

VŠB TECHNICKÁ
UNIVERZITA
OSTRAVA

CENTRUM ENERGETICKÝCH
A ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ

INSTITUT
ENVIRONMENTÁLNÍCH
TECHNOLOGIÍ

Produkce aromatických uhlovodíků z odpadních polyolefinů katalytickou pyrolýzou

**Pavel Leštinský
&
Amer Inayat**

Recyklace odpadních plastů

„Recyklace na místě“ (Primární recyklace):

Odpad se přidává k původnímu materiálu

Výhody: Jednoduchost, nízké náklady

Omezení: omezený počet cyklů, pouze pro určité typy plastů

Mechanická recyklace (Sekundární recyklace):

Přepřacování materiálu, např. přetavením, granulací, atd.

Omezení: omezený počet cyklů, pouze pro některé typy plastů

Chemická recyklace (Terciální / Surovinová recyklace):

Přeměna na monomery či jiné cenné chemické látky, např. BTEX.

Potenciál: snížení dopadů globálního oteplování a vyčerpání fosilních zdrojů

Stav: Fáze vývoje

Výzvy: třídění různých typů plastů/potřeba dalších údajů /systematické studie

Energetické využití (Kvarterní recyklace):

Spalování

Nevýhody: Vysoké emise a nízká účinnost

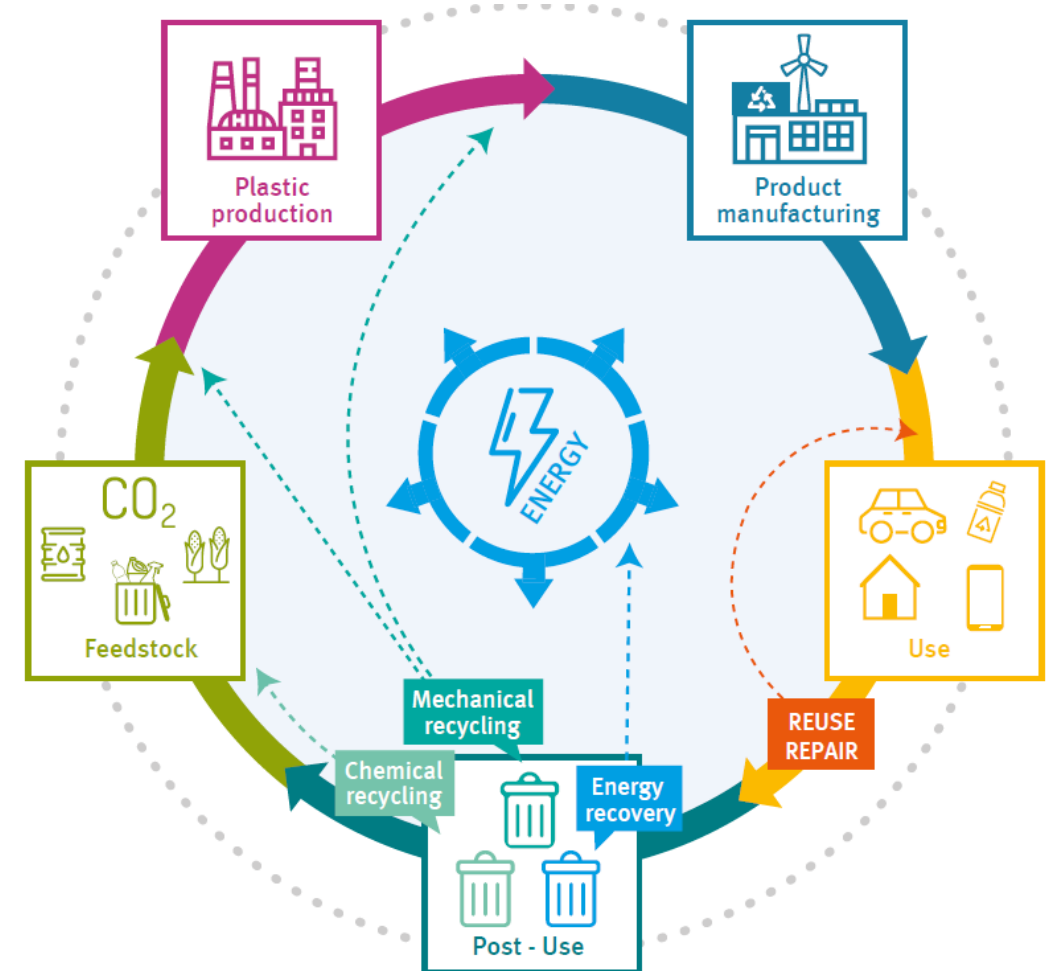
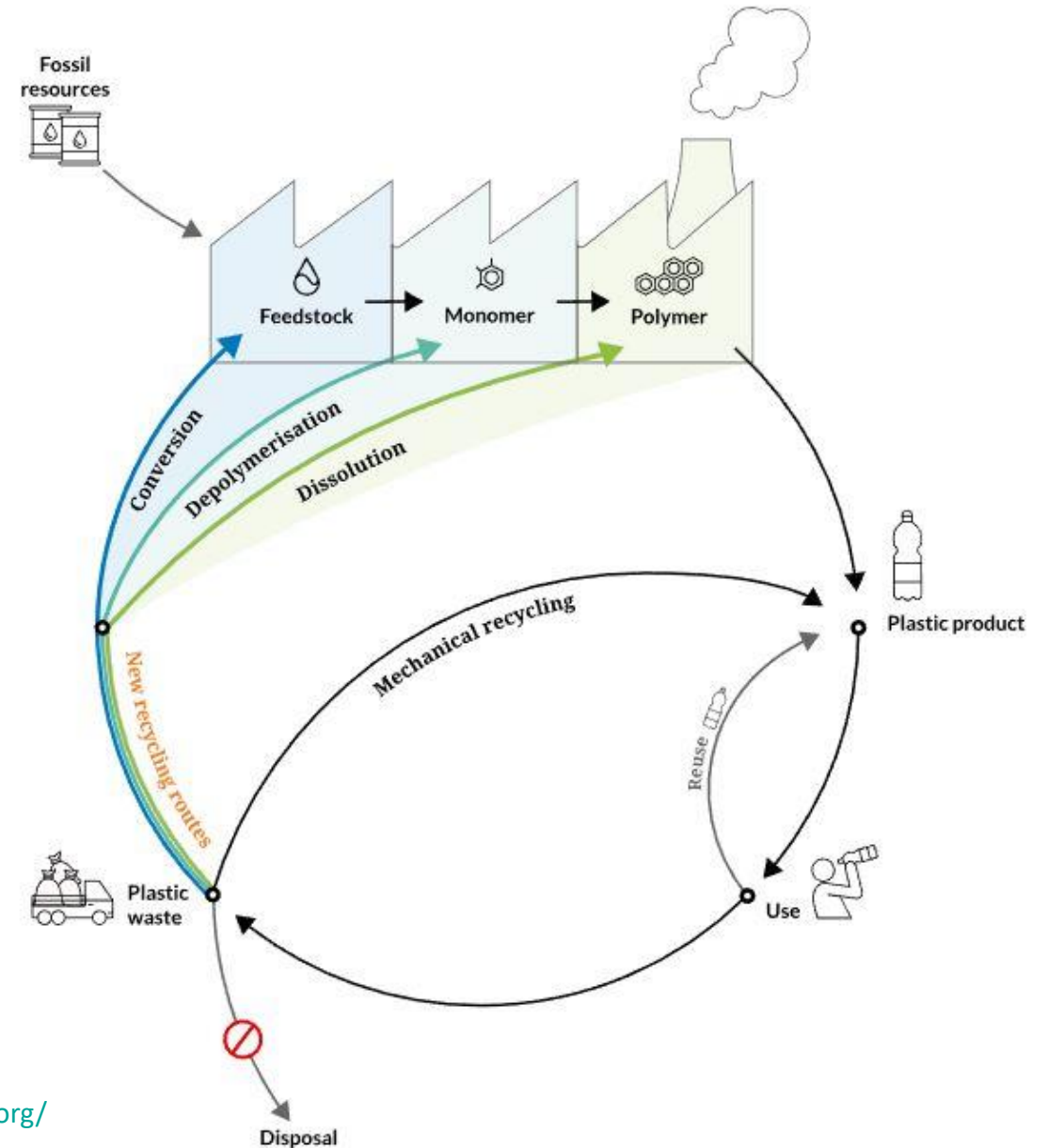
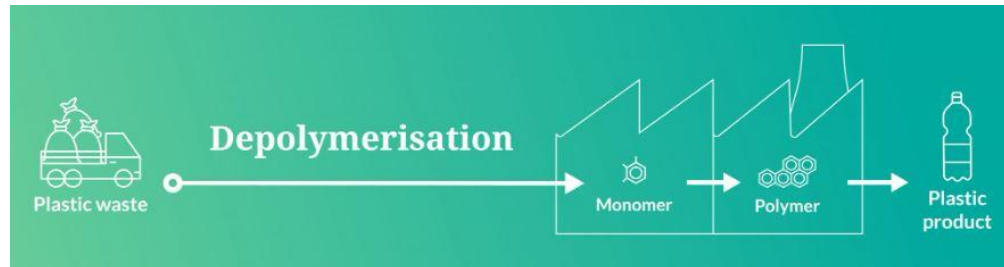
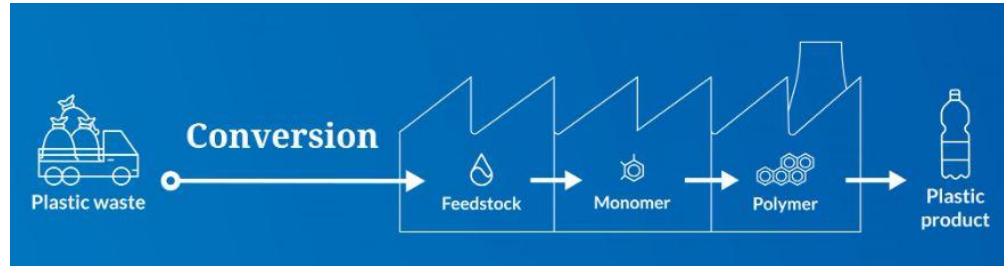


Fig from: Plastics_the_facts_2018_AF_web, <https://www.plasticseurope.org>

Chemická recyklace odpadních plastů



Chemická recyklace odpadních plastů

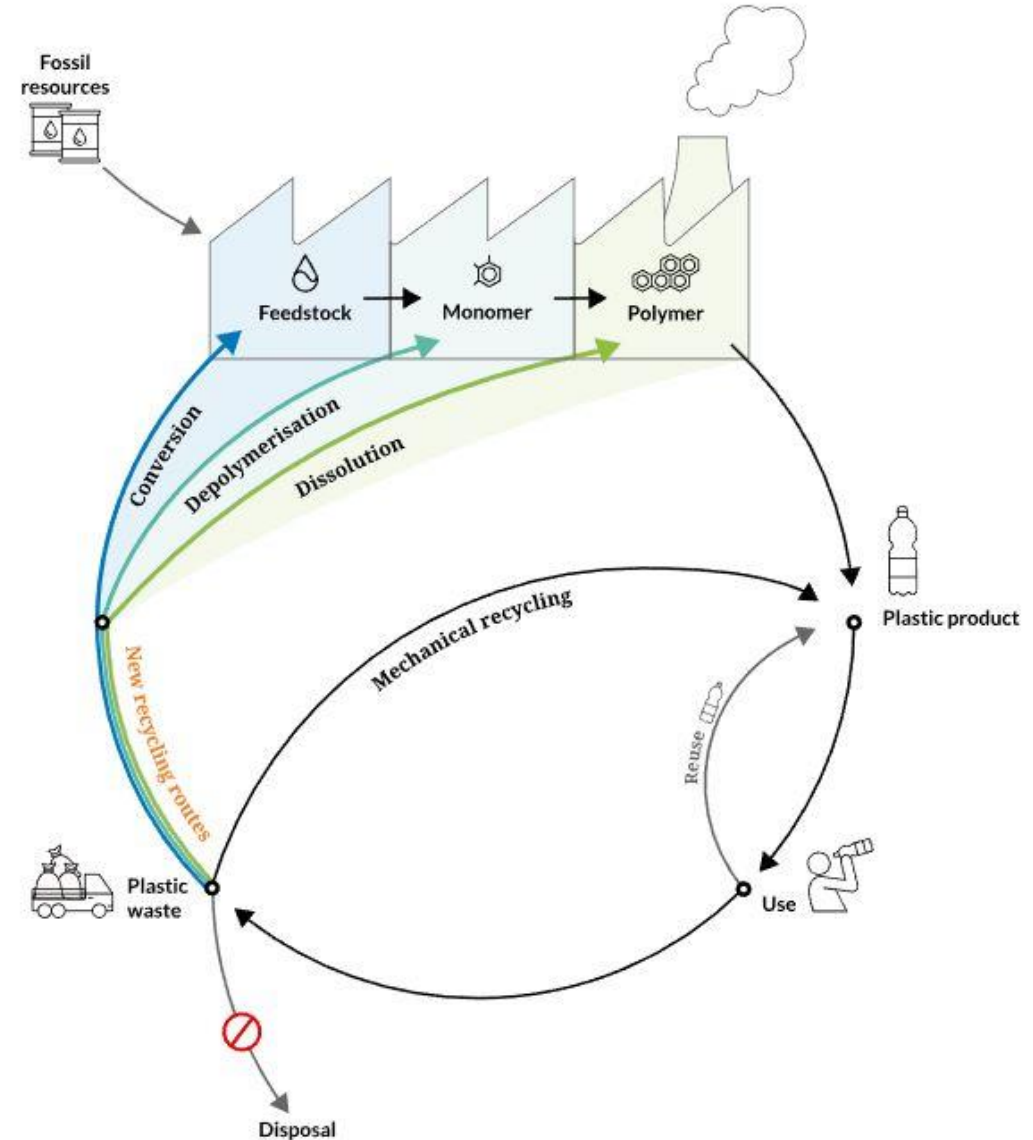
Cíl:

- Přeměnit odpadní polymery na suroviny podobné těm, ze kterých se vyrábí (popř. další cenné látky, např. BTEX).
- Depolymerizace polymerů zpět na monomery, ze kterých se polymer vyrobil.
- Separace aditiv a barviv s následným přetvořením na nový výrobek

Technologie/procesy chemické recyklace:

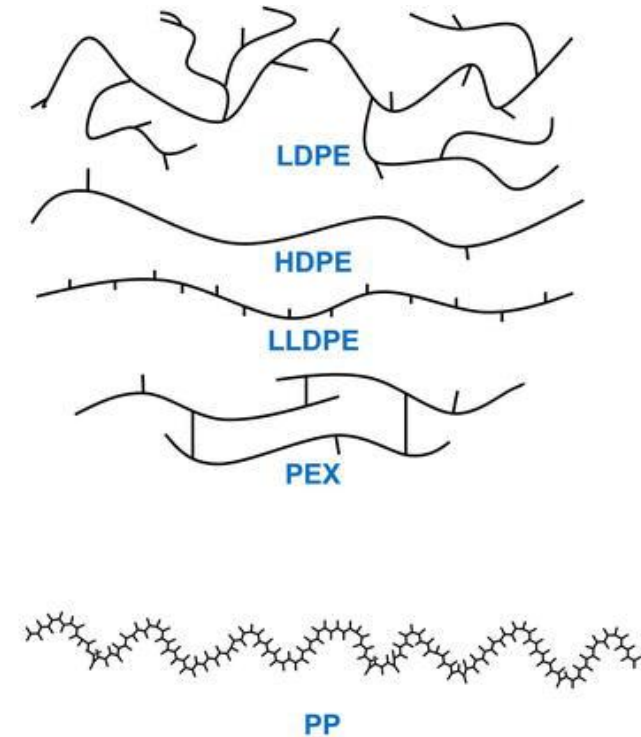
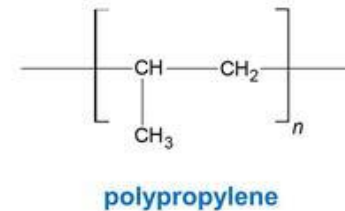
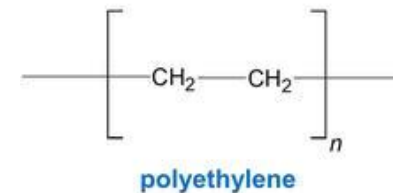
- Zplyňování
- Pyrolýza/depolymerizace: termická a/nebo katalytická
- Solvolýza: hydrolýza, glykolýza, alkoholýza
- Rozpuštění a extrakce

Většina procesů chemické recyklace vyžaduje navazující chemické a rafinérské technologie.



Polyolefiny

- Největší skupina synteticky vyráběných polymerů (ORLEN Unipetrol více než 5 mil. tun PE).
- Levné suroviny pro výrobu.
- Dobré vlastnosti (dobře tepelně svařovatelné, výborné bariérové vlastnosti vůči vlhkosti, propustné pro permanentní plyny).
- Snadná zpracovatelnost různými postupy.
- Velikost světového trhu s polyolefiny se v roce 2021 blížila 240 mld. USD.

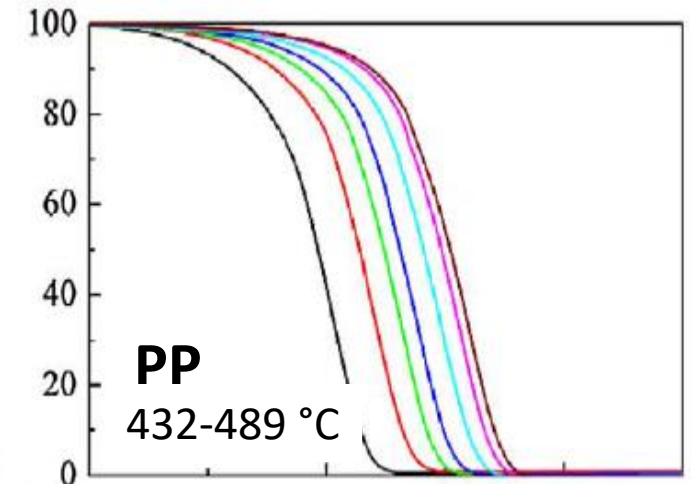
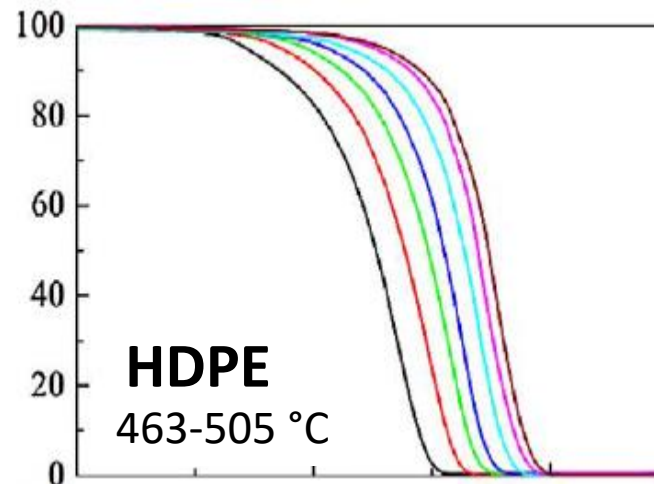
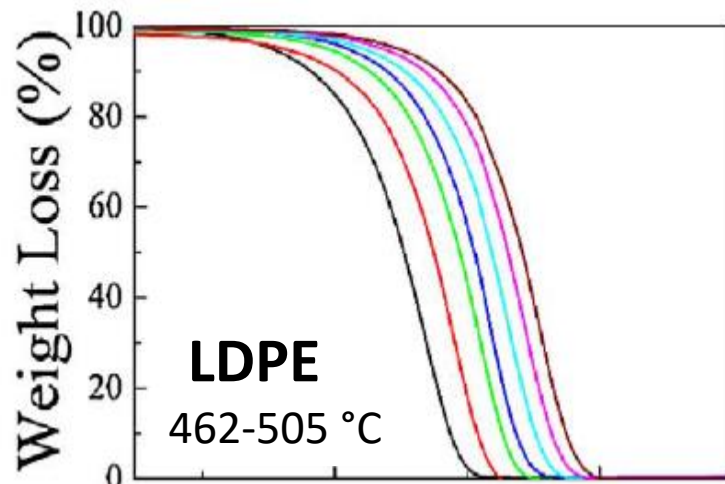


Pyrolýza

- Pyrolýza je termický rozklad materiálu za nepřístupu vzduchu, ~~popř. jen s nízkou koncentrací oxidující složky.~~
- Materiál je při procesu pyrolýzy ohříván nad rozkladnou teplotu (předtím se ale vytvoří tavenina).
- Ze vstupního materiálu nám vznikají tři produkty – pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a tuhý zbytek.

Termogravimetrický rozklad polyolefinů

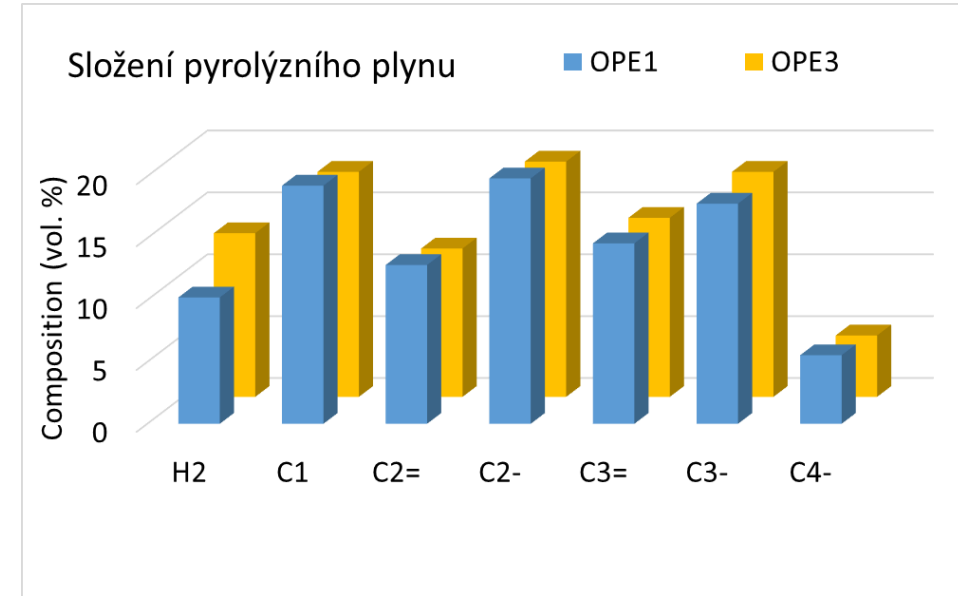
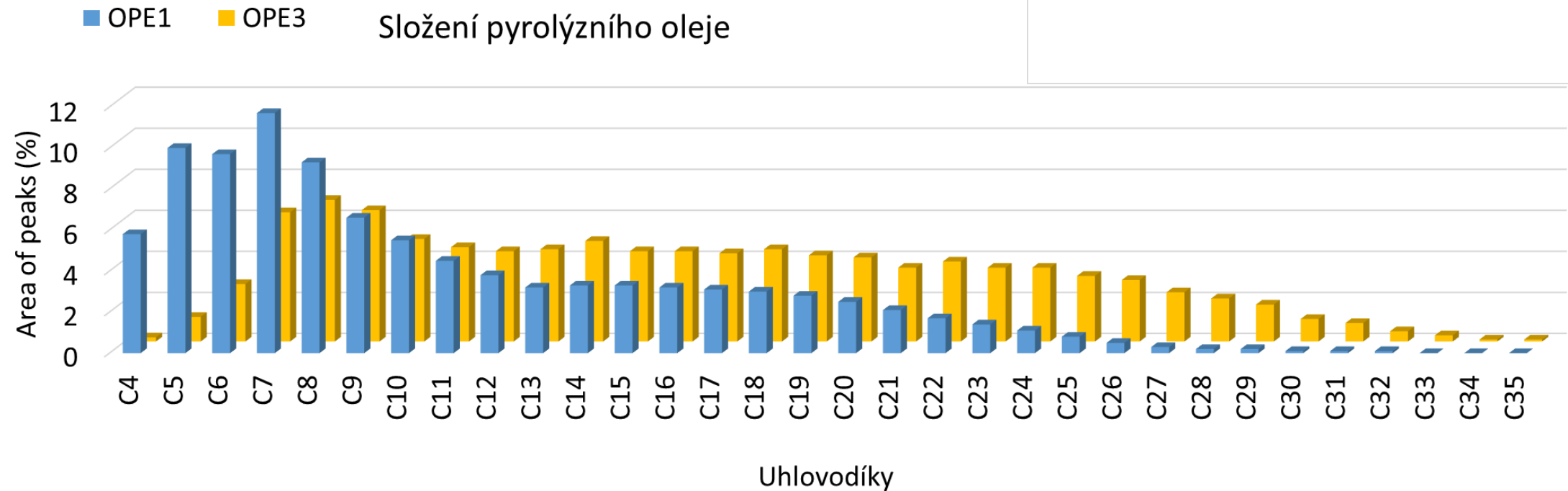
Rychlost ohřevu: 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 °C/min



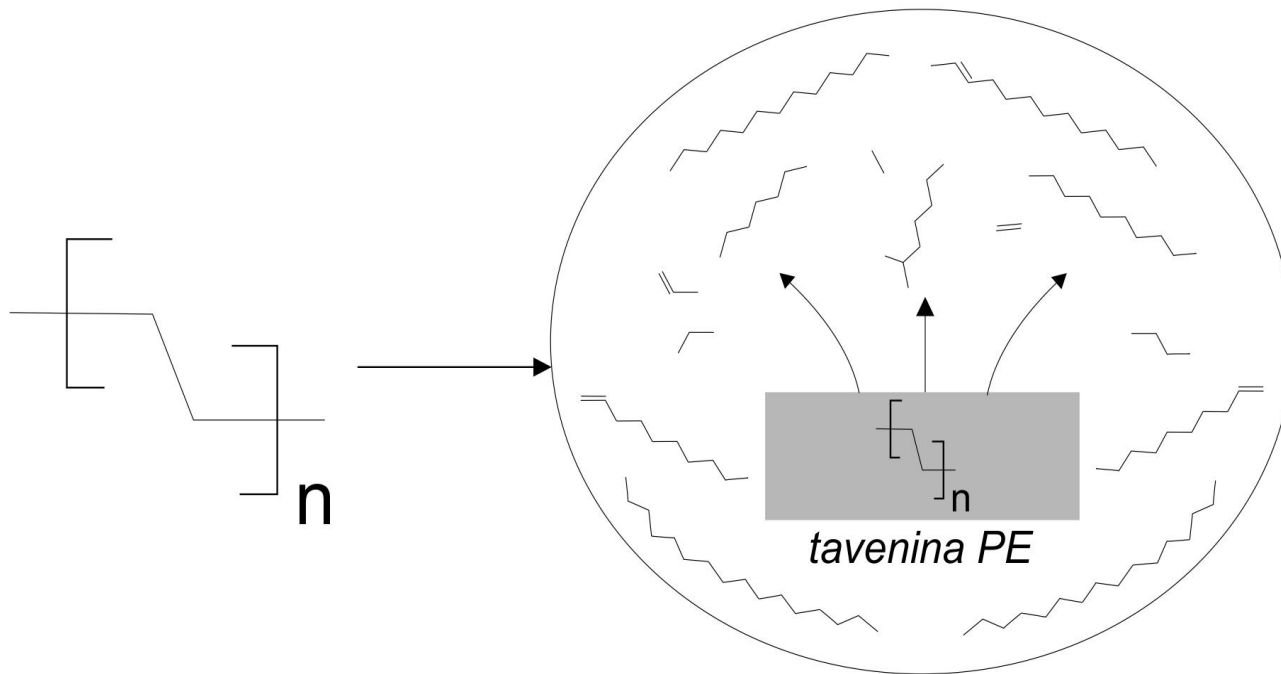
Pyrolýza

Vliv doby zdržení par v pyrolýzní zóně na složení produktů

- Doba zdržení OPE3 byla 2,5x kratší než u OPE1



Pyrolýza (termický rozklad PE)



C₅ - C₂₄ Alifatické uhlovodíky

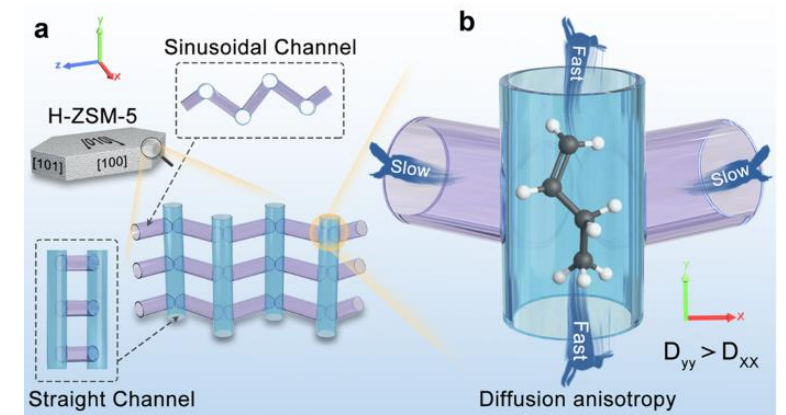
C₁ - C₄ Alkany

C₂ - C₄ Alkeny (Olefiny)

Co dál ???

Zeolity

- Krystalické hlinitokřemičitany s mikroporézní strukturou (trojrozměrná síť pórů).
- V průmyslu používáme jak přírodní, tak i synteticky vyrobené (mikro-, mezo-, makro-porézní struktura).
- Používají se v katalýze, adsorpci, jako molekulové síto, i při iontové výměně.
- V roce 2003 bylo z 840 průmyslových katalyzátorů 130 zeolitů (61 % se využívá pro FCC, 30 % hydrokrakování, 9 % izomerizace)

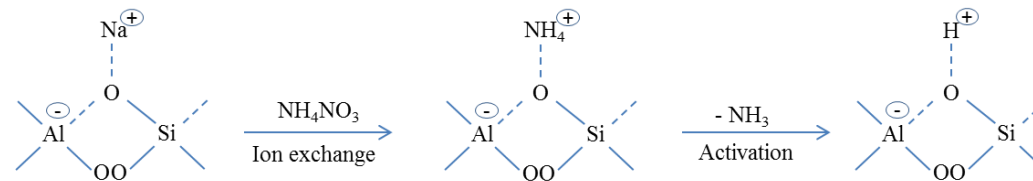


MFI
Medium pore
(ZSM-5)

Obr. z: Liu et al., Commun. Chem. 4. (2021)

Zeolit typu MFI:

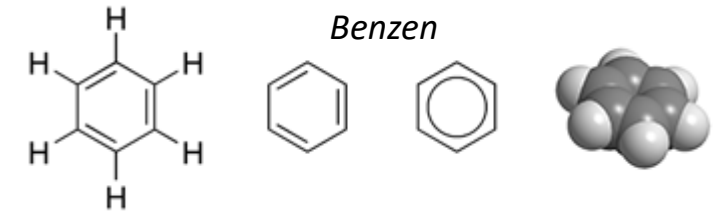
- Zeolit s mezoporézní strukturou
- Obsahuje Al (**H-ZSM-5**) and bez Al (**Silicalite-1**)
- Struktura pórů: přímá (0.56 x 0.53 nm) sinusoidní kanálky (0.55 x 0.51 nm)
- Brønstedova kyselost v ZSM-5: OH-přemostění atomů Al a Si.



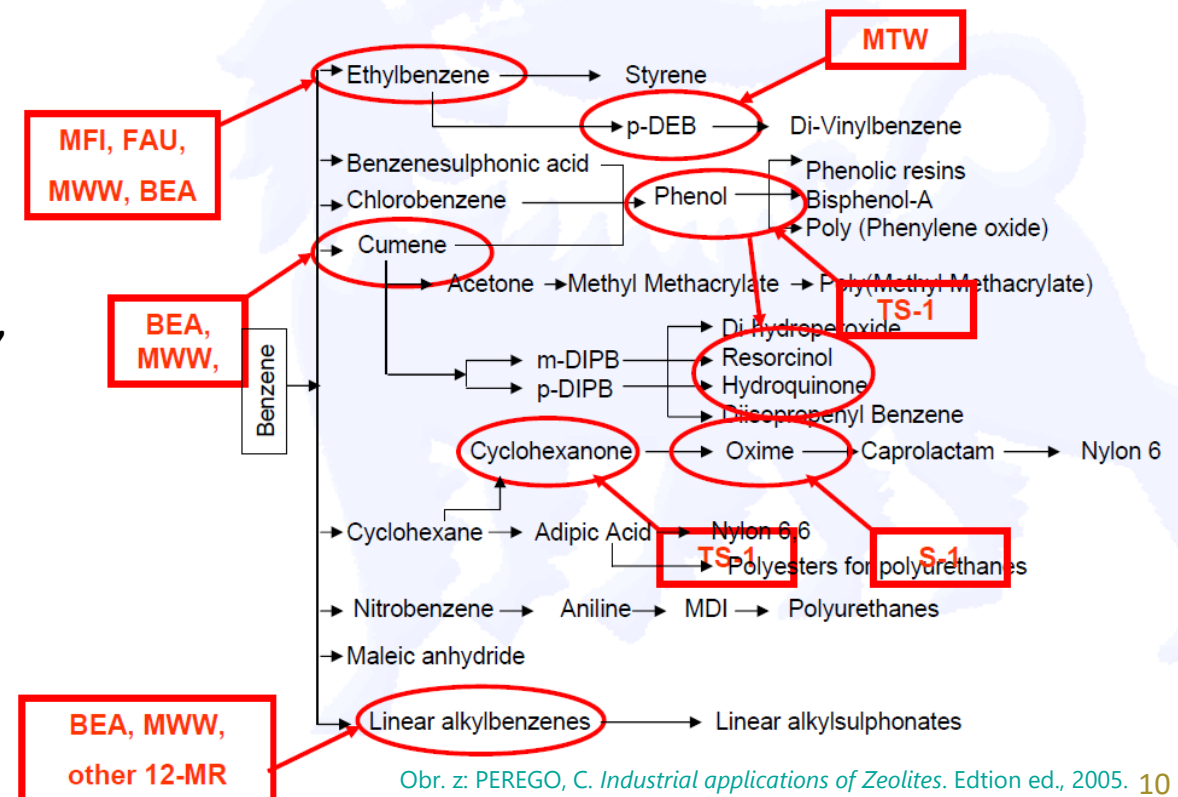
Weitkamp, Zeolites and catalysis. Solid State Ionics 131, 175–188.(2000)

Woolery et al., On the nature of framework Brønsted and Lewis acid sites in ZSM-5. Zeolites 19, (1997)

Aromatické uhlovodíky (Areny)

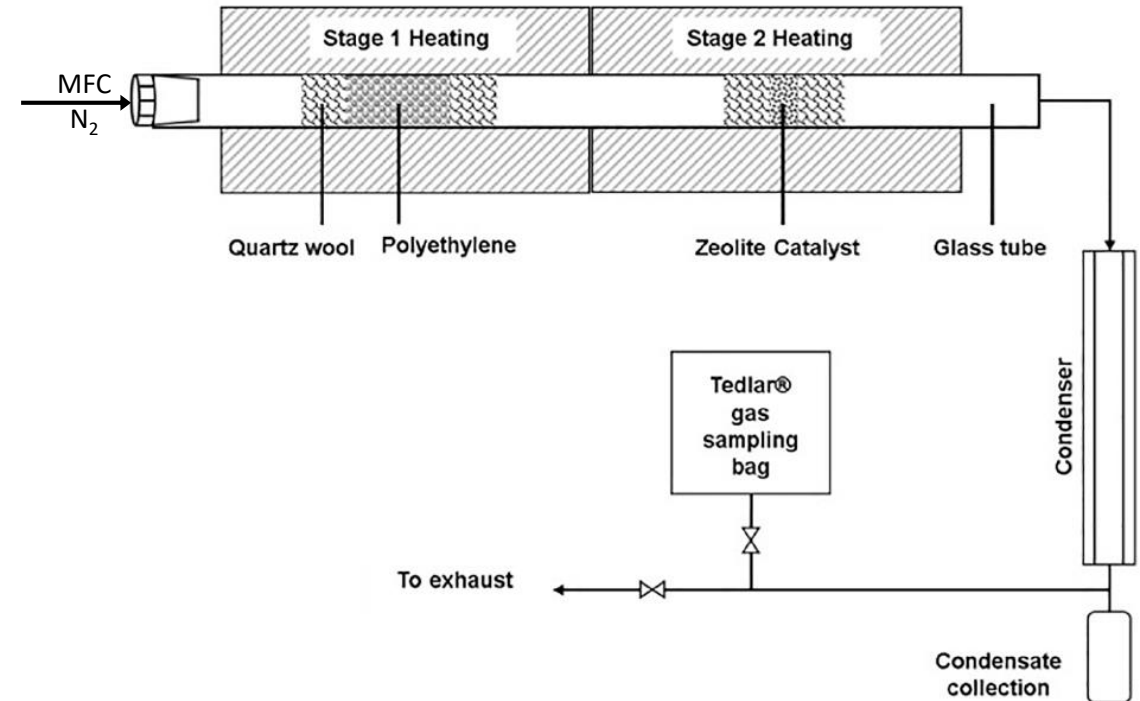


- **Průmyslová příprava aromatických uhlovodíků je z ropy (ORLEN Unipetrol) a černouhelného dehtu (DEZA).**
- Označení aromatické uhlovodíky historicky souvisí s charakteristickým zápachem.
- Jsou charakteristické benzenovým jádrem, šestiuhlíkatá cyklická struktura.
- **Benzen** (C_6H_6) důležitá surovina pro výrobu chemikálií (rozpouštědla, styren, barvy, léčiva, pesticidy, výbušniny, apod.)
- **Methylbenzen** (toluen) se používá pro výrobu kys. benzoové, ale také TNT.
- **Vinylbenzen** (styren), vyrábí se dehydrogenací **ethylbenzenu** a je monomerem pro výrobu polystyrenu.
- **Isopropylbenzen** (kumen) je surovina pro výrobu fenolů
- **Xyleny** (o-, m-, p-) jsou surovinou pro výrobu ftalanhydridu nebo kyseliny tereftalové.



Katalytické experimenty

- Navážky polymeru: 4-25 g
- Navážky katalyzátoru: 1-10 g
- Teplota pyrolýzy: 400-600 °C
- Teplota katalytického lože: 400-800 °C
- Ovlivnění doby zdržení pomocí průtoku N₂
- Testy regenerace katalyzátoru
- Analýza plynů: GC-FID, TCD
- Analýza kapalin: GC-MS
- Analýza katalyzátoru a úsad: TOC, XRF, XRD, SEM, TPD, TPR, BET, ...



Výsledky

Hmotnostní bilance **LDPE**:

hm.%	Bez katalyzátoru	Zeolit ZSM-5
Pyrol. plyn	15	51 – 60
Pyrol. olej	82	40 – 48
Koks/zbytek	3	0 – 1

Složení pyrolýzního plynu

obj.%	Bez kat.	Zeolit ZSM-5
H ₂	10	15
C ₁ -C ₄ Alkany	63	59
C ₂ -C ₄ Alkeny (olefiny)	27	26

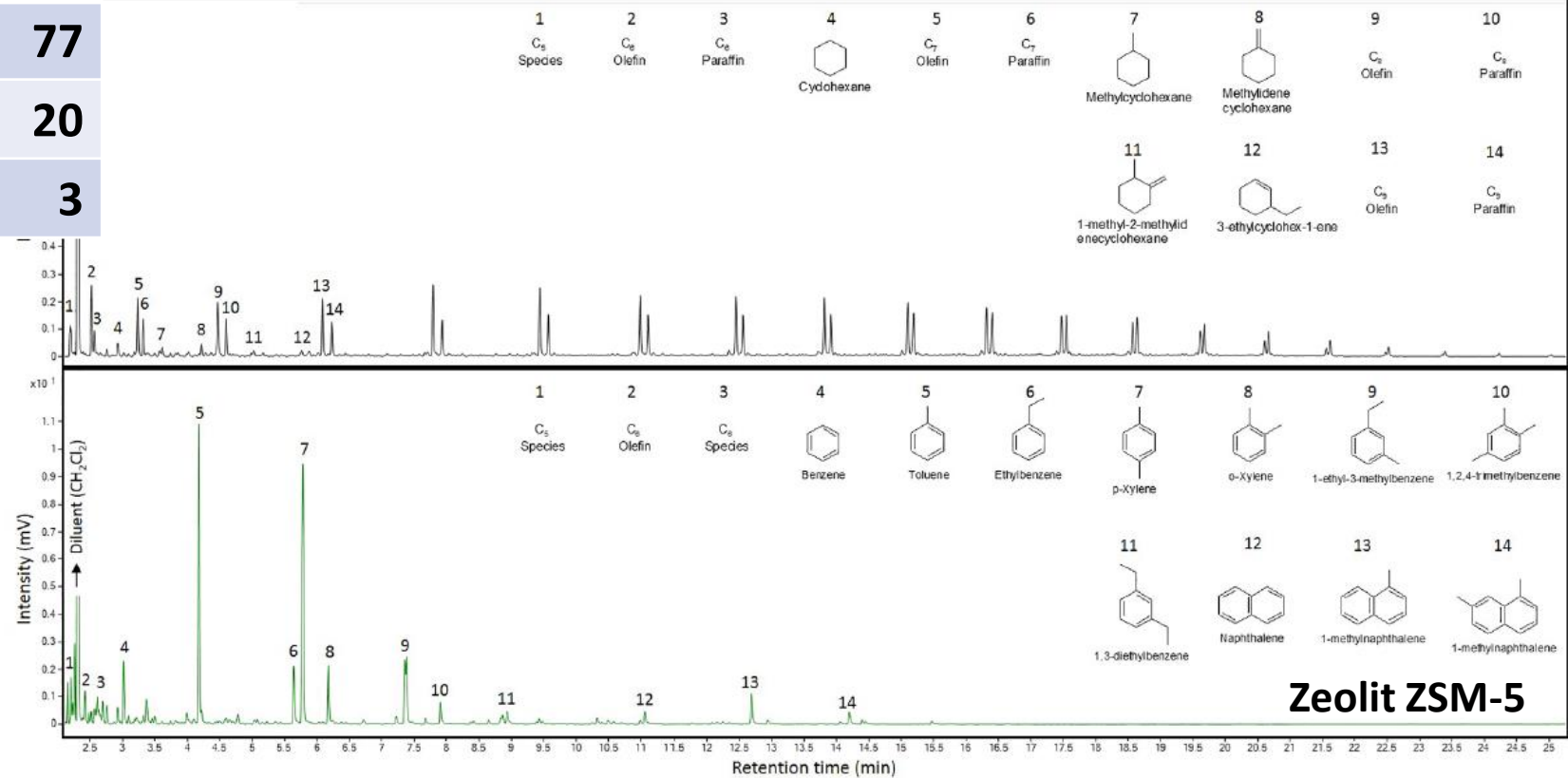
*u PP je až 60 hm.% pyr. oleje

Výsledky

Složení pyrolýzního oleje

hm.%	Bez kat.	Zeolit ZSM-5
Aromáty	0	77
C ₅ -C ₁₁	63	20
C ₁₂ +	37	3

bez katalyzátoru



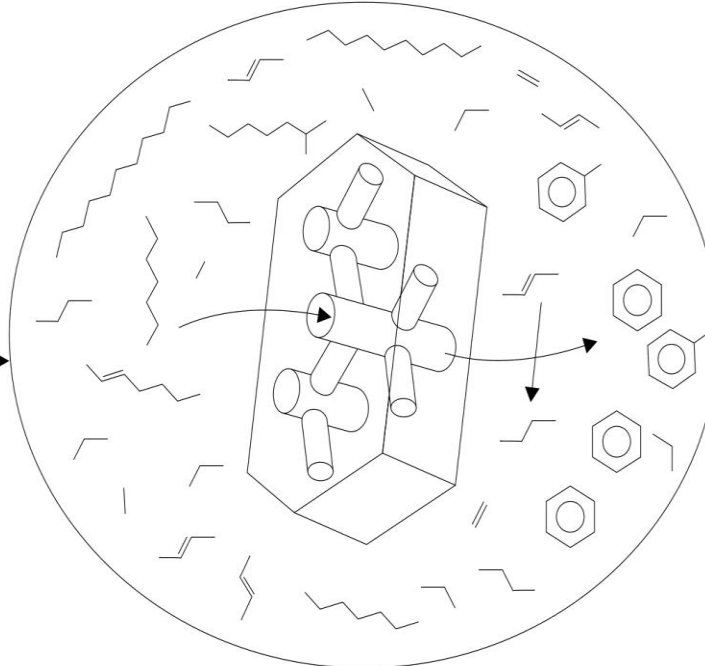
Pyrolýza

$C_5 - C_{24}$ Alifatické
uhlovodíky

$C_1 - C_4$ Alkany

$C_2 - C_4$ Alkeny (Olefíny)

Katalytické krakování
a aromatizace



Ex-situ

$C_1 - C_4$ Alkany

$C_6 - C_8$ Aromáty

$C_2 - C_4$ Alkeny (Olefíny)

$C_5 - C_{11}$ Alifatické uhlovodíky

C_{12+} Alifatické uhlovodíky

Co dál ???

Směr výzkumu (2021-2025)

1 Zlepšení vlastností katalyzátorů

Syntéza zeolitů s hierarchickou pórovitostí

- Syntéza makroporézních zeolitů
- Zavedení makro-pórovitosti do struktury zeolitu

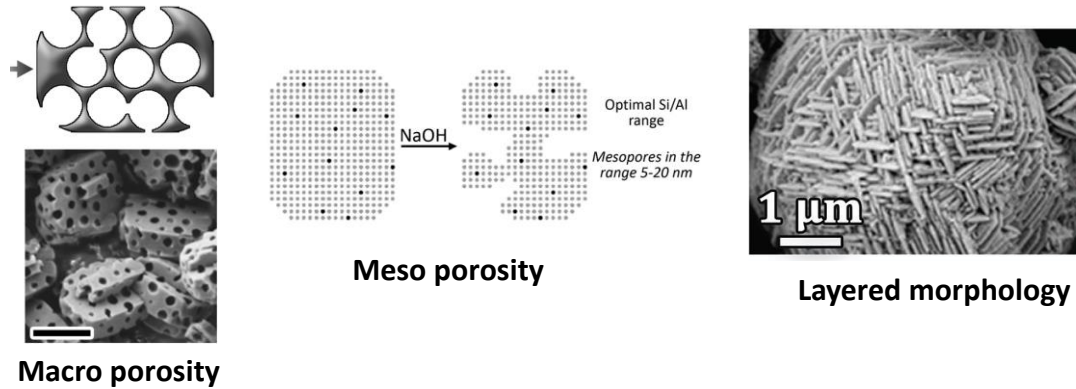


Fig from: Schwieger, Machoke, Inayat, Klumpp, **Inayat**, et al. Hierarchy concepts: Classification and preparation strategies for zeolite containing materials with hierarchical porosity. Chem Soc Rev (2016).

2 Zvýšení výkonu katalyzátoru

Kompozit Zeolit - SiC pěna

- Vynikající tepelná vodivost SiC
- Vysoká pórovitost pěn

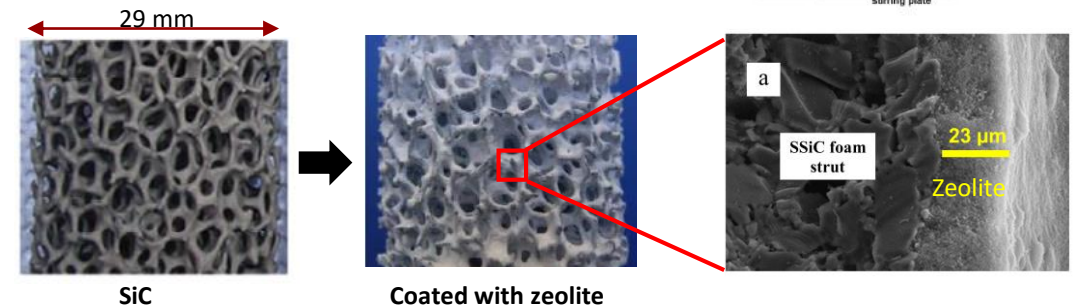


Fig from: PhD Thesis, **Amer Inayat**, (2013)
University of Erlangen-Nuremberg, Germany.

Spolupráce: ORLEN UniCre, ORLEN Unipetrol

Zahraniční spolupráce: University of Erlangen-Nuremberg (DE), University of Bologna (IT)

Aktuální dění ve světě:



„Ted, ted' tu byl.
Museli jste se potkat.“



A structured catalyst of ZSM-5/SiC foam for chemical recycling of waste plastics via catalytic pyrolysis

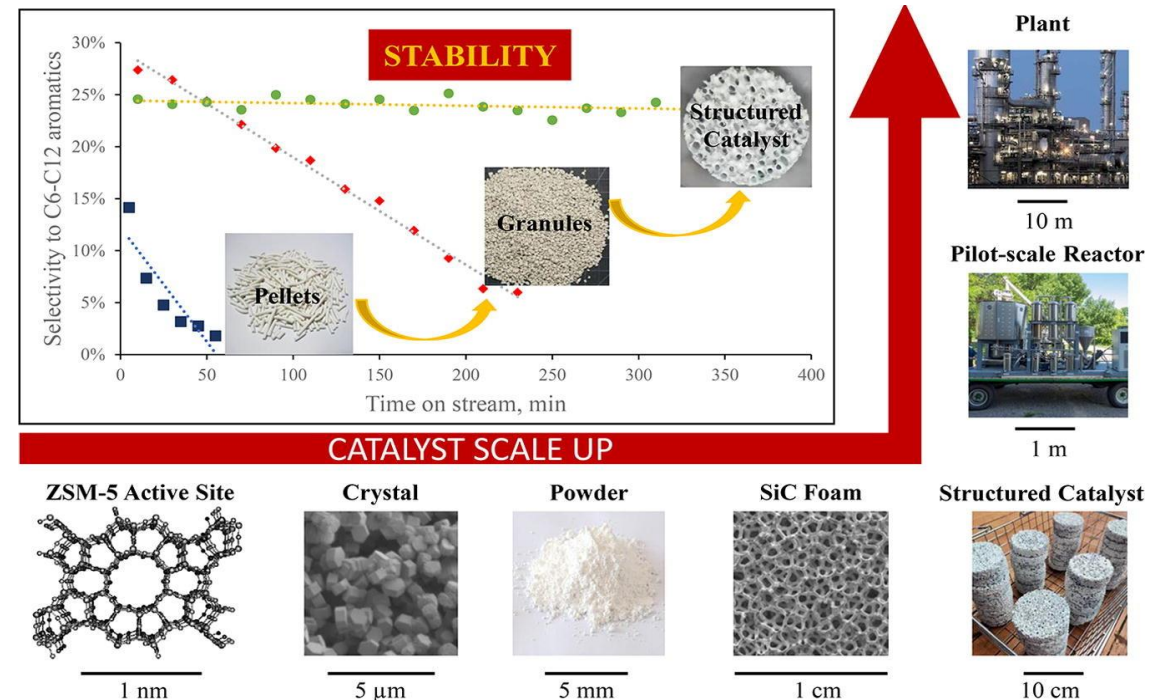
Nan Zhou^a, Leilei Dai^a, Yuancai Lyu^a, Yunpu Wang^b, Hui Li^c, Kirk Cobb^a, Paul Chen^a, Hanwu Lei^d, Roger Ruan^{a,*}

^a Center for Biorefining and Department of Bioproducts and Biosystems Engineering, University of Minnesota, 1390 Eckles Ave., St. Paul, MN 55108, USA

^b Ministry of Education Engineering Research Center for Biomass Conversion, Nanchang University, 235 Nanjing Road, Nanchang, Jiangxi 330047, China

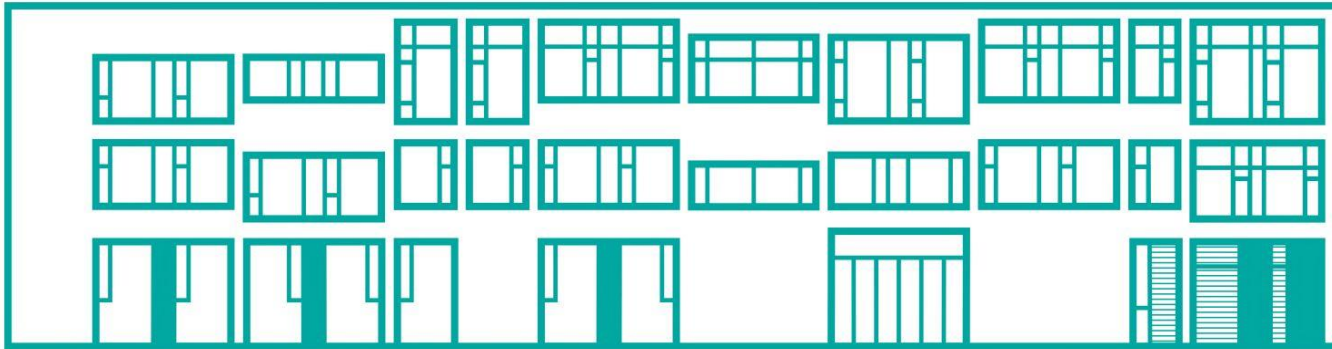
^c School of Thermal Engineering, Shandong Jianzhu University, Jinan 250101, China

^d Department of Biological Systems Engineering, Washington State University, 2710 Crimson Way, Richland, WA 99354-1671, USA



Děkuji za pozornost

Institut Environmentálních Technologí (IET)



Ing. Pavel Leštinský, Ph.D.

+420 597 327 330

+420 608 917 261

Pavel.lestinsky@vsb.cz

<https://iet.vsb.cz>

