

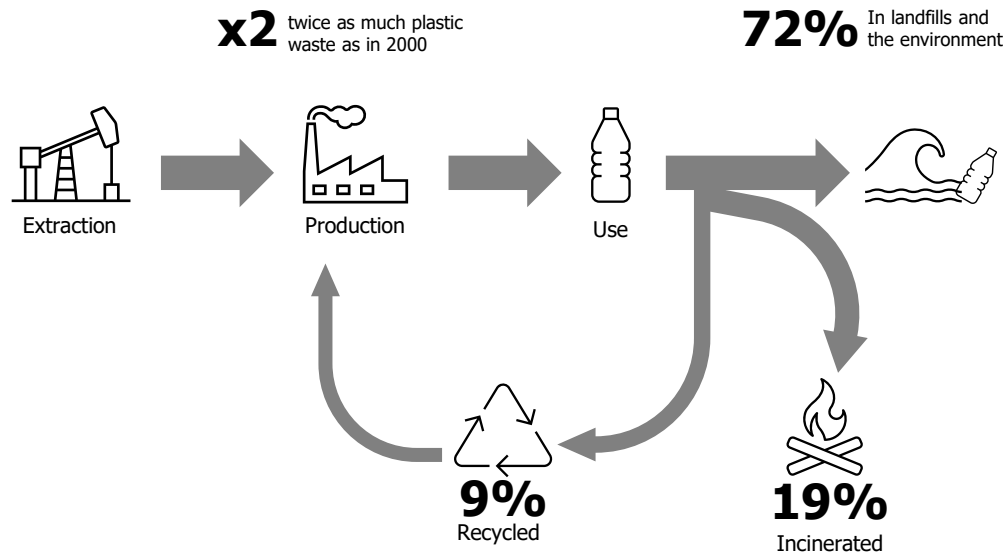
STANOVENÍ C, H, N, S A O V PLASTIC-TO-OIL PROCESU: SPALOVACÍ ANALYZÁTORY ELEMENTAR

Jan Svoboda

ANAMET s. r. o.



Výzva - recyklace plastového odpadu



Cross-cutting impacts of plastics life cycle



Greenhouse gas emissions



Air pollution



Health risks

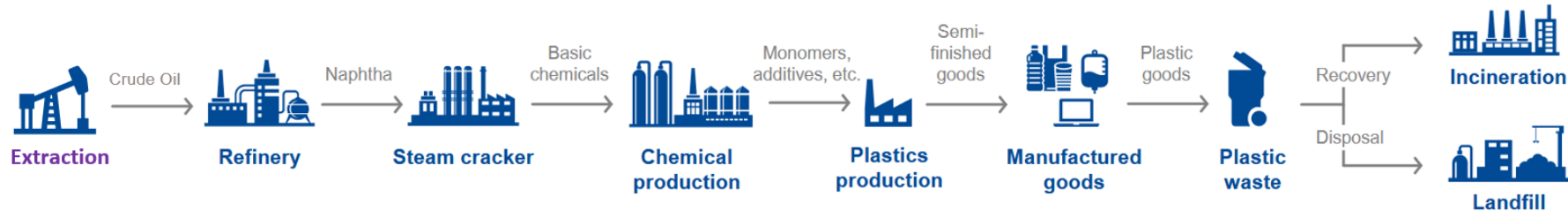


Wildlife and ecosystems

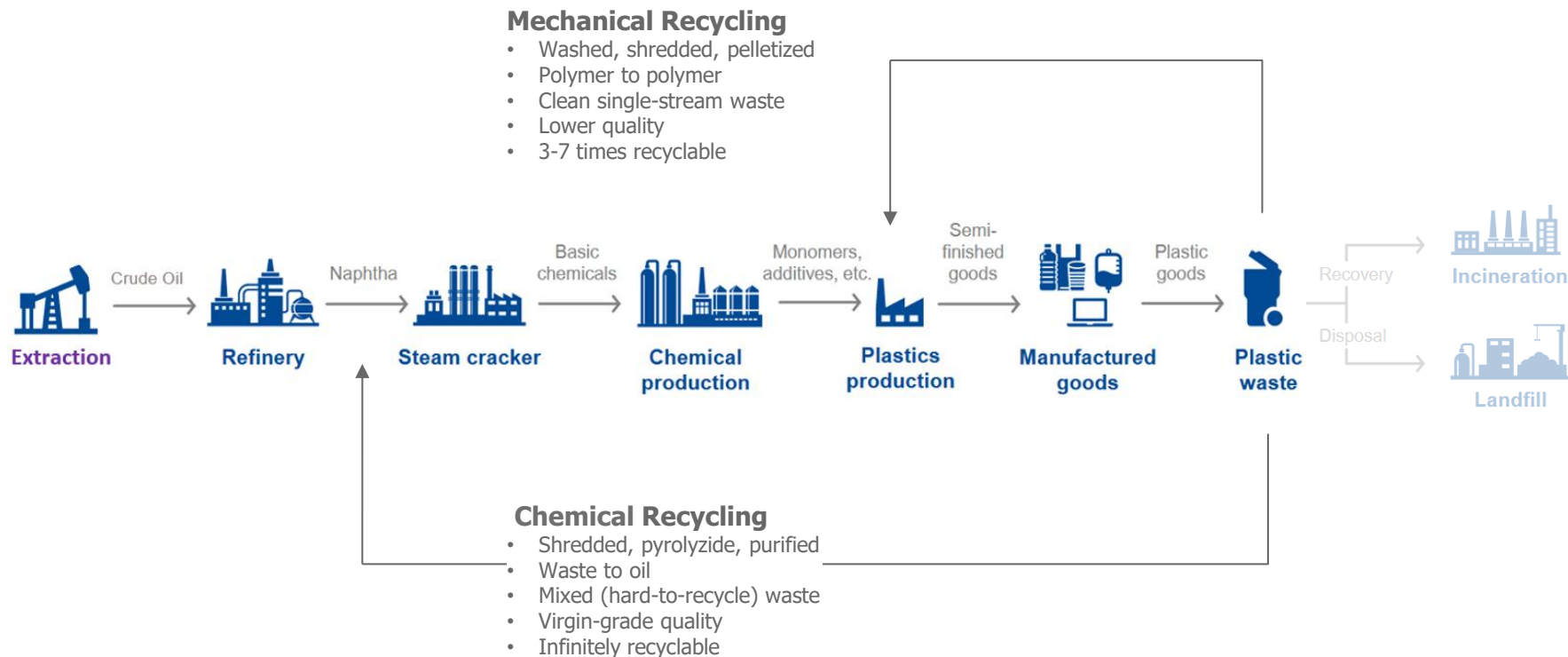


Soil and water pollution

Hodnota plasty v průběhu jeho životního cyklu



Chemická recyklace plastů



Role CHNOS v PtO – kontrola kvality

- **C/H:**

C
H

 - vyšší poměr → náročnější rafinace

- **N/O/S**

N
O
S

 - deaktivace katalyzátorů
 - koroze výrobního zařízení

- **S/N**

S
N

 - emisní limity

- **O**

O

 - ropa má malý obsah O, pyrolyzní olej naopak vysoký
 - Znalost obsahu O usnadňuje rozhodování, jak pyrolyzní olej míchat s ropou
 - < požadavek na < 100 ppm O před dalším použitím
 - O je součástí CO₂ → uhlík musí být recyklován a ne přeměněn na CO₂

Quality control



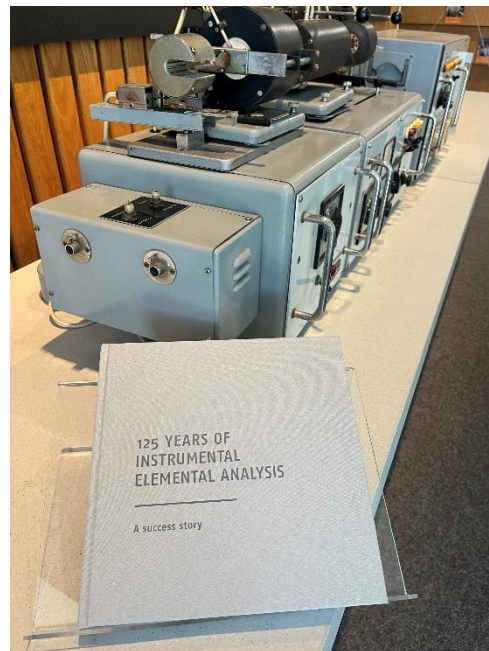
Pyrolysis oil
Mixed oil

Elementární analýza organických materiálů

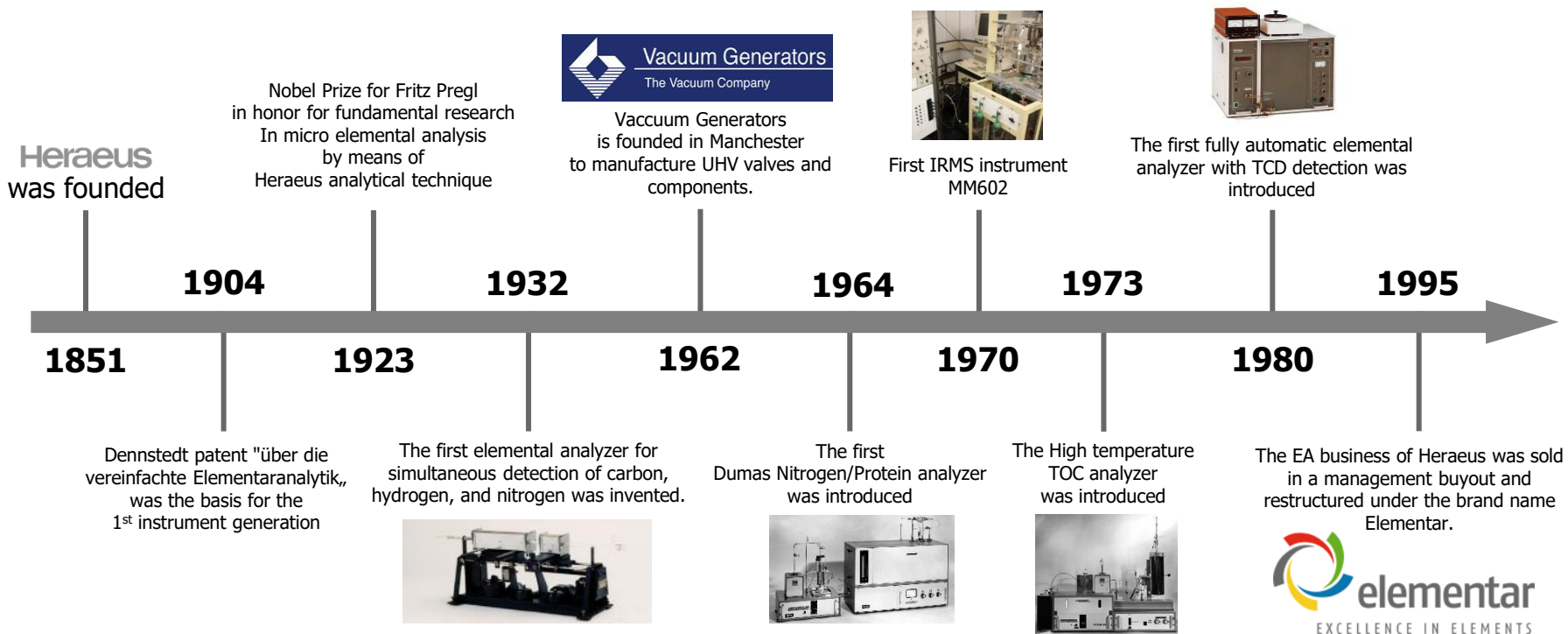
Elementární analýza:

Stanovení elementárního složení látky

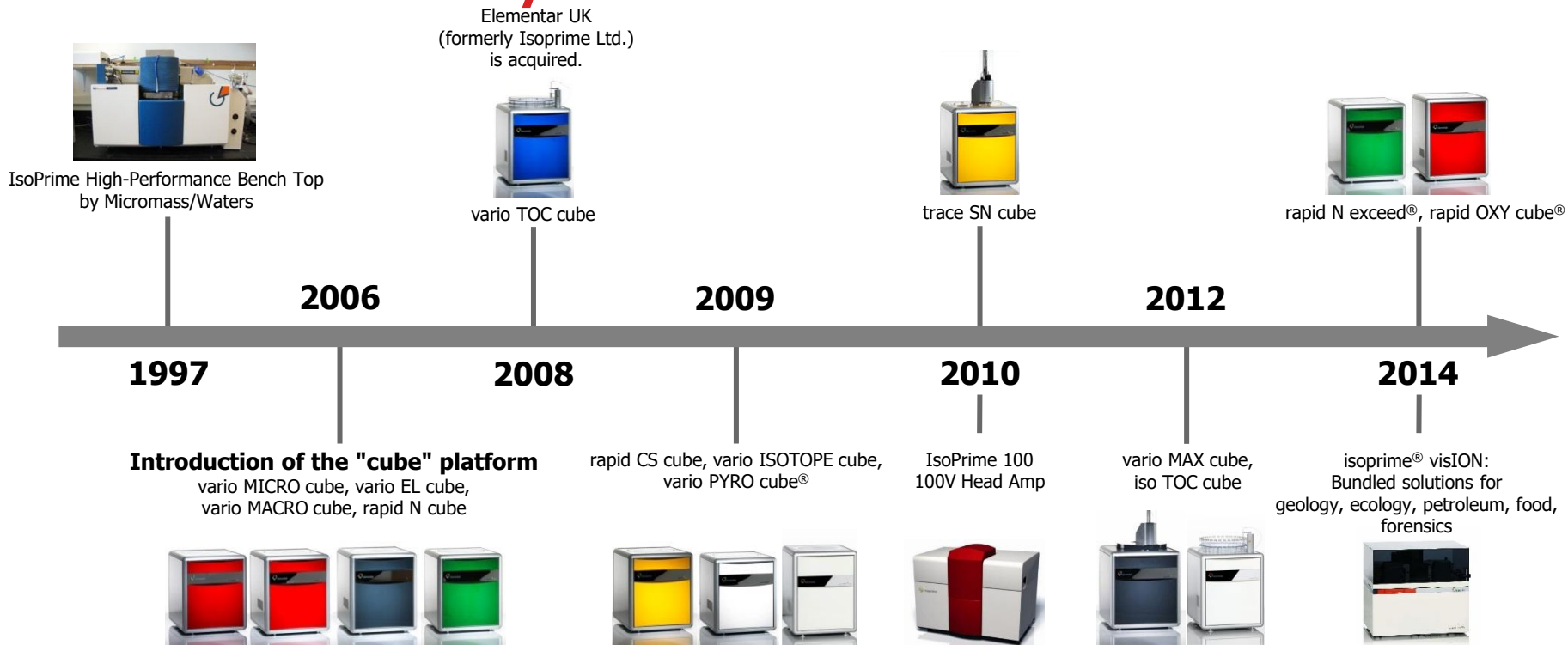
Organické materiály jsou v moderní chemii definovány jako sloučeniny na bázi uhlíku, odvozené z živých organismů. Většina z nich je kombinací několika nejjednodušších prvků, zejména vodíku, uhlíku, dusíku a kyslíku.



Elementar – společnost specializující se jen a pouze na elementární analýzu



Elementar – společnost specializující se jen a pouze na elementární analýzu



Elementar UK
(formerly Isoprime Ltd.)
is acquired.

Elementar – společnost specializující se jen a pouze na elementární analýzu



rapid MAX N exceed®, rapid MICRO N cube



soli TOC® cube, acquray® series, iso CHROM LC cube



Elementar moves into new headquarters in Langenselbold near Frankfurt, Germany

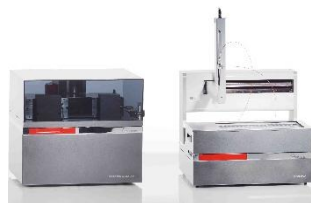
2015

2016

Introduction of the inductar® series:
inductar CS cube, inductar ONH cube,
inductar EL cube



isoprime precisION®,
iso FLOW



Řešení od Elementar pro pyrolyzní recyklaci



- **Analytické výzvy**
- Vysoký obsah C
- nízký obsah N a S
- vysoký tlak při spalování (výbušná směs)
- nízké koncentrace O (<100 ppm)

UNICUBE

- akademické použití
- omezený rozsah CHNS
- jedna kolona
- navážka 2–5 mg



vario MACRO cube

- nehomogenní vzorky – vzorky separovaného odpadu
- kolona pro každý prvek
- navážka 10–100 mg



vario EL cube

- petrochemie
- flexibilní systém
- možnost rozšíření
- kolony pro každý prvek
- navážka 2–30 mg



Ideální řešení pro CHNS analýzu

vario EL cube



CHNS analysis

- Možnost analyzovat pevné I kapalně vzorky
- s TCD a možnost stopové S pomocí IR
- APT ideální pro vzorky s vysokým obsahem C a H – pyrolyzní oleje

The perfect solution for O analysis

rapid OXY cube

Stanovení O pomocí vysokoteplotní pyrolýzy

- Kapalné i pevné vzorky
- s TCD a/nebo IČ detekcí



vario EL cube

vario EL cube

analýza ~20 mg vzorku

+

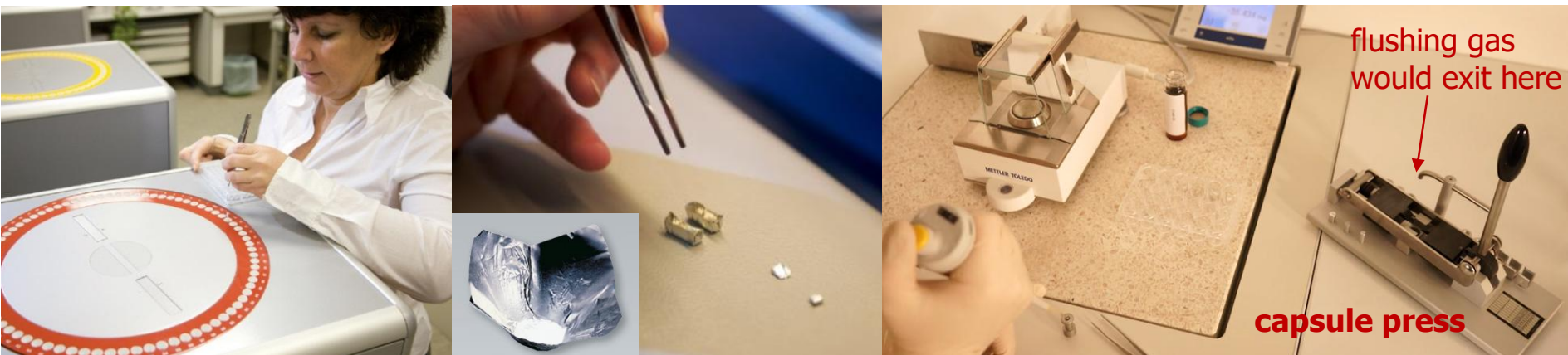
vysoká citlivost

+

nízké provozní náklady



Podavač pevných vzorků



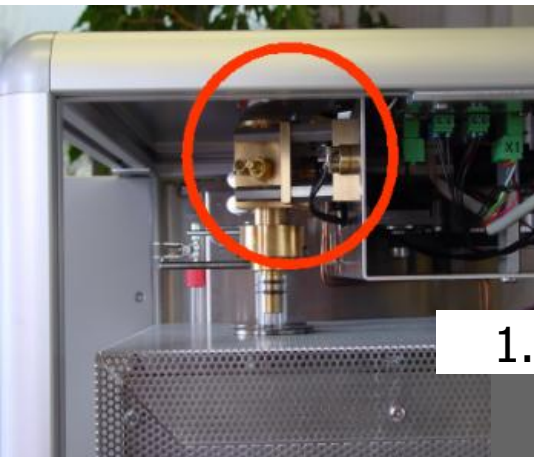
- vario EL cube je vybaven podavačem pro 80 pevných vzorků
- Možnost přidávání vzorků během analýzy
- Vzorky jsou baleny do cínových kapslí
- Kapalné nebo vazké vzorky je možné pipetovat do kalíšku z cínu, zabalit a stanovit jako pevný vzorek

Lis pro kapaln  vzorky

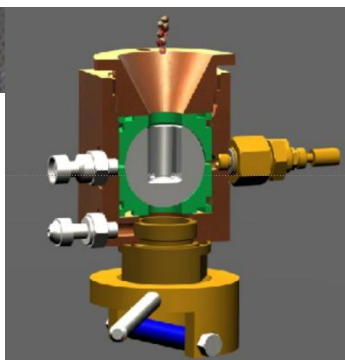


Blank-free sample introduction

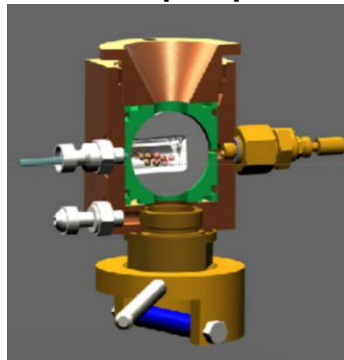
- Patentovaný kulový ventil zamezuje vstupu vzduchu do systému
 - Nulový blank
 - Zamezuje ztrátě nebo zdvojení vzorku
 - Snadná údržba



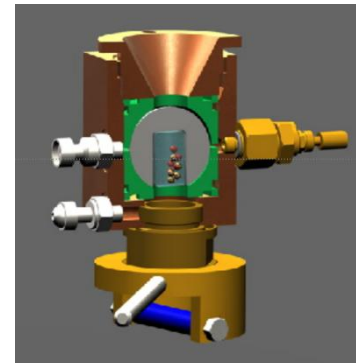
1. Vložení vzorku



2. He proplach



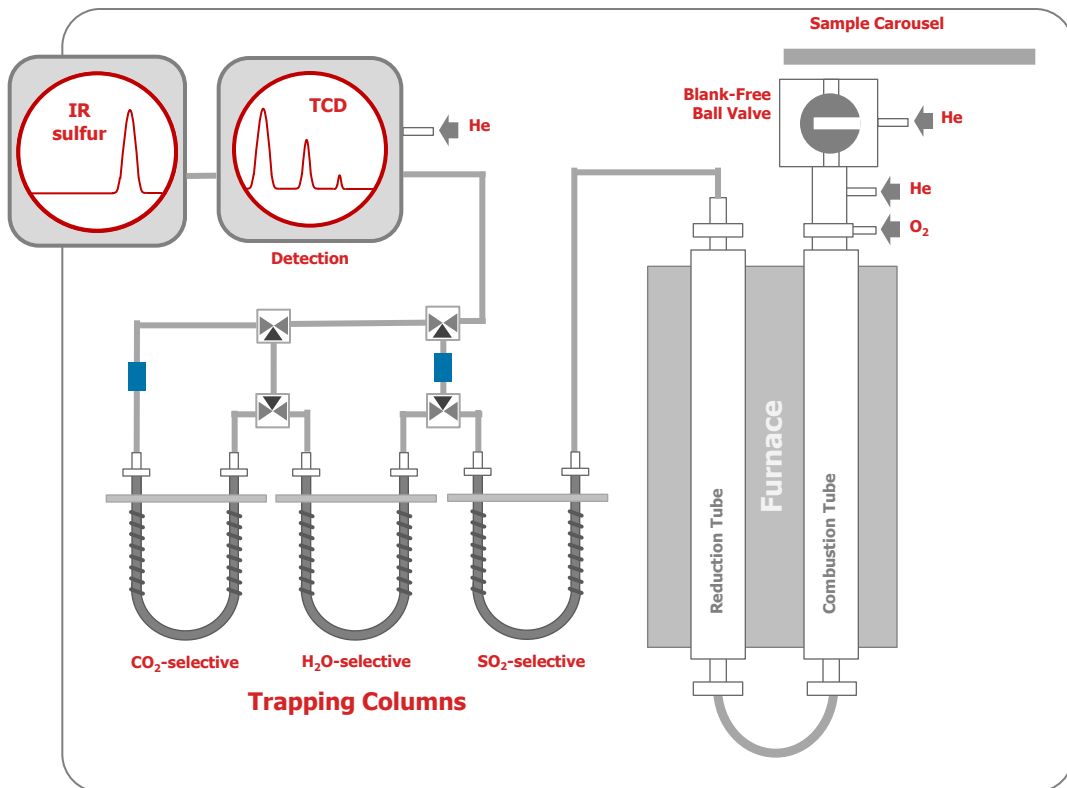
3. Přechod vzorku do spalovací trubice



Podavač kapalných vzorků



Overview of the vario EL cube: CHNS



- 1) Vkládání vzorku a odstranění okolního vzduchu
- 2) Spalovací a redukční trubice (= N₂, CO₂, H₂O, SO₂)
- 3) Teplotně závislá separace plynů
- 4) TCD a IČ detekce

CHNS Mode at 1150 °C

$N_2, CO_2,$
 H_2O, SO_2



← Ag pro odstranění halogenů

Redukce pomocí měděných pilin & odstranění zbývajícího O_2

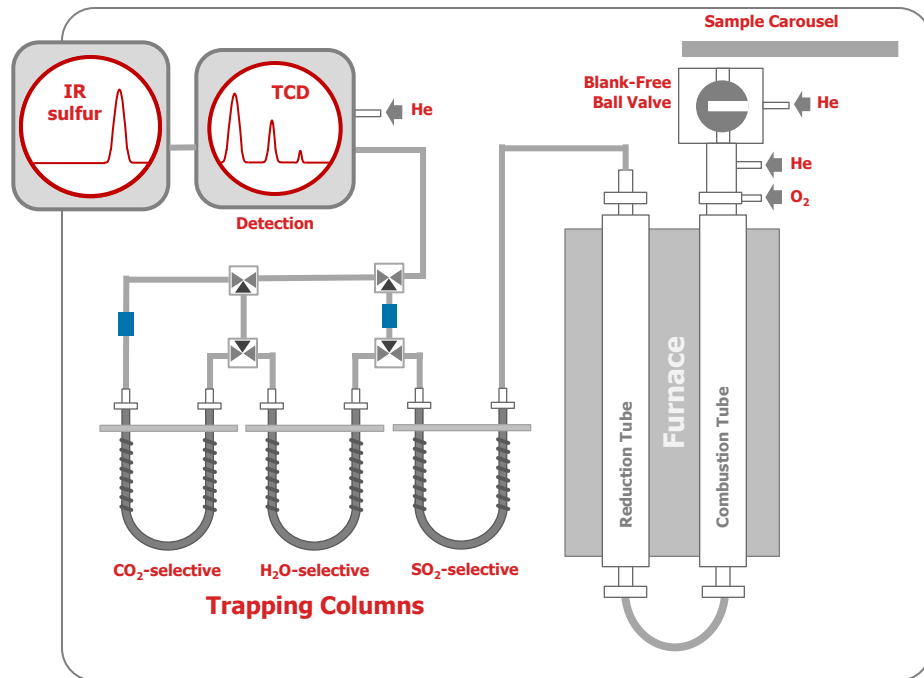
Vzorek obsahující CHNS



Katalytická oxidace pomocí WO_3 za přítomnosti O_2

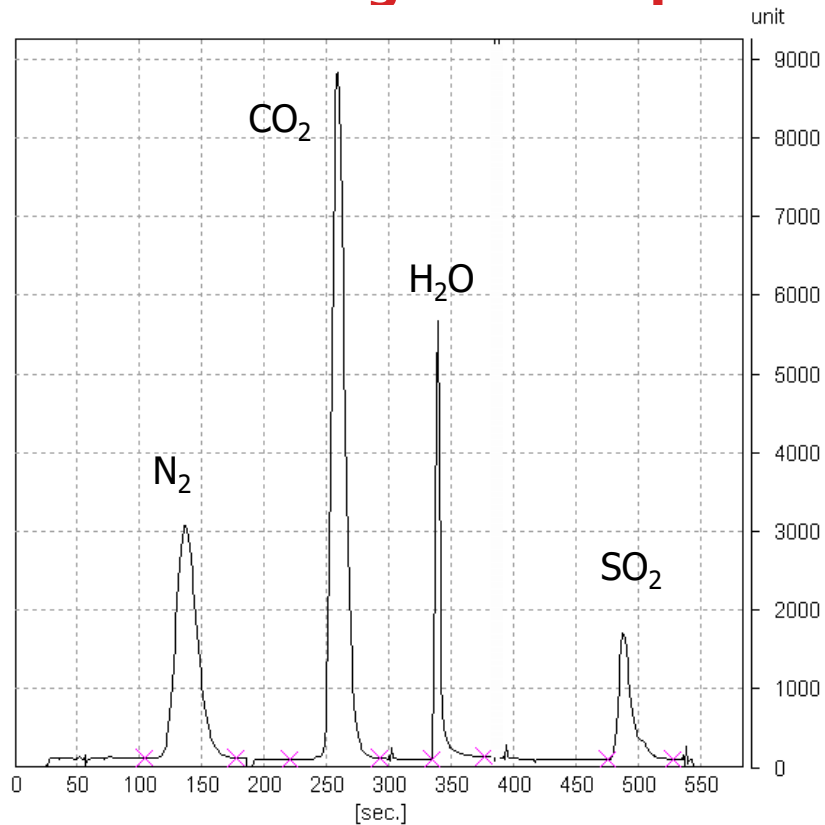
$O_2, N_2, NO_x, CO_2,$
 $SO_2, SO_3, H_2O, HCl, \dots$

Intelligent gas separation via patented APT



- CO₂, H₂O, SO₂ zachyceny na odpovídající koloně
- N₂ prochází přímo na TCD
- Teplotně řízená separace:
 - 1) software detekuje návrat chromatogramu na 0 (baseline)
 - 2) Rychlé zahřátí následující kolony**
 - 3) Následující plyn je uvolněn rychle a koncentrovaně – zřetelný pík

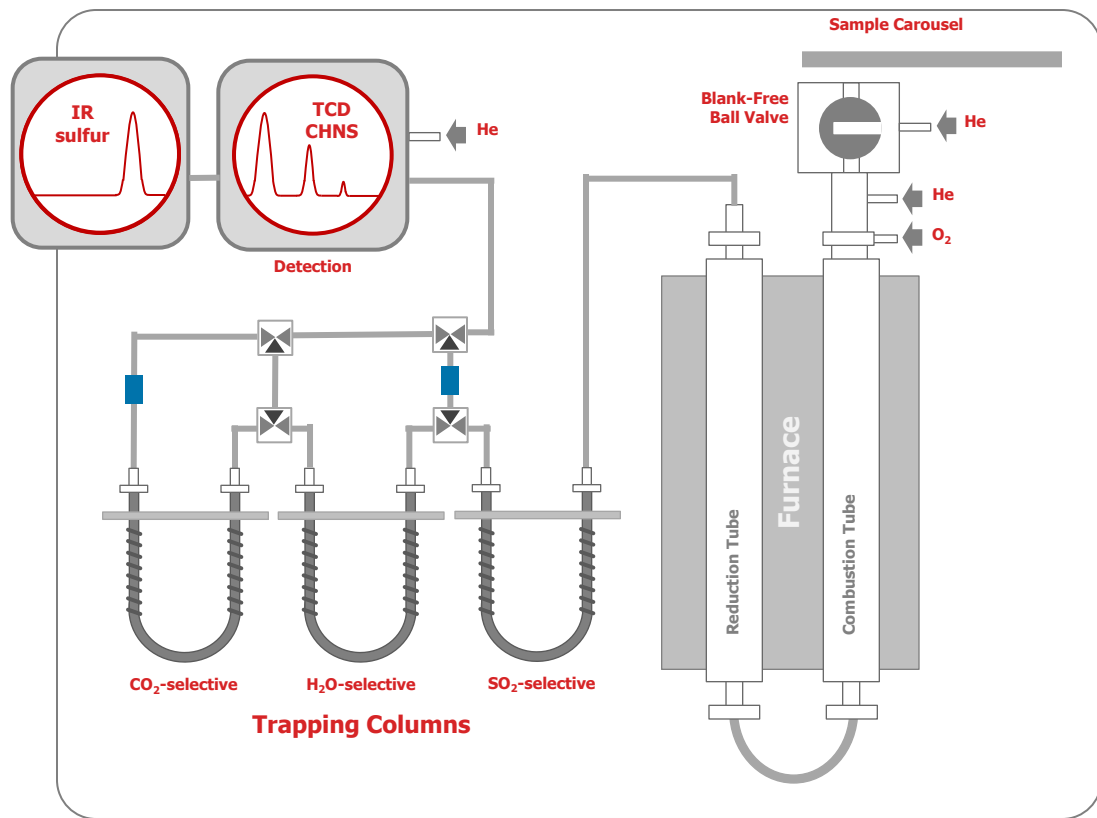
Advanced Purge and Trap – sharpest peaks



Úplné oddělení mezi píky
jednotlivých plynů, a to i při
poměrech prvků C:N až 7000:1



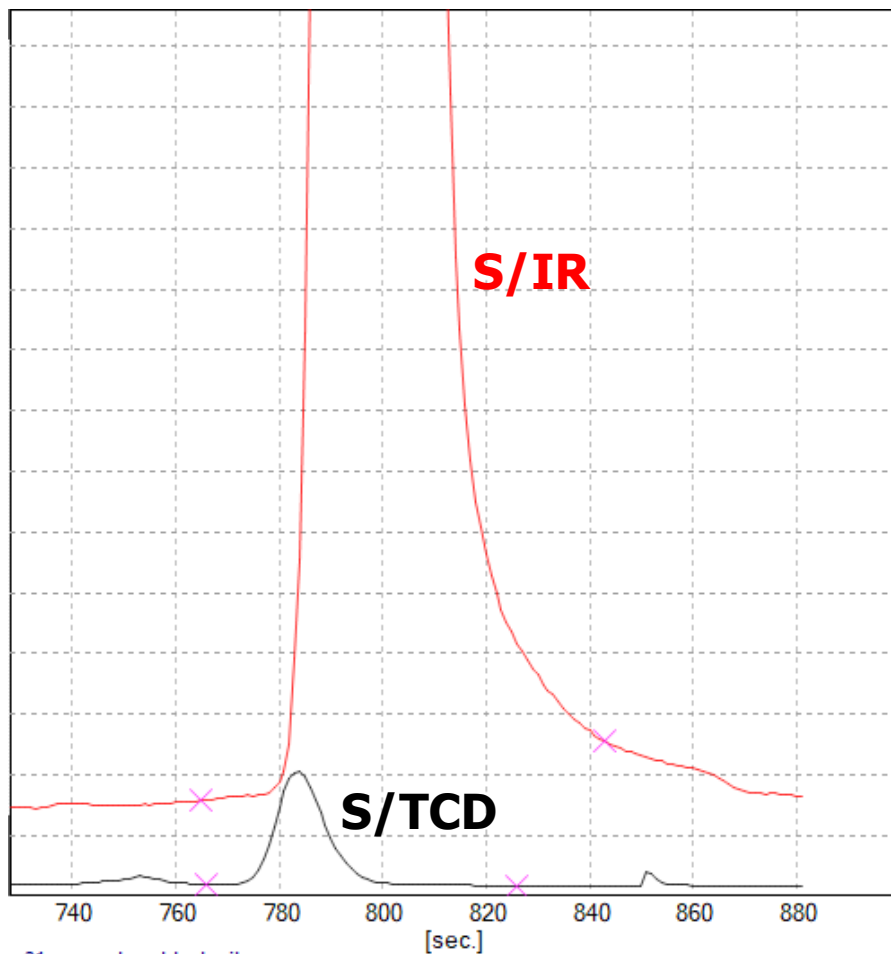
Detectors: TCD + optional IR



V jedné analýze:

- CHNS pomocí TCD
- (stopy) S via IČ

60 x vyšší sensitivita pro S



21 mg carbon black oil

sulfur peak area	
TCD	IR
1338	80596

60 x increase in signal

Nepřímé stanovení O

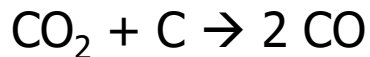
- $O = 100 - CHN - S - \text{popel}$
- Nedostatky:
 - Časově náročné
 - Vnášení a sčítání chyb
 - Nutnost až tří analyzátorů

"The result so obtained is affected by errors incurred in the other determinations of the ultimate analysis and also by the changes in weight of the ash-forming constituents of ignition." (ASTM D3176)

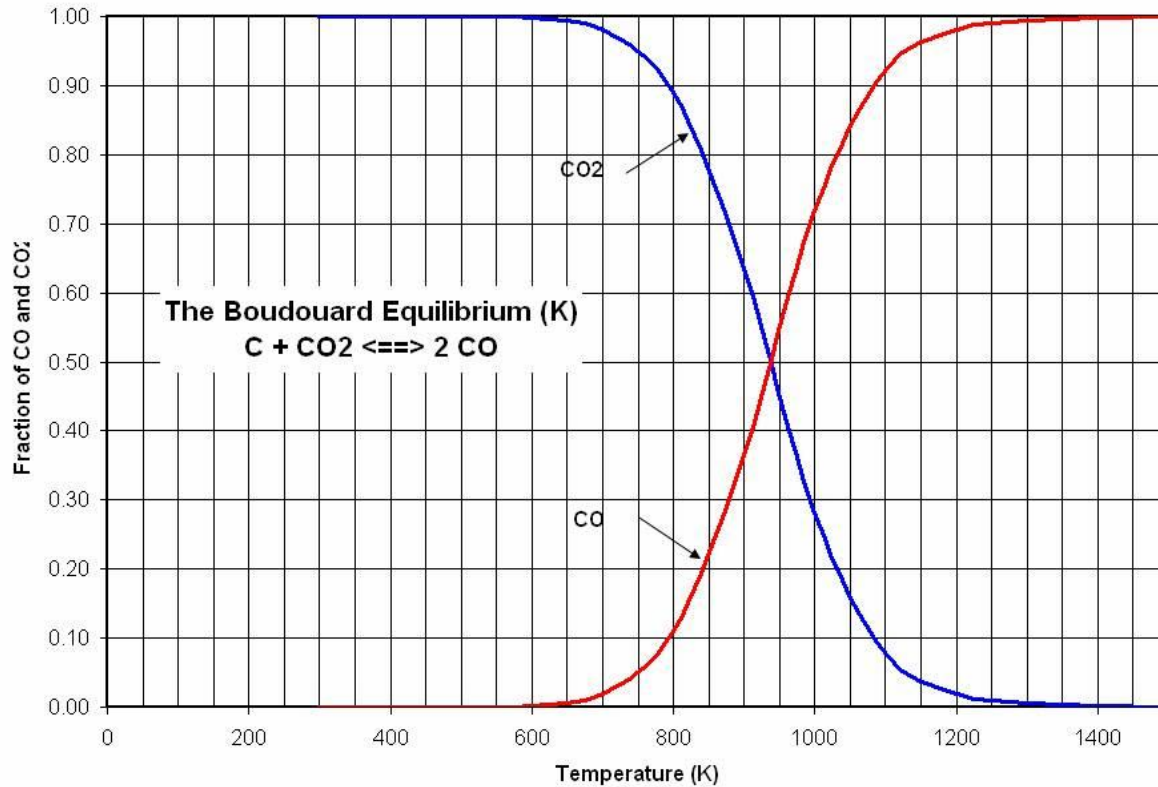


Přímé stanovení kyslíku: reduktivní pyrolýza

- Vzorek je rozložen v proudu He za přebytku C (saze)
 - Kyslík obsažený ve vzorku je převeden na oxid uhelnatý
 - CO detekován
- Poměr CO a CO₂ teplotně závislý:



Boudouard equilibrium



Možnost stanovení O přestavbou CHNS analyzátoru (UNICUBE, vario EL cube)

- pyrolysis T approx. **1100° C**
- **Závislé na matrici**
- Vnos blanku z skleněné spalovací (pyrolyzní) trubice
- Přestavba do O modu zabere cca 1 – 2 h
conversion to oxygen mode (1-2h)

rapid OXY cube

- Pyrolyza při cca. **1450° C**
- Nevzniká CO₂ = **nezávislé na matrici**
- **blank-free pyrolysis reactor**
- Fluorované vzorky nevnášejí do stanovení falešný blank
- **Přesné a stabilní výsledky**
- **Analyzátor není nutné přestavovat, 3.5 min** na jednu analýzu time

The perfect solution for O analysis

rapid OXY cube

Analýza obsahu kyslíku pyrolýzou

- Vhodný pro pevné I kapalně vzorky
- s TCD a/nebo IR detekcí



CO adsorpční kolona



- Stejný princip jako pro CHS kolony
- koncentrace CO
- Uvolnění CO pouze po zahřátí; je uvolněn rychle a najednou



chromatogram s vysokým a úzkým píkem
Možnost detekce na TCD a/nebo IČ