté znovu odpařen a veden přes vrstvu pevného materiálu, došlo k významné změně poměru produktů. Nastalo mírné zvýšení hmotnostního výtěžku permanentních plynů, tři procenta vzorku se transformovala do uhlíkatého zbytku, z chladice bylo získáno pouze cca 47 % kondenzátu, ale naopak více než 36 % produktů opustilo zařízení ve formě jemného aerosolu (mlhy).

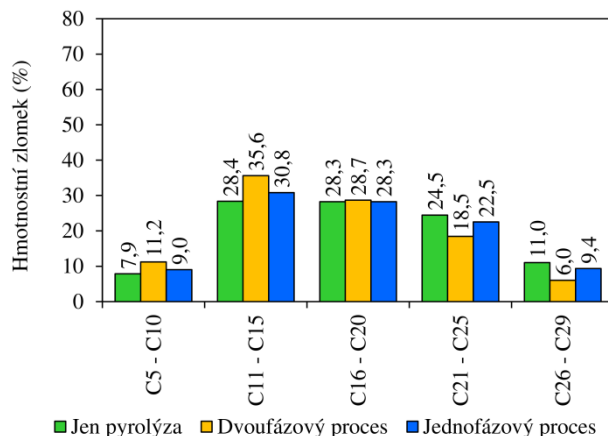
Přímé propojení pyrolyzátoru s reaktorem pro testy termického zatížení mělo za následek výrazné potlačení vzniku aerosolů. Polypropylen produkoval přes 73 % kondenzátu odděleného převážně v prvním z dvojice chladiců. V absorbérech plněných olejem bylo separováno vždy méně než 7 % aerosolů neoddělitelných pouhým chlazením. Zvětšil se hmotnostní výtěžek pyrolýzního plynu, a to významně více než jeho objem. V pyrolýzním plynu přibývalo zastoupení butanu, isobutanu, propanu a propenu na úkor lehčích plynů.

Nasazení dvoufázového procesu s nástřikem kondenzátu z HDPE do reaktoru vedlo k výtěžku 44,5 % kapalného produktu na úkor 34 % aerosolu. Při aplikaci procesu jednofázového se v případě HDPE výtěžek kapalín zvýšil na 68,5 % za současného poklesu vzniku aerosolu na 6,5 %. Stejně jako u PP došlo i v tomto případě k nárůstu hmotnostního výtěžku pyrolýzního plynu způsobeného větším zastoupením C3 a C4 uhlovodíků.

3.4. Vliv testovacího režimu na složení kondenzátu

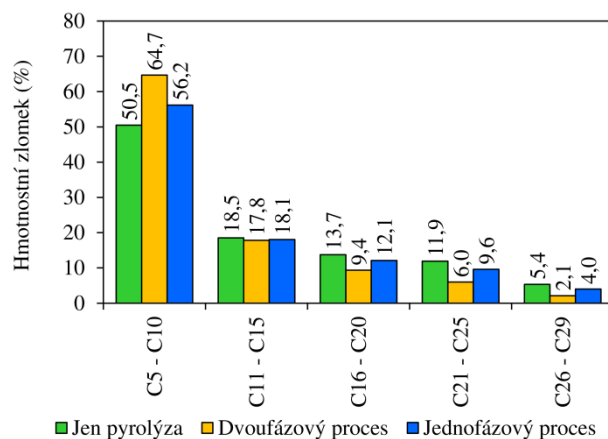
Zařazení jedno či dvoufázového procesu zavádění kondenzujících pyrolýzních produktů do vysokoteplotního reaktoru se kromě již popsané tvorby jemného aerosolu projevilo i změnou složení výsledného kondenzátu. Ze srovnávacích grafů uvedených na obr. 11 a 12 je zřejmé, že se nejedná o efekt tak výrazný jako v případě aerosolu. Přesto zasluhuje určitý komentář.

Již z různého tvaru křivek simulované destilace vyplývá, že složení kondenzátů produkovaných z PP a HDPE bylo rozdílné. V kondenzátech připravených pyrolýzou PP (bez dalšího procesu) bylo metodou GC-MS identifikováno celkem 129 uhlovodíků, a to lineárních, rozvětvených i cyklických. Dominovaly uhlovodíky alifatické, přičemž cca 60 % z nich připadalo na uhlovodíky nasycené. V kondenzátech získaných za stejných podmínek z HDPE bylo identifikováno celkem 164 uhlovodíků. I v tomto případě byly zjištěny uhlovodíky lineární, rozvětvené i cyklické a opět dominovaly uhlovodíky alifatické. Na rozdíl od PP bylo zde zastoupení nasycených a nenasyčených uhlovodíků více vyrovnané.



Obr. 11 Složení kondenzátů získaných z HDPE (zastoupení uhlovodíků s různým počtem C v řetězci)

Fig. 11 Composition of the condensates obtained from HDPE (representation of hydrocarbons with different numbers of C in the chain)



Obr. 12 Složení kondenzátů získaných z PP (zastoupení uhlovodíků s různým počtem C v řetězci)

Fig. 12 Composition of the condensates obtained from PP (representation of hydrocarbons with different numbers of C in the chain)

Aby bylo možné vzájemně porovnat složení kondenzátů z obou polymerů, byly uhlovodíky v nich obsažené rozděleny do pěti skupin podle počtu atomů uhlíku v jejich řetězcích. Při prosté pyrolýze PP tvořily přes 50 % celkové hmotnosti kondenzátu uhlovodíky C5–C10, následované uhlovodíky C11–C15 zastoupenými 18,5 %. Kondenzát získaný z HDPE měl naproti tomu téměř stejně vysoký obsah uhlovodíků C11–C15 jako C16–C20. V obou případech přesáhl 28 %.

Poté, co pyrolýzní produkty podstoupily dvoufázový nebo jednofázový proces termického zatížení, posunuly se určitým způsobem poměry mezi uvedenými uhlovodíkovými frakcemi. Na kvalitativní úrovni se však téměř nezměnily konkrétní sloučeniny v nich detekované. U obou testovaných polymerů se dvoufázový proces s nástřikem kondenzátu do reaktoru projevilo zvýšením hmotnostního zlomku uhlovodíků C5–C10 a v případě HDPE i uhlovodíků C11–C15. Současně se snížil

hmotnostní zlomek frakcí C21–C25 a C26–C29. V kondenzátech z PP navíc pokleslo i zastoupení uhlovodíků C16–C20. Z toho vyplývá, že aplikace dvoufázového procesu měla za následek větší těkavost produkovaných kondenzátů. Nasazení jednofázového procesu s přímým propojením pyrolýzoru a reaktoru sice způsobilo podobné jevy, ovšem podstatně méně výrazné. Vše, co bylo popsáno v předchozím odstavci, bylo v různé míře pozorováno i u jiných pyrolýzních kondenzátů do této studie nezahrnutých.

4. Závěr

Experimenty poskytly cenná zjištění, která jsou následně využívána při koncipování testovací jednotky na čištění pyrolýzních olejů od kyselých složek. Vedení kondenzujících pyrolýzních produktů v parní fázi přes vrstvu zrnitého anorganického materiálu způsobilo rozklad méně než desetiny kondenzátu. Je tedy možné uvažovat tuto metodu při čištění primárního pyrolýzního plynu.

Oddělení kondenzátu po pyrolýze, jeho shromáždění, následně opětovné uvedení do parní fáze a zavedení do pevného lože anorganického materiálu nemá za následek úplnou destrukci kondenzátu. Vyvolá však závažnou komplikaci v podobě jemného aerosolu vznikajícího ve velkém množství. Produkce aerosolu je více než pětina-sobná ve srovnání s přímým online propojením pyrolýzoru a reaktoru s anorganickým materiálem.

Protože se ani v jednom případě nepodařilo vznik aerosolů zcela vyloučit, bude pro praxi vhodné uvážit zařazení účinného systému na odlučování jemných částic mlhy. Na základě prezentovaných zjištění se jako nejvhodnější jeví zachycování kapének ve viskózní kapalině s minimální tenzí par za dané teploty. Konstrukční provedení by v reálu mohlo mít podobu protiproudé kolony sprchové nebo lépe výplňové se zkrápěním pomocí vyčištěného pyrolýzního oleje. Tento obecný návrh bude v každém případě nutné dále experimentálně ověřit.

Konkrétní diskutované výsledky platí pouze pro případ, kdy je primární pyrolýzní plyn veden přes víceméně inertní pevný materiál. Další experimenty, které v době psaní této studie ještě probíhaly, naznačují, že některé alkalické sorbenty způsobují podobné ztráty. Jiné materiály (zejm. katalyzátory) však ztráty kapalně fáze prohlubují. V navazujícím výzkumu jsou dostupné dehalogenační sorbenty a katalyzátory postupně klasifikovány a výsledky budou v blízké době publikovány.

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 petrochemickém průmyslu v ČR“.

Seznam zkratk

FID	flame ionisation detector (plamenový ionizační detektor)
GC	gas chromatography (plynová chromatografie)
HDPE	high-density polyethylene (vysokohusotný polyethylen)
HP SimDis MS	Hewlett Packard Simulated Distillation mass spectrometry (hmotnostní spektrometrie)
PP	polypropylene (polypropylen)
TCD	thermal conductivity detector (tepelněvodivostní detektor)
TGA	thermogravimetric analysis (termogravimetrická analýza)

Literatura

1. Tiseo, I. Plastic waste worldwide - statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/5401/global-plastic-waste/#dossierKeyfigures> (accessed Nov 09, 2021).
2. Ministerstvo průmyslu a obchodu ČR. Analýza současného stavu vybraných komodit druhotných surovin a jejich zdrojů včetně vize rozvoje daného odvětví. https://www.mpo.cz/assets/cz/prumysl/politika-druhotnych-surovin-cr/2019/8/Analýza_materialove-toky_PDS-CR.pdf (accessed Nov 09, 2021).
3. Maqsood, T.; Dai, J.; Zhang, Y.; Guang, M.; Li, B. Pyrolysis of plastic species: A review of resources and products. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 2021, 159, 105295, doi: 10.1016/j.jaap.2021.105295.
4. Sharuddin, S., D., A.; Abnisa, F.; Daud, W., M., A., W.; Aroua, M., K. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* 2016, 115, 308–326, doi: 10.1016/j.enconman.2016.02.037.
5. Kaminsky, W.; Predel, M.; Sadiki, A. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability* 2004, 85 (3), 1045–1050, doi: 10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002.
6. Santos, B., P., S.; Almeida, D.; Marques, M., F., V.; Henriques, C., A. Petrochemical feedstock from pyrolysis of waste polyethylene and polypropylene using different catalysts. *Fuel* 2018, 215, 515–521, doi: 10.1016/j.fuel.2017.11.104.
7. Ropital, F. Current and future corrosion challenges for a reliable and sustainable development of the chemical, refinery, and petrochemical industries. *Materials and Corrosion* 2009, 60 (7), 495–500, doi: 10.1002/maco.200805171.
8. Staf, M.; Šrámek, V.; Pohořelý, M. Halogenderiváty v plastech a jejich souvislost s pyrolýzou. *Paliva* 2020, 12 (4), 136–148, doi: 10.35933/paliva.2020.04.01.
9. 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, doi: 10.1016/S0141-3910(01)00095-7.
10. 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, doi: 10.1021/ef0001080.
 11. 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, doi: 10.1039/b203745a.
 12. 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, doi: 10.1016/j.jaap.2004.01.005.
 13. 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, doi: 10.1021/ef020094t.
 14. 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, doi: 10.30638/eemj.2015.175.
 15. 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, doi: 10.1016/j.jaap.2007.09.008.
 16. 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, doi: 10.1016/j.jiec.2013.01.007.
 17. van Rossum, G.; Kersten, S., R., A.; van Swaaij, W., P., M. Catalytic and Noncatalytic Gasification of Pyrolysis Oil. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 2007, 46 (12), 3959–3967, doi: 10.1021/ie061337y.
 18. Yan, G.; Jing, X.; Wen, H.; Xiang, S. Thermal Cracking of Virgin and Waste Plastics of PP and LDPE in a Semibatch Reactor under Atmospheric Pressure. *Energy & Fuels* 2015, 29 (4), 2289–2298, doi: 10.1021/ef502919f.
 19. Mangesh, V., L.; Padmanabhan, S.; Ganesan, S.; Rahul, D., P.; Reddy, T., D., K. Prospects of pyrolysis oil from plastic waste as fuel for diesel engines: A review. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 2017, 197, 012027.

Summary

Stability of the pyrolysis condensates during their high-temperature treatment

Marek Staf, Michael Pohořelý, Siarhei Skoblia,
Zdeněk Beňo, Vít Šrámek

As part of a project dealing with the material use of waste plastics processed by pyrolysis, a method for the purification of primary pyrolysis gas at temperatures above the dew point of condensing components was proposed. In order to avoid the loss of liquid products, two procedures have been proposed to study this issue. The first procedure consists in separating the pyrolysis condensate from permanent gases and its subsequent evaporation and introduction into a high-temperature reactor where the purification takes place. The second procedure used the same equipment, but the pyrolyser was connected in series with a high temperature reactor by a heated tube. The function of the device is demonstrated on a pair of pure polymers, namely high-density polyethylene and polypropylene. In practice, however, the device is used for testing waste plastics. The mass balance of liquid, gaseous and solid products of pyrolysis and subsequent vapour phase conduction through a high-temperature reactor was supplemented by data from chromatographic analysis.

Experiments have shown that the separation of pyrolysis and subsequent evaporation of the condensate in an independent reactor causes the formation of an undesirable amount of fine aerosol (mist). Pyrolysis without any subsequent high-temperature step produced 85–90 % condensate. The inclusion of a separate high-temperature reactor reduced the yield of condensate to 44.5–47.5 %, at the expense of the above-mentioned mist. Its conversion back to liquid is difficult and makes the process inefficient for industry.

In tests with the series-connected pyrolyser and the high-temperature reactor, the situation was significantly better. 68.5–73.5 % of condensate was obtained in this case. In addition to the formation of mist, the conduction of steam of condensing components through the high-temperature reactor also caused a slight change in the composition of the liquids obtained. There was a decrease in the proportion of C21–C29 hydrocarbons in products and, conversely, an increase in the concentration of C5–C15 hydrocarbons.

Besides verifying a suitable approach to the high-temperature processing of pyrolysis products, the experiments showed that changing a single sub-parameter (in this case the separation of the two reactors) significantly altered the results of the experiments. During laboratory simulation of industrial processes, it is important not to approach simplifications, but to copy all conditions as much as possible.