

Pyrolýza směsí hnědého uhlí a vybraných druhů biomasy s následnou úpravou těkavých produktů

Ing. Lenka Jílková¹, doc. Ing. Karel Ciahotný, CSc.¹, Jaroslav Kusý², Ing. RNDr. Josef Valeš², Ing. Lukáš Anděl²

¹Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Praha 6; Lenka.Jilkova@vscht.cz

²Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s., tř. Budovatelů 2830/3, Most

Přijato: 31. 10. 2016, recenzováno: 7. a 15. 11. 2016

Abstrakt

V těkavých produktech pyrolýzy se mimo jiné nacházejí také organické sloučeniny obsahující heteroatomy dusíku, síry či kyslíku, které do těkavých produktů přecházejí z pyrolyzovaného materiálu. Tato skutečnost činí kapalně produkty nestabilními a náchylnými k sekundárním reakcím (polymerace, polykondenzace, polyadice a další reakce), což vede ke zvyšování průměrné molekulové hmotnosti kapalného produktu nebo dokonce k vylučování pevných látek. V této práci byla zkoumána katalytická rafinace těkavých produktů z kopyrolýzy českého hnědého uhlí a vybraných druhů biomasy (extrahovaných řepkových pokrutin, slupek ze slunečnicových semen a lihovarských výpalků) s cílem zajistit kapalný produkt vhodný k dalšímu zpracování. Rafinace těkavých produktů pyrolýzy byla prováděna v plynné fázi v samostatně vyhřívaném katalytickém reaktoru naplněném hydrokrakovacím katalyzátorem na bázi Ni-W, který byl zapojen do proudu horkých pyrolýzních těkavých produktů vystupujících z pyrolýzního reaktoru.

Co-pyrolysis of brown coal and biomass mixtures with subsequent modification of volatile products

Volatile pyrolysis products contain among others also organic compounds containing nitrogen, sulphur or oxygen heteroatoms. As a result of this, liquid pyrolysis products in particular become unstable and susceptible to secondary reactions (polymerization, polycondensation, polyaddition, etc.), which leads to an increase of average molecular weight or even to the production of solid matter. This paper examines catalytic refining of volatile pyrolysis products from Czech lignite and biomass mixtures for further utilization. The volatile products were refined in gas phase in a separately heated thermal-catalytic reactor filled with Ni-W based hydrocracking catalyst. The catalytic reactor was connected directly at the output of volatile compounds from the pyrolysis reactor.

Pyrolyse der Gemische von Braunkohle und ausgewählten Biomassearten mit anschließender Aufbereitung von flüchtigen Produkten

In den flüchtigen Pyrolyseprodukten befinden sich außer anderem auch organische Verbindungen, die Heteroatome von Stickstoff, Schwefel oder Sauerstoff enthalten und die in die flüchtigen Produkte aus dem pyrolysierten Material übergehen. Diese Tatsache macht die flüssigen Produkte instabil und anfällig zu den sekundären Reaktionen (Polymerisation, Polykondensation, Polyaddition und weitere Reaktionen), was zur Erhöhung des durchschnittlichen Molekulargewichtes von flüssigem Produkt oder sogar zur Ausscheidung von festen Stoffen führt. In dieser Arbeit wurde katalytische Raffinierung der flüchtigen Pyrolyseprodukte der tschechischen Braunkohle und der ausgewählten Biomassearten (Extraktionsrapskuchen, Schalen aus den Sonnenblumenkernen und Schlempe) mit dem Ziel, das flüssige zur weiteren Verarbeitung taugliche Produkt sicherzustellen. Die Raffinierung der flüchtigen Pyrolyseprodukte wurde in der gasförmigen Phase in einem selbstständig beheizten katalytischen – mit Hydrocrackkatalysator auf Ni-W-Basis gefüllten – Reaktor durchgeführt, der in den Strom heißer flüchtigen aus dem Pyrolysereaktor heraustretenden Pyrolyseprodukten eingeschaltet wurde.

Klíčová slova: pyrolýza, těkavé produkty, rafinace.

Keywords: pyrolysis, volatile products, refining.

1 Katalytická pyrolýza

Pyrolýzní proces je metoda známá a technologicky využívaná již několik desetiletí. Dochází však k neustálému testování nových možností tohoto procesu. Mnoho studií po celém světě se zabývá využíváním katalyzátorů během pyrolýzního procesu nebo při následné úpravě pyrolýzních produktů.

Velký počet prací [1-7] se věnuje katalytické pyrolýze, během které je jako katalyzátor používán zeolitický materiál. Německý výzkum [1] ukázal, že při pyrolýze lignitu je nejvyššího výtěžku nízkomolekulárních uhlovodíků dosaženo při teplotě 500 °C a poměru katalyzátor : uhlí 0,1 - 0,2. Výsledky výzkumu pracovní skupiny M. N. Amina [5] navíc prokázaly

vyšší účinnost konverze při použití niklových zeolitických katalyzátorů oproti zeolitickým katalyzátorům bez přídavku niklu. Výzkum G. Li a kol. ukázal [7], že použití molybdenového zeolitického materiálu může sice způsobit aromatizaci olefinů a alkanů, dehydroxylaci fenolů a aromatizaci methanu, přesto se však dosáhne vyšší konverze na benzen, toluen, ethylbenzen, xylene a naftalen, než u katalyzátoru bez přídavku molybdenu.

Další studie [8,9] se věnují přídavku Na₂CO₃ (do 15 % hm.) jako katalyzátoru během pyrolýzy uhlí. V těchto studiích bylo zjištěno, že s použitím katalyzátoru na bázi Na₂CO₃ se

- i) zvyšuje množství pyrolýzního plynu [9];
- ii) zvyšuje podíl H₂ a CO v pyrolýzním plynu [8].

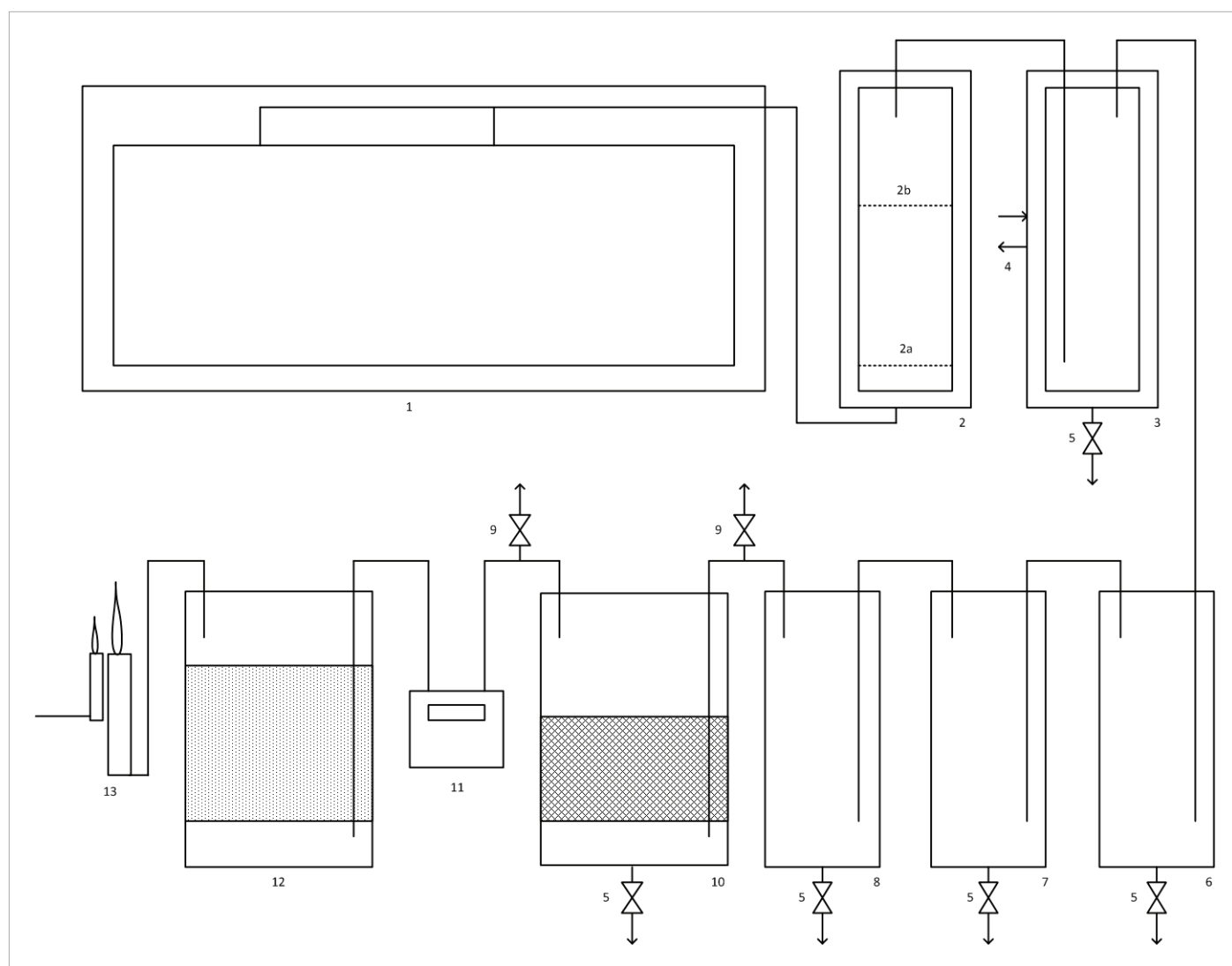
Mnoho výzkumných prací [10-13] studuje vliv kovových katalyzátorů na distribuci pyrolýzních produktů a jejich vlastností. V práci [10] bylo zjištěno, že v případě použití katalyzátorů na bázi alkalických kovů a kovů alkalických zemin při pyrolýze hnědého uhlí klesá stupeň rozkladu uhelné hmoty v řadě: $\text{Ni} > \text{Fe} \sim \text{Ca} > \text{K}$, resp. $\text{Ca} \sim \text{Fe} > \text{Ni} > \text{K}$. Jiná studie [11] se zabývá kopyrolýzou uhlí, ropného zbytku a odpadních plastů za účelem získání pohonných hmot s použitím nízkého tlaku a levného katalyzátoru. Bylo v ní zjištěno, že nejvyššího vý-
těžku žádané frakce bylo získáno při pyrolýze směsi s nízkým obsahem těžkých olejů a nerozpustných materiálů. Další vý-
zkum [12] ukázal, že kovové katalyzátory při pyrolýze uhlí na pevném loži efektivně podporují odstraňování dusíku z látek na bázi pyrolu a pyridinu ve formě kyanovodíku.

Existují studie [14-19], které se zabývají možností upgradu pyrolýzního kondenzátu, kdy je jako katalyzátor používán pyrolýzní zbytek naimpregnovaný kovem. Han a kol. zjistili [14], že použití těchto katalyzátorů (na bázi Co, Ni, Cu, Zn) má sice za následek snížení celkového množství kapalného produktu, ale naopak zvyšuje množství lehkého podílu v tomto

kapalném produktu (o 25 % při poměru katalyzátor : uhlí 0,2); stupeň rozkladu uhelné hmoty klesal v řadě $\text{Co} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn}$. Jiný výzkum [17] sleduje účinky katalyzátoru na bázi aktivního uhlí použitého v reaktoru s fixním ložem a i v tomto případě bylo potvrzeno snížení celkového množství pyrolýzního kondenzátu, ale také zvýšení podílu lehkých uhlovodíků v tomto kapalném produktu (o 18 %).

2 Vývoj zařízení

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze a Výzkumný ústav pro hnědé uhlí a.s. spolupracují na výzkumu pyrolýzy různých materiálů již mnoho let [20-23]. Během realizované výzkumné spolupráce bylo zjištěno, že kapalně produkty pyrolýzy obsahují velmi často reaktivní organické látky, které jsou náchylné k tzv. sekundárním reakcím – polymeračním, polykondenzačním, polyadičním atd. Tyto reakce vedou k tvorbě vysokomolekulárních látek, které mohou z kapalného produktu vypadnout ve formě pevné látky. Tato skutečnost negativně ovlivňuje možnost dalšího technického využití těchto produktů,



Obr. 1: Schéma pyrolýzní jednotky.

1 - pec s pyrolýzní retortou; 2 – termicko-katalytický reaktor; 2a - lože s aluminou; 2b - lože s katalyzátorem; 3 - nepřímý vodní chladič; 4 - přívod/odvod vody; 5 - sběr kondenzátu; 6 – 8 - kondenzační nádoby; 9 - vzorkování plynu; 10 - adsorbér; 11 - plynoměr; 12 - pojistka proti prošlehnutí plamene; 13 – hořák.

Tab. 1: Vlastnosti pyrolyzovaných materiálů.

	Hnědé uhlí	Extrahované pokrutiny	Slunečnicové slupky	Lihovarské výpalky
W ^a [%]	11,8	11	-	-
A ^d [%]	4,1	7,8	2,8	5,4
S _t ^d [%]	1	0,7	0,2	0,5
C ^d [%]	71,7	45,5	51,3	48,8
H ^d [%]	6,7	6,8	7,5	7,7
N ^d [%]	1,1	6,1	1,2	5,1
O ^d [%]	15,5	33	37,2	32,5
V ^d [%]	53,2	74,3	77	81,6
Q _s ^d [MJ·kg ⁻¹]	31,15	19,4	20,5	22,2
Q _i ^d [MJ·kg ⁻¹]	29,69	18	18,9	20,5

a proto byly provedeny pokusy rafinace kapalných produktů pomocí katalyzátoru na bázi Co-Mo [21]. Kombinace použití produktu v kapalně fázi a obsahu vysokomolekulárních látek v produktu však vedla k velmi rychlému zauhlikování katalyzátoru a tedy k jeho deaktivaci. Ani převedení kapalného produktu do plynné fáze se neukázalo jako úspěšné řešení, jelikož zahřívání produktu iniciovalo výše zmíněné sekundární reakce a kapalný produkt přešel do pevné fáze, ve které následně začal pyrolyzovat. Dalším krokem tak byla termicko-katalytická rafinace těkavých produktů přímo v reaktoru, kde došlo k rafinaci produktů ještě v plynné fázi. Použití vrstvy aluminu a vrstvy katalyzátoru na bázi W-Ni, které byly umístěny nad pyrolyzovanou vsázkou, pozitivně ovlivnilo (snížilo) obsah fenolů a dalších kyslíkatých a sirných sloučenin v následně získaných kapalných produktech. Jediná nevýhoda tohoto řešení byla procesní teplota rafinace, kterou ovlivňovala teplota v pyrolýzní retortě. Z tohoto důvodu bylo přikročeno k zařazení separátního termicko-katalytického reaktoru, který byl umístěn za pyrolýzní retortu. Tento reaktor se skládá ze dvou částí (termická a katalytická), z nichž má každá část samostatně vyhřívání okruh a oddělenou regulaci teploty [24].

3 Použité experimentální zařízení

Pyrolýzní testy byly prováděny na poloprovozní pyrolýzní jednotce (obrázek č. 1).

Vsázka pyrolyzovaného materiálu byla nasypána do kovové retorty, která byla umístěna do programovatelné, elektricky vyhříváné pece (1). Retorta má tvar kvádru (51 x 41 x 6 cm) a objem cca 12,5 dm³. Teploty na topné stěně, na stěně retorty a uprostřed vsázky jsou kontrolovány třemi termočlánky. Retortu lze vyhřívat různým teplotním gradientem na teploty do 1 200 °C.

Vyvíjené páry a aerosoly jsou vedeny nejdříve do termicko-katalytického reaktoru (2), a poté do kondenzačního systému. Potrubí pro transport těkavých produktů pyrolýzy z retorty do termicko-katalytického reaktoru je vytápěno a tepelně izolováno. V termicko-katalytickém reaktoru dochází k rafinaci těkavých produktů pyrolýzy odcházejících z retorty v plynné fázi. Reaktor je tvořen válcovou ocelovou nádobou o průměru 20 cm a výšce 65 cm. Uvnitř reaktoru jsou navařeny dva děrované plechy pro keramickou a katalytickou vrstvu. Těkavé produkty

pyrolýzy vstupují do reaktoru shora a procházejí nejdříve keramickou zónou a následně pak katalytickou zónou. Každá zóna reaktoru je vyhřívána zvlášť a teplota v obou zónách je kontrolována termočlánky umístěnými do vrstvy příslušného materiálu. Reaktor je možné provozovat

- i) s oběma náplněmi;
- ii) s jednou náplní;
- iii) může zůstat prázdný.

Z termicko-katalytického reaktoru proudí produkty do kondenzačního systému, který tvoří nepřímý vodní spirálový chladič (3) a tři za sebou řazené kondenzační nádoby (6 - 8). V tomto systému dochází ke kondenzaci kapalných produktů pyrolýzy, proto jsou nádoby (3, 6, 7, 8) opatřeny kónickým dnem a ventily (5) pro periodické vypouštění kondenzátu. Pyrolýzní plyn pokračuje do adsorbéru (10), kde je na granulovaném aktivním uhlí zbaven zbytků dehtu a kyselých plynů, a poté je veden pružným potrubím přes membránový plynoměr (11), bezpečnostní uzávěr (12) až do hořáku (13), kde je spalován. Vzorke pyrolýzního plynu jsou odebírány v odběrovém místě před adsorbérem (9) do vzorkovacích tedlarových vaků. Po skončení pyrolýzy je systém samovolně ochlazen na laboratorní teplotu. Po ukončení každého pyrolýzního testu byla provedena hmotnostní bilance a analýza pyrolýzních produktů.

4 Pyrolyzovaný materiál

Surovinami pro pyrolýzy byly směsi biomasy (více druhů) a hnědého uhlí. Hnědé uhlí pocházelo z lomu ČSA (Severní energie-

Použité symboly	
W ^a (%)	Obsah analytické vody
A ^d (%)	Obsah popela v sušině
S _t ^d (%)	Celkový obsah síry v sušině
C ^d (%)	Obsah uhlíku v sušině
H ^d (%)	Obsah vodíku v sušině
N ^d (%)	Obsah dusíku v sušině
O ^d (%)	Obsah kyslíku v sušině
V ^d (%)	Obsah prchavé hořlaviny v sušině
Q _s ^d [MJ·kg ⁻¹]	Spalné teplo sušiny
Q _i ^d [MJ·kg ⁻¹]	Spalné teplo prchavé hořlaviny

tická a.s.). Extrahované pokrutiny, slunečnicové slupky a lihovarské výpalky byly získány od nejmenovaných soukromých dodavatelů. Vzorke biomasy i hnědého uhlí byly před pyrolýzou upraveny na frakci s velikostí zrna 1-6 mm. Základní vlastnosti těchto pyrolýzovaných materiálů jsou uvedeny v tabulce 1.

V termicko-katalytickém reaktoru byly vrstvy aluminy a katalyzátoru. Termická vrstva byla tvořena porézní keramikou na bázi korundu (dvě vrstvy válečků aluminy o průměru 6,5 cm a výšce 2 cm) a porézními keramickými válečky na bázi Al_2O_3 (o průměru 4 mm a výšce 5-10 mm, vypálenými v muflové peci při teplotě 700 °C; hmotnost 200 g). Katalytická vrstva byla tvořena komerčním hydrokrakovacím katalyzátorem na bázi N-Wi, který je určený pro průmyslové využití (nasířený aluminosilikát), o hmotnosti 1 000 g.

5 Popis experimentů

Při pyrolýzních testech na poloprovozní jednotce bylo použito hnědého uhlí, extrahované pokrutiny, slunečnicové slupky, lihovarské výpalky, alumina a katalyzátor, jejichž vlastnosti jsou uvedeny v tabulce 1, resp. kap. 4.

Aby byl zjištěn vliv použité biomasy, byly provedeny pyrolýzní testy dle reakčních podmínek, které jsou uvedeny v tabulce 2.

Během prováděných pokusů byla pyrolýzní pec zahřívána teplotním gradientem cca 5,2 °C·min⁻¹ na teplotu 650 °C, z čehož vyplývá, že požadované teploty bylo dosaženo vždy po dvou hodinách. Do doby, než teplota v retortě dosáhla 200 °C, byl systém proplachován inertním plynem – dusíkem. Po dosažení teploty 650 °C byla tato teplota držena ještě další 4 hodiny a po této době byla pyrolýza ukončena (vypnutí ohřevu) a pyrolýzní pec se několik dalších hodin samovolně chladila na okolní teplotu. Termicko-katalytický reaktor byl vyhříván v každé části (termická a katalytická) na požadovanou teplotu, a to po celou dobu pyrolýzního testu až do okamžiku vypnutí ohřevu pyrolýzní pece. Během všech pyrolýzních pokusů byly každou hodinu odebírány vzorky pyrolýzního plynu, které byly následně analyzovány metodou plynové chromatografie.

Zároveň byly v pravidelných intervalech odebírány kapalně produkty z kondenzačního systému. Kapalně produkty z každého odběru byly homogenizovány v jedné kónické nádobě a následně byl od sebe (obvykle po několika hodinách až dnech) gravitačně oddělen vodný a organický podíl. Po ukončení pyrolýzního testu a samovolném vychladnutí systému byla stanovena hmotnost pyrolýzního zbytku (polokoksu). Odebrané vzorky plynů byly analyzovány bezprostředně po odebrání metodou plynové chromatografie. Vzorky obou fází kapalných produktů byly analyzovány metodou plynové chromatografie s použitím hmotnostního detektoru. Postupy analýz všech produktů jsou detailně popsány v literatuře [23,25].

6 Výsledky provedených pyrolýz

V tabulce 3 je uvedena hmotnostní bilance jednotlivých pyrolýz (procentuální podíl produktů: pevného pyrolýzního zbytku, vodní a organické fáze kapalného produktu, pyrolýzního plynu).

Z tabulky 3 vyplývá, že nejvyšších výtěžků pyrolýzního zbytku (polokoksu) dosahovaly pyrolýzy, kterých se účastnily extrahované pokrutiny (typ 1, 2). Pyrolýzy, při kterých byly pyrolýzované slunečnicové slupky (typ 3-7), vykazovaly nejvyšší výtěžky pyrolýzního plynu. Nejvyšší výtěžky organické kapalně fáze pocházely z pyrolýz, při kterých byly zpracovávány lihovarské výpalky (typ 8-12). Tyto závěry jsou patrné i přes některé vysoké hodnoty ztrát, které byly v jistých případech způsobené netěsností retorty (typ 2, typ 10) a v jiných případech zastavením plynoměru. Tím pádem jsou tyto ztráty na vrub výtěžku pyrolýzního plynu (typ 1 a typ 8).

Tabulka 4 uvádí porovnání složení pyrolýzní plynů, které byly odebrány ve třetí hodině pyrolýzy, kdy bylo u všech pyrolýz dosaženo požadované teploty pyrolýzy (650 °C) v pyrolýzní retortě.

Při pyrolýzách slunečnicových slupek (typ 3-7) docházelo k vývinu plynu s vysokým obsahem vodíku a oxidu uhelnatého a naopak s nízkým obsahem methanu a oxidu uhličitého v porovnání s pyrolýzami, při kterých byly pyrolýzovány extrahované pokrutiny (typ 1 a 2) a lihovarské výpalky (typ 8-12).

Tab. 2: Podmínky pyrolýzních testů.

	Hnědé uhlí	Biomasa	Teplota pyrolýzy	Teplota v termické části reaktoru	Teplota v katalytické části reaktoru
Typ 1	6 500 g	3 500 g ex. pokr.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 2	6 500 g	3 500 g ex. pokr.	650 °C	400 °C	300 °C
Typ 3	4 550 g	2 450 g sl. slup.	650 °C	400 °C	300 °C
Typ 4	1 750 g	3 250 g sl. slup.	650 °C	400 °C	300 °C
Typ 5	1 750 g	3 250 g sl. slup.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 6	4 550 g	2 450 g sl. slup.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 7	-	4 000 g sl. slup.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 8	-	7 000 g lih. výp.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 9	2 450 g	4 550 g lih. výp.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 10	4 550 g	2 450 g lih. výp.	650 °C	400 °C	400 °C
Typ 11	4 550 g	2 450 g lih. výp.	650 °C	400 °C	300 °C
Typ 12	2 450 g	4 550 g lih. výp.	650 °C	400 °C	300 °C

Pyrolýzní plyn z pyrolýz slunečnicových slupek obsahoval také nejmenší obsahy sumy ethanu a ethenu, a sumy propanu a propenu (nejvyšší pro pyrolýzy lihovarnických výpalků).

Nejvyšší hodnoty výhřevnosti (vypočítané ze složení) náležely plynům z pyrolýz lihovarských výpalků (typ 8-12).

Tabulka 5 uvádí množství vybraných organických sloučenin

v kapalných produktech, která byla zjištěna na základě analýzy GC-MS a bilančních výpočtů.

Z předchozího výzkumu [24] vyplývá, že použití štěpného reaktoru má za následek, v porovnání s pyrolýzami kdy štěpný reaktor použit nebyl, snížení obsahu aromatických sloučenin:

- i) monoaromátů a jejich homologů o cca 70-80 %;
- ii) diaromátů a jejich homologů o cca 40-60 %;

Tab. 3: Hmotnostní bilance.

	Navážka	Pyrolýzní zbytek	Vodní fáze kapal. produktu	Organická fáze kapal. produktu	Pyrolýzní plyn	Ztráty
	[g]	[% hm.]	[% hm.]	[% hm.]	[% hm.]	[% hm.]
Typ 1	10 000	38,81	26,71	10,06	12,91	11,51
Typ 2	10 000	37,56	19,61	6,5	7,87	28,46
Typ 3	7 000	35,55	21,37	4,57	34,11	4,40
Typ 4	5 000	27,35	22,76	6,69	42,24	0,96
Typ 5	5 000	30,17	21,82	7,27	42,43	1,31
Typ 6	7 000	31,64	22,58	8,43	35,4	1,95
Typ 7	4 000	24,58	19,01	3,95	51,71	0,75
Typ 8	7 000	21,99	26,89	8,03	29,26	13,83
Typ 9	7 000	30,7	30,91	10,53	16,97	10,86
Typ 10	7 000	36,47	23,64	7,37	12,17	20,35
Typ 11	7 000	35,82	30,51	8,98	17,21	7,48
Typ 12	7 000	30,35	31,82	10,87	18,66	8,30

Tab. 4: Porovnání složení pyrolýzních plynů.

[% obj.]	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4	Typ 5	Typ 6	Typ 7	Typ 8	Typ 9	Typ 10	Typ 11	Typ 12
Vodík	24,11	24,23	46,27	50,16	49,34	43,84	55,09	26,39	17,45	21,39	19,83	14,98
Kyslík	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dusík	0,50	0,55	0,96	1,38	1,40	1,08	2,23	0,52	0,44	0,08	0,49	0,19
Methan	25,22	25,88	15,41	11,58	11,38	16,86	8,29	23,25	22,64	25,04	23,52	19,96
Oxid uhličitý	22,19	24,6	7,27	2,53	4,25	8,42	1,26	11,57	16,97	13,19	12,57	13,96
Oxid uhelnatý	10,01	9,22	21,4	28,63	25,66	18,1	26,03	14,89	13,27	7,53	8,92	11,24
Ethan + Ethen	6,30	6,07	1,54	0,29	0,41	2,18	0,02	8,17	10,08	6,85	9,22	11,99
Propan + Propen	3,20	3,15	0,03	0,03	<0,02	0,04	<0,02	2,37	4,32	3,26	3,72	4,30
Sulfan	0,21	0,13	0,18	0,30	0,21	0,79	0,32	0,44	0,25	0,32	0,27	0,30
Q _i [MJ/m ³]	19,5	19,1	13,1	10,2	10,2	13,9	9,0	22,9	24,4	18,3	20,4	23,2

Tab. 5: Produkce vybraných organických sloučenin v kapalném kondenzátu (organické fázi – o. f., nebo vodné fázi – v. f.).

[mg/g produkt]	Typ 1	Typ 2	Typ 3	Typ 4	Typ 5	Typ 6	Typ 7	Typ 8	Typ 9	Typ 10	Typ 11	Typ 12
Toluen v o. f.	det.	2,6	det.	det.	det.	det.	det.	0,8	10,6	2,4	7,2	11,6
Naftalen v o. f.	det.	det.	4,1	22,6	10,4	11,95	14,9	15,5	10,1	6,5	6,7	4,8
Fenol a substituované fenoly v o. f.	30,5	22,5	21,4	20,7	24,1	21,1	18,7	22,0	28,7	33,1	31,8	28,6
Fenol a substituované fenoly ve v. f.	4,0	4,2	8,9	9,3	10,8	7,8	7,2	2,8	2,8	5,7	6,1	3,1

- iii) triaromátů a jejich homologů o cca 55-75 %;
- iv) fenolů o cca 55-75 %.

Z tabulky 5 vyplývá, že nejnižších hodnot sledovaných sloučenin dosahují kapalně produkty pocházející z pyrolýz extrahovaných řepkových pokrutin (typ 1, 2). Použití slunečnicových slupek (typ 3-7) jako pyrolýzovaného materiálu lehce snižuje obsah sledovaných látek v organickém podílu kapalného produktu v porovnání s organickým podílem pocházejícím z pyrolýzy lihovarských výpalků (typ 8-12).

7 Závěr

Z provedených pyrolýz vyplývá, že nejvyšších výtěžků kapalně organické fáze dosahovaly pyrolýzy, při kterých byly zpracovávány lihovarské výpalky. Pyrolýzy slupek slunečnicových semen produkovaly nejvíce pyrolýzního plynu a nejvyšší výtěžky pyrolýzních zbytků měly pyrolýzy, při kterých byly pyrolýzovány extrahované řepkové pokrutiny.

Nejvyšší podíly vodíku a oxidu uhelnatého a naopak nejnižší podíly methanu a oxidu uhličitého měly pyrolýzní plyny z pyrolýz, ve kterých byly vstupními surovinami slupky slunečnicových semen. Nejvyšší podíly ethanu a ethenu spolu s propanem a propenem vykazovaly plyny pocházející z pyrolýz lihovarských výpalků. Nejvyšší hodnoty výhřevnosti náležely plynům z pyrolýz lihovarských výpalků.

Na základě získaných výsledků nelze jednoznačně specifikovat vliv teploty v katalytické části reaktoru na množství a složení získaných produktů.

Nejlepšího složení organického podílu kapalného kondenzátu dosahovaly produkty z pyrolýz extrahovaných řepkových pokrutin.

Na základě výsledků prezentovaných v tomto příspěvku (s přihlédnutím k vysoké ceně extrahovaných řepkových pokrutin) lze tvrdit, že nejvýhodnějšími pyrolýzními směsmi, za účelem získání co nejvyššího výtěžku organické fáze kapalného produktu v kombinaci s výhodným složením této fáze a výhodným složením pyrolýzního plynu, je směs hnědé uhlí : slunečnicové slupky 65 % : 35 % a směs hnědé uhlí : lihovarské výpalky 35 % : 65 %.

Literatura

- [1] APPELT, J.; HESCHEL, W.; MEYER, B.: Catalytic pyrolysis of central German lignite in a semi-continuous rotary kiln - Performance of pulverized one-way ZSM-5 catalyst and ZSM-5-coated beads. *Fuel Process. Technol.* 2016, 144, 56–63.
- [2] ZHANG, B. et al.: Catalytic upgrading of fast pyrolysis biomass vapors over fresh, spent and regenerated ZSM-5 zeolites. *Fuel Process. Technol.* 2015, 138, 430–434.
- [3] YAN, L. et al.: Catalytic upgrading of gaseous tars over zeolite catalysts during coal pyrolysis. *Fuel Process. Technol.* 2015, 138, 424–429.
- [4] JIN, L. et al.: Integrated coal pyrolysis with methane aromatization over Mo/HZSM-5 for improving tar yield. *Fuel*. 2013, 114, 187–190.
- [5] AMIN, M. N. et al.: Pyrolysis of low rank coal by nickel based zeolite catalysts in the two-staged bed reactor. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2016, 118, 54–62.
- [6] SYAMSIRO, M. et al.: Fuel Oil Production from Municipal Plastic Wastes in Sequential Pyrolysis and Catalytic Reforming Reactors. *Energy Procedia*. 2014, 47, 180–188.
- [7] LI, G. et al.: Improving aromatic hydrocarbons yield from coal pyrolysis volatile products over HZSM-5 and Mo-modified HZSM-5. *Fuel*. 2014, 130, 154–159.
- [8] DING, L. et al.: Catalytic effects of Na_2CO_3 additive on coal pyrolysis and gasification. *Fuel*. 2015, 142, 134–144.
- [9] DING, L. et al.: Gas evolution characteristics during pyrolysis and catalytic pyrolysis of coals by TG–MS and in a high-frequency furnace. *Fuel*. 2015, 154, 222–232.
- [10] YAN, J., CAI, N.: A TG-FTIR study on catalytic pyrolysis of coal. *J Fuel Chem Technol.* 2006, 34 (6), 650–654.
- [11] ALI, M., AHMED, S., QURESHI, M.S.: Catalytic coprocessing of coal and petroleum residues with waste plastics to produce transportation fuels. *Fuel Process. Technol.* 2011, 92, 1109–1120.
- [12] WU, Z., SUGIMOTO, Y., KAWASHIMA, H.: Catalytic nitrogen release during a fixed-bed pyrolysis of model coals containing pyrrolic or pyridinic. *Fuel*. 2001, 80, 251–254.
- [13] GRAMS, J. et al.: Influence of Ni catalyst support on the product distribution of cellulose fast pyrolysis vapors upgrading. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 2015, 113, 557–563.
- [14] HNA, J. et al.: Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts. *Fuel Process. Technol.* 2014, 122, 98–106.
- [15] SHEN, Y. et al.: In situ catalytic conversion of tar using rice husk char/ash supported nickel–iron catalysts for biomass pyrolytic gasification combined with the mixing-simulation in fluidized-bed gasifier. *Applied Energy*. 2015, 160, 808–819.
- [16] SHEN, Y. et al.: In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification. *Appl. Catal., B* 2014, 152–153, 140–151.
- [17] JIN, L. et al.: In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar on carbon-based catalyst in a fixed-bed reactor. *Fuel Process. Technol.* 2016, 147, 15, 41–46.
- [18] LI, X. et al.: Semi-coke as solid heat carrier for low-temperature coal tar upgrading. *Fuel Process. Technol.* 2016, 143, 79–85.
- [19] LIN, H. et al.: Hydrocarbon fuels produced by catalytic pyrolysis of hospital plastic wastes in a fluidizing cracking process. *Fuel Process. Technol.* 2010, 91, 1355–1363.
- [20] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., KUSÝ, J., KÁŇA, J.: Kopyrolýza hnědé uhlí a řepkových pokrutin, *Paliva*, 2011, vol. 3, no. 4, p. 119–125.

- [21] KUSÝ, J., ANDĚL, L., ŠAFÁŘOVÁ, M., VALEŠ J., CIAHOTNÝ K.: Hydrogenation process of the tar obtained from the pyrolysis of brown coal. *Fuel*, 2012, 101, 1, 38-44.
- [22] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., ČERNÝ, R., KUSÝ, J., VALEŠ, J.: Pyrolýza hnědého uhlí s vysokým obsahem prchavých látek. *Paliva*, 2013, 5, 4, 149-155.
- [23] JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., KUSÝ, J.: Pyrolýza českého hnědého uhlí za přítomnosti katalyzátoru na bázi W-Ni na laboratorní jednotce. *Paliva*, 2014, 6, 2, 59-62.
- [24] CIAHOTNÝ, K., KUSÝ, J., VALEŠ, J., JÍLKOVÁ, L., ANDĚL, L.: Pyrolýza hnědého uhlí s následnou úpravou těkavých produktů v termicko-katalytickém reaktoru. *Zpravodaj Hnědé uhlí*, 7, 4, 3-8, ISSN 1213–1660.
- [25] KUSÝ, J., ANDĚL, L., CIAHOTNÝ, K., ŠAFÁŘOVÁ M.: Vývoj a testování poloprovozní koksovací jednotky. *Paliva*, 2011, 3, 4, 138-143.