



Záverečná karta projektu

Názov projektu

Evidenčné číslo projektu

APVV-18-0348

Spracovanie odpadných polyolefínov na plynné monoméry a zmesné etylétery

Zodpovedný riešiteľ **prof. Ing. Marián Peciar, PhD.**

Príjemca

Slovenská technická univerzita v Bratislave - Strojnícka fakulta

Názov pracoviska, na ktorom bol projekt riešený

Strojnícka fakulta Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Ústav procesného inžinierstva, Bratislava

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie Slovenskej technickej univerzity v Bratislave, Ústav organickej chémie, katalýzy a petrochémie, Bratislava
VÚRUP a.s. Bratislava

Názov a štát zahraničného pracoviska, ktoré spolupracovalo pri riešení

bez spolupráce so zahraničným pracoviskom

Udelené patenty/podané patentové prihlášky, vynálezy alebo úžitkové vzory, ktoré sú výsledkami projektu

neboli podané ani udelené

Najvýznamnejšie publikácie (knihy, články, prednášky, správy a pod.) zhrňujúce výsledky projektu – uveďte aj publikácie prijaté do tlače

1.02 Publikácie v zahraničných karentovaných časopisoch

HORNÁČEK, Michal - HUDEC, Pavol - JORÍK, Vladimír - ČAPLOVIČOVÁ, Mária - ČAPLOVIČ, Ľubomír - KALIŇÁK, Michal - SMIEŠKOVÁ, Agáta. Dehydroaromatization of methane over Mo/ZSM-5 zeolites: influence of aluminum distribution in the crystals. In Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis. Vol. 131, iss. 2 (2020), s. 889-904. ISSN 1878-5190

VASILKOVOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - ČESÁKOVÁ, Jana - HORNÁČEK, Michal - KALIŇÁK, Michal - JORÍK, Vladimír. Two-stage thermal and catalytic cracking of polypropylene using natural clinoptilolite in a catalytic step to petrochemicals and fuels. In Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 167, (2022), s. [1-10], art. no. 105679. ISSN 0165-2370 (2021: 6.437 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.110 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105679 ; SCOPUS: 2-s2.0-85137294335 ; CC: 000892079700003.

MACHO, Oliver - GABRIŠOVÁ, Ľudmila - BROKEŠOVÁ, Jana - SVAČINOVÁ, Petra - MUŽÍKOVÁ, Jitka - GALBAVÁ, Paulína - BLÁŠKO, Jaroslav - ŠKLUBALOVÁ, Zdenka. Systematic study of paracetamol powder mixtures and granules tableability: key role of rheological properties and dynamic image analysis. In International Journal of Pharmaceutics. Vol. 608, (2021), s. 121110. ISSN 0378-5173 (2020: 5.875 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.153 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: CC: 000703411400004 ; WOS:

000703411400004 ; SCOPUS: 2-s2.0-85115812201.

1.07 Vedecké práce publikované v recenzovaných časopisoch v zahraničí

HORNÁČKOVÁ, Michaela - PLAVČAN, Jozef - HORNÁČEK, Michal - HUDEC, Pavol - VEIS, Pavel. Heavy metals detection in zeolites using the LIBS method. In *Atoms*. Vol. 7, iss. 4 (2019), s. 1-15, Art. No. 98. V databáze: SCOPUS: 2-s2.0-85076627944 ; WOS: 000505580500001 ; DOI: 10.3390/atoms7040098.

MACHO, Oliver - DEMKOVÁ, Karin - GABRIŠOVÁ, Ľudmila - ČIERNY, Matúš - MUŽÍKOVÁ, Jitka - GALBAVÁ, Paulína - NIŽNANSKÁ, Žofia - BLÁŠKO, Jaroslav - PECIAR, Peter - FEKETE, Roman - PECIAR, Marián. Analysis of Static Angle of Repose with Respect to Powder Material Properties. In *Acta Polytechnica*. Vol. 60, iss. 1 (2020), s. 73-80. ISSN 1210-2709 (2019: 0.213 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: WOS: 000518459900008 ; SCOPUS: 2-s2.0-85081283832.

GABRIŠOVÁ, Ľudmila - PECIAR, Peter - MACHO, Oliver - JURIGA, Martin - GALBAVÁ, Paulína - NIŽNANSKÁ, Žofia - KUBINEC, Róbert - VALENT, Ivan - PECIAR, Marián. The Development of a New Adsorption-Desorption Device. In *Acta Polytechnica*. Vol. 60, iss. 6 (2020), s. 455-461. ISSN 1210-2709 (2019: 0.213 - SJR, Q2 - SJR Best Q). V databáze: WOS, SCOPUS.

MACHO, Oliver - GABRIŠOVÁ, Ľudmila - PECIAR, Peter - JURIGA, Martin - KUBINEC, Róbert - RAJNIAK, Pavol - SVAČINOVÁ, Petra - VAŘILOVÁ, Tereza - ŠKLUBALOVÁ, Zdenka. Systematic study of the effects of high shear granulation parameters on process yield, granule size, and shape by dynamic image analysis. In *Pharmaceutics*. Vol. 13, Iss. 11 (2021), s. [1-21], art. no.1894. ISSN 1999-4923 (2020: 6.321 - IF, Q1 - JCR Best Q, 1.054 - SJR, Q1 - SJR Best Q). V databáze: WOS: 000724391900001 ; SCOPUS: 2-s2.0-85119600267.

1.09 Vedecké práce publikované v nerefenzovaných odborných časopisoch a zborníkoch v zahraničí

HÁJEKOVÁ, Elena - VASILKOVÁ, Božena - PELLER, András - MIKULEC, Jozef. Comparison of thermal and catalytic cracking of polyalkenes in batch and flow laboratory reactors. In *RECPLAST 2020*. Litvínov : UniCRE, 2020, S. [1-24].

<https://www.unicre.cz/component/phocadownload/file/387-recplast-2020-presentations>

HÁJEKOVÁ, Elena - VASILKOVÁ, Božena - HUDEC, Pavol - HORNÁČEK, Michal. Catalytic cracking of polypropylene in two-stage laboratory reactor in the presence of natural clinoptilolite. International Congress of Chemical and Process Engineering CHISA 2021 Virtually, 15 – 18 March 2021, prednáška D6.4., nahrávka zverejnená na <https://eufednet.info/Chemical+Engineering.html> 24. 1. 2022 10:48 Formulár VPP 2021, strana 3/15

VASILKOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - ĎURČOVÁ, Lenka - VIDAČKOVÍČ, Igor. Two stage catalytic cracking of HDPE and PP in the presence of natural and synthetic zeolites. In *Book of abstracts of the 8th International Conference on Chemical Technology*. 1. vyd. Praha : AMCA, spol. s r.o, 2021, S. 81-81. ISBN 978-80-88214-24-3.

VASILKOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - ČESÁKOVÁ, Jana. Combined thermal and catalytic cracking of waste plastics in the presence of clinoptilolite. In *Book of abstracts of the 8th International Conference on Chemical Technology*. 1. vyd. Praha : AMCA, spol. s r.o, 2021, S. 57-57. ISBN 978-80-88214-24-3.

VASILKOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - VATRT, Martin - ONDROVIČ, Tomáš - HADVINOVÁ, Marcela. Recycling of HDPE in two stage cracking process. In *52nd Symposium on Catalysis : Book of abstracts*. 1. vyd. Praha, Česko : J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of Czech Academy of Sciences, 2021, S. 23-23. ISBN 978-80-87351-58-1.

ONDROVIČ, Tomáš - HÁJEKOVÁ, Elena - MIKULEC, Jozef - PELLER, András - VASILKOVÁ, Božena - HORNÁČEK, Michal - HADVINOVÁ, Marcela - MALÍŠOVÁ, Miroslava. Pyrolysis of polypropylene plastic waste in the presence of clinoptilolite catalyst. In *52nd Symposium on Catalysis : Book of abstracts*. 1. vyd. Praha, Česko : J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry of Czech Academy of Sciences, 2021, S. 30-30. ISBN 978-80-87351-58-1.

ONDROVIČ, Tomáš - HÁJEKOVÁ, Elena - PELLER, András - MIKULEC, Jozef - SLEZÁČKOVÁ, Martina. Integrated production of olefins and jet fuel from waste polypropylene. In *9th International Conference on Chemical Technology , ICCT 2022 [elektronický dokument]* : Book of Abstracts. 1. vyd. Praha, Česko : Czech Society of

Industrial Chemistry, 2022, S. [1-1].

VASILKOVOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - VATRT, Martin. Two stage catalytic cracking of HDPE in the presence of HZSM-5 and γ -alumina. In 9th International Conference on Chemical Technology, ICCT 2022 [elektronický dokument] : Book of Abstracts. 1. vyd. Praha, Česko : Czech Society of Industrial Chemistry, 2022, S. [1-1].

VASILKOVOVÁ, Božena - HÁJEKOVÁ, Elena - HUDEC, Pavol - VATRT, Martin. Recycling of HDPE using combination of natural clinoptilolite and HZSM-5. In 9th International Conference on Chemical Technology, ICCT 2022 [elektronický dokument] : Book of Abstracts. 1. vyd. Praha, Česko : Czech Society of Industrial Chemistry, 2022, S. [1-1].

Uplatnenie výsledkov projektu

Počas riešenia projektu boli vyvinuté dva laboratórne krakovacie reaktory (pracujúce v jedno alebo dvojstupňovom zapojení s katalytickým reaktorom), na sledovanie krakovania rôznych odpadných plastov s vysokým obsahom polyalkénov od gramových množstiev (reaktor FCHPT STU) až po niekoľko sto gramov v jednom behu (reaktor VÚRUP). Boli zoptimalizované reakčné podmienky (teplota, množstvo suroviny, prietok a typ inertu, množstvo katalyzátora). Menší reaktor umožňuje uskutočnenie prvotných experimentov – otestovanie suroviny, katalyzátora, optimalizáciu reakčnej teploty, typu inertu a ich vplyv na výťažky a zloženie kvapalných, plyných produktov a tuhého zvyšku. Väčšie objemy plyných a kvapalných produktov pripravených v druhom reaktore umožňujú detailnú analýzu zloženia takýchto kvapalín od množstva a typu uhľovodíkov, ktoré sú tvoria hlavnú zložku, až po kontaminanty (najmä rôzne typy kovov), ktoré môžu spôsobovať problémy pri následnom využití frakcií. Tieto väčšie objemy je možné ďalej frakcionovať na podiely, ktoré slúžia ako suroviny v testovacích procesoch ich následného využitia ako petrochemickej suroviny (alkény C4-C5 príprava éterov, benzín pre strednoteplotnú pyrolýzu), alebo zložky palív (letecký petrolej, motorové nafta). Analýzou kvapalín vzniknutých krakovaním odpadného PP a PE bola zistená prítomnosť väčšieho množstva kovov a halogénov pochádzajúcich z plnív, farbív, resp. z prípravy polymérov (vyšší obsah titánu, vápnika, kremíka, horčíka a chlóru). Aby bolo možné kvapaliny využiť petrochemicky, prípadne na prípravu palív spolupracovaním s ropnými frakciami, bude pravdepodobne potrebná rafinácia týchto frakcií. Aby bolo možné vybrať vhodný rafinačný postup produktov krakovania pred ich chemickým využitím, potrebný je ďalší výskum, ktorý nebol predmetom riešeného projektu.

Vyvinuté reaktorové systémy je možné v budúcnosti použiť aj na skúmanie kokrakovania zmesných plastov a odpadnej biomasy na prípravu kvapalín z obnoviteľných a odpadných materiálov.

Výsledky výskumu tiež ukázali, že na podporu tvorby plyných produktov s vyšším obsahom C3 až C5 alkénov pri krakovaní odpadných polyalkénov je možné využiť katalyzátor prírodný klinoptilolit napr. zo slovenského náleziska v Nižnom Hrabovci. Bolo otestované jeho použitie v prírodnej a modifikovanej forme, ako aj jeho viacnásobná regenerácia. Použitie takéhoto katalyzátora umožní znížiť cenu recyklácie v porovnaní s drahšími syntetickými zeolitmi.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v slovenskom jazyku (max. 20 riadkov)

Stanovené ciele projektu boli splnené. Na skonštruovaných a prevádzkovaných reaktoroch sa sledoval vplyv reakčných parametrov na výťažky a zloženie plyných, kvapalných a tuhých produktov pri jednostupňovom termickom krakovaní, resp. dvojstupňovom katalytickom krakovaní čistých a odpadných typoch polyetylénu a polypropylénu.

Porovnaním rôznych typov katalyzátorov (syntetického HZSM-5P (pôvodný) a HZSM-5M (modifikovaný), γ -aluminu a prírodného modifikovaného zeolitu klinoptilolitu) sme zistili, že ak sa uprednostňuje tvorba plyných produktov s vysokým obsahom C3-C5 alkénov, optimálne je použitie modifikovaného prírodného klinoptilolitu (výťažok plynu až 53 % hm.), z dôvodu porovnateľnej katalytickej aktivity a nižšej ceny. Krakovaciu aktivitu si zachoval aj po dvoch regeneráciách. Zatiaľ čo pri termickom krakovaní PP a PE dochádzalo hlavne k tvorbe kvapalnej frakcie (širokej distribúcií uhľovodíkov C5-C30+), v prítomnosti zeolitov dochádzalo k štiepeniu ťažších uhľovodíkových podielov na ľahšie, výsledkom čoho bola vyššia tvorba plynov a užšia distribúcia kvapalnej frakcie (C5-C20+), s vysokým zastúpením benzínovej frakcie (C5- C11).

Kónický reaktor je nádejné konštrukčné riešenie pre krakovanie odpadných pololefínov pre jeho flexibilitu pri nábehu a odstavení reaktora. Pre kvalitu produktov chemickej recyklácie polyolefínov je výhodnejší variant vzájomnej separácie polyetylénu a polypropylénu. Kvapalné produkty termického krakovania polyetylénu po rektifikácii a hydrogenácii môžu byť vynikajúci nástrek pre výrobu etylénu na etylénovej jednotke. Vodík potrebný na hydrogenáciu sa získa pri delení produktov pyrolýzy. Petrolejová frakcia a/alebo frakcia plynového oleja z krakovania odpadného polypropylénu je vynikajúcim komponentom ako zložka leteckého petroleja alebo zložka nízkosírnej nafty. Najvhodnejšie umiestnenie jednotky krakovania pololefínov je rafinéria s jednotkou FFC, kde sa môže spracovať plynná zložka obsahujúca vysokú koncentráciu propylénu a izobuténu.

Súhrn výsledkov riešenia projektu a naplnenia cieľov projektu v anglickom jazyku (max. 20 riadkov)

The set objectives of the project were met. The influence of reaction parameters on yields and composition of gaseous, liquid and solid products in single-stage thermal cracking and two-

stage catalytic cracking of pure and waste types of polyethylene and polypropylene was investigated on the constructed and operated reactors. By comparing different types of catalysts (synthetic HZSM-5P (original) and HZSM-5M (modified), γ -alumina and natural modified clinoptilolite zeolite), we found that if the formation of gaseous products with a high content of C3-C5 alkenes is preferred, the use of modified natural clinoptilolite is optimal (gas yield up to 53 wt.%), due to comparable catalytic activity and lower cost. The cracking activity was retained even after two regenerations. While the thermal cracking of PP and PE resulted mainly in the formation of the liquid fraction (broad distribution of C5-C30+ hydrocarbons), in the presence of zeolites, the heavier hydrocarbon moieties were split into lighter ones, resulting in higher gas production and narrower distribution of the liquid fraction (C5-C20+), with a high proportion of the gasoline fraction (C5- C11).

The conical reactor is a promising design solution for cracking waste polyolefins because of its flexibility in reactor start-up and shutdown. For the quality of the products of the chemical recycling of polyolefins, the option of mutual separation of polyethylene and polypropylene is preferable. The liquid products of the thermal cracking of polyethylene after rectification and hydrotreating can be an excellent feedstock for ethylene production on an ethylene unit. The hydrogen required for hydrogenation is obtained by splitting the pyrolysis products. The kerosene fraction and/or the gas oil fraction from the cracking of waste polypropylene is an excellent component of aviation kerosene or low-sulfur diesel fuel. The most suitable location for a polyolefin cracking unit is a refinery with an FFC unit where the gaseous component containing high concentrations of propylene and isobutene can be processed.