



ENRESS

Doc. RNDr. Miloslav **Bačiak** Ph.D.

Využití produktů termochemické recyklace v chemickém průmyslu

Mezinárodní chemicko-technologická konference ICCT 2023

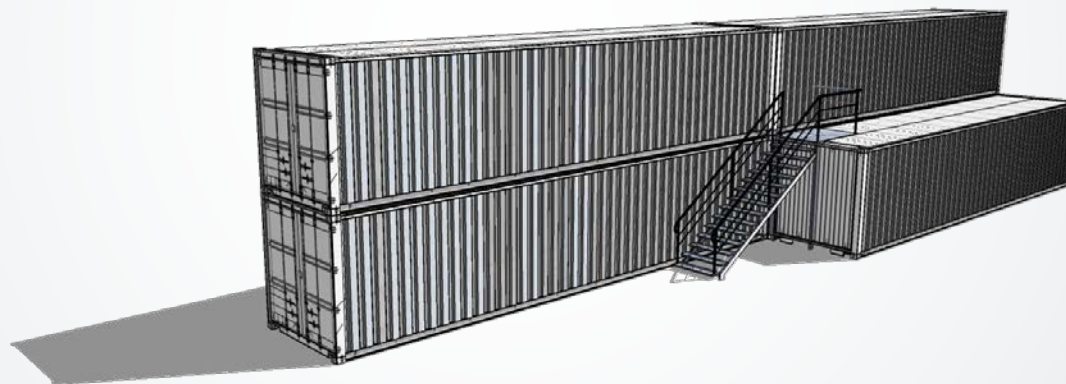
25. 04. 2023, Mikulov, Česká republika



Základní technologický princip termického rozkladu syntetických polymerních látek

Proces probíhá v technologickém zařízení které se obecně nazývá

PYROLÝZA.



Zjednodušeně se tento proces odborně nazývá

RADIKÁLOVÁ SUBSTITUCE.

RADIKÁLOVÁ SUBSTITUCE

Radikálová

je **označována proto**, že polymerní látky a jejich opakující se konstituční jednotky (monomery) jsou tvořeny převážně kovalentními vazbami.

Ve struktuře se mohou v minimální míře objevovat i iontové vazby.

Při štěpení kovalentních vazeb vznikají radikály.

Substituce

Označení pochází z latinského *substituere*, česky *nahradit*.

Substituce je takový typ chemické reakce, při které je atom, nebo funkční skupina **nahrazena** jiným atomem, nebo jinou skupinou.

Lze říci, že substituce je charakteristickou reakcí nasycených a aromatických uhlovodíků.



PRŮBĚH RADIKÁLOVÉ SUBSTITUCE

1. krok – INICIACE

K homolýze (štěpení) chemických vazeb v našem případě za působení tepla bez přístupu kyslíku dochází k jejich rozpojování a ke vzniku volných radikálů.

Vazba $A - B$ působení tepla vznik radikálu $A^* \text{ a } B^*$

Vazba $A - X$ působení tepla vznik radikálu $A^* \text{ a } X^*$
reaktivní části s nepárovým elektronem

Pod pojmem působení tepla máme na mysli tepelnou energii [kJ/mol] vazby.

Hodnota energie, při které dojde k přetržení chemické vazby se nazývá **disociační teplota vazby**.

Tuto část procesu radikálové substituce můžeme nazvat **primární reakce**.

Primární reakci lze vedle působení tepla vyvolat dalšími fyzikálními procesy, např. UV zářením, mikrovlnným zářením, apod.



PRŮBĚH RADIKÁLOVÉ SUBSTITUCE

2. krok – PROPAGACE (šíření)

Při propagaci se vytvářejí nové další radikály, které jsou schopné účastnit se sekundárních reakcí.

V závislosti na množství dodávané disociační energie se po primární reakci mohou vyskytovat volné radikály (jak jednotlivé atomy, tak i skupiny atomů) s nepárovým počtem elektronů, tedy s jedním elektronem navíc.

PRŮBĚH RADIKÁLOVÉ SUBSTITUCE

3. krok – TERMINACE (ukončení)

V této fázi se radikál takzvaně rekombinuje s jiným radikálem za vzniku stabilní molekuly, anebo sloučeniny.

Dochází ke spojování volných radikálů:



Příklad plynné frakce H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 a podobně

Příklad kapalné frakce C_7H_{14} , C_6H_{12} a podobně

Příklad pevné frakce C_2 , Fe_2O_3 a podobně

Z uvedených příkladů je patrné, že výstupem termického procesu jsou plynné, kapalné a pevné frakce.


Proces řízení terminace v termickém rozkladu polymerních látek.

V počátcích vývoje naší technologie byl úmysl využít jednotlivé frakce z termického rozkladu (zejména plynnou a kapalnou) pro energetické účely, pro výrobu elektrické energie, popř. tepla prostřednictvím kogeneračních jednotek, nebo turbín.

Postupně jsme získávali zkušenosti s termickými procesy, souvisejících se změnami procesních parametrů, které jsme dokázali řídit a udržovat.

Dokážeme tedy řídit fázi **terminace** tj. 3. krok radikálové substituce. Dokážeme v kapalně frakci v určitém rozsahu plánovitě modelovat skupinové rozlišení tj. obsah alkanů, alkenů, aromatických uhlovodíků a derivátů podle našich potřeb. Tento proces je možné ovlivnit přesnou tepelnou a tlakovou regulaci, popř. použitím katalyzátoru.

Dále jsme aplikovali do technologie sekundární stupeň, kde jsme lze oddělit skupiny C6 až C9 a pak C10 až C18. V tomto sekundárním stupni lze, za pomoci katalyzátorů a dalších součástí, regulovat tvorbu alkanů, alkenů apod.



Při konzultacích s našimi potenciálními obchodními partnery zjišťujeme na jaké parametry kapalně frakce klade daný potenciální odběratel důraz, aby mohla být tato kapalná frakce zpracována v jejich stávajících chemických procesech.

Požadavky jsou různorodé, ale až na výjimku se shodují v jediném aspektu, že kapalnou frakci nechtějí zpracovat pro energetické účely.

Například DUSLO Šaľa má zájem o složku aromatických uhlovodíků, kterých můžeme příslušným modelováním získat majoritní část. Zpracovatelé pak dokáží řízenou destilací oddělit jednotlivé aromatické molekuly např. benzen, toluen naftalen apod.

Další z potenciálních odběratelů projevil zájem zejména o alkeny pro využití v jejich technologii a podobně.

Pro ilustraci uvádím několik výsledků analýz kapalné frakce na základě námi provedených testů:

Tabulka skupinového rozdělení jednotlivých uhlovodíků a derivátů uhlovodíků u plastů při teplotě 540 °C

Součet z AREA SUM %	Skupina							
Uhlíkové číslo	Alkany	Alkeny	Diaromáty	Dusíkaté	Kyslíkaté	Monoaromáty	Prázdné	Součet
6					2,49			2,49
7						9,33		9,33
8	0,26					45,72		45,98
9		3,15			5,29	18,06		26,5
10				3,75				3,75
11		0,58						0,58
15			0,67			7,7		8,37
16						0,8		0,8
17			0,45					0,45
prázdné				0,41	0,85		0,47	1,73
Celkový součet	0,26	3,73	1,12	4,16	8,63	81,61	0,47	99,98

Tabulka skupinového rozdělení jednotlivých uhlovodíků a derivátů uhlovodíku u plastů při teplotě 480 °C

Součet z AREA SUM %	Skupina											
Uhlíkové číslo	Alkany	Alkeny	Cyklické	Dusíkaté	Ester	Fenol	Heterocyklické	Keton	Kyslíkaté	Monoaromáty	Polyaromáty	Součet
4							1,19					1,19
5					0,35			0,73				1,08
6										27,16		27,16
7		0,46		6,44		3,28				11,86		22,04
8	0,31			0,69	0,14	1,71	0,35		0,67	30,85		34,72
9		1,25		0,6		2,57	0,27			2,71		7,4
10				1,11						0,34	0,9	2,35
11											1,15	1,15
12		0,2	0,43								0,64	1,27
13											0,35	0,35
14											0,33	0,33
15											0,64	0,64
16											0,32	0,32
Celkový součet	0,31	1,91	0,43	8,84	0,49	7,56	1,81	0,73	0,67	72,92	4,33	100

Tabulka „Primární olej“ – chemická recyklace plasty

<i>Součet z AREA SUM %</i>	<i>Skupina</i>							
<i>Uhlíkové číslo</i>	<i>Alkany</i>	<i>Alkeny</i>	<i>Diaromáty</i>	<i>Dusíkaté</i>	<i>Kyslíkaté</i>	<i>Monoaromáty</i>	<i>Prázdné</i>	<i>Součet</i>
6					4,53			4,53
7						8,57		8,57
8						52,83		52,83
9		4,31			3,5	20,77		28,58
10		0,51		1,35				1,86
11		0,42						0,42
12		0,36						0,36
15		0,3				1,3		1,6
<i>prázdné</i>					0,67		0,58	1,25
<i>Celkový součet</i>	0	5,9	0	1,35	8,7	83,47	0,58	100

Tabulka „Sekundární olej_1. frakce“ – chemická recyklace plasty

<i>Součet z AREA SUM %</i>	<i>Skupina</i>							
<i>Uhlíkové číslo</i>	<i>Alkany</i>	<i>Alkeny</i>	<i>Diaromáty</i>	<i>Dusíkaté</i>	<i>Kyslíkaté</i>	<i>Monoaromáty</i>	<i>Prázdné</i>	<i>Součet</i>
6					2,49			2,49
7						9,33		9,33
8	0,26					45,72		45,98
9		3,15			5,29	18,06		26,5
10				3,75				3,75
11		0,58						0,58
15			0,67			7,7		8,37
16						0,8		0,8
17			0,45					0,45
<i>prázdné</i>				0,41	0,85		0,47	1,73
<i>Celkový součet</i>	0,26	3,73	1,12	4,16	8,63	81,61	0,47	99,98

Tabulka „Sekundární olej_2. frakce“ – chemická recyklace plasty

<i>Součet z AREA SUM %</i>	<i>Skupina</i>							
<i>Uhlíkové číslo</i>	<i>Alkany</i>	<i>Alkeny</i>	<i>Diaromáty</i>	<i>Dusíkaté</i>	<i>Kyslíkaté</i>	<i>Monoaromáty</i>	<i>Prázdné</i>	<i>Součet</i>
9					14,27			14,27
10				20,31	1,66			21,97
12				2,41				2,41
15			3			37,61		40,61
16			10,28					10,28
17			1,54	1,98				3,52
18			0,83					0,83
22		0,93						0,93
<i>prázdné</i>				3,93	1,24			5,17
<i>Celkový součet</i>	0	0,93	15,65	28,63	17,17	37,61	0	99,99

Tabulka - Složení kapalně frakce při chemické recyklaci pneumatik

Tabulka - Příklad složení plynné frakce v závislosti na teplotě rozkladu

složka	Výsledky analýz metodou plynové chromatografie plyných vzorků				
	W24 / T + 15	W25 / T + 30	W26 / T + 45	W27 / T + 60	W28 / T + 75
	objemový podíl, %				
O ₂ *	0,54	0,30	0,36	0,53	0,54
CO ₂	5,83	5,15	4,68	4,26	3,73
H ₂	9,68	15,72	19,25	23,09	24,62
CO	2,38	2,65	2,63	2,58	2,35
CH ₄	13,71	19,45	21,86	24,44	25,85
N ₂	2,51	1,92	1,88	1,67	0,38
etan	5,3238	7,2924	8,0669	8,7830	9,3838
etylen	2,8630	3,5813	3,8211	4,1326	4,4353
acetylen	0,0008	0,0007	0,0006	0,0005	0,0005
propan	4,1111	5,0233	5,2732	5,5652	5,8860
propen	2,9096	3,5426	3,7425	3,9903	4,3128
butany	3,4899	3,5795	3,5078	3,3024	3,1816
buta-1,3-dien	1,2776	0,5198	0,3907	0,2510	0,1517
propyn	1,1523	0,8537	0,6377	0,4665	0,4481
but-1-en-3-yn	0,9132	0,7540	0,8573	0,5748	0,5528
ostatní (C4-C6)	43,7386	29,8621	23,3195	16,0760	14,2794
Spalné teplo (15 °C), MJ/m ³	79,02	67,11	61,25	55,43	54,20
Výhřevnost (15 °C), MJ/m ³	72,83	61,71	56,24	50,81	49,63



Děkuji za vaši pozornost.

Doc. RNDr. Miloslav **Bačiak** Ph.D.

doc.baciak@enress.eu

+420 604 266 173