

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA

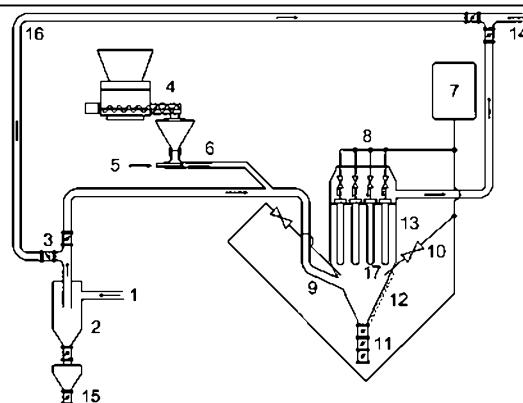


ÚŘAD
PRŮMYSLVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: 2022-128
(22) Přihlášeno: 19.03.2022
(40) Zveřejněno: 22.11.2023
(Věstník č. 47/2023)
(47) Uděleno: 12.10.2023
(24) Oznámení o udělení ve věstníku: 22.11.2023
(Věstník č. 47/2023)

(56) Relevantní dokumenty:
JP 2002155285 A; CZ 308537 B6; CN 110746995 A; CZ 36265 U1.

(73) Majitel patentu:
Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Praha 6, Dejvice, CZ
(72) Původce:
doc. Ing. Michael Pohořelý, Ph.D., Chýnice, CZ
Ing. Marek Staf, Ph.D., Praha 4, Modřany, CZ
Ing. Siarhei Skoblia, Ph.D., Kralupy nad Vltavou,
Mikovice, CZ
Ing. Zdeněk Beňo, Ph.D., Kladno, Kročehlavy, CZ
(74) Zástupce:
HARBER IP s.r.o., Dukelských hrdinů 567/52,
170 00 Praha 7, Holešovice



(54) Název vynálezu:
**Zařízení a způsob pro dehalogenaci
primárního pyrolýzního plynu**

(57) Anotace:
Předkládané řešení poskytuje zařízení pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu, které obsahuje první nádobu (2) upravenou pro oddělení kapalných a pevných aerosolů, opatřenou výstupem plynu a spodní plynotěsnou výpustí (15) pro odvádění zachycené kapaliny a pevných částic, přičemž uvedený výstup plynu vede do potrubí (9), do kterého ústí zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu plynu, přičemž potrubí (9) vede do filtrační nádoby (13) opatřené filtrem (17) pro zachyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, přičemž filtr (17) je upraven pro periodické nebo kontinuální odstraňování nebo posouvání vrstvy částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, a filtrační nádoba (13) je opatřena plynotěsnou výsypkou (11) pro odstraňování zachycených a sfouknutých částic, a přičemž zařízení je dále opatřeno ohřevem a/nebo tepelnou izolací. Dále se poskytuje způsob dehalogenace primárního pyrolýzního plynu s použitím uvedeného zařízení.

Zařízení a způsob pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu

Oblast techniky

5

Předkládaný vynález se týká zařízení a způsobu pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu za vysoké teploty, nad rosným bodem jeho složek.

10

Dosavadní stav techniky

Pro dehalogenaci plyných směsí jsou aplikovány odlišné postupy v závislosti na tom, zda se jedná o plyny oxidující (typicky plyny obsahující kyslík) a plyny redukující (např. pyrolýzní plyn).

15

Z plynů obsahujících kyslík a zároveň vyžadujících dehalogenaci jsou významné spaliny, a to zejména ze spalování odpadů. Kromě mokřých postupů (vypírek) je znám postup sorpce v úletu na práškovém $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ nebo $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$ s následným odloučením pevné fáze na tkaninovém filtru. Uvedený postup je efektivní pouze pro odstranění halogenovodíků.

20

Pro dehalogenaci redukujících plynů existuje pět hlavních směrů, kterými lze postupovat v závislosti na složení plynu, jeho teplotě a tlaku, vstupní koncentraci halogenů a formě, v níž se v plynu nacházejí.

25

Má-li být dehalogenován primární pyrolýzní plyn, nejjednodušší metodou je použít teplotní program, při kterém je většina organicky vázaných halogenů převedena na anorganické halogenovodíky. Po kondenzaci pyrolýzního oleje pak tyto halogenovodíky setrvávají v plynné fázi a jsou tak separovány. V literatuře se uvádí, že transformace na halogenovodíky začíná při překročení mezní teploty v intervalu 220 až 240 °C a maximální konverze je dosahováno v intervalu 320 až 340 °C. Problémem metody je její nízká účinnost. Ani v laboratorních podmínkách nepřesahuje 90 %, což je zejména pro materiálové využití pyrolýzních olejů nedostatečné.

30

35

V případě pyrolýzy je relativně rozšířenou dehalogenační technikou přidávání aditiv do zpracovávané suroviny. Aditiva působí třemi různými způsoby, a to jako katalyzátory rozkladu organických halogenderivátů na halogenovodíky, jako sorbenty a jako kombinovaná agens s katalytickým i sorpčním účinkem. V uvedených rolích figuruje široké spektrum látek. V literatuře je nejčastěji citován elementární hliník, oxidy kovů (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , La_2O_3), kovové katalyzátory s kovovou složkou na nosiči (katalyzátor DHC-8, Ni a Mo na aktivním uhlí, Pd na alumině aj.) a především aditiva bazická. Do poslední jmenované skupiny náleží CaO , CaCO_3 , MgCO_3 , ZnO , NaOH , Na_2CO_3 , Ca(OH)_2 , alkalický tzv. červený kal z výroby oxidu hlinitého atd. Nevýhodami aditivace je kromě omezené účinnosti též zvýšené mechanické opotřebení kontinuálních pyrolyzérů abrazí a především velké provozní ztráty aditiva a s tím spojené podstatné zvětšení množství produkovaného pevného zbytku.

45

50

Jako třetí metoda pro dehalogenaci redukujících plynů je v literatuře doporučováno použití průtočného reaktoru s pevným ložem katalyzátoru. Složení katalyzátorů je velmi podobné tomu, které bylo popsáno u aditivace. Je popsáno použití kovů nanesených na nosiči (Fe na aktivním uhlí, Fe na silice), katalyzátorů na bázi elementárních kovů a jejich oxidů (Fe, Co, Al, Zn, Mg, Mn) a v neposlední řadě zeolitů (ZSM-5, 13X, NaY, Naβ). Katalyzátory jsou použitelné v případě horkých primárních pyrolýzních plynů, ze kterých se má následně získávat kondenzát. Katalyzátory způsobí odštěpení halogenovodíků z organických sloučenin. Halogenovodíky setrvávají po ochlazení v plynné fázi, zatímco kondenzát je jich zbaven.

Průtočný reaktor je zpravidla konstruován jako válcová nádoba vybavená ohřevem. Katalyzátor je umístěn na podložce propustné pro plyny, které v takovém případě procházejí nehybným ložem katalyzátoru shora dolů. Patou reaktoru jsou pak vyváděny mimo zařízení. Výhodou tohoto uspořádání je možnost dosažení velmi nízkých zbytkových koncentrací halogenů. Mezi
 5 nevýhody naopak patří velká tlaková ztráta a výrazné snížení výtěžku kapalné fáze. Poslední zmíněná nevýhoda vyplývá z dlouhé doby zdržení vedoucí ke štěpení delších uhlovodíkových řetězců.

Čtvrtá metoda používá rovněž reaktory s pevným ložem. Jediný rozdíl oproti metodě třetí je
 10 v použité náplni, kterou není katalyzátor, ale sorbent (případně sorbent s katalytickým účinkem). Jako sorbenty se užívají nejčastěji již zmíněné alkalické materiály, jako je červený kal, NaOH, CaCO_3 , K_2CO_3 , CaO aj. Výhody a nevýhody tohoto postupu jsou v podstatě tytéž, jako v případě katalytického lože.

15 Poslední metoda je kombinací dvou předchozích, tedy katalytického lože následovaného ložem sorpčním. Tímto způsobem lze dosáhnout hlubší dehalogenace než aplikací jediné metody. Současně však dojde k navýšení tlakové ztráty, podstatnému snížení výtěžku kapalné fáze a rovněž podstatnému nárůstu pořizovacích a provozních nákladů.

20

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je zařízení pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu, které obsahuje první nádobu upravenou pro oddělení kapalných a pevných aerosolů, opatřenou výstupem plynu
 25 a spodní plynotěsnou výpustí pro odvádění zachycené kapaliny a pevných částic, přičemž uvedený výstup plynu vede do potrubí, do kterého ústí zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu plynu, přičemž potrubí vede do filtrační nádoby opatřené filtrem pro zachyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru,
 30 přičemž filtr je upraven pro periodické nebo kontinuální odstraňování nebo posouvání vrstvy částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, a filtrační nádoba je opatřena plynotěsnou výsypkou pro odstraňování zachycených a sfouknutých částic. Zařízení je dále opatřeno ohřevem a/nebo tepelnou izolací.

Zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru může zahrnovat
 35 zásobník práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, dávkovač práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, a mechanický podavač práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru spojující zásobník a dávkovač. Výstup z dávkovače pak ústí do potrubí vedoucího plyn.

40 Zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru může obsahovat integrované mlecí ústrojí. V takovém případě mohou být namleté částice kontinuálně ofukovány proudem plynu, který unáší pouze částice požadovaných rozměrů. Větší frakce se podrobuje dalšímu mletí.

45 Hnacím plynem pro pneumatické dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru může být hnací plyn neobsahující více než 3 % obj. kyslíku, zejména dusík nebo oxid uhličitý, nebo s výhodou zpracováváný dehalogenovaný plyn, ze kterého byly předtím odstraněny kondenzující složky.

50 Zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru je s výhodou opatřeno plynotěsným turniketem nebo plynotěsným zásobníkem pro zabránění průniku plynu obsahujícího kondenzující složky.

Jednotlivé části zařízení jsou s výhodou vyrobeny z materiálů odolávajících teplotám 300 °C
 55 a více (zejména 300 až 900 °C). Zejména vhodným materiálem jsou žáruvzdorné korozi-vzdorné

oceli, např. oceli 1.4713, 1.4878, 1.4550, nebo ušlechtilé žáruvzdorné slitiny, jako je Nichrom, Kanthal D, Incoloy 800 HT nebo Megapyr.

- 5 Mezi první nádobou a výstupem dehalogenovaného plynu z filtrační nádoby může být instalováno obtokové potrubí, do něhož může být přesměrován plyn v případě havarijní situace, což umožňuje rychlé odstavení zařízení v případě takové situace.

Zařízení je opatřeno ohřevem a/nebo tepelnou izolací, ve výhodném provedení obojím.

- 10 Tlak plynu v zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru je s výhodou vyšší než tlak plynu v ostatních částech dehalogenačního zařízení.

- 15 S výhodou je první nádobou mechanický odlučovač, výhodněji cyklon s tangenciálním nebo osovým vstupem nebo žaluziový odlučovač. Mechanický odlučovač musí být vyhříván a/nebo opatřený tepelnou izolací. Je výhodné, je-li mechanický odlučovač vyhříván. S výhodou je teplota v mechanickém odlučovači alespoň o 50 °C vyšší než teplota vstupujícího primárního pyrolýzního plynu.

- 20 S výhodou je filtrační nádoba válcová nebo hranolová.

S výhodou je filtr pro zachyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru vybrán z keramického svíčkového filtru, slinutého pískového filtru, kovového filtru, sesuvného filtru a panelového filtru.

- 25 Filtr je upraven pro periodické nebo kontinuální odstraňování nebo posouvání vrstvy částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru. V případě sesuvného filtru se vrstva částic gravitačně posouvá po filtru. V případě jiných filtrů (např. keramického svíčkového filtru, slinutého pískového filtru) jsou na filtr pro zachyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru jsou zavedeny trysky pro pulzní profuk filtru.

- 30 Filtr může být ve filtrační nádobě umístěn v přepážce dělicí filtrační nádobu na dva oddíly. Do spodního oddílu může být přiváděn plyn s částicemi práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, a plyn zbavený částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru může být odváděn z horního oddílu nádoby. Do tohoto horního oddílu je pak zavedeno potrubí s plynem vedeným k tryskám pro pulzní profuk filtru, jsou-li přítomny trysky.

- 35 Ve spodní části filtrační nádoby je s výhodou plynotěsná výsypka, např. klapka. V této části nádoby se shromažďují částice sfouknuté či sesunuté z filtru. S výhodou je spodní část filtrační nádoby kuželovitá, směrem dolů se zužující.

- 40 Prívod plynu do trysek pro pulzní profuk plynu může být zajištěn zásobníkem plynu a plynovými rozvody. Plyn v zásobníku může být inertní plyn (např. dusík), a v některých provedeních jsou k zásobníku plynu připojeny také inertizační plynové rozvody (opatřené ventily) ústící do filtrační nádoby.

- 45 Dalším předmětem vynálezu je způsob dehalogenace primárního pyrolýzního plynu s použitím zde popsaného zařízení, při němž se plyn vede do první nádoby, v níž se oddělí kapalná a pevné aerosoly, přičemž kapalná a pevná složka se odvede ven ze zařízení, a plyn se vede potrubím do filtrační nádoby, přičemž v potrubí se do plynu vnese práškový sorbent a/nebo práškový katalyzátor, a ve filtrační nádobě plyn prochází filtrem, který zachycuje částice práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, přičemž zachycené částice se z filtru odstraňují nebo se z filtru sesouvají.

- 55 Zachycené částice se mohou z filtru odstraňovat zpětným pulzním profukem pomocí plynu zaváděného na filtr tryskami. Zachycené částice se shromažďují v plynotěsné výsypce.

Při provozu se zařízení ohřívá tak, aby plyn po celou dobu setrvání v zařízení byl udržován při teplotě vyšší, než je rosný bod kterékoliv složky primárního pyrolýzního plynu. Vhodnou teplotou je obvykle teplota 300 °C nebo vyšší (například 300 až 900 °C). Toho je dosaženo ohřevem a/nebo tepelnou izolací zařízení.

5 Pro vnášení práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu primárního pyrolýzního plynu v potrubí se s výhodou použije pneumatického vnášení s pomocí hnacího plynu, výhodněji dehalogenovaného plynu nebo hnacího plynu obsahujícího méně než 3 % obj. kyslíku, zejména dusíku nebo oxidu uhličitýho. Je výhodné, když se při startu a nájedu zařízení
10 jako hnací médium používá hnací plyn obsahující méně než 3 % obj. kyslíku, a následně potom dehalogenovaný plyn. Je vhodné dehalogenovaný plyn před jeho použitím pro pneumatické vnášení prášků zbavit kondenzujících složek.

Použití dehalogenovaného plynu a hnacího plynu obsahujícího méně než 3 % obj. kyslíku je
15 obdobně výhodné i pro zpětný pulzní profuk filtru. Je výhodné, když se při startu a nájedu zařízení používá hnací plyn obsahující méně než 3 % obj. kyslíku (zejména dusík nebo oxid uhličitý), a následně potom dehalogenovaný plyn. Je vhodné dehalogenovaný plyn před jeho použitím pro profuk filtru zbavit kondenzujících složek.

20 S výhodou se snímá tlak před a za filtrem, a po překročení předem daného rozdílu tlaků před a za filtrem se provede pulzní profuk filtru.

Plynem pro dehalogenaci je zde primární pyrolýzní plyn s obsahem kyslíku 3 % obj. nebo méně.

25 Pyrolýza je termický rozklad materiálu. Podstatou pyrolýzy je ohřev materiálu nad mez termické stability přítomných organických sloučenin, což vede k jejich štěpení. Produkty pyrolýzy jsou: pyrolýzní plyn, kondenzující podíl (organický i vodný podíl) a pevný zbytek.

Primární pyrolýzní plyn je směs pyrolýzního plynu a kondenzujícího podílu nad rosným bodem.

30 Sorbentem a/nebo katalyzátorem je pevná látka, termicky stabilní při provozní teplotě zařízení, což je obvykle teplota v rozmezí 300 až 900 °C.

Pro dehalogenaci plynů, v nichž jsou všechny halogeny přítomny ve formě kyselých sloučenin
35 (typicky halogenovodíků), lze použít alkalické sorbenty, a to zejména CaCO_3 , CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, Na_2CO_3 , NaHCO_3 , K_2CO_3 , KHCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ a/nebo MgO . Tyto sorbenty jsou používány samostatně nebo ve vzájemných směsích, nebo ve směsích s katalyzátory.

Pro dehalogenaci plynů, v nichž jsou halogeny nebo jejich část přítomny ve formě organických
40 halogenderivátů, lze použít sorbenty a/nebo katalyzátory tvořené elementárními kovy Fe, Co, Al, Zn, Mg, Mn a jejich oxidy, a to zejména Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Co_2O_3 , Co_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO , MgO , MnO a/nebo MnO_2 . Tyto sorbenty a/nebo katalyzátory jsou používány samostatně nebo ve vzájemných směsích nebo ve směsích se sorbenty.

45 Uvedené sorbenty a/nebo katalyzátory se při provozní teplotě zařízení ve významnější míře nerozkládají, nedegradují, netají ani nesublímují. Nepodléhají ani aglomeraci a jejich částice se nestávají při provozní teplotě zařízení lepivými.

Vynález tedy zajišťuje to, že k odstraňování halogen-obsahujících látek interakcí s práškovým
50 sorbentem a/nebo práškovým katalyzátorem dochází ve dvou krocích, a to nejdříve v letu v potrubí a následně průchodem plynu přes vrstvu částic zachycených na filtru. Práškový sorbent a/nebo práškový katalyzátor dávkovaný pneumaticky do proudu plynu reaguje se sloučeninami halogenů v letu, a následně po zachycení jeho částic na vysokoteplotním filtru pokračuje dehalogenační proces průchodem plynu přes takto vytvořenou porézní vrstvu.

55

Odlučovač pevných a kapalných aerosolů odstraňuje z primárního pyrolýzního plynu vstupujícího do zařízení kapalně a pevné aerosoly, včetně lepivých pevných aerosolů. Tyto složky by narušovaly funkci zařízení.

- 5 Přínosem vynálezu je především vysokoteplotní aplikace částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu plynu obsahujícího kondenzující složky, práce v redukčním prostředí a následné zachycování částic na vysokoteplotním filtru ještě před provedením kondenzace.
- 10 Dosud známá řešení využívala pro dehalogenaci redukujících plynných směsí adsorbéry nebo katalytické reaktory s pevným ložem. Tato zařízení dosahují buď nízké účinnosti, nebo při prodloužení doby zdržení ve vrstvě způsobují nežádoucí termický rozklad organických sloučenin důležitých pro materiálové využití daného plynu. V reaktorech s pevnou vrstvou se používají pouze sorbenty/katalyzátory s velkými částicemi, a tudíž malým povrchem, aby byla tlaková
- 15 ztráta ve vrstvě udržena v akceptovatelných mezích. Naproti tomu zařízení využívající malé částice zaváděné do proudu plynu existují dosud pouze pro plyny oxidující, tedy pro spaliny neobsahující hořlavé komponenty. Pracují za nízkých teplot vylučujících přítomnost kondenzujících organických sloučenin nad jejich rosným bodem.
- 20 Nedostatky předchozích řešení byly odstraněny zmenšením částic sorbentu a/nebo katalyzátoru na úroveň prášku a současně intenzifikací promíchávání plynu s pevnými částicemi, které nastává v letu. Účinnost dehalogenace je dále zvýšena tím, že částečně zreagovaný sorbent a/nebo katalyzátor setrvává po definovanou dobu na filtru, kde reakce dále probíhá.
- 25 Doba zdržení v první fázi procesu v letu je dána objemovým tokem plynu a dosahuje řádově jednotek sekund. Doba zdržení plynu při jeho průchodu vrstvou částic zachycených na filtru je regulovatelná periodicitou zpětného pulzního profuku filtru, a tedy tloušťkou vrstvy. Regulací doby zdržení se výrazně omezi ztráty materiálově využitelných kondenzujících složek.
- 30 Práce za vysoké teploty v redukujícím prostředí umožní dehalogenovat primární pyrolýzní plyn obsahující kondenzující složky nad jejich rosným bodem, a to bez rizika vzniku požáru nebo výbuchu.

35 Objasnění výkresu

Obr. 1 znázorňuje zařízení podle vynálezu popsané v příkladu 1.

40 Příklady uskutečnění vynálezu

Příklad 1: Konstrukce zařízení

- 45 Na obr. 1 je schematicky znázorněno zařízení pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu. Vstup 1 primárního pyrolýzního plynu je připojen tangenciálně k první nádobě 2, kterou je vírový odlučovač kapalných a pevných aerosolů. Spodní kuželová část nádoby 2 je opatřena jímkou s plynotěsnou výpustí 15 zachycené kapaliny a pevných částic ovládanou automaticky pomocí hladinoměru instalovaného v uvedené spodní části nádoby 2.
- 50 Horní osový výstup plynu z nádoby 2 je opatřen trojcestnou armaturou 3, z níž jedno potrubí je obtokovým potrubím 16 vedoucím přes koncovou uzavírací armaturu přímo do výstupu 14 ze zařízení, a druhé potrubí 9 směřuje od nádoby 2 k filtrační nádobě 13. Do tohoto druhého potrubí 9 ústí pod úhlem 45° výstupní potrubí zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo katalyzátoru. Zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo katalyzátoru obsahuje
- 55 integrované mlecí zařízení 4, kterým je drtič a oddělovač hrubé frakce sorbentu a/nebo

katalyzátoru, a které je spojeno šnekovým dopravníkem s plynotěsným zásobníkem, na který navazuje Venturiho dýza 6, k jejíž zadní části je připojeno přívodní potrubí 5 hnacího plynu.

- 5 Za místem připojení zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo katalyzátoru je potrubí 9 zavedeno do spodní třetiny filtrační nádoby 13, která je válcová a opatřena kuželovou spodní částí, a v jejímž dně je plynotěsná výsypka 11 nasyceného sorbentu a/nebo katalyzátoru. Pod touto výsypkou 11 může být umístěn chlazený kontejner na shromažďování nasyceného sorbentu a/nebo katalyzátoru.
- 10 Horní část filtrační nádoby 13 je opatřena odnímatelným krytem, pod kterým jsou instalovány v pravidelných rozstupech keramické svíčkové filtry 17 tak, že rovnoměrně vykrývají celou plochu půdorysu nádoby 13. Na vnějším povrchu této nádoby je instalován odporový ohřev 12, který je nezávislý na ohřevu ostatních součástí dehalogenačního zařízení.
- 15 Dále je nádoba 13 vybavena diferenčním manometrem snímajícím tlakovou ztrátu na svíčkových filtrech a indikujícím zahájení jejich automatické regenerace zpětným pulzním profukem. Systém regenerace filtrů sestává z tlakového zásobníku 7 plynu a potrubního rozvodu 8 k elektromagneticky ovládaným ventilům spojeným s tryskami. Každý keramický svíčkový filtr 17 je vybaven vlastním elektromagnetickým ventilem a regenerační tryskou. Na potrubní rozvod plynu ze zásobníku 7 je dále připojena dvojice ventilů 10 ústících na protilehlých stranách
- 20 do spodní kuželové části nádoby 13 tak, že jedno vyústění se nachází těsně nad vstupem potrubí 9.
- Z prostoru odnímatelného krytu nádoby 13 je těsně nad ústím svíčkových filtrů 17 vyvedeno potrubí směřující přes uzavíratelnou armaturu do výstupu 14. Toto potrubí, vstup 1, potrubí 9, a obtokové potrubí 16 mají stejnou dimenzi. Výstup 14 je zaveden do chladiče primárního pyrolýzního plynu a kondenzátoru.
- 25 Celé dehalogenační zařízení je vybaveno regulovatelným externím ohřevem v podobě elektrických odporových elementů a opatřeno aluminosilikátovou tepelnou izolací. Samostatně je regulovatelný ohřev vstupu 1, první nádoby 2, obtokového potrubí 16, potrubí 9, přívodního potrubí sorbentu a/nebo katalyzátoru, filtrační nádoby 13 a potrubí mezi filtrační nádobou 13 a výstupem 14.
- 30 **Příklad 2: Postup dehalogenace plynu**
- Vynález je dále objasněn na příkladu provedení, kde je zařízení podle příkladu 1 napojeno na předřazený kontinuální šnekový pyrolyzér zpracovávající hodinově 10 kg separovaných odpadních plastů tvořených z 90 % polyolefiny a obsahujících max. 1 % organicky vázaného
- 40 chloru. Tento pyrolyzér byl zdrojem vstupujícího primárního pyrolýzního plynu. Surovina pro pyrolýzu nebyla mísená s žádnými aditivy. Tlak v předřazeném pyrolyzéru a v zařízení pro dehalogenaci byl udržován o 10 kPa vyšší než atmosférický tlak, čímž bylo bráněno vniknutí vzduchu do systému.
- 45 Před zahájením provozu zařízení pro dehalogenaci byla současně s jeho ohřevem provedena bezpečnostní inertizace za použití dusíku přivedeného ze zásobníku 7 do celého zařízení otevřením ventilů 10 a armatury 3 a výstupu 14.
- Primární pyrolýzní plyn o objemovém toku $5,5 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ produkovaný v pyrolyzéru kontinuálním procesem z odpadních plastů vstupoval do dehalogenačního zařízení přímo z pyrolyzéru, a tedy za teploty pyrolýzy, která činila 550°C . Uvedená teplota $550 \pm 10^\circ\text{C}$ byla trvale udržována v celém zařízení od vstupu 1 po výstup 14 s výjimkou mlecího zařízení 4, zásobníku 7 plynu, plynových rozvodů 8 a ventilů 10.
- 50

Dle analýzy odebraného primárního pyrolýzního plynu docházelo k prakticky kvantitativnímu převedení Cl do plynné fáze. Vstupem 1 se primární pyrolýzní plyn vede do tepelně izolovaného vírového odlučovače v první nádobě 2, kde došlo k odstranění vysokovroucího kapalného aerosolu. Protože teplota ve vírovém odlučovači byla udržována na stejné úrovni, jako byla

5 teplota pyrolýzy, oddělený aerosol reprezentoval méně než 0,25 % hmotnostního toku suroviny a byl automaticky vypouštěn plynotěsnou výpustí 15 na základě signálu hladinoměru instalovaného ve spodní části jímky.

Primární pyrolýzní plyn zbavený aerosolů procházel trojcestnou armaturou 3 do potrubí 9, do něhož byl pneumaticky dávkován práškový sorbent a katalyzátor rychlostí 0,8 kg.h⁻¹. Byl používán směsný sorbent a katalyzátor obsahující hmotnostně 80 % Na₂CO₃ a 20 % Fe₂O₃, přičemž 90 % směsi bylo namleto na frakci menší než 40 μm.

Hnacím plynem přiváděným potrubím 5 do Venturiho dýzy 6 pneumatického dávkovače byl při nájedu zařízení dusík. Po ustálení provozních podmínek, kterého bylo dosaženo po 30 minutách od nájedu, byl dusík nahrazen částí pyrolýzního plynu upravenou k tomuto účelu následovně. Jednalo se o již dehalogenovaný pyrolýzní plyn, který byl následně chlazen tak, aby docházelo ke kompletnímu vykondenzování kapalné frakce. Poté byl znovu temperován na teplotu dehalogenace 550 °C a používán jako hnací médium.

Doba kontaktu primárního pyrolýzního plynu s práškovým sorbentem a katalyzátorem v letu činila 6 sekund a poté plyn vstupoval potrubím 9 do prostoru filtrační nádoby 13. Na povrchu keramických svíчковých filtrů 17 se tvořila vrstva filtračního koláče tvořeného sorbentem/katalyzátorem, skrz níž primární pyrolýzní plyn procházel. Periodicita zpětného profuku činila 45 min, čemuž odpovídala doba kontaktu primárního pyrolýzního plynu s vrstvou sorbentu/katalyzátoru 1,5 s. Pulzní zpětný profuk filtru byl prováděn rovněž dehalogenovaným pyrolýzním plynem podrobeným kondenzaci kapalné frakce a opětovně temperovaným na 550 °C.

Při pulzním zpětném profuku padal nasycený sorbent/katalyzátor gravitačně do plynotěsné výsypky 11 nacházející se ve dně kuželové spodní části filtrační nádoby 13, a odtud byl vyváděn do chlazeného kontejneru.

Primární pyrolýzní plyn zbavený kyselých sloučenin halogenů opouštěl zařízení stále za procesní teploty 550 °C, a to výstupem 14. Teprve za tímto výstupem následovalo ochlazení proudu spojené s jeho rozdělením na kapalný kondenzát a permanentní plyny. Získané permanentní plyny zbavené halogenů a kondenzujících složek obsahovaly méně než 3 % obj. kyslíku, a kromě nájedu celého zařízení byly používány jednak k pneumatickému dávkování práškového sorbentu a katalyzátoru a jednak ke zpětnému pulznímu profuku svíчковých filtrů 17.

Tabulka 1. Srovnání složení plynu a kondenzátu při použití různých způsobů dehalogenace primárního pyrolýzního plynu. Údaje pro dehalogenační postupy ze stavu techniky jsou údaje z níže uvedené literatury. Údaje o postupu podle vynálezu jsou souhrnem za 10 měření.

Parametr	Jednotka	Hodnota			Způsob stanovení
		Pyrolýza s aditiv ¹⁻⁵	Pevné lože katalyzátoru a sorbentu ⁶⁻¹¹	Podle vynálezu	
Výtěžek kondenzátu	% hm.	65 – 75	45 – 65	70 – 80	gravimetricky
Výtěžek plynu	% hm.	20 – 35	35 – 50	15 – 30	výpočet z objemu a GC analýzy
Pevný zbytek	% hm.	1 – 10	1 – 5	1 – 5	gravimetricky

Obsah Cl v kondenzátu	ppm	1 000 – 3 000	1 – 20	1 – 20	tepelný rozklad s následnou potenciometrickou titrací
Složení plynu (hmotnostně)					
H ₂	% hm.	0 – 1,5	0,5 – 2,5	0 – 0,5	GC-TCD-FID
C ₁	% hm.	8 – 15	12 – 18	5 – 6	GC-TCD-FID
C ₂	% hm.	8 – 23	7 – 20	10 – 26	GC-TCD-FID
C ₃	% hm.	30 – 50	25 – 50	37 – 53	GC-TCD-FID
C ₄	% hm.	8 – 15	8 – 15	10 – 17	GC-TCD-FID
Složení kondenzátu (hmotnostně)					
C ₅ – C ₁₀	% hm.	7 – 12	13 – 22	5 – 10	GC-MS
C ₁₁ – C ₁₅	% hm.	20 – 35	27 – 38	20 – 30	GC-MS
C ₁₆ – C ₂₀	% hm.	20 – 25	15 – 20	20 – 30	GC-MS
C ₂₁ – C ₂₅	% hm.	18 – 26	12 – 16	15 – 25	GC-MS
C _{>25}	% hm.	5 – 10	3 – 6	8 – 12	GC-MS

- 1 Sakata, Y. et al. Spontaneous degradation of municipal waste plastics at low temperature during the dechlorination treatment. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1998, 37 (7), 2889-2892.
- 2 Zhou, Q. et al. Lanthania promoted MgO: Simultaneous highly efficient catalytic degradation and dehydrochlorination of polypropylene/polyvinyl chloride. *Applied Catalysis B-Environmental* 2008, 80 (1-2), 141-146.
- 3 Uddin, M., A. et al. Dechlorination of chlorine compounds in poly(vinyl chloride) mixed plastics derived oil by solid sorbents. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 1999, 38 (4), 1406-1410.
- 4 Karayildirim, T. et al. Degradation of PVC containing mixtures in the presence of HCl fixators. *Journal of Polymers and the Environment* 2005, 13 (4), 365-374.
- 5 Keane, M., A., Catalytic conversion of waste plastics: Focus on waste PVC. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 2007, 82 (9), 787-795.
- 6 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.
- 7 Bhaskar, T. et al. 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.
- 8 Bhaskar, T. et al. 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.
- 9 Bhaskar, T. et al. Laboratory evaluation of calcium-, iron-, and potassium-based carbon composite sorbents for capture of hydrogen chloride gas. *Energy & Fuels* 2002, 16 (6), 1533-1539.
- 10 Shiraga, Y. et al. 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.

- ¹¹ Ucar, S. a kol. Conversion of polymers to fuels in a refinery stream. Polymer Degradation and Stability 2002, 75 (1), 161-171.

PATENTOVÉ NÁROKY

1. Zařízení pro dehalogenaci primárního pyrolýzního plynu, **vyznačující se tím**, že obsahuje první nádobu (2) upravenou pro oddělení kapalných a pevných aerosolů, opatřenou výstupem plynu a spodní plynotěsnou výpustí (15) pro odvádění zachycené kapaliny a pevných částic, přičemž uvedený výstup plynu vede do potrubí (9), do kterého ústí zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu plynu, přičemž potrubí (9) vede do filtrační nádoby (13) opatřené filtrem (17) pro záchyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, přičemž filtr (17) je upraven pro periodické nebo kontinuální odstraňování nebo posouvání vrstvy částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru a filtrační nádoba (13) je opatřena plynotěsnou výsypkou (11) pro odstraňování zachycených a sfouknutých částic, a přičemž zařízení je dále opatřeno ohřevem a/nebo tepelnou izolací.

2. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru zahrnuje zásobník práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, dávkovač práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru a mechanický podavač práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru spojující zásobník a dávkovač, přičemž výstup z dávkovače ústí do potrubí (9) vedoucího plynu.

3. Zařízení podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že zařízení pro dávkování práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru obsahuje integrované mlecí ústrojí (4).

4. Zařízení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 3, **vyznačující se tím**, že mezi první nádobou (2) a výstupem dehalogenovaného plynu z filtrační nádoby (13) je instalováno obtokové potrubí (16).

5. Zařízení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že první nádobou (2) je mechanický odlučovač, který je upravený pro vyhřívání na teplotu alespoň o 50 °C vyšší než teplota vstupujícího primárního pyrolýzního plynu.

6. Zařízení podle kteréhokoliv z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že filtr (17) pro záchyt částic práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru je vybrán z keramického svíčkového filtru, slinutého pískového filtru, kovového filtru, sesuvného filtru a panelového filtru.

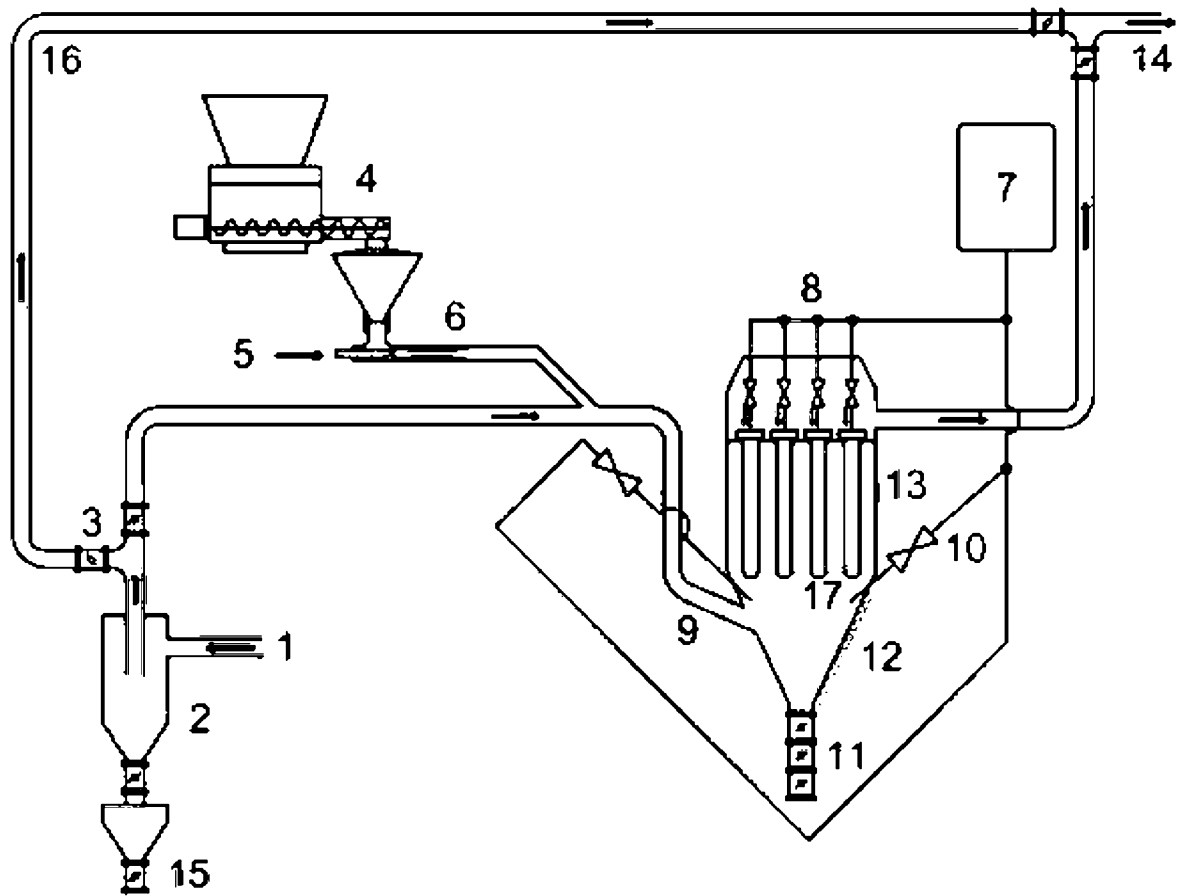
7. Způsob dehalogenace primárního pyrolýzního plynu s použitím zařízení podle kteréhokoliv z předcházejících nároků, **vyznačující se tím**, že se plyn vede do první nádoby (2), v níž se oddělí kapalná a pevná aerosoly, přičemž kapalná a pevná složka se odvede ven ze zařízení, a plyn se vede potrubím (9) do filtrační nádoby (13), přičemž v potrubí (9) se do plynu vnese práškový sorbent a/nebo práškový katalyzátor, a ve filtrační nádobě (13) plyn prochází filtrem (17), který zachycuje částice práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru, přičemž zachycené částice se z filtru odstraňují nebo se z filtru sesouvají, a přičemž se zařízení ohřívá tak, aby plyn po celou dobu setrvání v zařízení byl udržován při teplotě vyšší, než je rosný bod kterékoli složky primárního pyrolýzního plynu.

8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že zachycené částice se z filtru (17) odstraňují zpětným pulzním profukem pomocí plynu zaváděného na filtr tryskami.

9. Způsob podle nároku 7 nebo 8, **vyznačující se tím**, že se zařízení ohřívá na teplotu 300 °C nebo vyšší.

- 5 10. Způsob podle kteréhokoliv z nároků 7 až 9, **vyznačující se tím**, že vnášení práškového sorbentu a/nebo práškového katalyzátoru do proudu primárního pyrolýzního plynu v potrubí (9) se provádí prostřednictvím pneumatického vnášení s pomocí hnacího plynu, výhodně dehalogenovaného plynu nebo hnacího plynu obsahujícího méně než 3 % obj. kyslíku, zejména dusíku nebo oxidu uhličitého.

1 výkres



Obr. 1