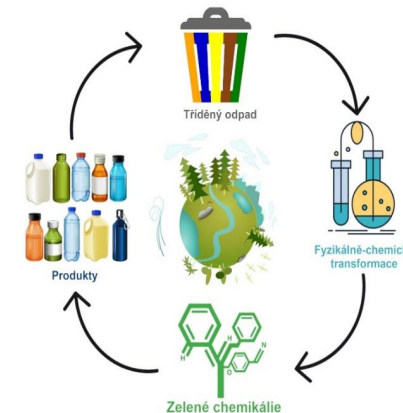




EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání



Chemická recyklace plastů – aktivity na UJEP Ústí nad Labem

ICCT 2022 - sekce Zelená dohoda a recyklace plastů, 26.4. 2022, Mikulov

Doc. Pavel Kuráň^a, Ing. Pavel Krystyník^a, PhD., Mgr. Jan Hubáček^{a,b}, Ing. Slavomír Adamec^a, doc. Jaromír Lederer^b

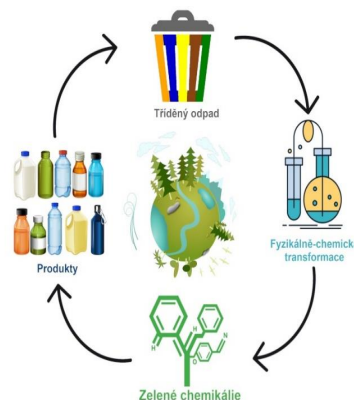
^aFakulta životního prostředí Univerzity J. E. Purkyně v Ústí n. L.

^bOrlen UniCRE

Chemická recyklace plastů - struktura

1. Úvod – terminologie a aspekty chemické recyklace

2. Chemická recyklace plastů – směry výzkumu na UJEP Ústí nad Labem



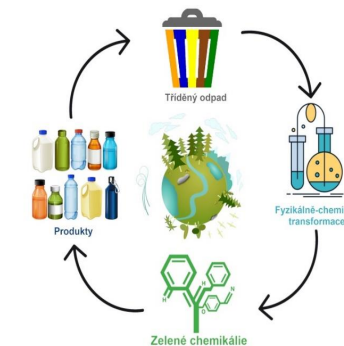
3. Chemická recyklace směsných syntetických vláken na bázi polyesteru a bavlny

4. Chemické recyklace vybraných plastů s obsahem halogenů

Chemická recyklace plastů - úvod

Využití plastů – užité vlastnosti - vysoká stabilita, inertnost

- **Uplatnění prakticky ve všech oblastech lidské činnosti:**
balení potravin,
automotive - konstrukce vozidel
stavební materiály
izolace



Co s plastovým odpadem ?

- **Plastový odpad** - velký globální problém.
- **Tlak legislativy**
 - stále náročnější regulační požadavky týkající se recyklačních kvót a recyklovatelnosti,
 - snaha firem o zvyšování podílu recyklovaných materiálů v jejich nabídce.
- **Tlak na opětovné využití odpadních plastů**

Chemická recyklace plastů - úvod

Co s plastovým odpadem ?

- Opětovné využití odpadních plastů

Energetické využití

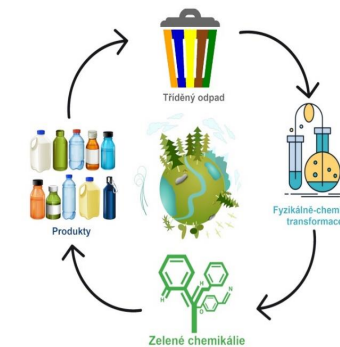
- (spalování) odpadních plastů - poslední možnost manipulace s plasty

Mechanická recyklace

- nárůst podílu reziduálních složek v každém cyklu + zhoršování vlastností recyklátů.

Chemická recyklace

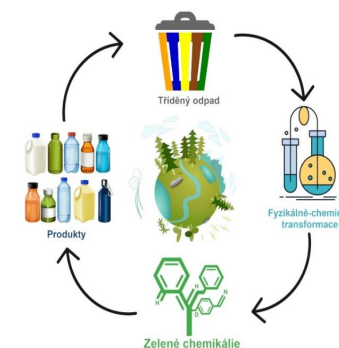
- fosilní zdroje pro chemickou výrobu lze nahradit recyklovaným materiálem z plastového odpadu
- **plastový odpad se chemickou recyklací přemění na druhotnou surovinu.**



Chemická recyklace plastů - úvod

Chemická recyklace plastového odpadu

- Zahrnuje technologie s různým potenciálem přispět k oběhovému hospodářství.
- Přispívá ke snížení podílu plastového odpadu ukládaného na skládkách nebo likvidovaného ve spalovnách



Problém

- **Chemická recyklace** musí být nejprve přijata trhem a regulačními orgány.
- Nezodpovězené otázky (ekonomické, legislativní) v souvislosti s chemickou recyklací – diskuze s orgány správy životního prostředí

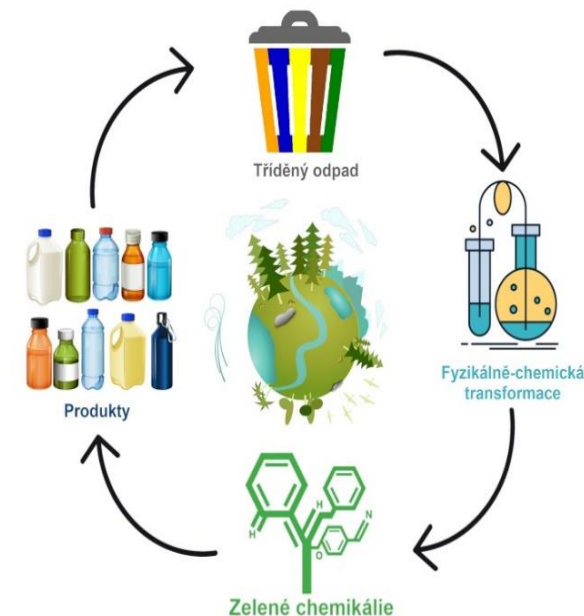
Chemical recycling of plastics

Chemical recycling - terminology

Chemická recyklace – řada procesů

Chemické procesy
(„chemolysis“, „solvolysis“)

Tepelné procesy



- Chemické procesy (solvolýza)
Methanolýza,
Glykolýza,
Hydrolýza (kyselá, neutrální, zásaditá)



použití pro suroviny PET, PUR, nylon poskytující **příslušné monomery**

- Tepelné procesy
Pyrolýza,
Zplyňování
Hydrogenace



získávají se **kapalné, plynné a pevné produkty** různé kvality

Chemická recyklace plastů - úvod

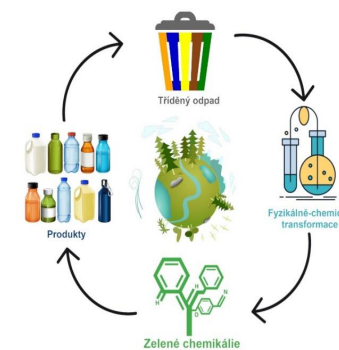
UNIVERZITA J. E. PURKYNĚ V ÚSTÍ NAD LABEM

Fakulta životního prostředí

Chemická recyklace - terminologie

Tepelné procesy - **Pyrolýza**

- nejvhodnější možnost – nemusí být koncová technologie
- podle požadavků na kvalitu produktů – nezbytné následné kroky – hydrogenace, katalytická transformace
- **uplatnění pyrolýzy při výrobě šedého vodíku z odpadních plastů**
(explicitně zmíněna ve „Vodíkové strategii Ústeckého kraje“ jakožto prvního dokumentu tohoto druhu v České republice)



Chemická recyklace plastů – směry výzkumu na UJEP

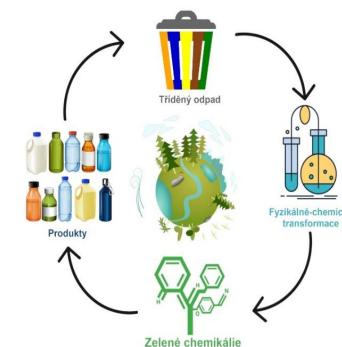
Chemická recyklace na UJEP

Chemické procesy na UJEP

- **Projekty C4, Viskóza** - Řešení problematiky recyklace starého oblečení

Tepelné procesy na UJEP

- **Projekty CACTU, POL2** – Řešení problematiky „klasických“ odpadních plastů



Chemické procesy - projekt C4

C4 – Clean Crack Clothing Concept – Development of a product cycle process for the recycling of clothing

C4 - Koncept čistého oblečení z procesu krakování - vývoj výrobního procesu pro recyklaci oblečení

Cíle projektu:

1. Označení oblečení, konfekce a jejich třídění podle chemického složení uloženého na RFID čipu (řeší německá strana)

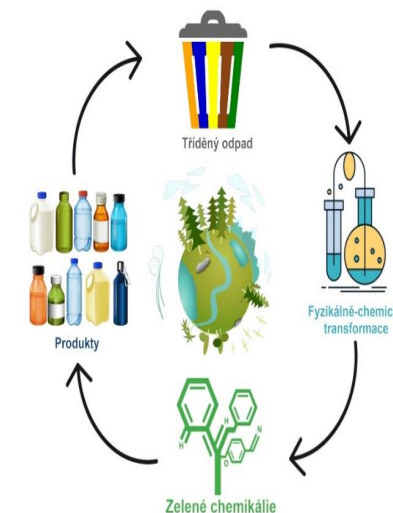
2. Optimalizace procesu chemické recyklace starých oděvů (řeší česká strana)



Chemické procesy - projekt C4

Fakta k textilním odpadům:

- Oblečení vyrobené ze syntetických materiálů tvoří **20%** celosvětového odpadu [Greenpeace, 2018]
- Německá recyklační centra nepřijímají nové množství odpadu, protože ho nemohou zpracovat [příspěvek rádio DLF, 07/18/2019]
- Veřejné kontejnery pro použité oděvy se používají jako nádoby na odpad [DRK, 2019]
- Pomocí infračervených zařízení mohou být jednotlivé textilní materiály rozpoznávány v třídících systémech [Svět; Odborníci na recyklaci, 2019] nelze však rozeznat jednotlivé typy plastů, což znemožňuje čistou recyklaci. [Scobel: Plastová povodeň; 2019].



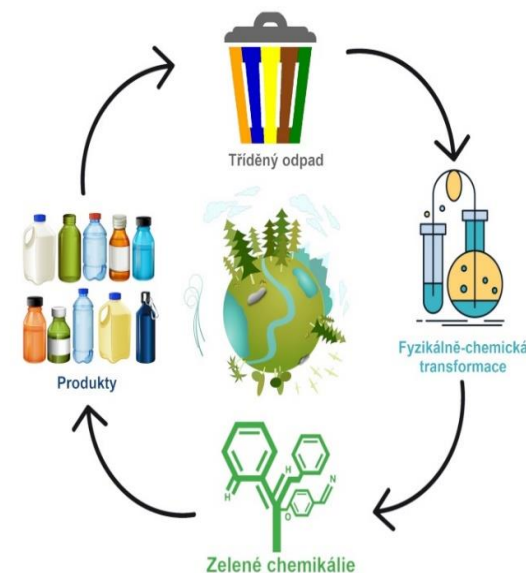
Chemické procesy - projekt C4

Staré oblečení:

- Směsné textilie - ve velké většině případů **směs bavlny a polymerních látek (nejčastěji PES)**.

Problém - vzhledem k vlastnostem a charakteru bavlny nevhodných pro pyrolýzu je nutné provést předúpravu textilní suroviny:

- desintegrovat látky,
- separovat polymer od bavlny
- pyrolyzovat pouze polymerní látky (PET - polyethylentereftalát, v textiliích má označení PES = polyester).
- Existuje několik možností, jak směsná textilní vlákna na bázi PES/bavlna zpracovávat a separovat



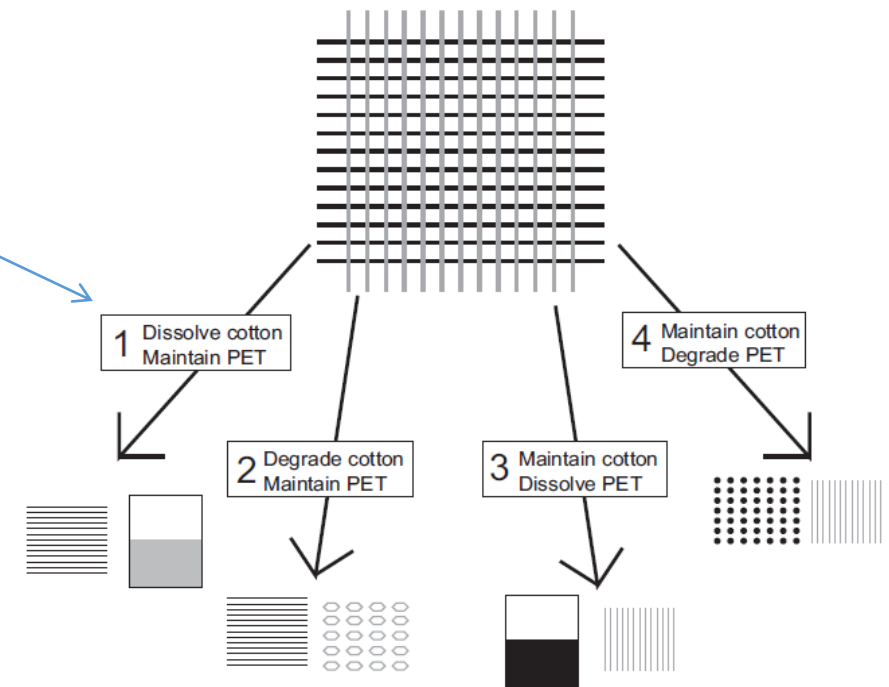
Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Několik možností:

- 1) **Rozpouštění bavlny a zachování PET (PES vláken)**
 - vhodné rozpouštědlo,
 - bavlna se poté regeneruje a fermentuje na bioplyn.
 - PET - beze změn.

Variantně - možné pro rozpouštění využít iontové kapaliny

- bavlnu lze poté znovu využít v textilních vláknech,
- PET - téměř beze změn nebo vykazuje drobné změny (snížení střední molekulové hmotnosti, tažnost), lze ho také využít do vláken
- v případě využití do PET lahví se musí repolymerizovat a musí se zvýšit Mh.



Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Několik možností:

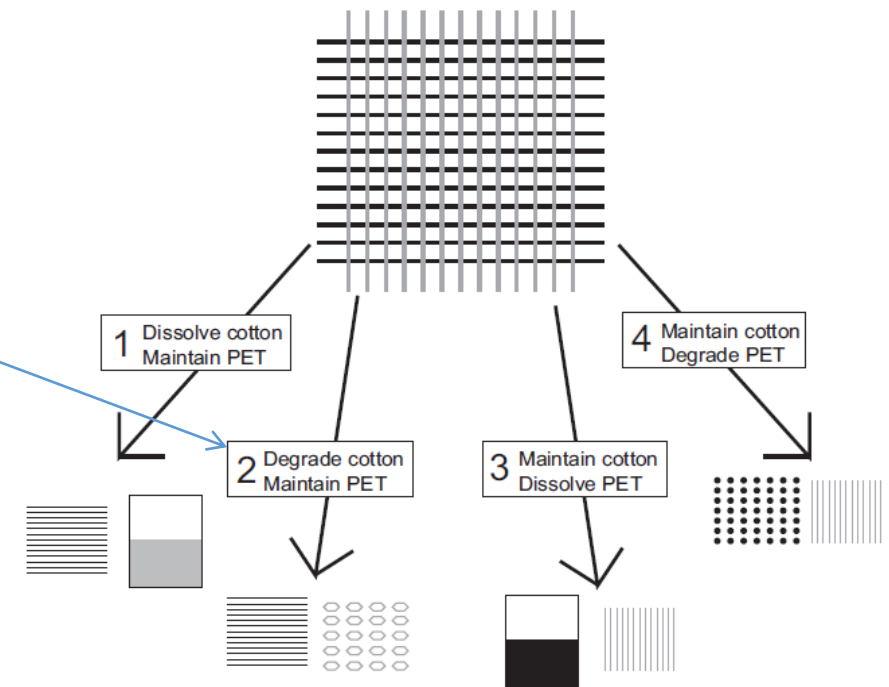
○ 2) Degradace bavlny a zachování PET

Kyseliny:

- bavlna - citlivá na kyseliny, PET velmi odolný.
- vznik „bavlněného prášku“ (mikrokrystalická celulóza),
- PET beze změn.

○ Hydrolyza bavlny mikroorganismy

- fermentací hydrolyzátu se bavlna rozloží na methan,
- PET beze změn.

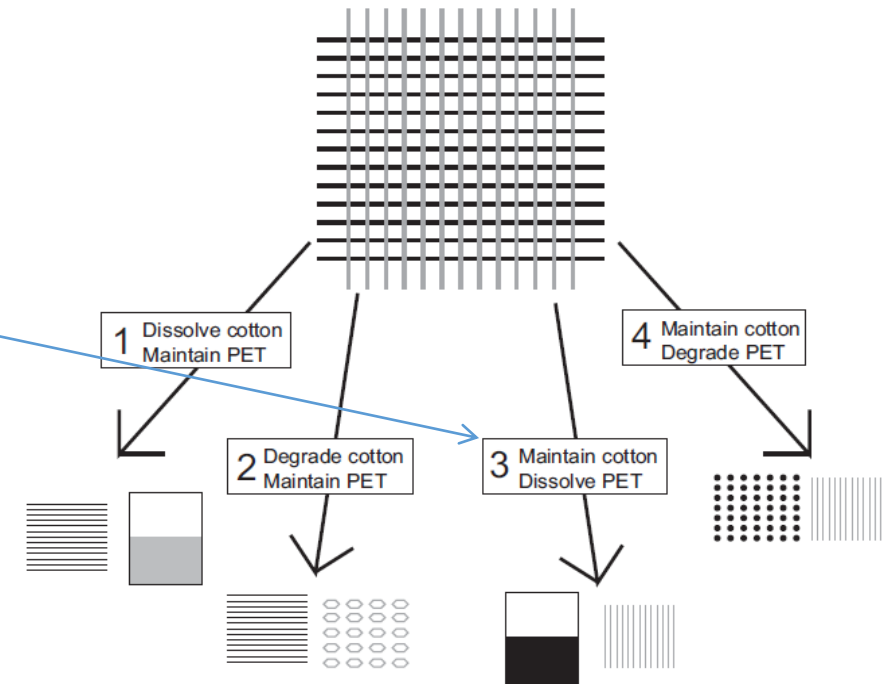


Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Několik možností:

- **3) Rozpouštění PET a zachování bavlny**
 - různá rozpouštědla pro PET
 - Bavlna - beze změn.

Nevýhoda: Rozpuštění PET obvykle využívá toxická rozpouštědla a zvýšené teploty, které mohou ovlivnit vlastnosti celulózové složky.

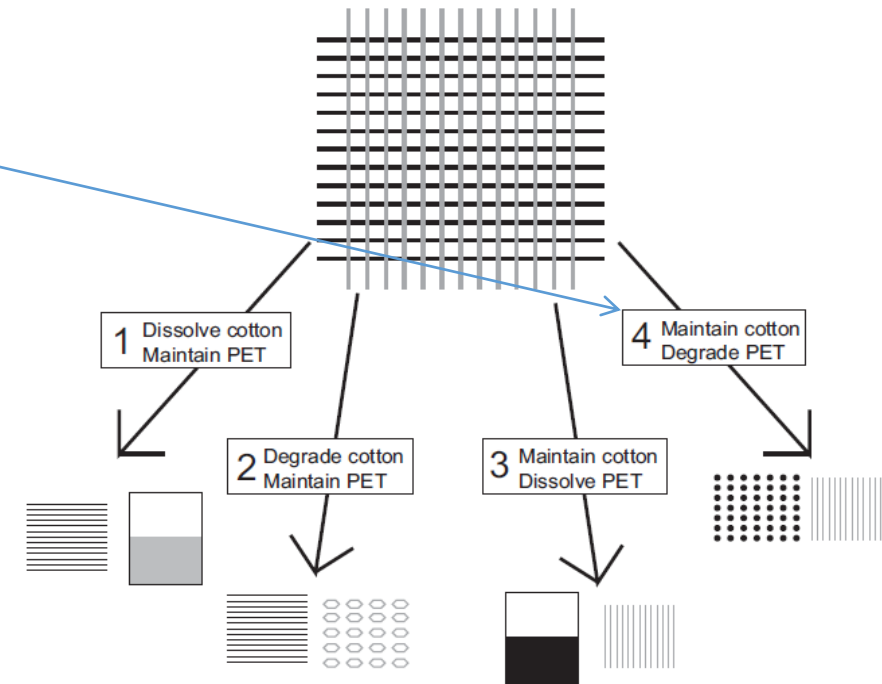


Chemické procesy - projekt C4

Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

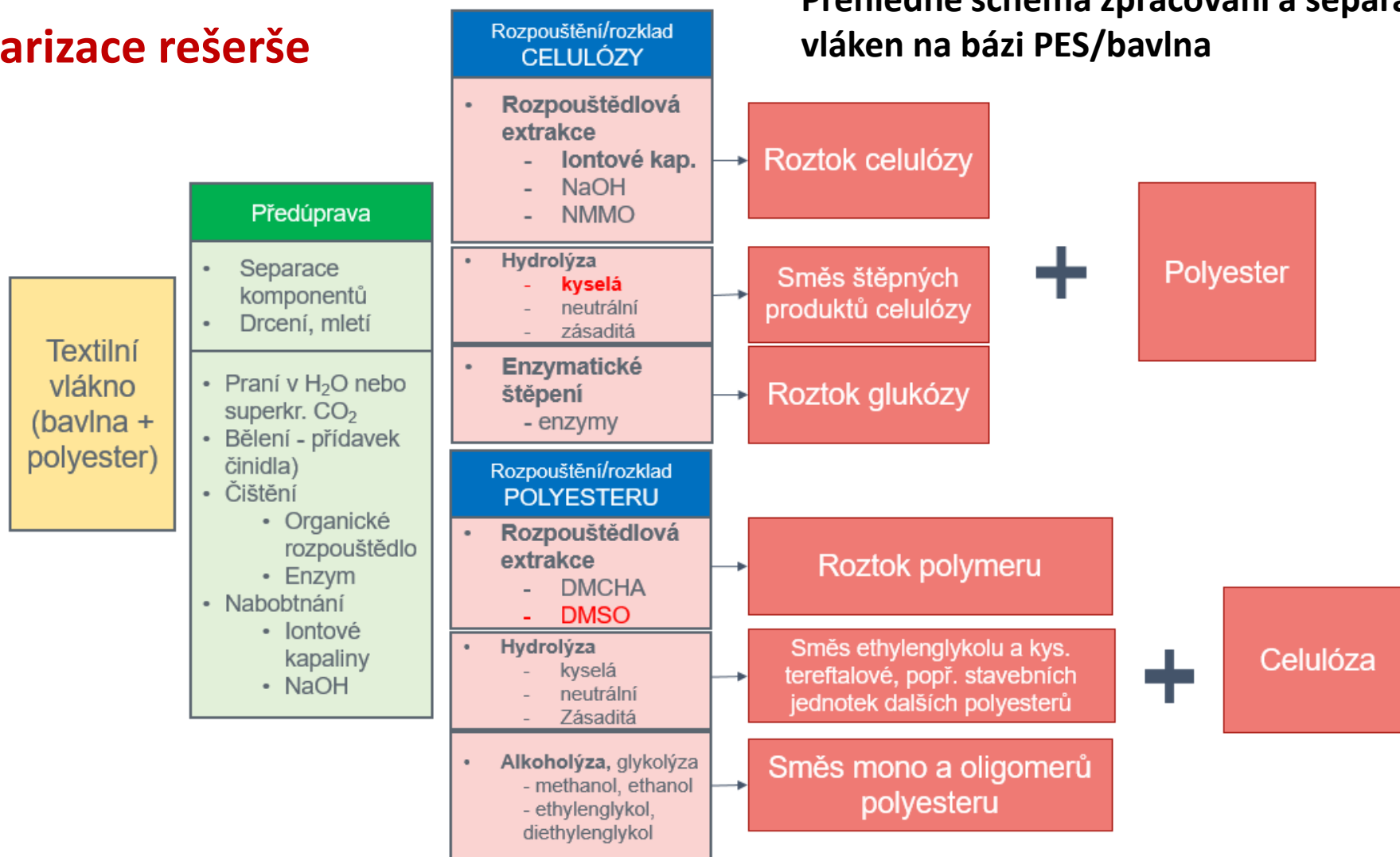
Několik možností:

- **4) Degradace PET a zachování bavlny**
- poznatky z recyklace a degradace PET z odpadních PET lahví
- PET lze rozkládat několika způsoby:
 - a) **Hydrolyza PET** (Kyselá, Neutrální, Zásaditá (alkalická) – jeví se jako nejlepší.
Hydrolyza degraduje PET zpět na kyselinu tereftalovou (TPA) a ethylenglykol (EG). TPA a EG lze opět využít při výrobě PET.
 - b) **Alkoholýza PET** - reakce s alkoholem, vznik oligomerů PET
 - c) **Glykolýza** – reakce s ethylenglykolem, možnost přidavku katalyzátoru, které podporují vznik oligomerů PET.



Chemické procesy - projekt C4

Sumarizace rešerše



Chemické procesy - projekt C4

Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Přístup na UJEP: Modelové experimenty založené na postupném rozpouštění celulóзовých vláken

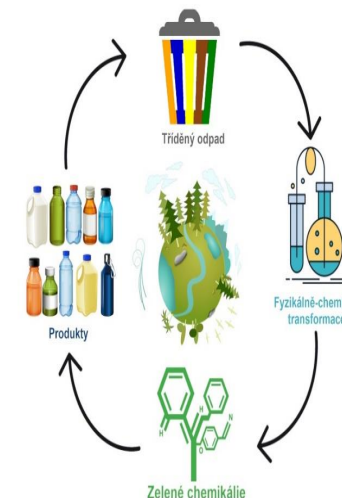
- Princip:
Postupné rozpouštění bavlny (celulóзовých vláken),
PES vlákna - zachována v nezměněné podobě.

Celulóзовé vlákno - v následném kroku **rekrytalizováno ve formě celulózy**.

- **Zvolené chemické procesy**

Jednostupňový proces s H_3PO_4

Dvoustupňový proces s H_2SO_4



Chemické procesy - projekt C4

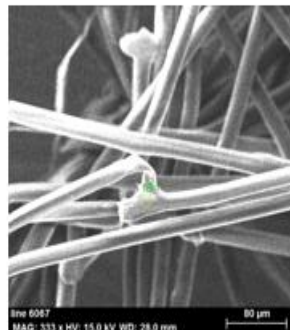
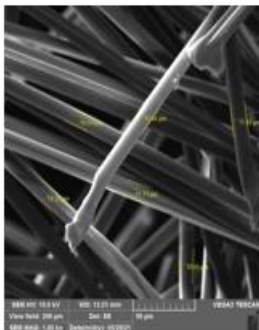
Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Přístup na UJEP: Modelové experimenty založené na postupném rozpouštění celulózových vláken

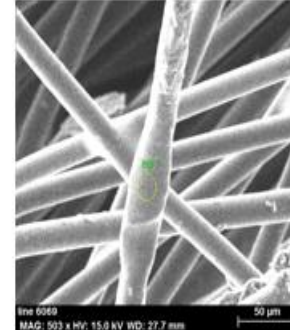
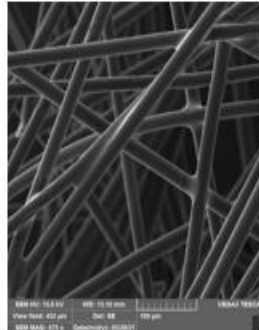
Kyselá hydrolýza - Jednostupňový proces s H_3PO_4

PES

• Před



• Po



○ PES jsou zachována a jejich vzhled není nijak rozdílný od původních, nezpracovaných vláken.

○ Při bližším zkoumání pod SEM - na některých místech jsou vlákna „spečená“ k sobě.

○ Důvod - H_3PO_4 vlákna naleptá, čímž je k sobě přilepí a tím může dojít k jejich částečnému znehodnocení.

Vzhled modelových PES vláken před a po jednostupňovém procesu s H_3PO_4

Chemické procesy - projekt C4

Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Přístup na UJEP: Reálné experimenty založené na postupném rozpouštění celulózových vláken

Kyselá hydrolýza - Jednostupňový proces s H_3PO_4

- ověření „neviskóznové bavlny“ - je z hlediska prodáváného oblečení běžnější



Bavlna 100%



Supima 100% bílá



Supima100% černá



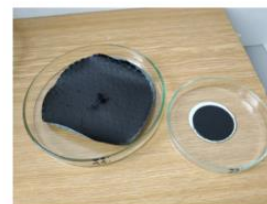
Kalhoty modrošedé 100% bavlna



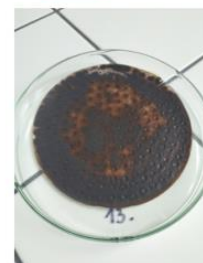
Bavlna 100%



Supima 100% bílá



Supima 100% černá



Kalhoty modrošedé 100% bavlna

Před

Po

○ **Závěr:**

- Reálné bavlněné vzorky vykázaly vizuálně stejný, nebo ještě více znečištěný produkt v porovnání s modelovým viskózním vláknem.

Důvod - **přítomnost barviva** v originálním zpracovaném materiálu.

- Regenerace bavlny jednostupňovým procesem s H_3PO_4 je proveditelná, ale není optimální - získaný produkt vykazuje známky „znečištěného bahna“.

Reálné vzorky bavlny před a po chemickém zpracování s H_3PO_4 .

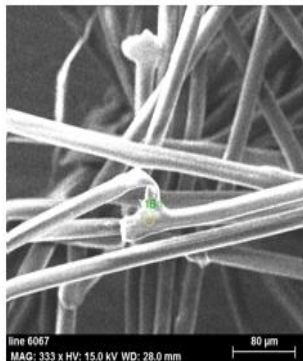
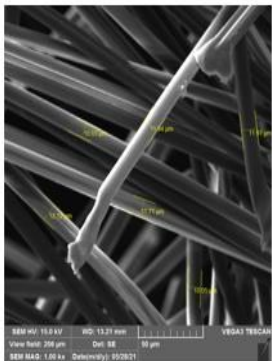
- PES - dochází jen k mírnému narušování vláken.

Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

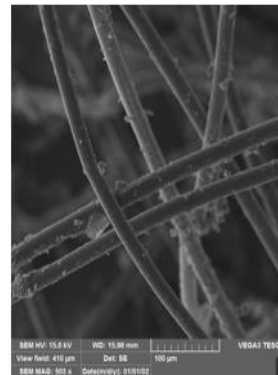
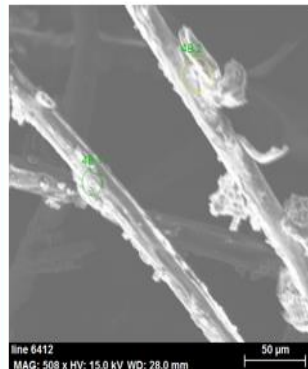
Kyselá hydrolýza - Dvoustupňový proces s H_2SO_4

PES

• Původní



• Po promytí



○ Závěr:

1. V případě dvoustupňového procesu s H_2SO_4 **nedochází ke „zpékání“** PES vláken (rozdíl od H_3PO_4)
2. PES vlákna jsou znečištěna zbytkovým obsahem zregenerované práškové celulosy.
3. Důkladnější proces **promývání** – dostatečně čistý PES, který by mohl najít další využití **nebo podroben pyrolýze**

SEM - Porovnání PES před a po zpracování dvoustupňovým procesem s H_2SO_4

Chemické procesy - projekt C4

Zpracování a separace směsných textilních vláken na bázi PES/bavlna

Kyselá hydrolýza - Dvoustupňový proces s H_2SO_4

○ Závěr:

1. Výtěžnost bavlny
72-75 % při reakční době 20 h,
43-52 % při reakčním času v řádu jednotek hodin
2. Celková účinnost procesu - kolem 80-85 %
3. PES z roztoku separován prakticky veškerý

Tepelné procesy - projekt CACTU

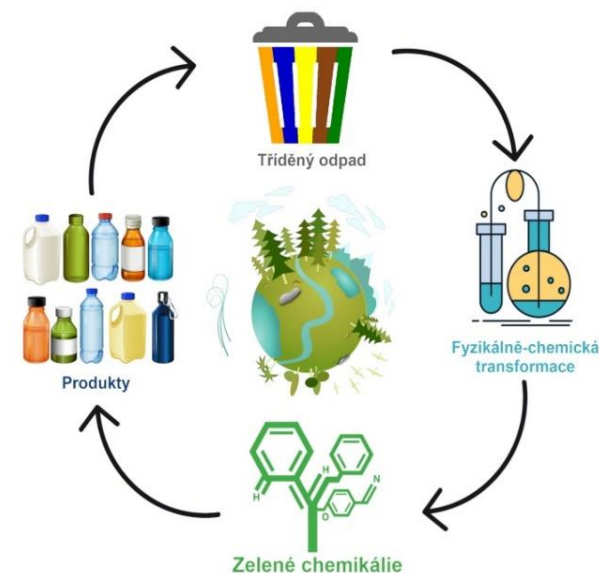
UNIVERZITA J. E. PURKYNĚ V ÚSTÍ NAD LABEM

Fakulta životního prostředí

CACTU - Center of Advanced Chemical Technologies Realized in the Ústí-Chomutov agglomeration

Cíle projektu:

- **Vytvoření konsorcia 3U** - dobudování otevřené výzkumné infrastruktury na spojených pracovištích
 - 3U**
 - UJEP,
 - UniCRE (dnes ORLEN UniCRE)
 - Unipetrol RPA, s.r.o. (dnes ORLEN Unipetrol RPA)
- Na bázi konsorcia **3U** garantovat **dlouhodobou mezisektorovou spolupráci (DMS)** výzkumu s aplikační sférou v oblasti vývoje **pokročilých chemických technologií pro transformaci regionálních odpadních surovin na „zelené chemikálie“**.



Tepelné procesy - projekt CACTU

Synergické efekty projektu:

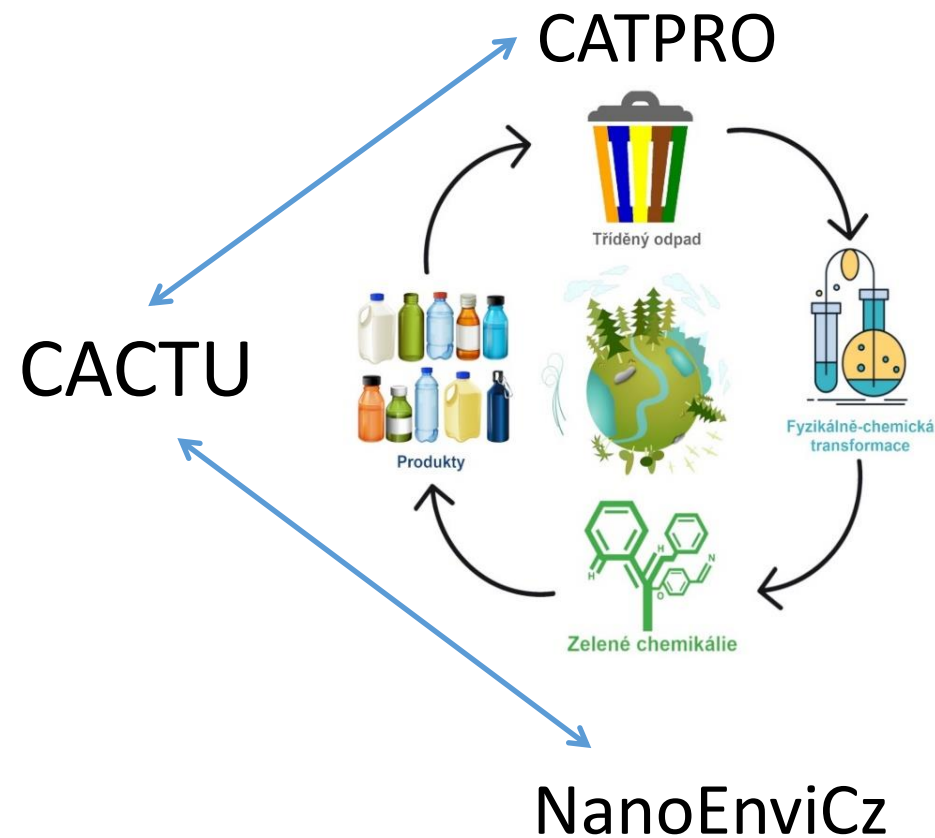
- **CACTU - unikátní propojení dvou velkých VI na severu Čech:**

NanoEnviCz (UJEP)

Nanomateriály a nanotechnologie pro ochranu životního prostředí a udržitelnou budoucnost)

CATPRO (UNICRE)

Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin)



Tepelné procesy - projekt CACTU

Aktivity řešené v projektu:

PA d) Spolupráce v rámci realizace společných výzkumných aktivit / záměrů

- **Obsah aktivity : Řešení výzkumného záměru – najít chemické postupy pro přeměnu regionálních obnovitelných surovin na zelené chemikálie**
- **Zahájení 1.1.2018 - ukončení 31.12.2022**

Výzkumný záměr – členění na 4 výzkumné cíle (VC)

- VC-1:** Pyrolýza odpadních substrátů – přebytkové biomasy a odpadních plastů
- VC-2:** Esterifikace a transesterifikace olejů a mastných kyselin bioethanolem na biopaliva s vysokým stupněm udržitelnosti
- VC-3:** Dehydratace bioethanolu na „zelený“ ethylen jako součást petrochemické ethylenové pyrolýzy
- VC-4:** Vliv produktů pyrolýzy na korozi konstrukčních materiálů

Slíbeno: 9 článků s IF, 6 spoluprací s firmou

Zatím: 7 článků, 6 spoluprací

Tepelné procesy - projekt CACTU



27 %



70 %



3 %

Tepelné procesy - projekt CACTU

VC-1: Pyrolýza odpadních plastů

• Pyrolýza plastů – výhody a problémy

Výhody

- zpracování široké škály plastů
- vysoké výtěžky kapalného produktu
- možnost uplatnění produktu v rafinérsko-petrochemickém průmyslu
- možnost opětovné produkce čistých polymerů
- ekonomicky přijatelné díky legislativním požadavkům na recyklaci

VC-4: Vliv produktů pyrolýzy na korozi konstrukčních materiálů

Problémy

Aditiva, nečistoty, směsi plastů

- Problém - nestabilní kapalný produkt o různém složení

Obsah halogenů (PVC, Br-HIPS...)

- Problém - tvorba HX a halogenovaných organických látek – **koroze zařízení**



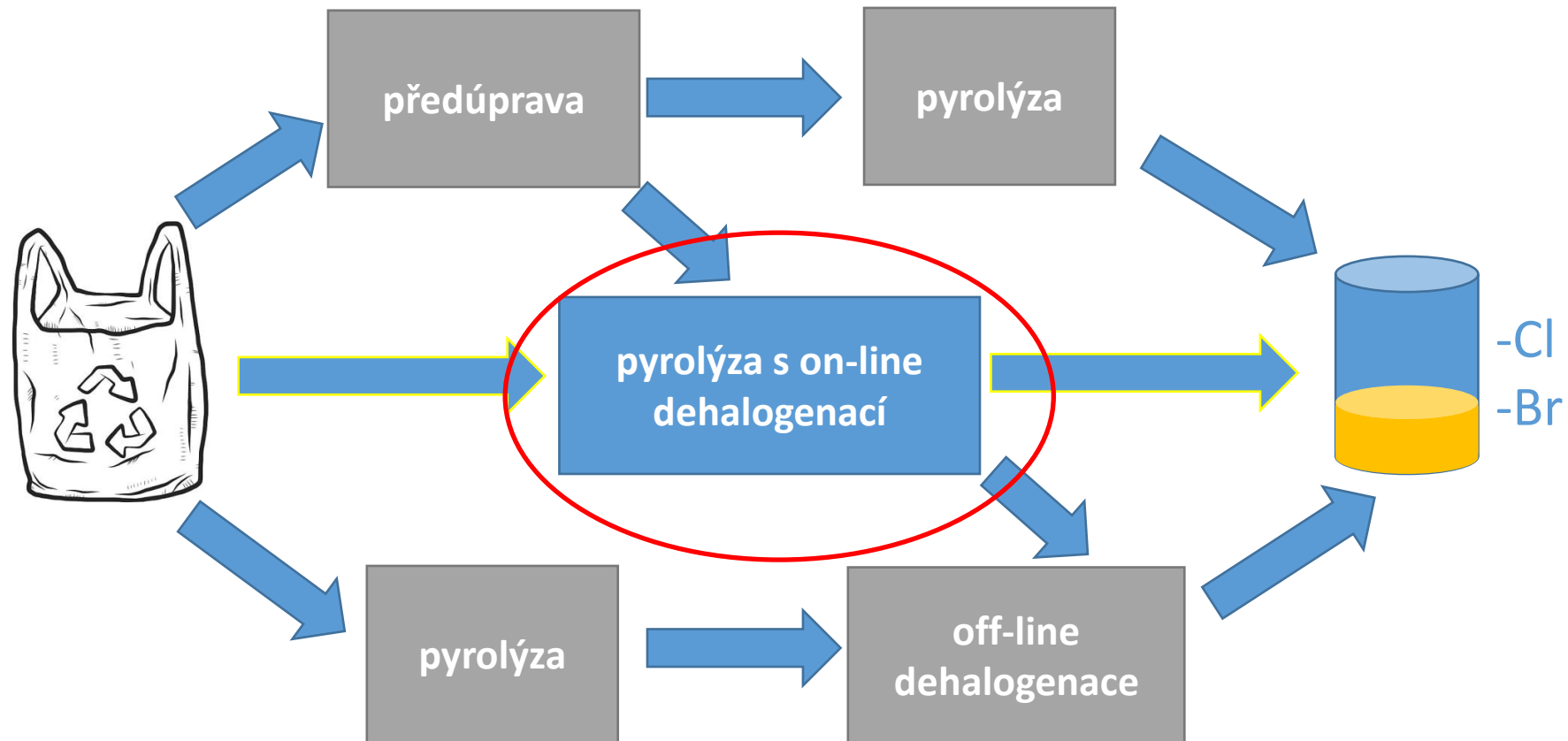
- limit 10 ppm pro zavedení produktů do petrochemického procesu



- nároky na třídění a dehalogenaci

Tepelné procesy - projekt CACTU

- Jak se zbavit Cl a Br bez třídění?

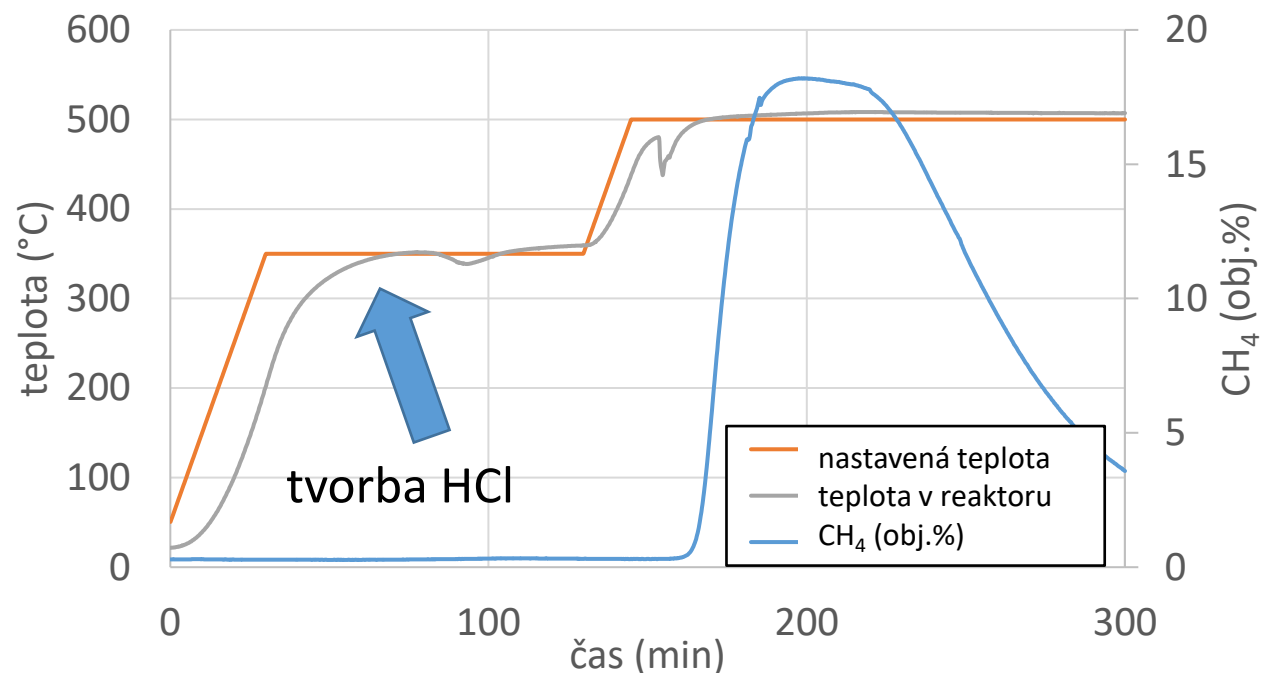


Tepelné procesy - projekt CACTU

On-line dehalogenace

kroková pyrolýza

autokatalytický rozklad v přítomnosti HCl



Tepelné procesy - projekt CACTU

On-line dehalogenace

- Vstupní materiál

Směs	Typ plastu	Podíl	Hmotnost ve vsádce	Sorbent
5P	LDPE	35 %	105 g	30 g
	PP	25 %	75 g	
	HDPE	20 %	60 g	
	PS	10 %	30 g	
	PVC	10 %	30 g	
MPW-1	MPW	100 %	250 g	25 g

MPW – komunální plastový odpad
„Municipal plastic waste“



Tepelné procesy - projekt CACTU

On-line dehalogenace

- Experimentální postup

Parametry pyrolýzy

	konvenční	kroková
teplota	500 °C	350 °C – 500 °C
průtok N ₂	5 l/hod	60 l/hod – 5 l/hod
rychlost ohřevu	10 °C/min	10 °C/min
celkový čas	4 h	5 h

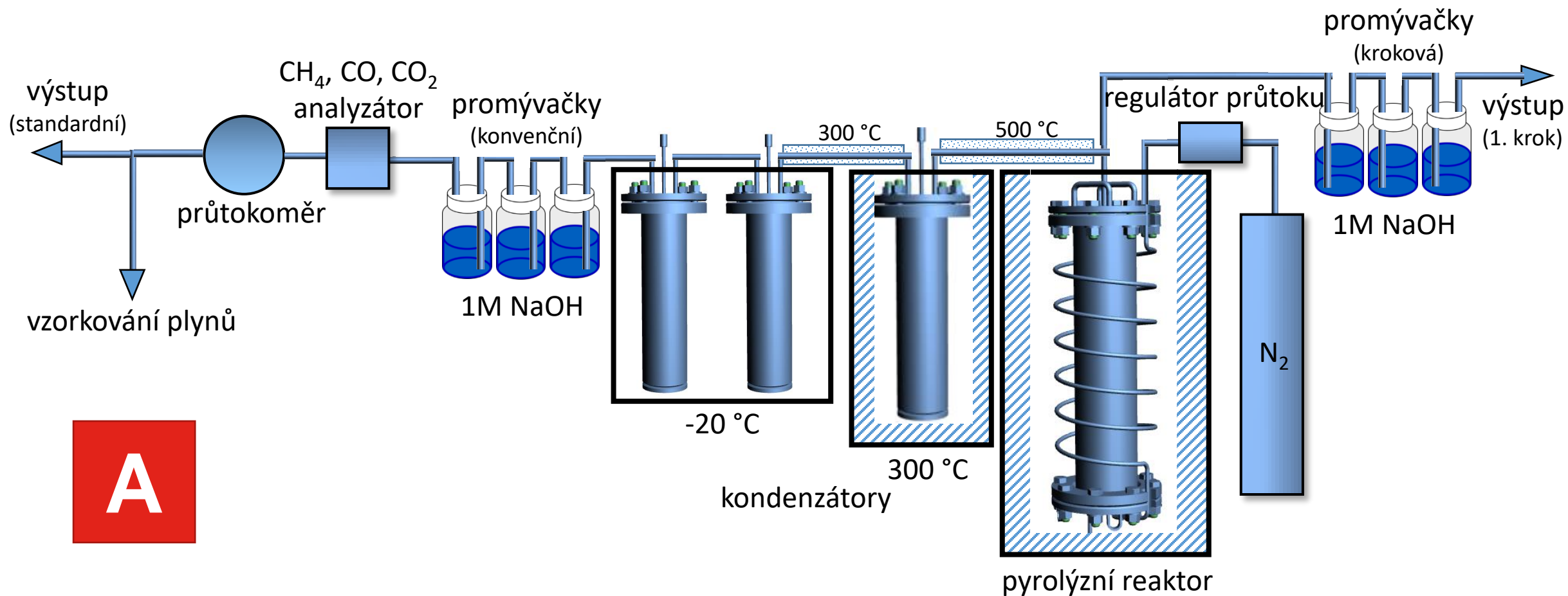
Vlastnosti sorbentů

sorbent	měrný povrch(m ² /g)	složení (XRD)
Ca(OH) ₂ -extr.	29,4	Ca(OH) ₂
Fe ₃ O ₄ -Si	178,0	Fe ₃ O ₄
Hydrotalcit	259,4	MgO

Tepelné procesy - projekt CACTU

On-line dehalogenace

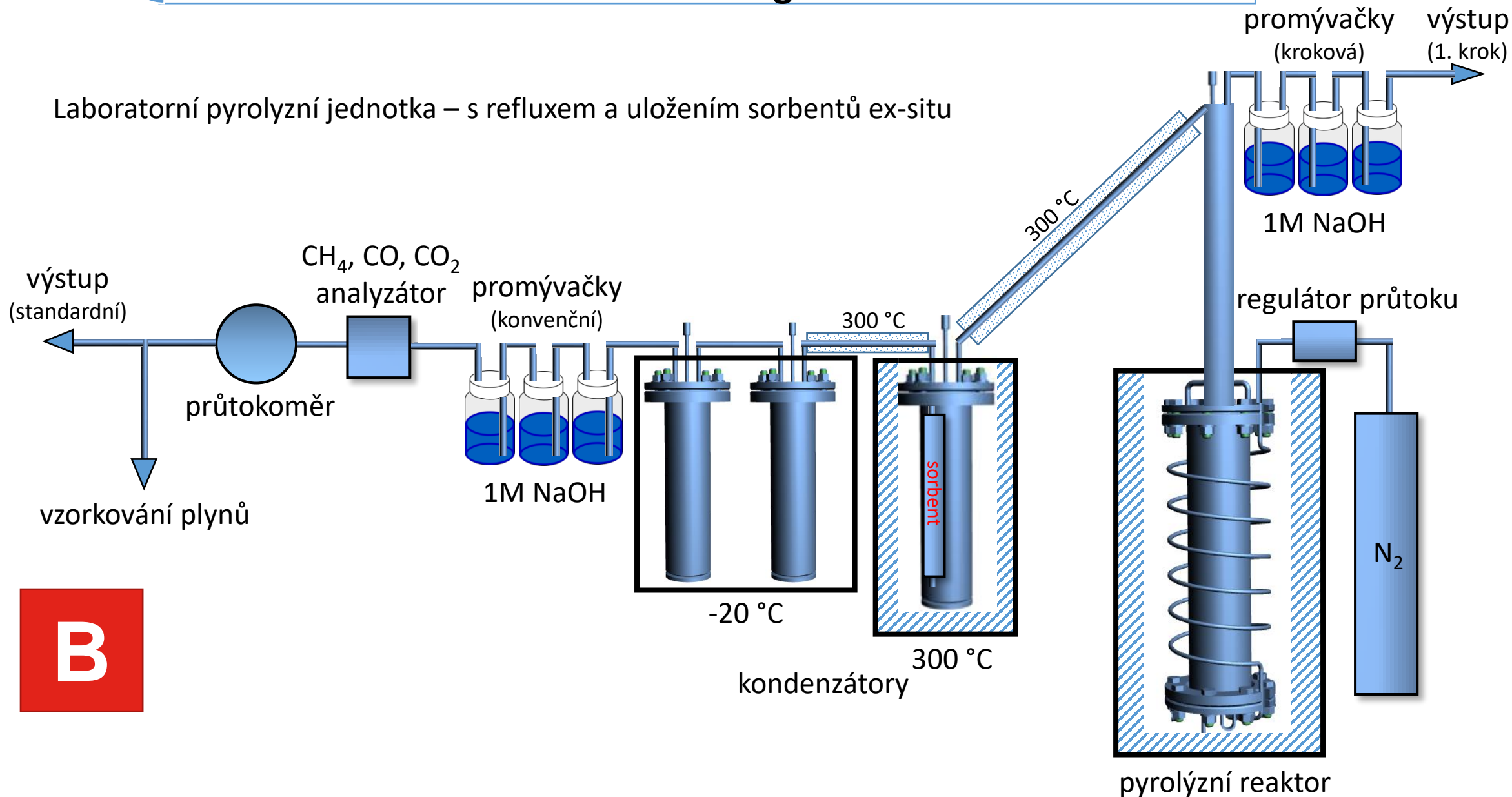
Laboratorní pyrolyzní jednotka – bez refluxu s uložením sorbentů in-situ



Tepelné procesy - projekt CACTU

On-line dehalogenace

Laboratorní pyrolyzní jednotka – s refluxem a uložením sorbentů ex-situ



Tepelné procesy - projekt CACTU

Výsledky – kroková vs konvenční pyrolýza



5P



MPW

Průměrné hodnoty
ze 3 experimentů

výtěžky (hm.%)	konvenční		kroková			konvenční	kroková	
	A	B	A	B (1h)	B (2h)		B (1h)	B (2h)
kapalina	52	63	48	67	63	67	67	70
vosk	29	11	30	10	10	7	6	2
plyn	17	23	20	21	25	23	24	24
tuhý zbytek	2	3	2	3	3	3	3	4
kapalina GCxGC-MS (% plocha)								
alkany	19*	18	22	18	25	27	26	30
alkeny + cykloalkany	61*	56	58	56	53	71	72	67
aromáty	20*	26	20	26	22	3	3	2

kapalina GC-FID				
převažující sloučeniny	styren	pentan	C9=	1-dodecen
	ethylbenzen	1-hepten	1-hexen	1-tridecen
	toluen	1-decena	1-decen	1-octen
	C9=	1-undecena	1-hepten	1-tetradecen
	1-hexene	1-octene	1-undecen	1-nonen

Tepelné procesy - projekt CACTU

Výsledky – kroková vs konvenční pyrolýza



Tepelné procesy - projekt CACTU

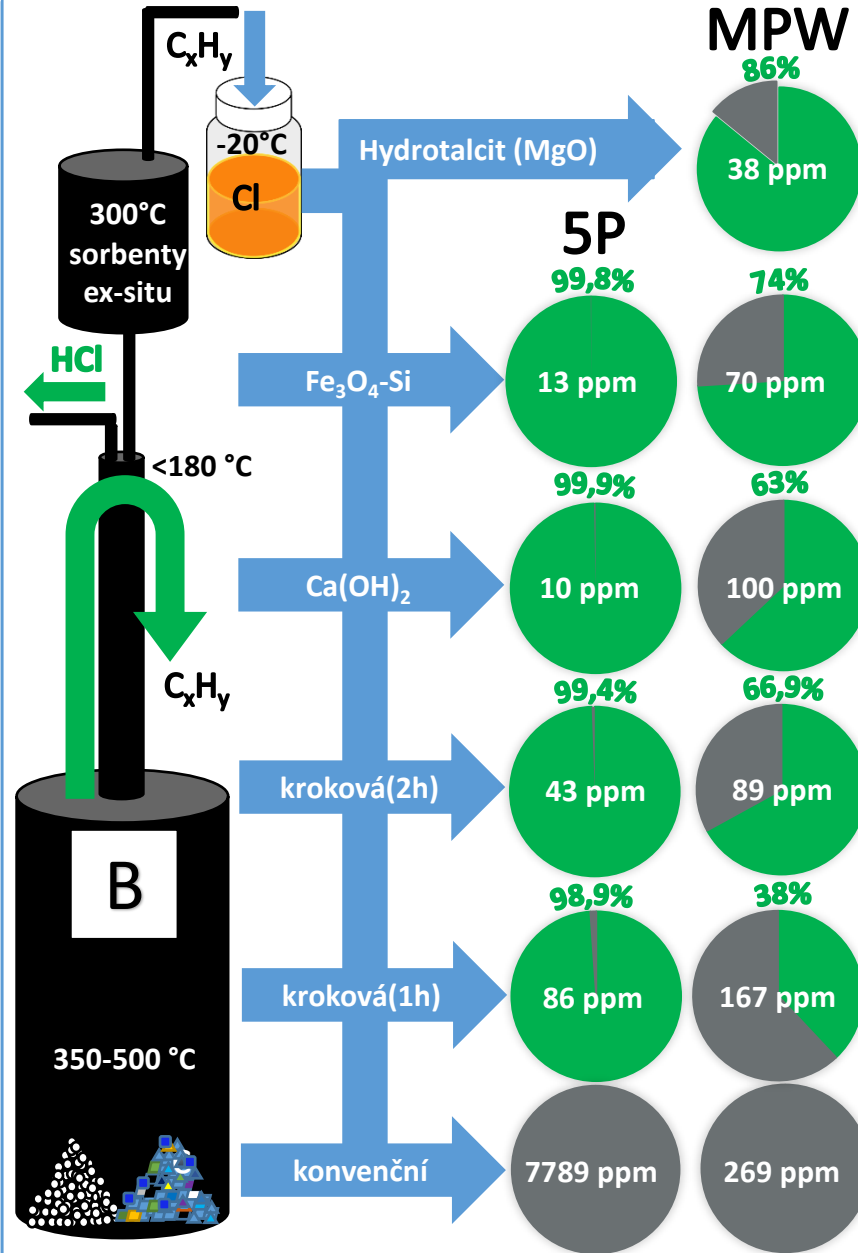
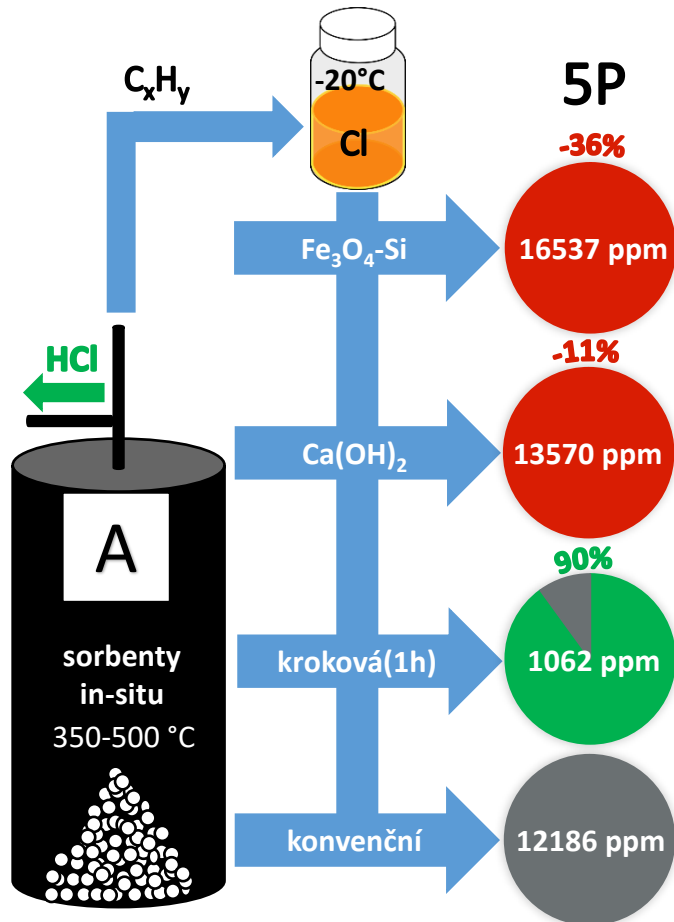
Účinnost dehalogenace v rámci jednotlivých experimentů



čisté LDPE, PP, HDPE, PS, PVC (5P)



drcené odpadní plasty (MPW)



Shrnutí výsledků

A Použitím sorbentů in-situ došlo ke zvýšení obsahu Cl v kapalném produktu následujícími mechanismy:



B Zvýšení doby zdržení pomocí refluxního návstavce vedlo ke snížení výtěžku „vosků“, zvýšení tvorby HCl a účinnosti dehalogenace.

Přítomnost Ca, Na a Fe v odpadních plastech má pravděpodobně nežádoucí účinek na dehalogenaci vlivem výše uvedených mechanismů.

Vyšší nároky na sorbenty

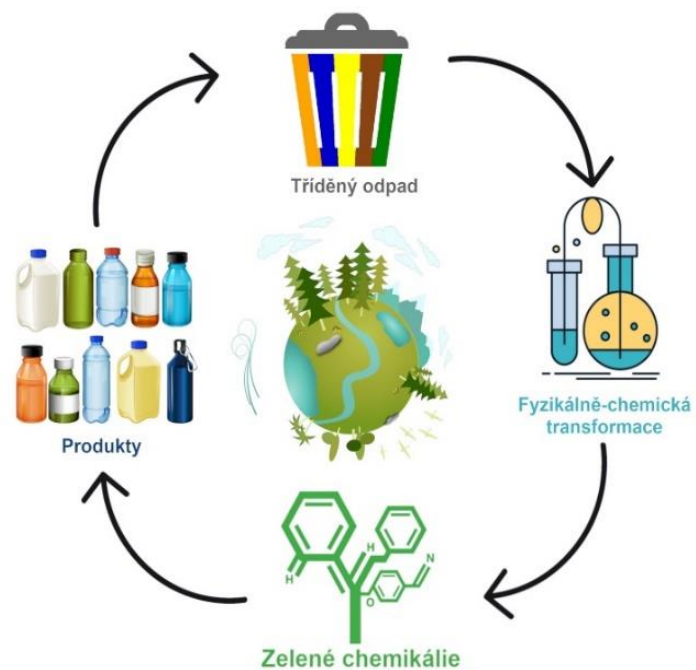
Nové sorbenty na bázi hydrotalcitu, dvoustupňové čištění

Uvedené hodnoty představují průměr ze tří opakovaných experimentů.



EVROPSKÁ UNIE
Evropské strukturální a investiční fondy
Operační program Výzkum, vývoj a vzdělávání

MT
MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



Děkuji za pozornost

