

Studie pro možnosti využití chemické recyklace pro zpracování plastů – operativní výzkum

Verze 1, 16.8.2023

Konečný uživatel výsledků: **Ministerstvo životního prostředí**

Vršovická 1442/65

Praha 10, 100 10

Název projektu: Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost CEVOOH

Číslo projektu: CEVOOH SS02030008

Řešitel projektu: Česká informační agentura životního prostředí (CENIA)

Moskevská 1523/63, Praha 10, 101 00

Vypracoval: Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

Rozvojová 135, Praha 6 – Suchbátka

Česká Republika, 165 00

<https://www.icpf.cas.cz/>

Doba řešení: 2021 až 2026

Cíl projektu: Cílem projektu je vybudování dlouhodobě pracující, odborné, interdisciplinární, výzkumné základny tvořené klíčovými výzkumnými organizacemi disponujícími expertízou a odbornou kapacitou pro provádění výzkumu v oblasti odpadového a oběhového hospodářství v širších souvislostech. Centrum bude poskytovat Ministerstvu životního prostředí, dalším resortům, odborným platformám a dalším subjektům výsledky výzkumu, rozšiřování vědeckých poznatků a expertní podporu při tvorbě politik, strategií a regulací. Centrum tvořené konsorciem osmi

výzkumných organizací a univerzit je zaměřeno na provádění výzkumu v tematických oblastech souvisejících s přechodem České republiky z lineárního na cirkulární hospodářský model. Tento přechod vyžaduje výzkum v nových, dosud neřešených oblastech, jakými jsou například materiálové toky surovin, inovativní technologie zaměřené na minimalizaci použití primárních surovin ve výrobě, maximální materiálovou využitelnost a využívání odpadů, vedlejších produktů a meziproduktů, ekodesign produktů, sledování a vyhodnocování nejen environmentálních, ale také sociálně-ekonomických procesů. Hlavními tematickými oblastmi, na které se Centrum v rámci své činnosti zaměří, jsou odpadové a oběhové hospodářství, monitoring a rozvoj nových monitorovacích nástrojů sledování přechodu k oběhovému hospodářství, včetně vývoje nových indikátorů, analýza životního cyklu výrobků, ekodesign, problematika kontaminace prostředí z hlediska technologií, nově se vyskytujících polutantů, využití nových metod a přístupů k identifikaci a odstranění znečištění, např. prostřednictvím dálkového průzkumu země. Neopominutelným tématem je také oblast environmentální bezpečnosti, prevence závažných havárií a tím související témata kybernetické bezpečnosti a společenské přijatelnosti environmentálně a technologicky podmíněných. Činnost Centra propojuje přírodovědné, technické a humanitní obory v jedné interdisciplinární platformě s cílem posunout ČR blíže k oběhovému hospodářství.

Informace o autorském týmu:

Hlavní řešitel projektu: **Mgr. Miroslav Havránek**

Garant výsledku: **Ing. Michal Šyc, Ph.D.**

Autorský kolektiv:

Ing. Michal Šyc, Ph.D. (Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.)

Ing. Anastasia Shtukaturova (Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.)

Ing. Michal Jeremiáš, Ph.D. (Ústav fyziky plazmatu AV ČR, v. v. i.)

Ing. Hynek Beneš, Ph.D. (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.)

Mgr. Ing. Olga Gotkiewicz (Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v. v. i.)

Ing. Jan Holomek (Regartis s.r.o.)

Jarmila Sládková (CENIA)

Ing. Pavel Leštinský, Ph.D. (VŠB-TU Ostrava)

a další

Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i.

Rozvojová 135, Praha 6 – Suchbátka

Česká republika, 165 00

<https://www.icpf.cas.cz/>



INSTITUTE
OF CHEMICAL
PROCESS
FUNDAMENTALS
OF THE ASCR

Garant MŽP: **Ing. Gabriela Bulková, MBA a Ing. Vlastislav Kotrč**

Další informace o výstupu:

Výstup byl vytvořen v rámci řešení projektu CEVOOH – Centrum environmentálního výzkumu: Odpadové a oběhové hospodářství a environmentální bezpečnost, jehož řešitelem byla Česká informační agentura životního prostředí (CENIA).

1 Obsah

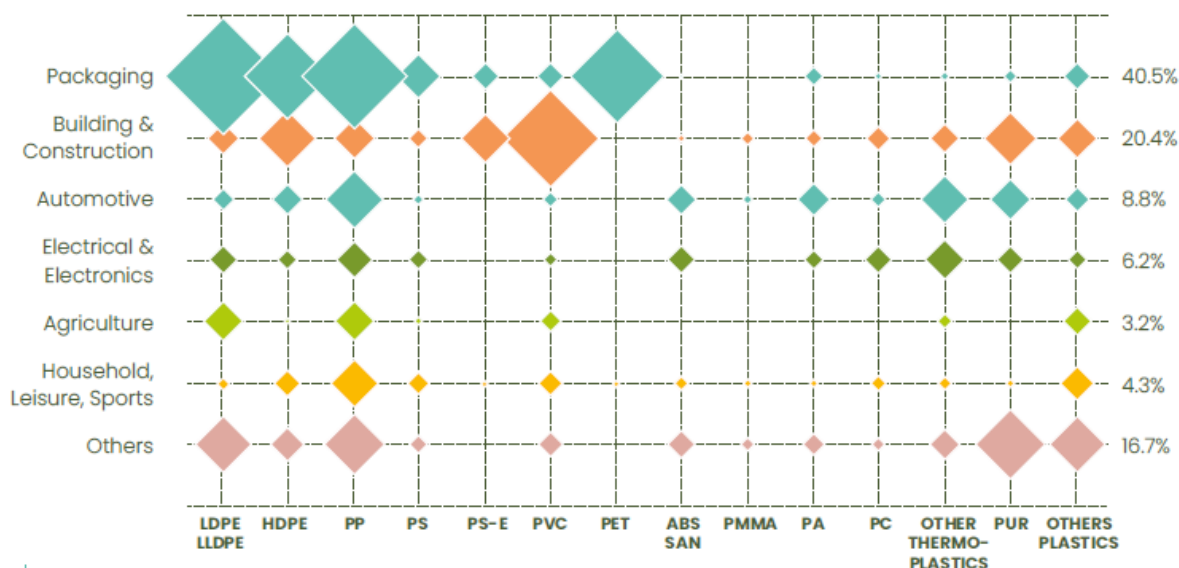
1	Obsah.....	4
2	Plasty a jejich produkce v Evropě	7
3	Chemická recyklace plastů: současná legislativa a její překážky	9
3.1	Definice pojmů	9
3.2	Legislativní aspekty chemické recyklace.....	11
3.2.1	Nařízení REACH	13
3.2.2	Souhrn	25
4	Chemická recyklace: termické technologie	26
4.1	Pyrolýza	26
4.2	Konvenční pyrolýza	29
4.3	Složení produktů pyrolýzy	30
4.3.1	Pyrolýza polyethylenu (PE)	31
4.3.2	Pyrolýza polypropylenu (PP)	35
4.3.3	Pyrolýza polystyrenu (PS)	40
4.3.4	Pyrolýza polyolefinů s polymery obsahující heteroatomy	43
4.3.5	Pyrolýza PP s příměsí PET	43
4.3.6	Pyrolýza PP s příměsí PUR	45
4.3.7	Pyrolýza PP s příměsí PA	45
4.3.8	Pyrolýza PP s příměsí SBR	45
4.3.9	Pyrolýza PP s příměsí PVC	46
4.3.10	Koncentrační limity pro heteroatomy v pyrolýzním oleji	47
4.4	Katalytická krakování/pyrolýza	48
4.5	Hydrokrakování	48
4.6	Mikrovlnná pyrolýza	48
4.7	Zplyňování a výroba syntézního plynu	49
4.7.1	Autotermní zplyňování	51
4.7.2	Alotermní zplyňování	52

4.7.3	Plazmové zplyňování.....	53
4.7.4	Možnosti využití syntézního plynu v rámci konceptu chemické recyklace odpadních plastů.....	54
5	Chemická recyklace (chemolýza).....	58
5.1	Typy polymerů vhodných pro chemolýzu.....	58
5.2	Příklady chemolýzních technologií pro konkrétní typy polymerů.....	59
5.3	Polyethylentereftalát (PET).....	60
5.3.1	Hydrolýza PET.....	61
5.3.2	Alkoholýza PET.....	62
5.3.3	Glykolýza PET.....	62
5.3.4	Aminolýza a amonolýza PET.....	64
5.3.5	Depolymerizační metody pro získání PET oligomerů.....	64
5.4	Polyurethany (PU, PUR).....	64
5.4.1	Hydrolýza PUR.....	65
5.4.2	Glykolýza PUR.....	66
5.4.3	Acidolýza PUR.....	66
5.4.4	Aminolýza PUR.....	67
5.5	Polyamidy (PA).....	67
5.5.1	Hydrolýza PA.....	68
5.5.2	Amonolýza PA.....	68
5.5.3	Glykolýza PA.....	68
5.6	Polykarbonáty (PC).....	68
5.6.1	Hydrolýza PC.....	68
5.6.2	Alkoholýza PC.....	69
5.6.3	Aminolýza PC.....	69
5.7	Kyselina polymléčná (PLA).....	69
5.8	Způsoby chemické recyklace plastů perspektivní pro průmyslové využití.....	70
5.9	Nové trendy v oblasti chemické recyklace.....	72
5.9.1	Foto-přeměna („photo-reforming“).....	72

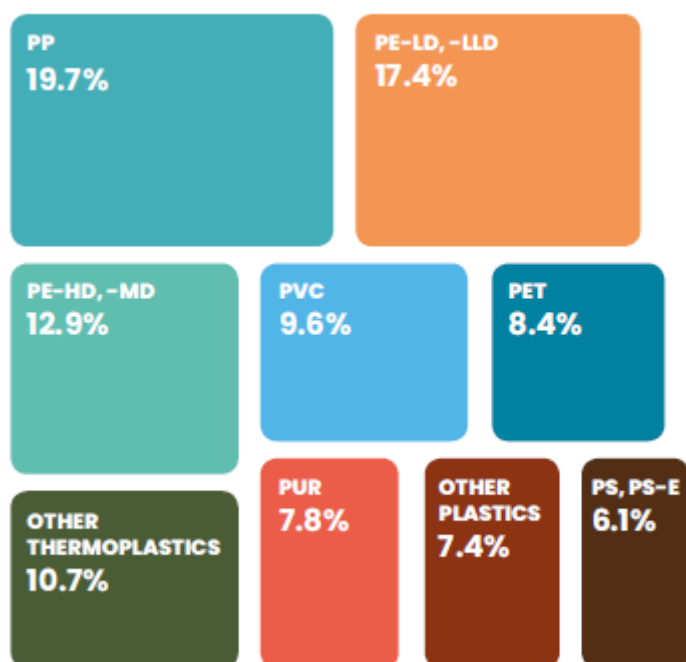
5.9.2	Mikrovlákná depolymerizace	72
5.9.3	Enzymatická depolymerizace	73
5.9.4	Subkritické a superkritické tekutiny	74
5.9.5	Iontové kapaliny	74
5.9.6	Hluboce eutektická rozpouštědla	75
5.10	Technické překážky chemolýzy plastů	75
6	Environmentální dopady chemické recyklace	77
7	Závěr	80
8	Seznam literatury	81

2 Plasty a jejich produkce v Evropě

Plasty jsou všudypřítomné v našem každodenním životě a jsou součástí obalů, budov, automobilů, elektroniky, používají se v zemědělství a dalších odvětvích. Výroba plastů je v současné době zhruba dvacetkrát vyšší, než byla v 60. letech 20. století a předpokládá se, že do roku 2050 se ještě téměř zčtyřnásobí [1]. Globální produkce plastů v roce 2020 byla zhruba 370 milionů tun [2] a při srovnání s rokem 2019 víceméně stagnuje. V Evropě pak byla produkce plastů v roce 2020 zhruba 55 milionů tun a byla od roku 2017 setrvale klesající. Podíl jednotlivých typů plastů a segmenty využití jsou uvedeny na Obr. 1. Nejvýznamnějším segmentem použití jsou plastové obalové materiály, následované stavebním průmyslem. V případě obalových materiálů jsou pak dominantně používány LDPE, HDPE, PP a PET. Podíl jednotlivých plastů na celkové produkci je pak uveden na Obr. 2 [3]. Z pohledu odpadů jsou pochopitelně nejvýznamnější skupinou obalové materiály vzhledem k velmi krátké životnosti a vysoké produkci.



Obr. 1 Podíly jednotlivých plastů na celkové produkci a jejich použití [3]



Obr. 2 Zastoupení jednotlivých plastů na celkové produkci [3]

V rámci EU27 v roce 2020 vzniklo zhruba 29,5 milionů tun plastových odpadů. Dle dat z roku 2015 pak pocházelo zhruba 60 % plastových odpadů z obalových materiálů, zbytek pak z elektroodpadů (8 %), automotive (5 %), stavebnictví (5 %) a ostatních aplikací [4]. Z hlediska zpracovávání bylo 34,6 % recyklováno, 42,0 % energeticky využito a 23,4 % uloženo na skládku. Podíl chemické recyklace pak byl pouze 0,2 % [3].

Chemická recyklace je intenzivně zvažována jako alternativní cesta k recyklaci mechanické pro zvýšení celkové míry recyklace plastů. Na rozdíl od mechanické recyklace totiž zejména termické metody chemické recyklace, což je pyrolýza a zplyňování, a částečně i chemolýza mohou využívat heterogennější vstupní surovinu včetně směsných či kontaminovaných plastů.

3 Chemická recyklace plastů: současná legislativa a její překážky

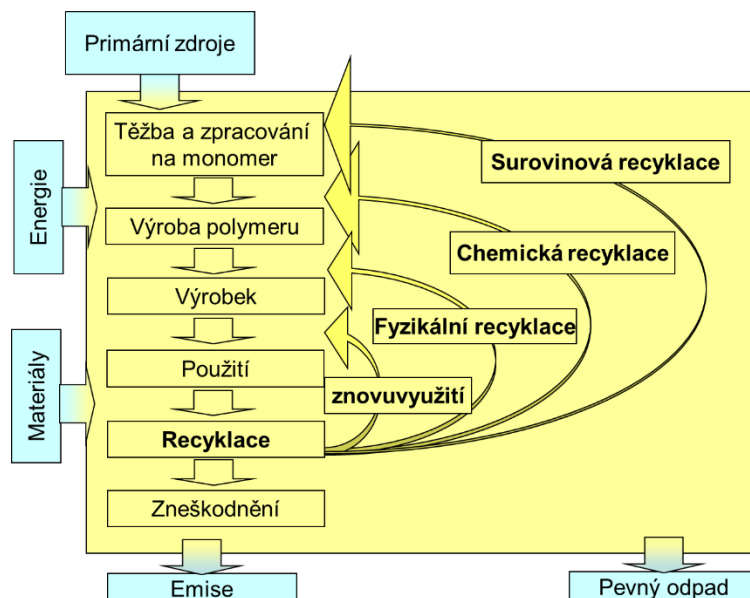
3.1 Definice pojmů

Z pohledu zákona vymezuje pojem recyklace Zákon o odpadech č. 541/2020 Sb. následovně:

„recyklace odpadu je způsob využití odpadu, jímž je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky, ať pro původní nebo pro jiné účely; recyklace odpadu zahrnuje přepracování organických materiálů, ale nezahrnuje energetické využití a přepracování na materiály, které mají být použity jako palivo nebo jako zásypový materiál“. Tato definice je totožná s definicí uvedenou ve Směrnici evropského parlamentu a rady 2008/98/ES o odpadech [5].

Pojem chemická recyklace jako takový tedy není přesně legislativně definován a ani zaveden do národní či evropské legislativy, ani do legislativy jiných států. V USA pak American Chemistry Council používá termín „Pokročilá recyklace“ (v originále Advanced recycling) v souvislosti s chemickou recyklací a tuto recyklaci definuje jako doplňkovou k mechanické recyklaci a jako proces vedoucí k opětovnému získání plastů či produktů [6].

Ve vědecké literatuře se pod pojmem „**chemická recyklace**“ (v anglických textech „chemical recycling“) rozumí depolymerační postupy a metody vedoucí přímo ke vzniku monomerů nebo oligomerů, které lze opětovně využít (bez nutnosti další modifikace) pro syntézu stejného či odlišného typu polymeru. Naproti tomu pojem „**surovinová recyklace**“ (v anglických textech „feedstock recycling“) zahrnuje termické metody depolymerizace vedoucí k rozkladu polymeru na nízkomolekulární látky, pevného, kapalného či plynného skupenství, které lze využít buďto jako palivo nebo jako surovinu (odtud název tohoto způsobu recyklace) pro výrobu celé škály sloučenin. Tyto sloučeniny, které jsou jinak vyráběny zpracováním primárních surovin především ropy, nacházejí využití v mnoha průmyslových segmentech. Surovinovou recyklací tedy získáme produkt, který slouží jako výchozí surovina pro přípravu řady látek, mezi nimi i monomerů, které nacházejí uplatnění při výrobě plastů. Pro lepší představu jsou surovinové toky jednotlivých recyklačních postupů zobrazeny na Obr. 3.



Obr. 3 Schématické znázornění životního cyklu plastového výrobku s různými scénáři jeho recyklace.

Na značné nejasnosti v souvislosti s definicí chemické recyklace a také rozpor mezi terminologií používanou v odborné a vědecké literatuře a legislativou pak upozorňuje i studie pro ECHA [42].

Pro potřeby této studie se pod pojem „chemická recyklace“ řadí všechny procesy, které plastový odpad přeměňují na cenné chemikálie, které se dále používají jako surovina v chemickém průmyslu. Tyto technologie zahrnují pyrolýzu, zplyňování, chemickou depolymerizaci, katalytické krakování a reformování a hydrogenaci apod. Při chemické recyklaci se plastový odpad přeměňuje na surovinu, tj. monomery, oligomery a vyšší uhlovodíky, které lze použít k výrobě polymerů podobných panenským k výrobě nových plastových výrobků, tj. víceméně dle definice American Chemical Council [6].

Chemickou recyklaci lze principiálně rozdělit do dvou hlavních kategorií v závislosti na stupni a typu rozkladu, kterému bude plastový odpad podléhat:

1. **Chemická depolymerizace** = plasty na monomery chemickou reakcí (nazývaná také chemolýza či solvolýza).
2. **Termická depolymerizace** = plasty na monomery tepelnou degradací.

Do skupiny chemické recyklace jsou někdy nesprávně zařazovány i technologie zahrnující **čištění odpadních plastů za využití rozpouštědel** (v anglických textech „Solvent based purification“). Jedná se např. o pilotní projekty CreaSolv (Německo), APK–Newcycling (Rakousko), Polystyvert (Kanada), Ineos (Německo), PureCycle (USA), apod. V těchto případech se však nejedná o metody chemické

recyklace, neboť při nich nedochází k záměrné depolymeraci odpadních plastů a chemická struktura polymerů zůstává nezměněna.

3.2 Legislativní aspekty chemické recyklace

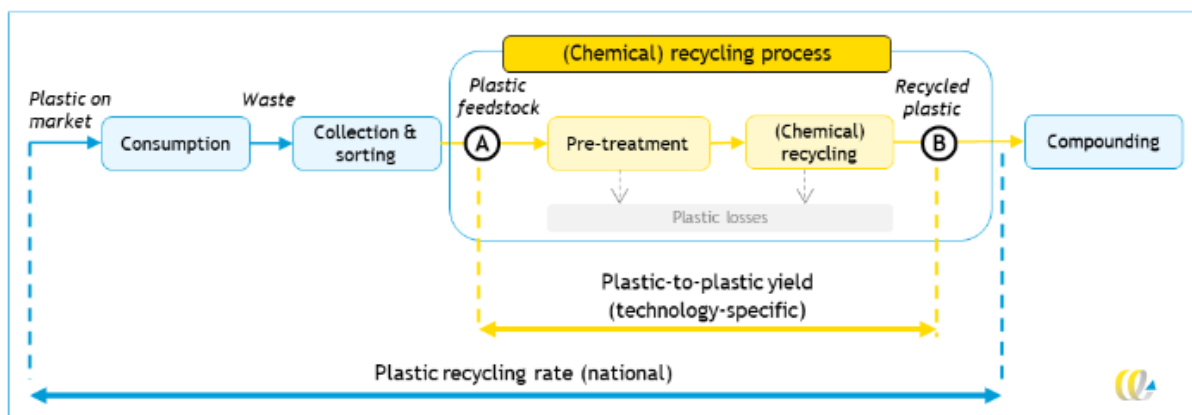
Zákon č. 541/2020 Sb. O odpadech definuje v §11 recyklaci následovně: „*způsob využití odpadu, jímž je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky, ať pro původní nebo pro jiné účely; recyklace odpadu zahrnuje přepracování organických materiálů, ale nezahrnuje energetické využití a přepracování na materiály, které mají být použity jako palivo nebo jako zásypový materiál*“. Podobně pak Prováděcí rozhodnutí komise (EU) 2019/1004 ze dne 7. června 2019 [8] uvádí: „*...municipal waste materials enter recovery operations whereby those materials are used principally as a fuel or other means to generate energy, the output of such operations that is subject to material recovery, such as the mineral fraction of incineration bottom ash or clinker resulting from co-incineration, **shall not be included in the amount of municipal waste recycled** with the exception of metals separated and recycled after incineration of municipal waste. Metals incorporated in the mineral output of the co-incineration process of municipal waste shall not be reported as recycled.*“. To znamená, že procesy vedoucí k energetickému využití odpadů nelze označit za recyklaci.

V tomto směru je nutné konstatovat, že v případě termické depolymerizace, což je pyrolýza, je hlavním produktem pyrolýzní olej, který je veden na další zpracování, a to může být jak na výrobu nových plastů, tak jeho použití jako paliva. Využití jako paliva je pak evidentně v rozporu s výše uvedenými definicemi.

V případě mechanické recyklace lze recyklovaný podíl stanovit relativně jednoduše. V případě **recyklace chemické, zejména v případě termických metod, to ovšem již tak jednoduché není. Nicméně principy použité pro mechanickou recyklaci lze uplatnit i pro chemickou recyklaci, přestože je mnohem komplexnější a celý hodnotový řetězec zahrnuje několik kroků. Nejčastěji je uváděn jako vhodný přístup pomocí hmotnostní bilance (mass balance method) [9, 10]. „Mass balance“ metoda pak má několik variant výpočtu, a to zejména:**

- Technical balance – Recyklovaný obsah lze alokovat pouze na základě toho, co je teoreticky obsaženo ve výstupním produktu. Všechny výrobky dostávají poměrný podíl recyklovaného obsahu na vstupech.
- Polymers only – Volně alokovat lze pouze recyklovaný obsah přítomný ve výstupech přímo spojených s výrobou polymerů.
- Fuels exempt – Recyklovaný obsah ve všech výstupech kromě energetického využití a procesních ztrát lze volně alokovat.
- Free allocation – Recyklovaný obsah ve všech výstupech kromě procesních ztrát lze volně alokovat.

Problematikou výpočtu recyklovaného podílu v rámci chemické recyklace se obsáhle zabírá studie CE Delft pro Ministerstvo životního prostředí v Nizozemí [10]. Pro výpočet byl využit „*plastic-to-plastic yield*“, tj. množství nových plastů vyrobených z plastového odpadu na vstupu do recyklace, přičemž ze vstupu se počítá pouze obsah plastů, a nikoliv dalších znečišťujících složek jako může být vlhkost, biomasa atd. Podobně se pak na výstupu počítá pouze recyklovaný plast použitý pro výrobu plastů, a nikoliv na energetické využití či výrobu jiných chemikálií. Pro pyrolýzu a zplyňování byl tedy z dostupných „*mass balance*“ metod použit „*fuel exempt*“ přístup, který považují autoři studie za nejvíce vyhovující z diskutovaných. V případě pyrolýzy byla zohledněna její energetická náročnost spojená s částečným energetickým využitím vstupního plastového odpadu, který je konvertován na pyrolýzní plyn většinou využívaný na otop reaktoru. Tato hodnota nicméně může být relativně variabilní s ohledem na specifika technologie a preferované produkty. Dále bylo zohledněno, že hlavní surovinou pro chemickou recyklaci a výrobu plastů je pyrolýzní olej, který je nicméně většinou veden do rafinerie spolu s fosilními ropnými produkty, takže z celého procesu vystupuje řada různých produktů a právě principy hmotnostní bilance musí být využity. **Recyklovaný podíl** plastů je pak vypočítán jako množství recyklovaných plastů určených k polymeraci děleno množstvím plastů na vstupu do recyklace po sběru a třídění (viz Obr. 4). Místo výpočtu pro recyklovaný podíl plastů je v souladu s Prováděcím rozhodnutím komise (EU) 2019/1004.



Obr. 4 Schéma procesu a definice výpočtu recyklovaného podílu v případě plastový odpadu na plasty, převzato z [10].

Studie pak uvádí na základě tohoto principu, že k **výrobě plastů je použito 49 % ze vstupního plastového odpadu do procesu pyrolýzy, a to na základě obecných čísel** [10]. Nicméně hodnotu lze dle definované metodiky přepočítat pro každou technologii. Studie také uvádí, na základě dotazníkového šetření, indikativní hodnoty výpočtu, a to pro depolymeraci PET až 97% recyklaci, v případě zplyňování pak pouze k 34% recyklaci [10]. Dále jsou pak na základě jejich zkušeností uvedena i následná doporučení:

- je nutná podrobnější znalost a variabilita vstupního plastového odpadu s ohledem na množství a kvalitu,
- celá řada technologií je ve velmi pokročilé fázi vývoje, takže jejich implementace v průmyslovou praxi může být relativně rychlá,
- je vhodné stanovit pravidla pro výpočet pomocí hmotnostní bilance na celoevropské úrovni z důvodu prevence vzniku odlišných pravidel na národní úrovni,
- studie a výpočet je zaměřen na princip plasty na plasty, takže není zohledněna případná produkce rozpouštědel či dalších materiálů, na což je vhodné zaměřit v budoucnu pozornost.

Řada stakeholderů z plastikářského průmyslu a je reprezentující asociace jako jsou CEFIC (European Chemical Industry Council) či Plastic Europe vyžadují rychlé stanovení harmonizovaného výpočtu recyklovaných plastů v EU v rámci chemické recyklace jako klíčového kroku pro její masivnější uplatnění a splnění recyklačních cílů, přičemž podporují „fuel exempt“ model bilanční metody.

3.2.1 ***Nariadení REACH***

3.2.1.1 Látky vzbuzující obavy v plastech

Plasty obsahují rovněž řadu látek potenciálně vzbuzující obavy („substances of concern“, SoC), které se využívají pro funkční modifikaci plastů jako stabilizátory, plastifikátory či zpomalovače hoření. Látky potenciálně vzbuzující obavy („substances of concern“, SoC) jsou látky, které jsou podle nařízení REACH identifikovány jako látky vzbuzující mimořádné obavy („substances of very high concern“, SVHC), látky zakázané Stockholmskou úmluvou (POP), specifické látky omezené v předmětech uvedených v příloze XVII nařízení REACH a také specifické látky regulované podle zvláštních odvětvových / produktových právních předpisů [11]. První skupina obsahuje látky vzbuzující mimořádné obavy. Pojem látek vzbuzujících velmi velké obavy (SVHC) je definován v nařízení EU REACH (článek 57) a zahrnuje látky, které jsou karcinogenní, mutagenní a toxické pro reprodukci (CMR); perzistentní, bioakumulativní a toxické (PBT); velmi perzistentní a velmi bioakumulativní (vPvB), mají vlastnosti narušující endokrinní systém (ED) nebo takové, u nichž existují vědecké důkazy o závažných účincích na lidské zdraví nebo životní prostředí, které vyvolávají stejnou úroveň obav jako látky uvedené v článku 57 (a) až (e)). Ty jsou identifikovány případ od případu, jak je uvedeno v článku 59 [12].

Kromě kandidátského seznamu SVHC pro EU zavádějí členské státy EU své vnitrostátní požadavky. Například Nizozemsko zavedlo neúplný seznam 1 400 látek, které podle různých mezinárodních zákonů a smluv splňují kritéria SVHC. Cílem nizozemské vlády je nahradit nebo předcházet a minimalizovat expozici těmto látkám [13].

Seznam SVHC je uveden v kandidátském seznamu látek vzbuzujících velmi velké obavy pro autorizaci, který vede Evropská agentura pro chemické látky (ECHA), a je založen na návrzích na zařazení konkrétní látky na seznam předložený členskými státy EU nebo samotnou agenturou ECHA na žádost Komise. V současné době je na kandidátském seznamu pro autorizaci více než 200 látek. Po zařazení

látky jako látky SVHC do tohoto seznamu musí dodavatelé této látky poskytnout bezpečnostní listy, informovat o jejím bezpečném použití, reagovat na požadavky spotřebitelů související s její přítomností v předmětech do 45 dnů a oznámit agentuře ECHA, zda předměty, které vyrábějí, obsahují SVHC v množství větším než jedna tuna na výrobce/dovozce za rok a pokud je látka v těchto předmětech přítomna v koncentraci vyšší než 0,1 % (w/w) [14,15]. Navíc, dodavatelé předmětů, které obsahují SVHC látku v koncentraci $\geq 0,1$ % hm., jsou povinni oznámit tento předmět do databáze SCIP vedené u ECHA (povinnost dle Waste Framework Directive).

Látky SVHC ze seznamu kandidátských látek by mohly být zahrnuty do seznamu autorizací (REACH, příloha XIV) na základě jejich vnitřních vlastností, širokého použití a vysokých objemů. Autorizace si klade za cíl „zajistit, aby rizika související s látkami vzbuzujícími velmi velké obavy (SVHC) byla řádně kontrolována po celou dobu jejich životního cyklu, a podporovat postupné nahrazování látek vzbuzujících mimořádné obavy vhodnými alternativami (méně nebezpečné látky, nové technologie a procesy), pokud jsou dostupné technicky a ekonomicky proveditelné alternativy“ [14,16].

Dalším opatřením na ochranu lidského zdraví a životního prostředí před látkami vzbuzujícími obavy je přidání látky samotné, ve směsi nebo v předmětech na Seznam omezení (REACH, příloha XVII). Tento seznam specifikuje podmínky, které podstatně omezují nebo zakazují používání určitých látek na trhu EU, a obsahuje 69 položek od května 2021 [14,17].

Právní předpisy EU regulují látky s nepříznivými účinky na lidské zdraví a životní prostředí. Například směrnice RoHS omezuje používání nebezpečných látek v elektrických a elektronických zařízeních [18]. V současné době je omezeno používání deseti látek, které zahrnují těžké kovy (používané jako stabilizátory), zpomalovače hoření a změkčovadla. V elektrických a elektronických zařízeních jsou povoleny pouze velmi nízké koncentrace (u většiny omezených látek nižší než 0,1 % hmotnosti, s výjimkou kadmia – 0,01 %). Nařízení o materiálech a předmětech určených pro styk s potravinami (1935/2004) [19] a doprovodné předpisy, např. opatření pro implementaci plastů (10/2011) [20], stanoví specifické požadavky pro plastové výrobky a materiály přicházející do styku s potravinami. Podobně i směrnice o bezpečnosti hraček (2009/48/ES) omezuje používání látek potenciálně vzbuzujících obavy v hračkách [21].

Další skupina látek potenciálně vzbuzujících obavy – perzistentní organické polutanty (POPs), je regulována Stockholmskou úmluvou, jejímž cílem je celosvětově eliminovat nebo drasticky omezit výrobu a používání těchto látek. POPs zahrnují organické chemické látky, které jsou charakteristické svou perzistencí, bioakumulací a transportem v životním prostředí. Tyto látky jsou toxické pro člověka a volně žijící zvířata. Zahrnují pesticidy, průmyslově vyráběné chemikálie a chemikálie produkované neúmyslně v průmyslových procesech, např. spalováním nebo degradací. Jsou uvedeny v různých přílohách: Příloha A – POPs, které jsou předmětem eliminace; Příloha B – POPs, jejichž výroba a použití musí být omezeno; a příloha C – chemické látky, u kterých je třeba omezit neúmyslné úniky [22]. Ustanovení Stockholmských úmluv jsou v EU implementována nařízením o POPs, jehož cílem je odstranit a omezit POPs a zajistit bezpečné nakládání se zásobami a toky odpadů [23].

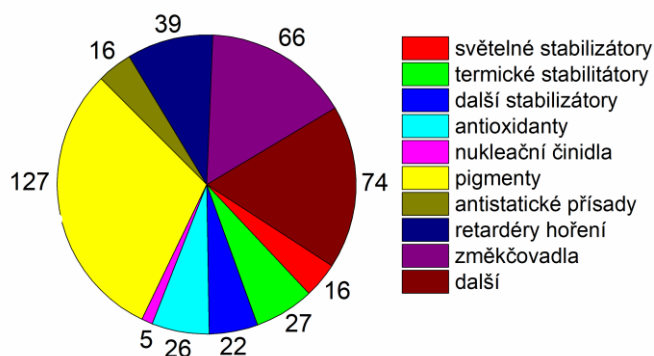
SoC byly identifikovány v mnoha skupinách plastových výrobků, jako je spotřební zboží (např. plastové boty, matrace, hračky pro domácí mazlíčky), výrobky pro děti, stavební materiály (např.

podlahy, trubky, tapety), elektronika včetně televizorů, mobilní telefony a další domácí spotřebiče, nábytek, vozidla včetně čalounění a kování, obaly a obaly na potraviny a recyklované plasty [24].

Nejběžnějšími toky plastového odpadu obsahujícího nebezpečné látky jsou však plasty z odpadu z elektrických a elektronických zařízení (WEEE), vozidel s ukončenou životností (ELV) a stavebního a demoličního odpadu (C&D) [25]. Látky byly nalezeny ve výrobcích vyrobených z nebo obsahujících PVC, PES, PA, PUR, EPS, HIPS, ABS, PC, PS, PE, PP, PET, epoxidové pryskyřice, pryž a další plasty. Neznamená to však, že se v těchto typech výrobků vždy vyskytují nebezpečné látky [24].

SoC byly použity v plastových výrobcích jako stabilizátory, barviva, změkčovadla, nadouvadla, katalyzátory, retardéry hoření, monomery, síťovadla, modifikátory řetězce, tvrdidla, antioxidanty, antimikrobiální látky, rozpouštědla a další [13,24]. Tyto látky lze v produktech používat v různých koncentracích [13].

Většina těchto látek se používá jako přísady při výrobě plastových výrobků. Používají se ke zlepšení zpracovatelnosti a úpravě fyzikálních nebo chemických vlastností finálního plastového materiálu a k dosažení jeho požadovaných vlastností. Iniciativa pro plastová aditiva („Plastic additives initiative“) od agentury ECHA a partnerů z odvětví uvádí více než 400 funkčních aditiv nebo pigmentů používaných v plastech, registrovaných podle nařízení REACH v množství více než 100 tun za rok. Je zaměřena na zpomalovače hoření, změkčovadla, stabilizátory, antioxidanty a další přísady a nezahrnuje přísady nebo pigmenty, které se v EU nikdy nepoužívaly nebo již nepoužívají, ale mohou být přítomny v dováženém zboží [26]. Souhrn všech kategorií aditiv a počet různých látek, které byly identifikovány v každé kategorii, lze vidět na Obr. 5.



Obr. 5 Kategorie aditiv a množství různých látek v každé kategorii [26].

Aditiva mohou být přítomna v polymeru jako látky samotné nebo reagovat v polymerní matici. V druhém případě se reaktivní přísady z plastů nevytluhují kvůli silnějším vazbám s molekulami v polymerní matici. V prvním případě však aditiva interagují s polymery prostřednictvím slabších nekovalentních vazeb. V důsledku toho se mohou vytluhovat do životního prostředí během zamýšleného životního cyklu a odpadní fáze plastového produktu [25]. Vyluhování pouze

prostřednictvím molekulární difúze je však považováno za velmi pomalý proces a většina SoC se uvolňuje do životního prostředí v důsledku opotřebení a rozměňování plastového výrobku [27]. Přestože aditiva se používají po desetiletí, mnohá z nich byla identifikována jako nebezpečná pro lidské zdraví a životní prostředí [28,29].

Aditiva, která často způsobují četná zdravotní a bezpečnostní rizika, jsou změkčovadla (ftaláty), zpomalovače hoření (bromované a chlorované) a těžké kovy používané jako stabilizátory (kadmium a olovo) [30]. Bylo zjištěno, že ftaláty jsou karcinogenní a ovlivňují neurovývoj, reprodukční a dýchací systém [29]. Bromované retardéry hoření jsou spojovány s reprodukčními, endokrinními, behaviorálními a neurovývojovými účinky a mohou dokonce způsobit rakovinu [28]. Vystavení těžkým kovům, jako je olovo, může ovlivnit nervový, trávicí, reprodukční a dýchací systém a narušit výkon enzymů a normální funkci DNA [31]. Tyto přísady jsou také látkami, které mohou způsobovat problémy během recyklačních procesů [30]. Ftaláty, stabilizátory (olovo a kadmium) a zpomalovače hoření, které jsou v současné době na kandidátském seznamu SVHC podle nařízení REACH, jsou uvedeny v Tab. 1 [32]. Jsou zde také uvedeny limity pro látky na seznamu omezení REACH.

Změkčovadla používaná ke zlepšení pružnosti plastů se nacházejí hlavně v plastovém odpadu z PVC. Těžké kovy používané k ochraně materiálu před tepelnou degradací se také často nacházejí v PVC plastech [25,33]. Bromované retardéry hoření používané pro požární odolnost v plastových výrobcích se často nacházejí v plastech z WEEE [25]. Pokud nejsou odstraněny, mohou tyto SoC dále cirkulovat v životním prostředí, mohou se rozkládat na menší a pravděpodobně toxické, perzistentní a bioakumulativní molekuly a mohou být přijímány zvířaty a rostlinami, a nakonec vstoupí do potravního řetězce [33].

Švédská chemická agentura zkoumala přítomnost omezených látek, jako jsou změkčovadla, retardéry hoření, olovo, kadmium a dimethylformamid/methylacetamid, v plastových výrobcích. Vzorky byly odebrány od více než padesáti společností a obsahovaly předměty, které lze nalézt v domácím prostředí, jako je zahradní technika, koupelnové výrobky, sportovní potřeby, tašky a pracovní rukavice. Ze 160 výrobků více než 50 % obsahovalo zakázané látky v různých úrovních, přičemž 14 výrobků obsahovalo zakázané látky nad limitními hodnotami [34]. V tomto šetření však nebyly analyzovány všechny plastové výrobky na všechny zakázané látky; tyto statistiky proto nejsou jednoznačné a pouze ilustrují rozsah přítomnosti různých omezených látek ve spotřebních výrobcích.

Tab. 1 Změkčovadla (ftaláty), stabilizátory (olovo a kadmium) a zpomalovače hoření na seznamu kandidátů SVHC podle nařízení REACH a seznamu omezení 2020 (příloha XVII nařízení REACH).

Skupina látek	Název látky	ES číslo	Aplikace	Limit
Kadmium	Kadmium (Cd)	231-152-8	Barevný pigment a stabilizátor v plastových výrobcích	Koncentrace kadmia (vyjádřeno jako kov Cd) v plastovém materiálu $\leq 0,01$ %

Olovo	Olovo (Pb)	231-100-4	Stabilizátory ve stavebních materiálech, podlahách, nábytku, hračkách, záclonách, barvách, elektronickém vybavení, obuvi	<0,05 % Limit se nepoužije, pokud lze prokázat, že rychlost uvolňování olova z takového předmětu nebo jakékoli takové přístupné části předmětu, ať už potaženého nebo nepotaženého, nepřesahuje 0,05 µg/cm ² za hodinu.
Ftaláty	BBzP DEHP DnBP DiBP DnPeP DCHP DiPeP DHNU DnHP DMEP	201-622-7 204-211-0 201-557-4 201-553-2 205-017-9 201-545-9 210-088-4 271-084-6 201-559-5 204-212-6	Změkčovadla v měkkých plastových hračkách, plastových lahvích, pláštěnkách, botách, potravinových obalech	DEHP+DBP+BBP<=0,1 %
Zpomalovače hoření	BDE-209 HBCDD TCEP DDC-CO	214-604-9 221-695-9, 247-148-4 204-118-5 236-948-9	Elektronika, textil a nábytek, izolace budov, automobily a jiná vozidla, podlahy, potrubí, spotřebiče	BDE - zakázáno jako látka. Méně než 0,1 % v předmětu nebo jeho části. Výjimky: náhradní díly letadel, vozidel nebo strojů, elektrická a elektronická zařízení

Zdroj: [32]

Přítomnost omezených nebezpečných látek v tocích plastového odpadu může představovat technické a právní výzvy pro recyklaci takového odpadu pro různé zúčastněné strany v řetězci recyklace plastového odpadu, včetně výrobců produktů z recyklátů [30], protože nebezpečné látky se mohou uvolnit během různých procesů obnovy a recyklace [149,33]. Například studie [35] odhalila, že toxické zpomalovače hoření byly identifikovány ve vysokých koncentracích v určitých tocích plastového odpadu určených k recyklaci. Ještě důležitější je, že byly nalezeny v různých nových spotřebních výrobcích vyrobených z recyklovaných plastů. Navíc látky, které dnes nejsou povoleny v nových plastových výrobcích, mohou být stále přítomny v tocích plastového odpadu jako starší přísady z produktů s dlouhou životností uváděných na trh v minulosti, například PVC podlahy nebo plasty z OEEZ [24]. Kromě toho mohou zakázané látky vstupovat do toků plastového odpadu z produktů dovážených ze zemí mimo EU/EHP. Například roční dovoz výrobků na bázi tvrdého PVC stabilizovaného olovem (např. trubky, okenní rámy, kování, okenice atd.) se v posledním desetiletí neustále zvyšuje, zejména z asijských zemí, kde není olovo v aplikacích PVC omezeno. Kromě toho na základě konzultací mezi zeměmi WTO na začátku roku 2016 výroba předmětů vyrobených z tvrdého PVC stabilizovaného olovem nepřestane a očekává se, že dovoz těchto předmětů do zemí EU bude pokračovat [36]. Recyklátoři se proto budou muset s těmito staršími aditivami a přísadami v dovážených výrobcích vypořádat v nadcházejících letech.

Je nutné konstatovat, že tyto látky se nevyskytují významněji v obalových materiálech, ale jejich hlavními zdroji jsou plasty z elektroodpadů, autovraků či stavební a demoliční odpady. Nejvýznamnější představitelé látek vzbuzující obavy jsou ftaláty, bromované zpomalovače hoření a těžké kovy (zejména Cd a Pb), pro které jsou stanoveny i restriktivní limity s ohledem na obsah v plastech [42]. Odpadní plasty navíc mohou obsahovat některé nebezpečné látky, které jsou již v současnosti zakázané či mohou být přítomny v importovaných plastech ze zemí mimo EU. Přítomnost těchto látek pak vzbuzuje obavy i s ohledem na jejich chování a distribuci v rámci recyklace, a to včetně chemické recyklace, neboť byly opakovaně nalezeny ve výrobcích z recyklovaných plastů. Osud těchto látek v rámci chemické recyklace je nejasný a neexistuje v současné době dostatek informací o jejich chování, a to zejména v rámci chemolýzy, ale ani v případě termických metod. V případě termických metod existuje pouze několik laboratorních studií zaměřených na chování BFR v rámci pyrolýzy, které ukazují, že dochází dominantně k jejich transferu do pevného či plynného produktu, a nikoliv kapalného pyrolýzního oleje.

3.2.1.2 Povinnosti spojené s Nařízením REACH

V rámci procesu je nutné také reflektovat nařízení REACH, neboť chemické látky jsou v zemích EU uváděny na trh v souladu s nařízením (ES) č. 1907/2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek (nařízení REACH), v platném znění, a nařízením (ES) č. 1272/2008 o klasifikaci, označování a balení látek a směsí (nařízení CLP), v platném znění. Této problematice se poměrně rozsáhle věnuje studie zpracovaná pro ECHA [42]. Recyklace je principiálně zpětným získáváním látky či směsí látek a na recyklaci či zpětné získávání látky z odpadu se pohlíží jako výrobu této látky s povinností registrace této látky dle nařízení REACH, takže z legislativního hlediska je nutné dodržovat jak odpadovou legislativu, tak legislativu chemickou a je v tomto směru důležité v jaké fázi celého procesu chemické recyklace se daný subjekt nachází. **V případě zpracování odpadu a nakládání s odpadem je nutné dodržovat veškeré povinnosti spojené s odpadovou legislativou** včetně jeho klasifikace (ostatní vs. nebezpečný), podmínek pro přeshraniční přepravu odpadu či nařízení o perzistentních organických polutantech [42]:

Vzhledem k variabilitě složení plastových odpadů může zejména toto působit problémy zejména pak při dalším nakládání s odpady. Plasty obsahují látky vzbuzující obavy, jejich přítomnost a další povinnosti s tím spojené jsou regulovány v rámci REACH. Nicméně ve výrobcích dovážených ze zemí mimo EU není obsah těchto látek často znám a v mnoha případech jejich obsah překračuje 0,1 hm. %, jakožto hranice pro reporting jejich obsahu [42]. Podobně principiálně mohou působit problémy látky zakázané, např. dle Nařízení o POPs, které jsou v současné době zakázané, ale v minulosti bylo jejich použití možné a dnes se vyskytují v odpadech. Studie pro ECHA pak také uvádí, že z pohledu uvádění recyklátů na trh je **klíčové připravit specifické normy pro plastové odpady a stanovení „end-of-waste“ kritérií a pokynů pro jejich implementaci s ohledem na kvalitu a bezpečnost recyklovaných materiálů z plastů, a to zejména na celoevropské úrovni** [42].

Z pohledu chemické legislativy pak recyklace musí splnit následující podmínky:

- Registrace látky v rámci REACH.

- Klasifikace látky dle CLP nařízení.
- Notifikace látek vzbuzujících mimořádné obavy

Provozovatelé recyklačních procesů, které vedou k produkci chemických látek samotných nebo obsažených ve směsích jsou považováni za Výrobce a mají povinnost registrace látek, neboť podle čl. 6 nařízení REACH je každá společnost vyrábějící chemickou látku v množství 1 tuna nebo větším za rok povinna látku registrovat podle tohoto nařízení před tím, než ji uvede na trh v EU. V oddílu 2 přílohy VI nařízení REACH jsou uvedeny parametry identifikace látky, které se uvádějí při identifikaci látky za účelem registrace. Je třeba uvádět všechny nezbytné kvalitativní analytické údaje specifické pro identifikaci látky, jako jsou údaje o ultrafialovém záření, infračerveném záření, nukleární magnetické rezonanci, hmotnostním spektru nebo difrakci, tj. platí veškeré povinnosti spojené s REACH [42, 47]. V případě chemické recyklace jsou pak výstupem procesu většinou meziprodukty (dle článku 3 odstavce 15), které jsou vedeny na další zpracování. V případě pyrolýzy je tímto meziproduktem pyrolýzní olej, který je veden na další zpracování do rafinerie, viz registrace jako meziproduktu pro pyrolýzní olej z odpadních pneumatik a gumy (EC/List No.: 948-949-8) [43]. Článek 3 bod 15 Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 pod písmeny a-c rozlišuje tyto meziprodukty:

- a) neizolovaný meziprodukt,
- b) izolovaný meziprodukt na místě,
- c) přepravovaný izolovaný meziprodukt.

Zjednodušeně lze konstatovat, že neizolovaný meziprodukt není záměrně odebírán ze zařízení, ve kterém proces či syntéza probíhá, na tento meziprodukt se dle článku 2 bodu 1c Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 REACH nevztahuje.

Nařízení REACH se vztahuje na izolované meziprodukty, a to na izolované meziprodukty na místě a přepravované izolované meziprodukty. Výrobce izolovaného meziproduktu v množství 1 tuna nebo větším za rok musí svou látku registrovat podle nařízení REACH. Přitom musí potvrdit, že se látka používá jako izolovaný meziprodukt podle kritérií stanovených v čl. 3 odst. 15 nařízení REACH.

Požadavky na registraci izolovaných meziproduktů a přísně kontrolované podmínky jsou uvedeny v čl. 17 nařízení REACH pro izolované meziprodukty na místě a v čl. 18 pro přepravované izolované meziprodukty. Požadavky na registraci se liší podle toho, zda se jedná o izolovaný meziprodukt na místě, nebo o přepravovaný izolovaný meziprodukt.

Žadatel o registraci izolovaného meziproduktu může využít snížené požadavky na informace, pokud je meziprodukt vyráběn nebo používán za přísně kontrolovaných podmínek. Izolovaný meziprodukt, který není vyráběn nebo používán za přísně kontrolovaných podmínek, se musí registrovat v plném rozsahu v souladu s čl. 10 nařízení REACH.

Přísně kontrolované podmínky jsou definovány v čl. 18 odst. 4 nařízení REACH. Látky registrované jako izolované meziprodukty a vyráběné a používané za přísně kontrolovaných podmínek podléhají

sníženým požadavkům na informace, sníženému poplatku za registraci a osvobození od hodnocení dokumentace a hodnocení látky v souladu s čl. 49 nařízení REACH.

Dále pak platí dle článku 6, že na monomery používané jako izolované meziprodukty na místě nebo přepravované izolované meziprodukty se nevztahují články 17 a 18 (článek 6, bod 2) a každý výrobce nebo dovozce polymeru podá agentuře žádost o registraci pro monomerní látky nebo jiné látky jsou-li splněny obě následující podmínky:

- polymer obsahuje nejméně 2 % hmotnostní těchto monomerních látek nebo jiných látek ve formě monomerních jednotek a chemicky vázaných látek,
- celkové množství těchto monomerních látek nebo jiných látek představuje 1 tunu nebo více za rok,

a to podle článku 6 bodu 3. Takže v případě monomerů pro výrobu polymerů, a to i z chemické recyklace, nelze zjednodušenou registraci aplikovat [42, 47]. Výjimku z registrace REACH pak mají dle článku 2 bodu 9 polymery. Nutná je registrace monomerů a případně dalších látek, které v hodnotovém řetězci do výroby polymeru vstupují. Registrace se provádí elektronicky u agentury ECHA. Podání žádosti o registraci podléhá poplatku podle nařízení (ES) č. 340/2008, v platném znění.

Podle prováděcího nařízení Komise (EU) 2019/1692, o uplatňování některých ustanovení nařízení REACH týkajících se registrace a sdílení údajů po uplynutí konečné lhůty pro registraci zavedených látek, musí společnost, která chce žádat o registraci látky, předložit agentuře ECHA dotaz, zda byla pro danou látku předložena registrace, aby mohla zahájit jednání o sdílení údajů. Dotaz se připravuje v nástroji IUCLID a předkládá se agentuře ECHA prostřednictvím portálu REACH-IT.

REACH nicméně umožňuje výjimku z registrace pro látky, které byly již registrovány, a to dle článku 2 bodu 7d, který říká [46, 47]:

„d) látky samotné nebo obsažené ve směsích nebo v předmětech, které byly registrovány v souladu s hlavou II a které jsou zpětně získány ve Společenství, pokud

- je látka, která je výsledkem procesu zpětného získání, totožná s látkou, která byla registrována v souladu s hlavou II; a*
- podnik provádějící zpětné získání látky má k dispozici informace vyžadované článkem 31 nebo 32 vztahující se k látce, která byla registrována v souladu s hlavou II.“*

Pro aplikaci této výjimky je nutné znát podrobně vlastnosti látek a prokázat shodu s dříve registrovanými látkami. Je nutné také zdůraznit, že například pyrolýzní olej z plastů nevzniká jinak než pyrolýzou těchto plastových odpadů [42]. V případě chemické recyklace například chemolýzou odpadů je tato výjimka odůvodnitelná, neboť předpokládá zpracování plastového odpadu známého složení a vznik známých látek. Pro jiné postupy chemické recyklace nicméně může být výrazně obtížnější toto zdůvodnění shody demonstrovat a mít k dispozici informace vyžadované článkem 31 a 32 zejména v případě obtížně definovatelných a variabilních plastových odpadů.

Právě složení látek je klíčové z hlediska REACH, kdy se látky dělí na jednosložkové, vícesložkové a látky s neznámým nebo proměnlivým složením (tzv. UVCB látky). Definice UVCB látek je „látko tvořena mnoha různými složkami, z nichž některé nemusejí být známy, složení může být proměnlivé nebo obtížně předpověditelné“ [49]. Zejména termické metody chemické recyklace, jako je například pyrolýza vedou k produktům variabilního složení v závislosti na podmínkách a složení vstupu, takže výstupní produkty mají charakter UVCB látek. Právě složení vstupu a proces samotný jsou pak klíčové pro zdůvodnění podobnosti s již registrovanými látkami. Nicméně v případě kolísání složení těchto látek v před-definovaném rozpětí a jejich důkladné kvalitativní a kvantitativní charakterizaci složení lze v případě shody s dříve registrovanou látkou výjimku aplikovat.

V případě termických metod je pak velmi důležité i chování látek vzbuzujících obavy a zejména látek vzbuzujících mimořádné obavy při daném procesu spojené s rizikem obsahu těchto látek v produktu vyšším než 0,1 hm. %. Zde je nutné konstatovat, že znalost chování všech látek vzbuzujících mimořádné obavy při různých procesech chemické recyklace je v současné době velmi limitovaná, a to i ve vědecké literatuře. Změkčovadla, retardéry hoření a stabilizátory byly označeny jako přísady představující nejvyšší riziko pro lidské zdraví a životní prostředí. V akademické literatuře byla především diskutována chemická recyklace plastových odpadů obsahujících bromované samozhášecí přísady. Literární průzkum dále ukázal, že je nedostatek poznatků a vědeckých studií o chování a osudu látek vzbuzujících obavy během chemické recyklace polymerů, např. chemolýzy PET. Existuje pouze pár vědeckých studií zaměřujících se na sledování látek vzbuzujících obavy během chemické recyklace polymerů a tyto studie jsou převážně zaměřené na pyrolýzu plastů, nikoliv na solvolýzu [50]. Z literatury vyplývá, že nejsou systematické znalosti o osudu látek vzbuzujících obavy v různých procesech chemické recyklace. Dostupné studie se zaměřovaly především na různé typy pyrolýzy e-odpadu a osud bromovaných zpomalovačů hoření [51,52,53]; nebyly však identifikovány žádné studie pro jiné zavedené technologie chemické recyklace, především pak pro solvolýzní technologie. Je tedy žádoucí podpořit výzkumné aktivity vedoucí k objasnění osudu a emisí látek potenciálně vzbuzujících obavy během chemolýz (solvolýz) různých typů plastových odpadů, především pak takových, které obsahují značné množství přidávaných aditiv. Typickým příkladem mohou být PUR výrobky, především pak lehčené PUR materiály, např. tvrdé izolační pěny používané ve stavebnictví či měkké pružné pěny používané v nábytkářském a automobilovém průmyslu. PUR pěny obsahují kromě katalyzátorů (organokovové a aminové sloučeniny) i další aditiva: povrchově aktivní látky (surfaktanty, stabilizátory pěny, otvírače buněčné struktury apod.), fyzikální nadouvadla (těkavé organické látky, např. cyklopentan), retardéry hoření (sloučeniny na bázi fosforu, přičemž starší PUR pěny mohou obsahovat halogenované zpomalovače hoření), plniva (např. saze) apod. V průběhu chemolýzy (např. glykolýzy) PUR pěn, která probíhá při teplotách značně vyšších, než je teplota výroby PUR pěn, pak mohou tyto látky zůstat v produktu (recyklátu) v nezměněné formě nebo může docházet k jejich termické a chemické degradaci a tvorbě nežádoucích vedlejších produktů. Ty je zpravidla nutné z recyklátu eliminovat. Těkavé látky jako jsou např. retardéry hoření pak mohou během chemolýzy PUR pěn představovat plynné emise, které je potřeba účinně zachytávat / čistit tak, aby nedošlo k negativnímu vlivu recyklační technologie na životní prostředí.

3.2.1.3 Praktický přístup k recyklaci v kontextu nařízení REACH

Subjekt, který provádí znovuzískávání látky (zde recyklaci), musí posoudit výstup z technologie. Výstupem chemické recyklace budou nejčastěji látky samotné nebo obsažené ve směsi, v některých případech se může jednat o předměty. K posouzení, zda je daný produkt recyklace látkou či předmětem, je vhodné využít Pokyny ohledně požadavků na látky obsažené v předmětech (ECHA, https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/articles_cs.pdf).

V případě látek samotných nebo obsažených ve směsích, jak bylo uvedeno dříve, je výrobce obecně povinen registrací znovuzískávané látky, ledaže jsou splněny obě podmínky výjimky z této povinnosti dle čl. 2 bodu 7d REACH.

Prokázání shodnosti znovuzískávané látky s látkou již registrovanou je potřeba provést na dvou úrovních: formální a chemické. Formální shodnost je založena na shodě názvu a identifikátorů látky (EC číslo, CAS číslo, případně jiné identifikátory). Posouzení chemické shodnosti je nezbytné provést porovnáním výsledků chemické analýzy vlastního vzorku a tzv. Substance Identification Profile (SIP). Identifikační profil látky popisuje rámcové chemické složení a další kritéria shodnosti. Profil připravuje hlavní registrant dané látky ve spolupráci s ko-registranty a od nich je rovněž možné tento profil vyžádat.

Ve všech případech – u jednosložkových, vícesložkových či UVCB látek – je proto doporučeno nejprve hledat tzv. kandidátské látky v seznamu registrovaných látek na webu ECHA. Zadání pro vyhledávání by mělo zahrnovat různá klíčová slova či jiné parametry v závislosti na známých informacích o znovuzískávané látce. Jako příklad lze uvést pro chemickou recyklaci plastů znovuzískávanou látku „pyrolýzní olej ze zpracování plastů“, klíčová slova: pyrolysis, oil, waste, plastic. Výsledky je nutno podrobit expertnímu posouzení na jejich relevanci. U vybraných, tzv. kandidátských látek, je nezbytné oslovit jejich registranty se žádostí o poskytnutí tzv. Substance Identification Profile, tedy identifikačního profilu, který obsahuje závazné intervaly koncentrací složek, nečistot a případně aditiv, aby byla zajištěna shoda registrovaných látek a použitelnost společné technické registrační dokumentace. Obvykle tento tzv. SIP obsahuje také doporučení k provedení specifických analytických metod, které posouzení shodnosti prokážou. Určitou překážkou v komunikaci s předchozími registranty „kandidátských“ látek je fakt, že vůči nim neexistuje nárok recyklátora požadovanou informaci od nich obdržet (na rozdíl od potenciálních registrantů postupujících pomocí předložení dotazu, tzv. Inquiry). V případě, že předchozí registranti neposkytnou potřebné informace k porovnání shody mezi registrovanou a znovuzískávanou látkou, je potřeba využít postupů v Pokynech k identifikaci a pojmenovávání látek (ECHA, https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/substance_id_cs.pdf/aa0658fa-617f-4e9f-a0da-bb1bd569e24f?t=1525879221196) a metod doporučených k identifikaci látek v Příloze I REACH.

U jednosložkových a vícesložkových látek je prokázání formální shody obvykle snadné. Prokázání chemické shody je otázkou volby vhodné analytické metody nebo kombinace metod, které umožní potvrdit identifikaci znovuzískávané látky a její kvantifikaci. Obdobně uvedené platí pro látky obsažené ve směsích.

UVCB látky jsou mnohem komplikovanější. Dle Pokynů k identifikaci a pojmenování látek (ECHA, https://echa.europa.eu/documents/10162/2324906/substance_id_cs.pdf/aa0658fa-617f-4e9f-a0da-bb1bd569e24f?t=1525879221196) je součástí identifikace UVCB látek:

- vstupní materiál, z nichž je UVCB vyrobena,
- proces výroby, kterým je UVCB látka vyrobena,
- chemické složení zahrnující výčet složek v obvyklé koncentraci nad 10 % hm. a případně dalších složek významných pro identifikaci UVCB látky.

Z povahy recyklace vyplývá, že v případě UVCB látek není možné dosáhnout formální shody v definici vstupních materiálů (primární suroviny vs odpady) ani výrobních postupů (např. rafinace vs pyrolýza). S přihlédnutím k tomuto problému je v případě posuzování výjimky z registrace dle článku 2(7d) REACH nutno spoléhat na existující registraci znovuzískávané látky. Takových je jen omezený počet. Pokud taková látka neexistuje, mělo by být případ od případu možné/akceptovatelné posoudit dostatečnou podobnost znovuzískávané UVCB látky na základě shody chemického složení. Takový postup nicméně není dosud všeobecně schválen kompetentními úřady a záleží tedy na konkrétním orgánu, zda takový postup přijme či nikoliv. Chemickou podobnost prokážou vhodně zvolené analytické metody, jejichž volbu je vhodné ponechat na odbornících, kteří vezmou v úvahu všechny dostupné informace o látce a/nebo matrici ve které se látka nachází. Důležité je (společně také pro jedno- a vícesložkové látky), aby výsledkové protokoly chemických analýzy umožňovaly opakovat provedení analýzy a interpretaci získaných výsledků.

Závěrem posouzení shody látky znovuzískávané s látkou registrovanou již dříve je konstatování důvodů, proč jsou obě látky dostatečně podobné či nikoliv. V případě shody je pak snadné dohledat informace o bezpečném používání látky, jelikož je možné vycházet z bezpečnostního listu látky dříve registrované či informací dostupných ve veřejné části registrační dokumentace na webu ECHA.

3.2.1.4 SVHC látky a proč jsou problém

Samostatnou částí recyklace je problematika SVHC látek. Jednak se na takové látky mohou vztahovat zvláštní povinnosti, jednak mohou v budoucnu být například zařazeny do seznamu látek vyžadujících povolení nebo mohou být omezeny. Základním problémem v recyklaci je informace o přítomnosti SVHC látky ve vstupech do recyklačního procesu.

V praxi nastávají dva případy: původce odpadu je znám a původce odpadu je neznámý. V případě, kdy je původce odpadu znám je nezbytné, aby tento informoval v plném rozsahu zpracovatele odpadu o případném obsahu SVHC látek v dodávaných odpadech. Předpokládá se zde plnění legislativních povinností jednotlivými subjekty v dodavatelském řetězci. Pokud je původce odpadu neznámý, například v případě, že k získání odpadu pro recyklaci dochází prostřednictvím sběrného místa, musí recyklátor postupovat tak, aby zajistil splnění svých povinností výrobce, pokud jde o SVHC látky dle nařízení REACH. Vzhledem k absenci informací o přítomnosti SVHC látek na vstupu totiž nelze vyloučit jejich přítomnost ve výstupních látkách například ve formě nečistot.

V dřívějším textu je uvedeno, že SVHC látky jsou identifikovány dle čl. 57, resp. 59 nařízení REACH a jsou uvedeny v tzv. Kandidátské listině na webu ECHA (<https://echa.europa.eu/cs/candidate-list-table>). Zde je nutné připomenout, že tento seznam není definitivní a je průběžně aktualizován. Agentura ECHA o aktualizaci Kandidátského seznamu vydává zprávy na svém webu. V současné době tento seznam obsahuje přes 200 položek.

Posouzení, zda vstupní materiály do technologie zpracování odpadu (a tím potenciálně výstupní látky či směsi), obsahují SVHC látku(y) je možné následujícími způsoby (pozn. Tento výčet nemusí být kompletní a/nebo nemusí být použity všechny kroky):

1. Dle druhu odpadu vstupujícího do zpracování odhadnout, zda při výrobě původního produktu mohly být použity SVHC látky. Příkladem jsou měkčené plasty, ve kterých se často používají jako změkčovadla ftaláty. U odpadů neznámého původu může být toto posouzení obtížné a vyžaduje velký rozsah znalostí o technologických a výrobních postupech v různých průmyslových oborech.
2. Za předpokadu, že vstupem do zpracování odpadu jsou původně předměty, vyhledat takové předměty v databázi SCIP na ECHA (<https://echa.europa.eu/cs/scip-database>). Databáze vzniká oznamováním předmětů jejich výrobci nebo dovozci, pokud tyto obsahují nad 0,1 % hm. SVHC látky. U takto ozámených předmětů se uvádí identita SVHC látky, kterou obsahují. Takovou látku je vhodné vybrat k prokázání/vyloučení její přítomnosti ve vstupním odpadu pomocí chemické analýzy.
3. Porovnat oblasti použití SVHC látek s oblastmi použití, ze kterých pochází vstupní odpady – např. plastové díly, elektronika apod. Křížovou kontrolou je možné vytipovat SVHC látky k prokázání/vyloučení její přítomnosti ve vstupním odpadu pomocí chemické analýzy.
4. Provést analytický screening, tedy rychlou chemickou analýzu, na všechny SVHC látky.

V případě potvrzení obsahu SVHC látky ve vstupu do zpracování odpadu, resp. ve výstupu recyklace, se uplatní všechny povinnosti dle nařízení REACH určené výrobcům chemických látek zařazených mezi SVHC, resp. na přílohu XIV nebo přílohu XVII REACH. Zejména se jedná o tyto povinnosti:

- informování příjemců látky o obsahu SVHC látky vč její identifikace,
- splnění povinnosti podat žádost o povolení látky uvedné na příloze XIV REACH, ledaže je možné uplatnit výjimku,
- dodržení podmínek stanovených v Příloze XVII pro znovuzískávanou látku.

3.2.2 *Souhrn*

V EU podléhá recyklace odpadů různým předpisům. **Surovinou pro recyklaci** je odpad, který **se řídí legislativou o odpadech**. **Výstup z recyklace** však spadá pod **regulaci chemických látek a předmětů**, bezpečnost výrobků a další příslušnou legislativu. Role recyklace je dvojí: je prostředkem k dosažení cílů oběhového hospodářství a účinného nakládání s odpady. Politika EU v oblasti nakládání s odpady a chemikáliemi historicky neobsahovala rozměr oběhového hospodářství a byla orientována především na vytváření netoxického životního prostředí a efektivního nakládání s odpady. Politika oběhového hospodářství se zaměřuje na maximální opětovné použití a recyklovatelnost materiálů, aby chránily přírodní zdroje a produkovaly méně odpadu. Evropská komise uznala potřebu konsolidovat cíle oběhového hospodářství a cíle nakládání s odpady a vyvinout účinné prostředky pro jejich provádění – viz „Communication on the implementation of the circular economy package: options to address the interface between chemical, product and waste legislation“ [54]. Recyklátoři jsou jak odpadoví manažeři, tak výrobci nových látek/výrobci předmětů, kteří **musí splňovat legislativu týkající se odpadového hospodářství a chemických látek**.

Nakládání s odpady je pokryto Rámcovou směrnicí o odpadech („Waste Framework Directive“ - WFD) a souvisejícími předpisy, které implementují mezinárodní dohody (např. Stockholmská úmluva, Basilejská úmluva atd)

Aliance předních evropských nevládních organizací Rethink Plastic zdůrazňuje 7 klíčových kroků k účinné regulaci chemické recyklace, aby se předešlo scénáři, kdy se chemická recyklace stane mezerou bránící dosažení cílů souvisejících s oběhovým hospodářstvím EU, klimatem a udržitelnými chemickými politikami. Stručný přehled doporučujících zásad je následující:

1. Přezkoumat právní předpisy EU o odpadech za účelem zavedení harmonizovaných definic technologií chemické recyklace.
2. Vyjasnit právní postavení technologií chemické recyklace v hierarchii odpadů.
3. Omezit surovinovou recyklaci (pyrolýzu apod.) na kontaminované a zdegradované plasty.
4. Vyhodnotit environmentální a zdravotní dopady chemické recyklace na průmyslové úrovni.
5. Zavést metodiku pro výpočet dopadu chemické recyklace na klima.
6. Vypracovat standard pro kvalitativní a kvantitativní stanovení skutečného recyklovaného obsahu.
7. Omezit EU financování pouze na procesy chemické recyklace, které mají prokazatelně nižší uhlíkovou stopu než výroba plastů z původních (panenských) surovin.

4 Chemická recyklace: termické technologie

4.1 Pyrolýza

Pyrolýza je termický proces, při kterém jsou za nepřístupu vzduchu a za zvýšené teplotě narušené vazby plastu či obecně pyrolyzovaného uhlíkatého materiálu. Produktem pyrolýzy jsou pak pyrolýzní plyn, kapaliny/olej a pevný uhlíkatý zbytek. Z pohledu chemické recyklace je pak klíčovým produktem kapalným pyrolýzní olej, který může sloužit jako náhrada vstupní suroviny pro výrobu plastů.

Pokud je pyrolýzou zpracováván průmyslový jednodruhový plastový odpad či odpad s dominantním obsahem polyolefinů (PE a PP nad 85 %), pak se dají podmínky pyrolýzy nastavit optimálně (zejména teplota a čas zdržení) a výsledné produkty budou relativně čisté a vhodné k dalšímu zpracování jako jsou například pyrolýzní olej v rafinérském průmyslu či pevný uhlíkatý zbytek jako saze (carbon black). Pyrolýzou tedy lze cílit zejména na různé typy polyolefinů, které jsou obtížně mechanicky recyklovatelné, a to včetně kompozitních materiálů.

Velkou výzvou je ovšem zejména zpracování směsného plastového odpadu s obsahem jiných materiálů než polyolefinů. **V případě směsného plastového odpadu s variabilním a obtížně definovaným složením není pyrolýza (a ani jiný postup chemické recyklace) stejně jako mechanická recyklace možná.** V případě směsného plastového odpadu je komplikací zejména odlišná teplota rozkladu jednotlivých plastů a výskyt příměsí obsahující chlor, brom a síru atd. Jak je vidět z Tab. 2, každý polymer má jinou teplotu, kdy dochází ke štěpení jeho vazeb [56], což působí praktické komplikace při pyrolýze a vede k nízké výtěžnosti a kvalitě produktů. Zdrojem nežádoucích příměsí pak jsou také další plasty, kdy například zdrojem chloru může být PVC, plasty z elektroniky mohou obsahovat brom z bromovaných zpomalovačů hoření. Tyto nečistoty způsobují materiálovou korozi jak v pyrolýzní technologii, tak především v následném zpracovatelském zařízení (např. v rafinerii) a zároveň působí jako katalytické jedy pro katalyzátory používané v rafineriích (deaktivují katalyzátory).

Tab. 2 Typy plastů s indikativními výtěžnostmi monomeru z jednostupňové pyrolýzy [56]

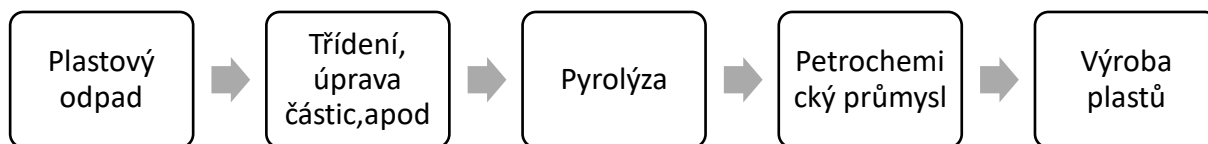
Plastic type:	Maximum pyrolytic monomer recovery rate: [wt %]	Temperature of: [°C]		Product(s) with greatest yield:
		$T_{5\%}$	T_{MAX}	
PET	ca. 0 ^[196]	400 ^[197]	435 ^[198]	Benzoic acid, CO, CO ₂ and solid organics ^[196]
HDPE	40 (780 °C, 1.3 s, -) ^[189]	415 ^{[199][b]}	460 ^[199]	pyrolytic crude oil ^[200]
PVC	ca. 0 ^[201]	270 ^[202]	290 ^[202] , 465 ^{[202][c]}	HCl, Benzene ^[201]
LDPE	40 (860 °C, 0.6 s, -) ^[203]	375 ^[204]	460 ^[204]	pyrolytic crude oil
PP	30 (650 °C, -, -) ^[205]	355 ^[206]	470 ^[206]	pyrolytic crude oil
PS	45 (650 °C, -, -) ^{[205][d]}	in Ar	in Ar	Styrene ^[207]
	70 (500 °C, short, -) ^[207]	400 ^{[209][b]}	435 ^[209]	
PMMA	85 (500 °C, short, -, vacuum) ^[208]	260 ^{[211][b]}	360 ^[211]	Methyl methacrylate ^[210]
	> 95 (450 °C, short, -) ^[210]			

[a] Temperatures at which 5 wt. % mass loss occurs ($T_{5\%}$) and at which mass loss rate is the highest (T_{MAX}) obtained from TGA results rounded to nearest 5 °C and measured at 10 °C min⁻¹ in N₂ unless stated otherwise. [b] denotes that value was interpolated from a graph. [c] denotes the second maximum mass loss temperature for PVC as there are two separate degradation regimes. [d] The reported total yield did not account for carbon deposits left in the reactor.

Na druhou stranu je nutné konstatovat, že z provozního hlediska není prakticky možné zajistit čistý nekontaminovaný vstup do procesu, takže určitá míra kontaminace je akceptovatelná. V tomto má pyrolýza určitou výhodu oproti mechanické recyklaci, neboť je z hlediska variability materiálového složení vstupu a jeho kontaminace více tolerantní. Tato tolerance a tím i možný obsah kontaminantů je dán zejména těmito faktory:

- typem znečištění,
- typem a podmínkami pyrolýzy,
- zda následuje ještě proces čištění produktů,
- požadavky odběratele produktů.

Zde je tedy nutné zdůraznit, že pyrolýza či i jakýkoliv postup chemické recyklace musí být součástí hodnotového řetězce, který je zjednodušeně zobrazen na Obr. 6. V prvním kroku celého řetězce je vždy roztřídění, úprava částic či čištění pro získání homogennější vstupní frakce. Z pohledu recyklace je pak využitelným produktem pyrolýzní olej, který je veden například do rafinérie k dalšímu zpracování pro případné využití na výroby plastů jako posledního stupně řetězce.



Obr. 6 Hodnotový řetězec pro zpracování plastů pyrolýzou [57]

Z pohledu materiálových vstupů a jednotlivých plastů pak lze uvést následující [57]:

- **Polyethylen a polypropylen** (obecně polyolefiny) jsou nejvhodnější vstupní surovina pro pyrolýzu, a to téměř bez jakýchkoliv omezení s ohledem na jejich poměr, přičemž je udáván jako jejich minimální poměr ve vstupní surovině 85 %.
- **PVC/PVDC** obsahují chlor a jsou nežádoucí kontaminanty, neboť chlor způsobuje korozní problémy při pyrolýze a znečišťuje výsledný produkt. Maximální podíl těchto materiálu je do 1 %.
- **PET/EVOH/Nylon** obsahují ve své struktuře kyslík a mají rovněž složitou strukturu. Přítomnost kyslíku způsobuje tvorbu nežádoucích kyslíkatých derivátů a tím snižuje kvalitu a výtěžek produktů. Další problém je složitá struktura, kdy nedochází k jejímu plnému rozkladu při pyrolýze což zhoršuje kvalitu produktu. Větší podíl EVOH a nylonu nicméně není v odpadu očekáván. Podíl těchto materiálu by měl být do 5 %.

- **Polystyren** nepředstavuje s ohledem na pyrolýzu výraznější problém a není považován za významnější kontaminant. Jeho podíl není zcela rigidně omezen vzhledem k absenci heteroatomů, nicméně je očekáván podíl na úrovni do cca 7 %.
- **Kovy, sklo atd.** jsou principiálně nežádoucí vzhledem k abrasivnímu charakteru. Při pyrolýze ovšem nepůsobí významnější problémy z hlediska kvality pyrolýzního oleje, jejich obsah je nežádoucí spíše z provozního hlediska jako zbytečná balastní látka ve vstupu. Jejich podíl je nežádoucí a měl by být co nejnížší, maximálně do 7 %.
- **Papír a bioodpady** jsou nežádoucí vzhledem ke komplexní struktuře a přítomnosti kyslíku, nicméně relativně snadno odstranitelné v rámci předtřídění odpadů. Jejich maximální podíl je udáván do 10 %.

Kromě uvedených je pak z pohledu stabilního provozu procesu nutná i relativně uniformní velikost částic a nízká vlhkost vstupního materiálu (do 7 %). Výše uvedené hodnoty jsou uvedené jako typické, nicméně výraznější variabilita požadavků na složení vstupu je možná dle typu pyrolýzy a požadavků na kvalitu produktu. Souhrnně lze také konstatovat, že nejstříktnější požadavky jsou na obsah korozivních heteroatomů, jako je např. chlor a tím tedy na obsah PVC či PVDC [57].

Dále je nutné ovšem konstatovat, že **požadavky na kvalitu vstupu pro pyrolýzu jako cestu chemické recyklace a požadavky na vstup do mechanické recyklace, které byly definovány např.**

DerGrünePunkt [57, 58] se do určité míry překrývají. Zejména pevné polyolefinové obaly jsou uplatnitelné v rámci mechanické recyklace a najdou svůj odbyt, takže z pohledu pyrolýzy jsou dostupné spíše různé kontaminované, barevně různorodé, aditivované materiály nebo různé polyolefinové fólie včetně vícevrstevných. V případě vícevrstevných plastů je ovšem rovněž limitují obsah ostatních typů plastů kromě PE a PP, které obsahují různé heteroatomy (např. PET) či další materiály (např. Al) [57]. Výhodou pyrolýzy je tolerance k barevné různorodosti a variabilitě poměru PE ku PP ve vstupní vsázce. Nicméně je nutné uvést, že bariéry pro využití plastového odpadu chemickou recyklací jsou do určité míry obdobné jako v případě mechanické recyklace a bez jejich odstranění a uplatnění principů eco-designu a změny složení výrobků zejména obalových materiálů nelze považovat pyrolýzu či obecně chemickou recyklaci za klíčovou či doplňkovou k mechanické recyklaci, ale spíše jako částečně se překrývající či konkurující si.

Z hlediska zákona č. 541/2020 Sb. o odpadech je pyrolýza uvedena v katalogu činností v Příloze 2 jako Pyrolýza s produktem určeným k materiálovému využití (Činnost 5.19.0, Povolené způsoby nakládání R3a, R4a, R5a). Z hlediska chemické legislativy (REACH) a s ohledem na principy chemické recyklace je klíčovým produktem pyrolýzní olej, který lze posuzovat jako meziprodukt a „*pyrolýzní olej z pyrolýzy gumy a pneumatik*“ je i jako meziprodukt registrován [43]. V případě „pyrolýzního oleje“ bez uvedení původu je pak uvedena předregistrace [44], jedním z možných produktů pyrolýzy je pak i „*carbon black*“ [45]. Jak je ale vidět z následující tabulky (Tab. 3), zejména složení pyrolýzního oleje získaného pyrolýzou je velmi proměnné a závisí jak na vstupní surovině, tak na použité technologii a na

konkrétních provozních podmínkách v této technologii (např. teplota a čas zdržení), bude se jednat tedy o UVCB látku. Detaily ohledně nakládání s ohledem na REACH jsou uvedeny v kapitole 3.2.

Tab. 3 Příklad hlavních sloučenin přítomných v pyrolýzním oleji z pyrolýzy vybraných plastů [59]

Main oil composition from the pyrolysis of plastics.

PET [19]	HDPE [15]	PVC [19]	LDPE [45]	PP[15]	PS [34]
1-Propanone	1-Methylcyclopentene	Azulene	Benzene	2-Methyl-1-Pentene	Benzene
Benzoic acid	3-Methylcyclopentene	Naphthalene, 1-methyl-	Toluene	3-Methylcyclopentene	Toluene
Biphenyl	1-Hexene	Biphenyl	Xylene	1-Heptene	Ethylbenzene
Diphenylmethane	Cyclohexene	Naphthalene, 1-ethyl-	Dimethylbenzene	1-Octene	Xylene
4-Ethylbenzoic acid	1-Heptene	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	Trimethylbenzene	C4–C13 hydrocarbon	Styrene
4-Vinylbenzoic acid	1-Octene	Naphthalene, 2,7-dimethyl-	Indane	Over C14 hydrocarbon	Cumene
Fluorene	1-Nonene	Naphthalene, 1,6-dimethyl-	Indene	Benzene	Propylbenzene
Benzophenone	1-Decene	Naphthalene, 1,7-dimethyl-	Methylindenes	Toluene	2-Ethyltoluene
4-Acetylbenzoic acid	1-Undecene	Naphthalene, 1,4-dimethyl-	Naphthalene	Xylene	Naphthalene
Anthracene	1-Tridecene	Naphthalene, 1,6,7-trimethyl-	Methylnaphthalenes	Ethylbenzene	Diphenylmethane
Biphenyl-4-carboxylic acid	C4–C13 hydrocarbon	9H-Fluorene	Ethyl-naphthalene	Indene	Anthracene
1-Butanone	Over C14 hydrocarbon	Naphthalene, 1-(2-propenyl)-	Dimethylnaphthalene	Biphenyl	1,2-Diphenylethane
m-Terphenyl	Benzene	Phenanthrene, 1-methyl	Acenaphthylene		2,2-Diphenylpropane
	Toluene	Fluoranthene, 2-methyl-	Acenaphthene		1,3-Diphenylpropane
	Xylene	1H-Indene, 2,3-dihydro-5-methyl-	Trimethylnaphthalenes		Phenylnaphthalene
		Naphthalene, 2-phenyl-	Fluorene		Diphenylbenzene
			Tetramethylnaphthalene		Triphenylbenzene

4.2 Konvenční pyrolýza

Konvenční pyrolýza (neboli tepelné krakování) je jednou z nejznámějších a běžně zmiňovaných technologií pro chemickou recyklaci. Pyrolýza využívá termických redukčních procesů, které narušují makrostrukturu polymeru a vedou k tvorbě monomerů nebo produktů palivového typu (pyrolýzní olej). Parametry procesu, jako je teplota, tlak, doba zdržení, ovlivňují výslednou kvalitu produktu. Teplota je jedním z nejdůležitějších parametrů, protože řídí krakovací reakci polymerního řetězce a ovlivňuje složení produktu. Pyrolýza je endotermní proces, takže je nutné dodávat tepelnou energii pro štěpné reakce. Vysokoteplotní pyrolýza (teploty více než 500 °C) vede k významnější produkci pyrolýzního plynu a pevného uhlíkatého zbytku, zatímco nízkoteplotní pyrolýza (teploty v rozmezí 300–500 °C) vede dominantně k produkci kapalného pyrolýzního oleje. Pyrolýzou lze zpracovávat různé druhy plastů, ale zejména nečistoty (např. PVC) a různé heteroatomy způsobují technologické problémy a kontaminaci produktů [42]. Konvenční pyrolýza je v současné době již na úrovni komerčních technologií, zejména v zahraničí.

Příklady konkrétních řešení konvenční pyrolýzy

Agilyx (USA) (<https://www.agilyx.com>)

Partneři: Ineos Styrolustion, Americas Styrenics, joint-venture Regenx LLC together Chevron Philips

Stav: v provozu jednotka v Tigard, 10 tun PS za den

Patent: 2019, US10301235B1

Vstupní surovina: PS

Produkt: styren monomer

Fuenix Ecogy (NL) (<http://www.fuenix.com>)

Partneři: DOW Chemicals

Status: plně funkční recyklační linka ve Weert, NL

Patent: 2014, NL2015089A

Produkt: palivo

Nexus Fuels (USA) (<https://www.nexusfuels.com>)

Status: Komerční provoz, kapacita 50 tun/den, 16–18 ktun/rok

Produkt: čistý polymer k dalšímu zpracování

Vstupní surovina: HDPE, LDPE, PP, PS

OMV AG – ReOil (Rakousko) (<https://www.omv.com/en/innovations/circular-solutions/recycling-technologies>)

Stav: Pilotní jednotka OMV ReOil® byla plně integrována do rafinérie a má zpracovatelskou kapacitu až 100 kilogramů za hodinu, což odpovídá 100 litrům syntetické ropy. Mechanické dokončení nového pilotního závodu bylo dosaženo na konci roku 2017. Cílem je dosáhnout konečné průmyslové kapacity nejpozději do roku 2026.

Popis procesu: Roztavení plastu, použití organického rozpouštědla (které je v rámci procesu recyklováno), teplota pyrolýzy 350–450 °C, katalyzátor nepoužít. Vysoce smíšený produktový proud s uhlovodíky v různých rozmezích bodů varu od nafty po benzín a vosky omezuje použitelnost pyrolýzy ve standardních reaktorech. OMV řeší problémy přenosu tepla a hmoty, typických pro vysoce viskózní a málo tepelně vodivé plasty, a to tak, že je rozpouští ve frakci ropy před tím, než ji přivádí do svého testovacího pyrolýzního reaktoru o výkonu 100 kg/h.

Patent: CA2834807C

Vstupní surovina: PP, PE, PS, minimalizace vstupu PET a PVC.

Produkt: pyrolýzní olej (syntetická ropa pro produkci paliv a petrochemických produktů)

Plastic Energy (UK, ES) (<https://plasticenergy.com>)

Partneři: ExxonMobil, Indomobil, INEOS, Sabic, Petronas

Stav: Dva provozy v Sevilly a Almerii od roku 2014 a 2017. Investiční projekty s partnery v měřítku 100 000 tun/rok plastů.

Popis: nekatalytická pyrolýza

Patent: US20120261247A1

Vstupní surovina: Směsný plastový odpad

Produkt: TACOIL® (Pyrolýzní olej – vstup do rafinérie)

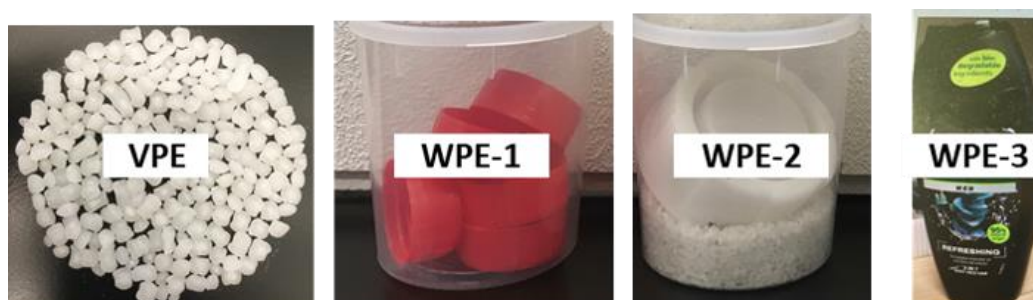
4.3 Složení produktů pyrolýzy

Složení produktů pyrolýzy je uvedeno na základě realizace pyrolýzních testů, které byly sesumarizovány v následujícím odkazu. Testy byly zaměřeny na pyrolýzu jednodruhových plastů a jejich směsi s plasty s obsahem heteroatomů [60].

4.3.1 *Pyrolýza polyethylenu (PE)*

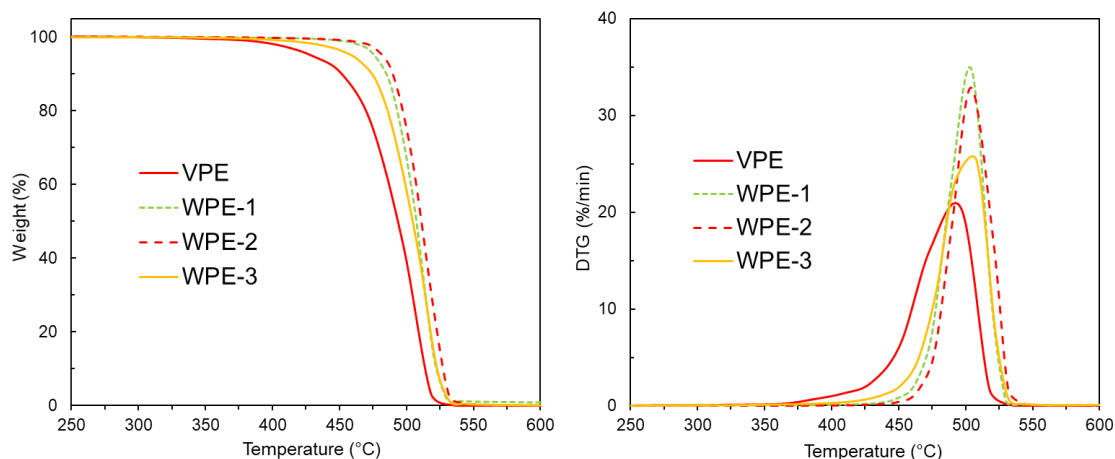
4.3.1.1 Vstupní materiál

Pro pyrolýzní experimenty bylo použito několik vzorků odpadního polypropylenu (WPE – waste polyethylene) plus jeden vzorek panenského nízkohustotního polyethylenu (VPE – virgin polyethylene), pocházejícího ze společnosti ORLEN Unipetrol. Vzorek WPE-1 je víčko od laboratorních nádob. Z jakého pigmentu pochází červená barva se nepodařilo zjistit. U vzorku WPE-2 se opět jedná o víčko od nádoby, tentokrát transparentní, mírně zakalené. Posledním vzorkem WPE-3 byla nádoba od šamponu, kdy pigmentem jsou zde uhlíkaté saze. U všech odpadních vzorků PE se jedná o vysokohustotní polyethylen, zkráceně HDPE.



Obr. 7 Vzorky polyethylenu jako vstupní surovina pro pyrolýzní experimenty

Před samotnými pyrolýzními experimenty, bylo provedena termogravimetrická analýza (TGA) vzorků polyethylenu. Analýza vzorků proběhla na přístroji LECO TGA 701 s rychlostí ohřevu 10°C/min v teplotním rozsahu 20 až 800 °C. Navážka vzorků byla 0,5 g. Výsledné termogravimetrické křivky jsou vidět níže na Obr. 8. Obecně lze říci, že k termickému rozkladu vzorků dochází v rozmezí 375 až 550 °C. Nižší rozkladnou teplotu má LDPE, vzorky HDPE mají rozkladnou teplotu trochu vyšší.



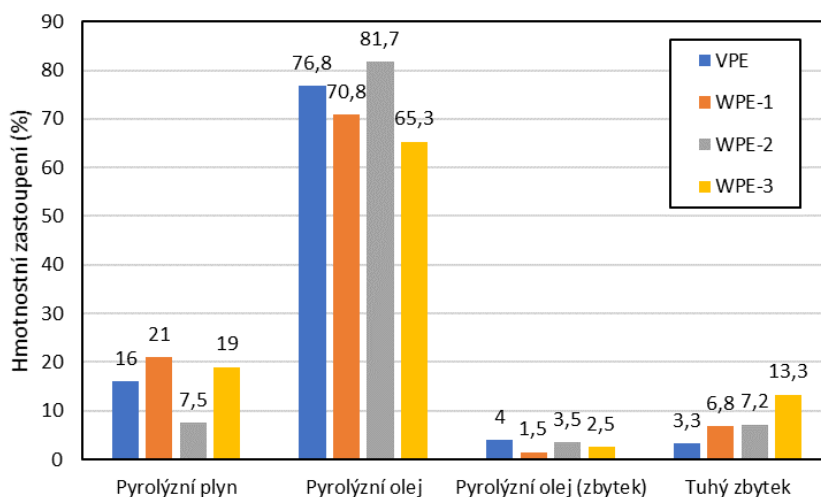
Obr. 8 Termogravimetrické křivky vzorků polyethylenu

4.3.1.2 Pyrolýza vzorků PE

Podmínky pyrolýzy: finální teplota 500 °C, rychlost ohřevu 10 °C/min, navážka 4 g PE

4.3.1.2.1 Hmotnostní bilance

Byla provedena pyrolýza vzorků polyethylenu ve vsádkovém reaktoru. Při pyrolýze dojde nejprve k vytvoření taveny z polymeru (obecně okolo 260 - 300 °C) a následně jakmile teplota v reaktoru dosáhne rozkladné teploty, začne docházet z rozkladu polymerních řetězců na kratší uhlovodíkové řetězce. Při pyrolýze nám vznikají tři produkty – pyrolýzní plyn, pyrolýzní kapalina a tuhý zbytek. Pyrolýzní plyn je směs lehkých uhlovodíků a vodíku. Z pyrolýzy polyethylenu získáváme až 20 hm.% toho plynu (množství plynu také závisí na teplotě a době zdržení par v pyrolýzní zóně). Druhým produktem je pyrolýzní olej, což je směs kapalných uhlovodíků a parafínů, tedy uhlovodíků, které jsou za pokojové teploty tuhé (obecně je označujeme jako WAX a jedná se uhlovodíky C₂₂ a vyšší). Přítomnost WAX je obecně nežádoucí, neboť se jedná o dlouhé uhlovodíkové řetězce, které vznikly jen díky krátké době setrvání v pyrolýzní zóně. Jejich zpracování v petrochemickém průmyslu je možné, ale vyžaduje opětovné termické či katalytické krakování na kratší řetězce. Posledním produktem je tuhý zbytek, který se skládá z organické části – uhlík, koks, saze, a anorganické části – popel z pigmentů a aditiv. Rozložení produktů pyrolýzy polyethylenu je zobrazeno níže na Obr. 9. Drobný rozdíl v zastoupení jednotlivých produktů může být ovlivněno jak aditivy (např. pigmenty), tak i různou délkou polymerního řetězce. Pyrolýzní olej označený v Obr. 9 jako „zbytek“, jsou právě WAX spolu s lehčími uhlovodíky, které nejsou obsaženy v kondenzátu, ale zůstaly v pyrolýzní aparatuře.



Obr. 9 Rozložení produktů pyrolýzy polyethylenu

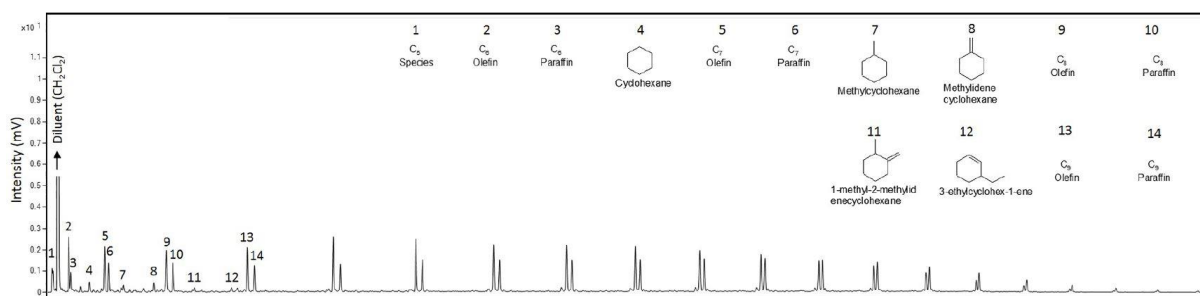
4.3.1.2.2 Složení produktů

Základní analýzou pro plynné a kapalně produkty pyrolýzy je plynová chromatografie. Níže v Tab. 4 je vysáno běžné složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy polyethylenu (HDPE). Na rozdíl od zastoupení produktů, které je ovlivněno aditivou či délkou polymerního řetězce, složení pyrolýzního plynu pro všechny vzorky bylo téměř identické s odchylkami od naměřených hodnot do 5%, což se rovná chybě daného stanovení.

Tab. 4 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy polyethylenu

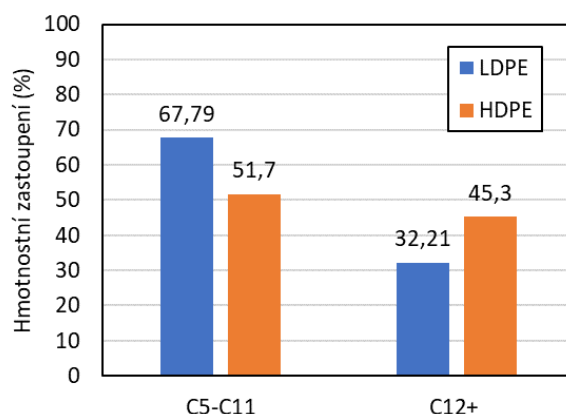
Složka	obj. %	hm. %
vodík (H ₂)	16,83	1,53
methan (CH ₄)	33,91	24,64
ethylen (C ₂ H ₄)	17,79	22,62
ethan (C ₂ H ₆)	17,77	24,21
propylen (C ₃ H ₆)	5,91	11,26
propan (C ₃ H ₈)	7,54	15,08
buten (C ₄ H ₈)	0,02	0,06
butan (C ₄ H ₁₀)	0,23	0,61

Náhled složení pyrolýzního oleje je vidět níže na Obr. 10. Toto rozložení uhlovodíků (pro každé uhlikové číslo vždy nenasycený a nasycený uhlovodík) je typické pro polyethylen. Kromě uhlovodíků s rovným řetězcem se v omezené míře vyskytují i cykloalkany.

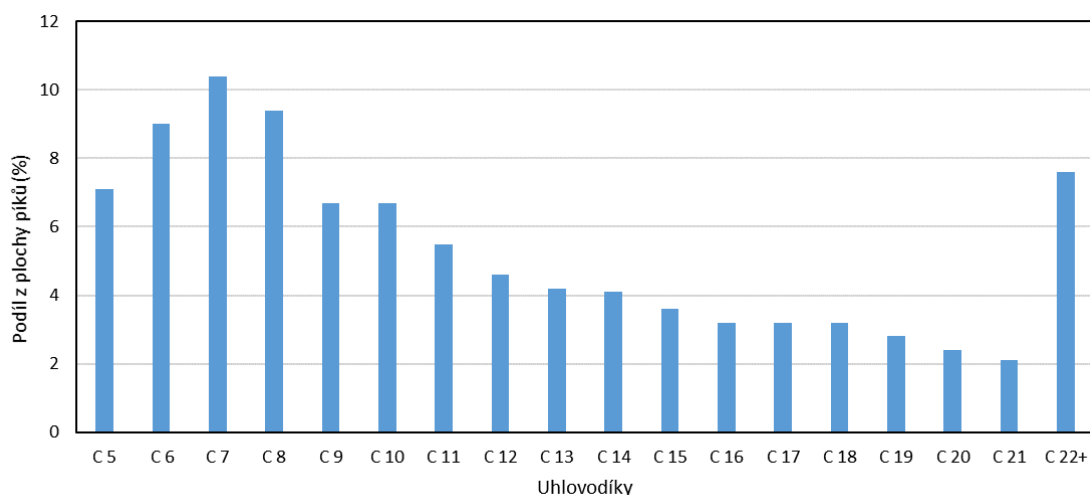


Obr. 10 Chromatogram se složením pyrolýzního oleje z pyrolýzy polyethylenu

Pokud bychom chtěli uhlovodíky rozdělit podobně jako u paliv (např. benzín C₅-C₁₁), dostaneme následující složení (viz Obr. 11). Toto rozdělení se může mírně lišit dle typu odpadního polyethylenu. U LDPE je vždy dominantní lehká frakce obsahující C₅ až C₁₁ uhlovodíky. U HDPE je poměr lehčí i těžší frakce shodný.



Obr. 11 Zastoupení skupin uhlovodíků v pyrolýzním oleji z pyrolýzy LDPE a HDPE



Obr. 12 Rozložení uhlovodíků v pyrolýzním oleji po pyrolýze HDPE

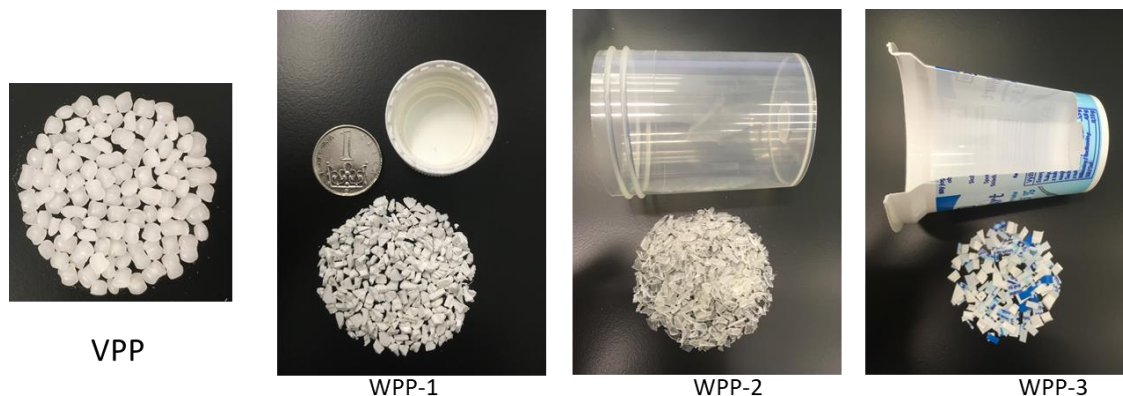
4.3.1.3 Shrnutí

Polyethylen je jeden z nejlepších polymerních materiálů pro chemickou recyklaci, zejména pyrolýzu. Termickým rozkladem vznikají krátké přímé uhlovodíkové řetězce (nasycené i nenasycené), které je možné přímo zpracovat na ethylenové jednotce pro výrobu ethylenu s následnou polymerací a výrobou nového polyethylenu. Při pyrolýze lze získat z odpadního plastu až 85% pyrolýzního oleje. Pyrolýzní plyn, který již obsahuje značné množství ethylenu a dalších složek je možné v petrochemickém závodě také zpracovat. Nicméně vzhledem k tomu, že pyrolýza je silně endotermní děj, a pyrolýzní plyn obsahuje také vodík, který by bylo nutné separovat, je vhodnější tento plyn energeticky využít pro ohřev pyrolýzních reaktorů, čímž se sníží energetická spotřeba při pyrolýze.

4.3.2 Pyrolýza polypropylenu (PP)

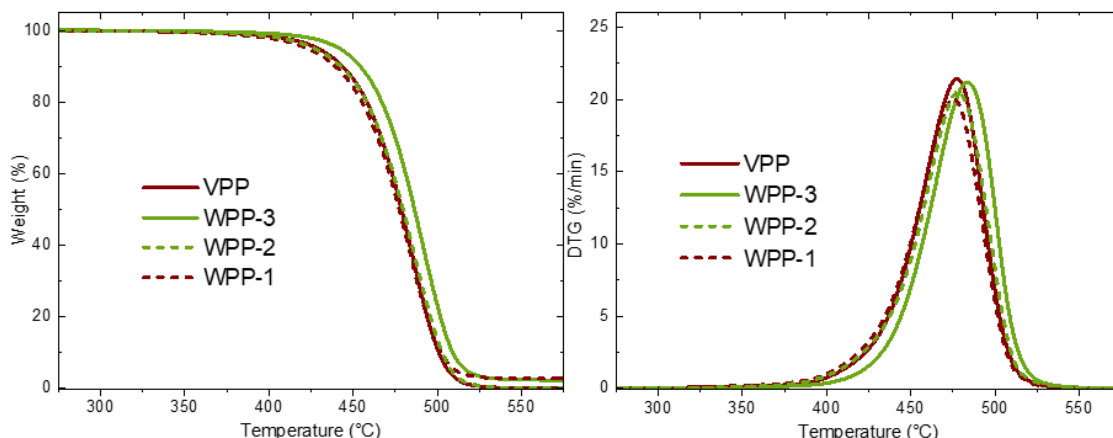
4.3.2.1 Vstupní materiál

Pro pyrolýzní experimenty bylo použito několik vzorků odpadního polypropylenu (WPP – waste polypropylene) plus jeden vzorek panenského polypropylenu (VPP – virgin polypropylene), pocházejícího ze společnosti ORLEN Unipetrol. Vzorek WPP-1 je víčko od laboratorních skleněných nádob. Bílá barva je dána pigmentem TiO_2 . Vzorek WPP-2 pochází z nádoby a jedná se o transparentní polypropylen. Posledním vzorkem WPP-3 byl kelímek od jogurtu, bílou barvu představuje pigment CaO .



Obr. 13 Vzorky polypropylenu jako vstupní surovina pro pyrolýzní experimenty

Před samotnými pyrolýzními experimenty, byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) vzorků polypropylenu. Analýza vzorků proběhla na přístroji LECO TGA 701 s rychlostí ohřevu 10 °C/min v teplotním rozsahu 20 až 800 °C. Navážka vzorků byla 0,5 g. Výsledné termogravimetrické křivky jsou uvedeny níže na Obr. 14. Obecně lze říci, že k termickému rozkladu vzorků dochází v rozmezí 400 až 500 °C. Z derivativní křivky pak vidíme teploty bez ohledu na typ polypropylenu, střední rozkladná teplota všech vzorků je zhruba 450-500 °C. U materiálů WPP-1 a WPP-3 můžeme vidět, že nedochází ke 100% rozkladu, neboť tyto materiály obsahují pigmenty, které po rozkladu zůstávají jako popelovina (TiO₂, CaO).



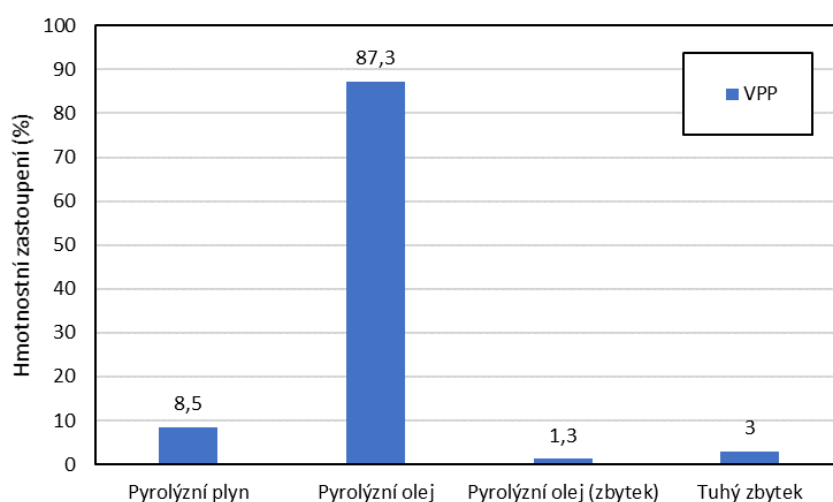
Obr. 14 Termogravimetrické křivky vzorků polypropylenu

4.3.2.2 Pyrolýza vzorků PP

Podmínky pyrolýzy: finální teplota 500 °C, rychlost ohřevu 10 °C/min, navážka 4 g PP

4.3.2.2.1 Hmotnostní bilance

Byla provedena pyrolýza vzorků polypropylenu ve vsádkovém reaktoru. Při pyrolýze dojde nejprve k vytvoření taveniny z polymeru (obecně okolo 260-300 °C) a následně jakmile teplota v reaktoru dosáhne rozkladné teploty, začne docházet k rozkladu polymerních řetězců na kratší uhlovodíkové řetězce. Při pyrolýze nám vznikají tři produkty – pyrolýzní plyn, pyrolýzní kapalina a tuhý zbytek. Pyrolýzní plyn je směs lehkých uhlovodíků a vodíku. Z pyrolýzy polypropylenu získáváme až 10 hm.% toho plynu. Druhým produktem je pyrolýzní olej, což je směs kapalných uhlovodíků a parafínů, tedy uhlovodíků, které jsou za pokojové teploty tuhé (obecně je označujeme jako WAX a jedná se uhlovodíky C₂₂ a vyšší). Přítomnost WAX je obecně nežádoucí, neboť se jedná o dlouhé uhlovodíkové řetězce, které vznikly jen díky krátké době setrvání v pyrolýzní zóně. Jejich zpracování je v petrochemickém průmyslu možné, ale vyžaduje opětovné termické či katalytické krakování na kratší řetězce. Posledním produktem je tuhý zbytek, který se skládá z organické části – uhlík, koks, saze, a anorganické části – popel z pigmentů a aditiv. Rozložení produktů pyrolýzy polypropylenu je zobrazeno níže na Obr. 15. Pyrolýzní olej označený v Obr. 15 jako „zbytek“, jsou právě WAX spolu s lehčími uhlovodíky, které nejsou obsaženy v kondenzátu, ale zůstaly v pyrolýzní aparatuře.



Obr. 15 Rozložení produktů pyrolýzy polypropylenu

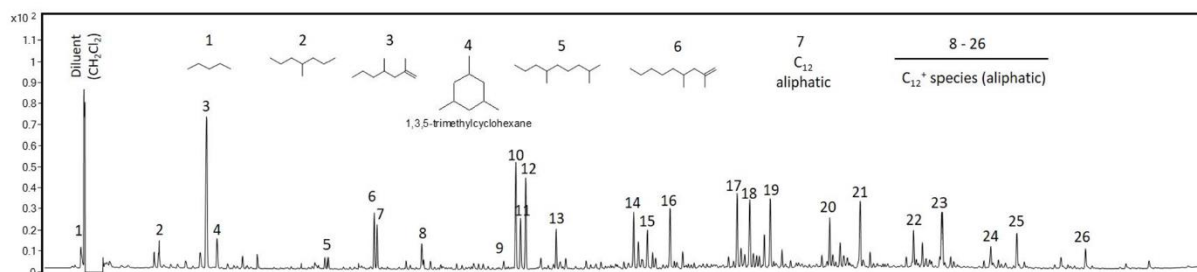
4.3.2.2.2 Složení produktů

Základní analýzou pro plynné a kapalné produkty pyrolýzy je plynová chromatografie. Níže v Tab. 5 je vypsáno běžné složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy polypropylenu (PP). Na rozdíl od zastoupení produktů, které je ovlivněno aditivou či délkou polymerního řetězce, složení pyrolýzního plynu pro všechny vzorky bylo téměř identické s odchylkami od naměřených hodnot do 10 %, což je jen mírně nad chybu stanovení.

Tab. 5 Složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy polypropylenu

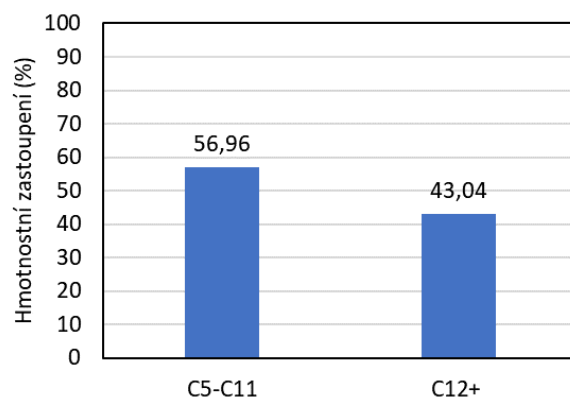
Složka	obj. %	hm. %
vodík (H ₂)	2,97	0,22
methan (CH ₄)	40,91	24,37
ethylen (C ₂ H ₄)	3,21	3,35
ethan (C ₂ H ₆)	25,15	28,09
propylen (C ₃ H ₆)	22,55	35,26
propan (C ₃ H ₈)	4,85	7,95
buten (C ₄ H ₈)	0,15	0,32
butan (C ₄ H ₁₀)	0,21	0,44

Náhled složení pyrolýzního oleje je vidět níže na Obr. 16. Toto rozložení uhlovodíků typické pro polypropylen se výrazně liší od pyrolýzního oleje z polyethylenu (viz Obr. 10). Pyrolýzní olej z polypropylenu obsahuje zejména rozvětvené uhlovodíky (např. 2,4-dimethyl-1-hepten, 4,6,8-trimethyl-1-nonen).

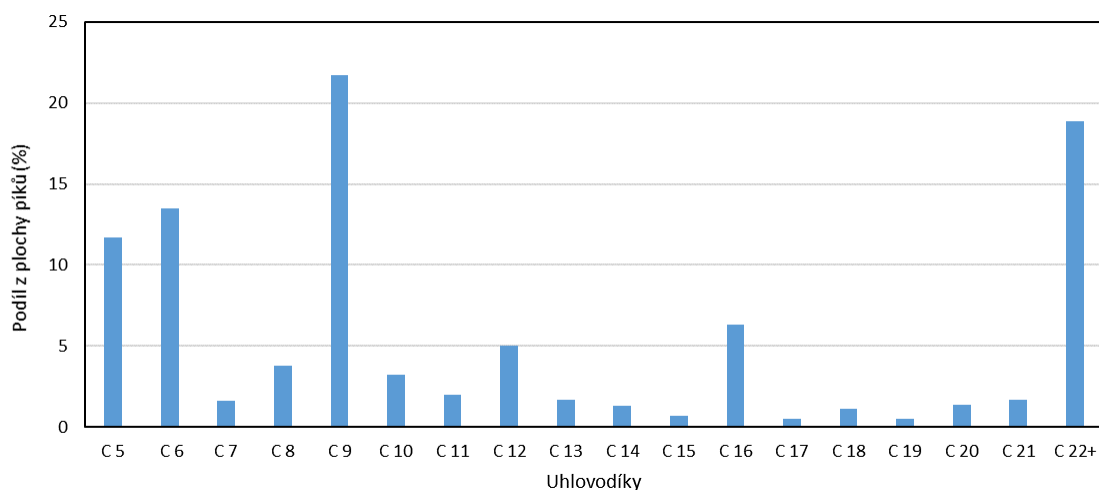


Obr. 16 Chromatogram se složením pyrolýzního oleje z pyrolýzy polypropylenu [2]

Pokud bychom chtěli uhlovodíky rozdělit podobně jako u paliv (např. benzín C₅-C₁₁), dostaneme následující složení (viz Obr. 17). Zastoupení jednotlivých uhlovodíků pak lze vidět i na Obr. 18.



Obr. 17 Zastoupení skupin uhlovodíků v pyrolýzním oleji z pyrolýzy PP



Obr. 18 Rozložení uhlovodíků v pyrolýzním oleji po pyrolýze PP

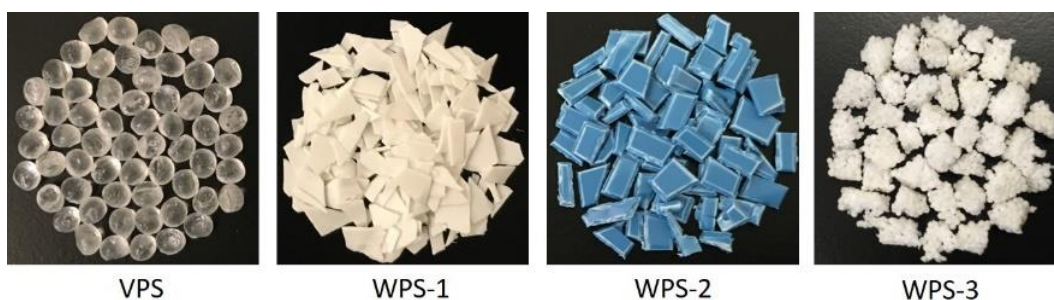
4.3.2.3 Shrnutí

Polypropylen je pro chemickou recyklaci, zejména pomocí pyrolýzy, poněkud komplikovaný materiál. Pyrolýzní olej totiž obsahuje zejména rozvětvené vyšší uhlovodíky. Takovýto pyrolýzní olej je sice možné použít v petrochemii pro přípravu ethylenu a propylenu, ale jeho použití je díky rozvětveným řetězcům omezené, nedá se použít ze 100%. Lze jej ale mísit s pyrolýzním olejem z PE.

4.3.3 Pyrolýza polystyrenu (PS)

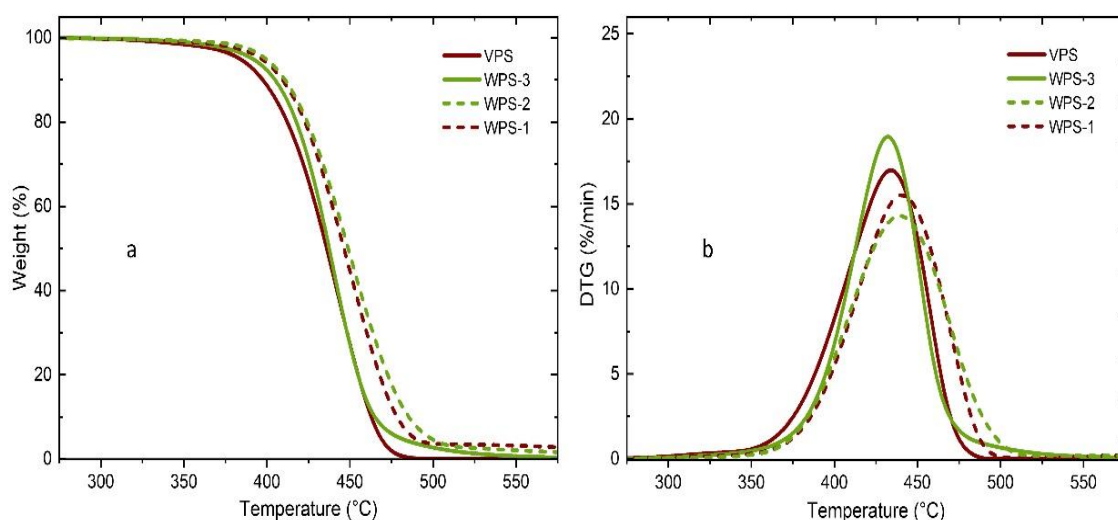
4.3.3.1 Vstupní materiál

Pro pyrolýzní experimenty bylo použito několik vzorků odpadního polystyrenu (WPS – waste polystyrene) a jeden vzorek panenského polystyrenu (VPS – virgin polystyrene) s definovanou molekulovou hmotností ($M = 192\,000\text{ g/mol}$). Vzorek WPS-1 pochází z kelímků od mléčných produktů, a jedná se o HIPS, tedy houževnatý polystyren modifikovaný kaučukem. Vzorek WPS-2 pochází z toneru do tiskárny a jde o tvrzený materiál na bázi polystyrenu. Posledním vzorkem WPS-3 byl odpadní pěnový polystyren, používaný jako obalový materiál. Pěnový polystyren byl před analýzou i samotnými experimenty sušen 3 h v sušárně při 120°C .



Obr. 19 Vzorky polystyrenu jako vstupní surovina pro pyrolýzní experimenty

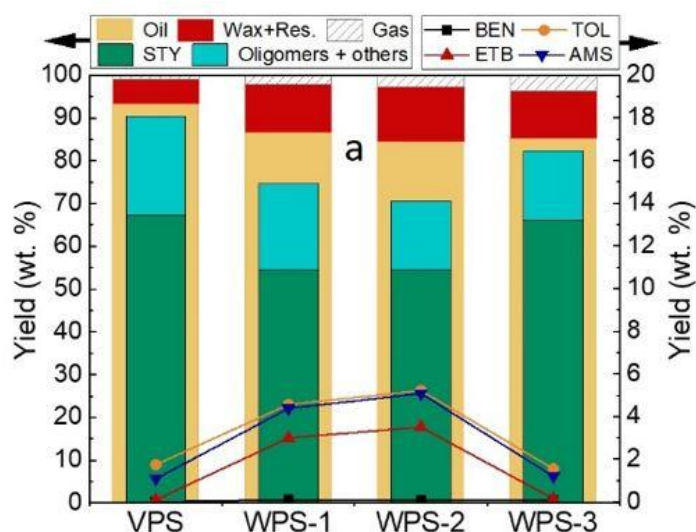
Před samotnými pyrolýzními experimenty, byla provedena termogravimetrická analýza (TGA) vzorků polystyrenu. Ohřev vzorků probíhal na přístroji LECO TGA 701 s rychlostí ohřevu 10°C/min v rozsahu 20 až 800°C . Navážka vzorků byla 0,5 g. Výsledné termogravimetrické křivky jsou vidět níže na Obr. 20a. Obecně lze říci, že k termickému rozkladu vzorků dochází v rozmezí 350 až 500°C . Z derivativní křivky (Obr. 20b) pak vidíme teploty bez ohledu na typ polystyrenu, střední rozkladná teplota všech vzorků je zhruba 425 – 450°C . U materiálů WPS-1 a WPS-2 můžeme vidět, že nedochází ke 100% rozkladu, neboť tyto materiály obsahují pigmenty, které po rozkladu zůstávají jako popelovina.

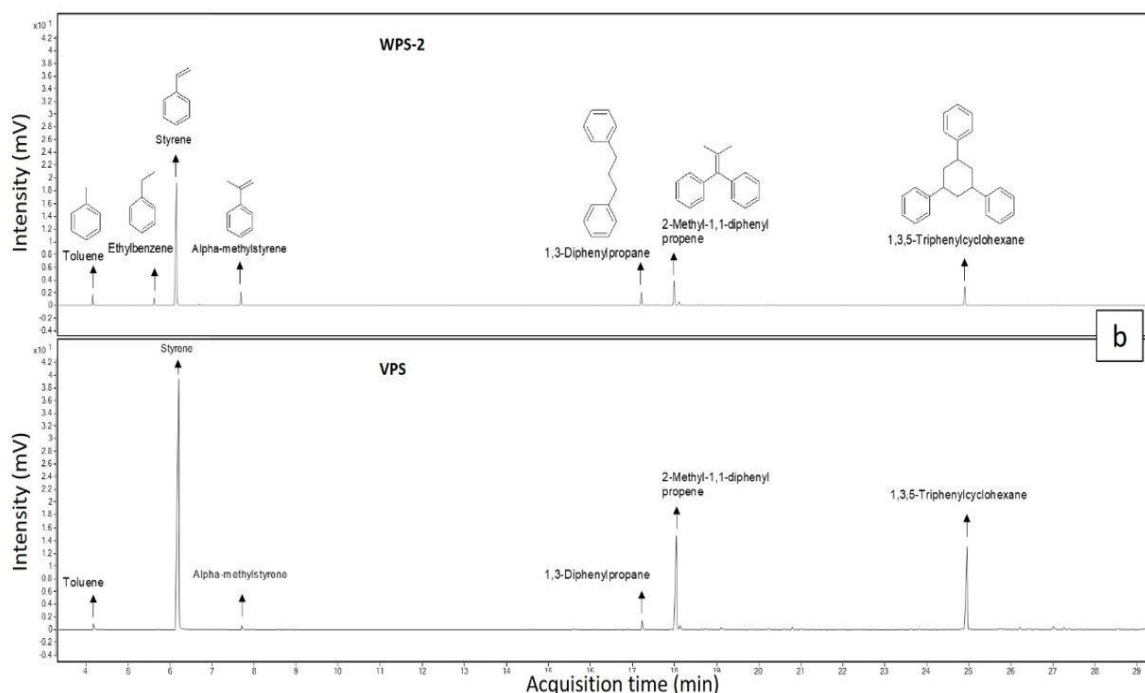


Obr. 20 Termogravimetrické křivky vzorků polystyrenu [3]

4.3.3.2 Pyrolýza vzorků PS

Byla provedena vsázková pyrolýza vzorku VPS a vzorků WPS. Teplota v pyrolýzním reaktoru byla nastavena na 400 °C a rychlostí ohřevu 10 °C/min a dobou zdržení na finální teplotě 60 minut. Pyrolýza byla provedena jako vsázková ve skleněné aparatuře z křemenného skla. Pyrolýzní olej byl jímán po zchlazení do baňky a pyrolýzní plyn byl zachycen v Tedlarovém vaku. Produkty pyrolýzy byly následně analyzovány pomocí plynové chromatografie. Výsledky pyrolýzních experimentů jsou zobrazeny níže na Obr. 21a. Srovnání chromatografického záznamu z analýzy pyrolýzního oleje panenského polystyrenu a vzorků odpadních polystyrenů je zobrazeno na Obr. 21b.





Obr. 21 Výsledky pyrolýzních experimentů včetně složení pyrolýzního oleje [3]

Z výsledků je zřejmé, že nejvyšší výtěžnost pyrolýzního oleje byla u panenského polystyrenu a to až 93 hm.% (žlutý sloupec). Celkově bylo pyrolýzou získáno 67 hm.% styrenu. Další látky obsažené v pyrolýzním oleji byly oligomery, tedy dimery a trimery styrenu. Detailněji můžeme vidět tyto sloučeniny na Obr. 21b. Při pyrolýze polystyrenu bylo produkováno jen velmi malé množství plynů. U odpadních polystyrenů s výjimkou pěnového byl výtěžek pyrolýzního oleje stejně jako obsah styrenu nižší. Je to dáno vyšším podílem aromátů v čele s toluenem, ethylbenzenem a α -methylstyrenem. Obsah těchto aromátů byl několikanásobně vyšší, než v panenském a pěnovém polystyrenu. U odpadních polystyrenů byl také vyšší podíl tuhého zbytku, což je směs pigmentů, aditiv, a merů polystyrenu (krátké polymerní řetězce, ale větší než dimery a trimery).

4.3.3.3 Shrnutí

Pyrolýza polystyrenu je možná, a přináší značný podíl styrenu v pyrolýzním oleji. Takto jednoduše bychom mohli říci, že se jedná o vhodný materiál pro chemickou recyklaci pomocí pyrolýzy. Nicméně je nutné si uvědomit jednu věc. Styren se v chemickém/petrochemickém průmyslu připravuje z benzenu a ethylenu či z ethylbenzenu, ihned po jeho vzniku jde tato sloučenina přímo na polymerizační linku, kde se vyrábí polystyren (např. v podobě granulí, vloček). V chemickém/petrochemickém průmyslu se styren běžně neskládá, neboť dochází k opětovné polymerizaci. Pokud bychom se tedy měli zabývat otázkou chemické recyklace polystyrenu pro opětovné získání monomeru styrenu, měla by tato technologie být co nejblíže samotným producentům polystyrenu.

Pro snížení výtěžku styrenu na úkor BTEX (benzenu, toluenu, ethylbenzenu a izomerů xylenu) jen nutné použít specifické podmínky pyrolýzy (např. vysoký tlak a teplotu) nebo katalyzátor, což ale značně prodražuje takový způsob zpracování odpadního polystyrenu. Je tedy otázkou, jestli pro PS nevolit raději nějaký způsob chemické recyklace na bázi rozpouštění.

Při pyrolýze směsných plastů, kde hlavní složkou jsou polyolefiny, by podíl polystyrenu měl být do 5-10 hm.%, tak aby množství styrenu a dalších aromatických uhlovodíků bylo co nejmenší.

4.3.4 Pyrolýza polyolefinů s polymery obsahující heteroatomy

Chemická recyklace pomocí pyrolýzy je primárně určena pro polyolefiny, a jejich směsi, popř. pro polystyren. Zbylé odpadní plasty, které ve své struktuře obsahují heteroatom, tedy kyslík, dusík, síru či halogeny, by pyrolýzou neměly být zpracovávány, neboť heteroatomy jsou následně obsaženy ve všech produktech pyrolýzy a znehodnocují je pro další chemické či petrochemické zpracování. Typickými zástupci odpadních plastů, které obsahují heteroatomy jsou polyethyltereftalát (PET), polyuretany (PUR), polyamid (PA) popř. různé gumárenské výrobky. Mezi polymery obsahující heteroatom můžeme zařadit i polyvinylchlorid (PVC), který jako samotný je možné pyrolýzou zpracovat a odstranit z něj chlor, ale vyžaduje to speciální technologie. V případě, že tyto heteroatomy jsou přimíseny k polyolefinům, což je případ směsných plastů, nebo výmětů ze žluté popelnice, dochází ke kontaminaci pyrolýzního oleje, který není možné použít jako surovinu pro přímé petrochemické zpracování např. na ethylenové jednotce a následnou výrobu nových polyolefinů.

Tab. 6 Směs polypropylenu a odpadních plastů s heteroatomem

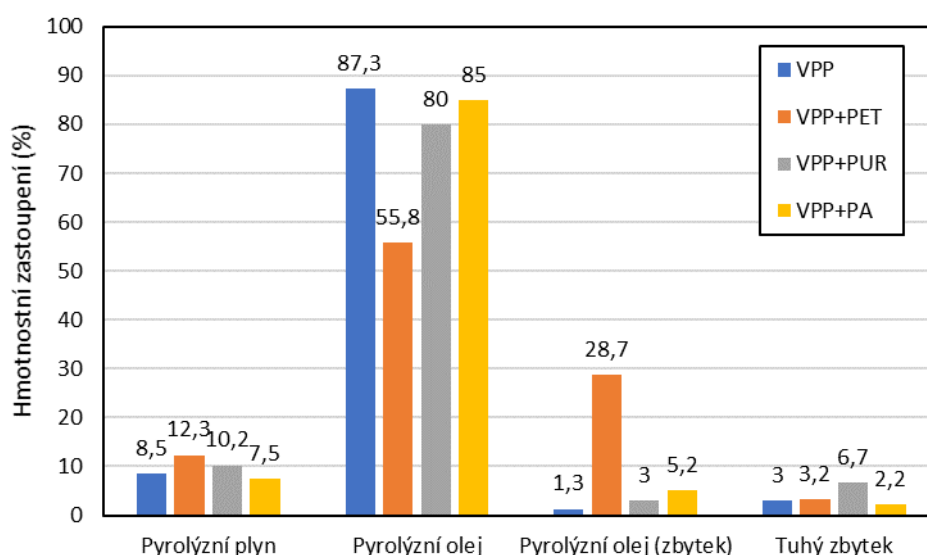
Směs polymerů					Očekávané množství heteroatomu (hm.%)					
PP (g)	i (g)	směs (g)	i	i (hm.%)	C	H	N	O	S	Cl
9,00	1,00	10,00	PET	10,0	83,25	13,41	0,00	3,36	0,000	0,00
9,00	2,00	11,00	PUR	18,2	80,85	13,36	1,13	4,58	0,018	0,00
10,00	0,10	10,10	PVC	1,0	85,14	14,31	0,00	0,00	0,005	0,55
8,00	0,70	8,70	PA	8,0	84,04	14,04	0,97	0,96	0,000	0,00
8,00	0,50	8,50	SBR	5,9	85,37	13,92	0,02	0,01	0,094	0,00

4.3.5 Pyrolýza PP s příměsí PET

Jak je uvedeno v Tab. 6, k polypropylenu bylo přimícháno 10 % PET. Byly použity odpadní PET lahve, ale za tento druh polymeru s heteroatomem lze považovat i polyestery. Při smísení PP a 10% PET byla získána směs, která obsahovala zhruba 3,4 hm.% kyslíku. Při pyrolýze pak dochází k uvolnění kyslíku ze struktury. Při výpočtu hmotnostní bilance kyslíku bylo zjištěno, že téměř všechny kyslík se nachází v pyrolýzním plynu, a to v podobě oxidu uhelnatého (CO) a oxidu uhličitýho (CO₂), viz Tab. 7. S ohledem na přesnost plynové chromatografie, je nutné uvažovat, že všechny kyslík nepřešel pouze

do podoby permanentních plynů, ale v určitém množství bude přítomen i v pyrolýzním oleji. Bohužel při 99% obsahu uhlovodíků z pyrolýzy PP, není možné plynovou chromatografií GC-MS tyto sloučeniny detekovat. Pro tyto potřeby je nutné mít dvoudimenzionální plynovou chromatografii GCxGC s atomovým emisním detektorem pro detekci kyslíku (AED).

Jak již bylo zmíněno, téměř všechny kyslík z PET se nachází v plynu, kde CO a CO₂ představují téměř 50 hm.%. Takto velké množství plynu ovlivňuje samotnou pyrolýzu PP, protože velké množství vznikajícího CO a CO₂ unáší páry organických látek z pyrolýzní zóny. Tím se zkracuje doba zdržení a nedochází k požadovanému termickému krakování dlouhých uhlovodíkových řetězců. Kvůli tomu z pyrolýzy PP s PET bylo získáno jen 56 hm.% kapalného pyrolýzního oleje, a na druhé straně téměř 29 hm.% pyrolýzního oleje v podobě tuhých úsad (WAX) v aparatuře.



Obr. 22 Rozložení produktů pyrolýzy polypropylenu a směsí polypropylenu s dalšími polymery

Tab. 7 Srovnání složení pyrolýzního plynu z pyrolýzy polypropylenu a směsí polypropylenu s dalšími polymery

Složka	PP	PP+PET	PP+PUR	PP+PA	PP+PVC	PP+SBR
	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %	hm. %
vodík (H ₂)	0,22	0,09	0,33	0,27	0,35	0,72
oxid uhelnatý (CO)	-	25,02	10,10	6,06	-	-
oxid uhličitý (CO ₂)	-	22,70	42,84	0,00	-	-
methan (CH ₄)	24,37	9,55	15,30	24,27	25,69	32,37

ethylen (C ₂ H ₄)	3,35	0,03	2,62	4,75	2,75	4,30
ethan (C ₂ H ₆)	28,09	3,61	11,50	29,37	28,61	28,32
propylen (C ₃ H ₆)	35,26	13,04	13,62	30,11	35,29	28,23
propan (C ₃ H ₈)	7,95	18,47	3,58	4,82	6,90	6,06
buten (C ₄ H ₈)	0,32	5,63	0,06	0,22	0,31	-
butan (C ₄ H ₁₀)	0,44	1,21	0,04	0,13	0,10	-

4.3.6 Pyrolýza PP s příměsí PUR

Jak je uvedeno v Tab. 6, k polypropylenu bylo přimícháno 18 % PUR. Byla použita PUR matrace. Při smísení PP a 18 hm.% PUR byla získána směs, která obsahovala zhruba 4,6 hm.% kyslíku a 1,1 hm.% dusíku. Při pyrolýze PUR vzniká vyšší podíl tuhého zbytku. Kyslík se transformuje zejména do CO₂ (viz Tab. 7), což je dáno chemickou strukturou polyuretanů. Z celkové bilance kyslíku vyplývá, že až 75 hm.% kyslíku z PUR přejde do pyrolýzního plynu. V pyrolýzním oleji se kyslík objevuje v podobě různých alkoholů, zejména polyolů a fenolů. Přítomný dusík může přecházet do kyanovodíku, ten ale nebyl při experimentech v pyrolýzním plynu stanovován. Dusík se pak v pyrolýzním oleji vyskytuje zejména ve formě isokyanátů, v menším měřítku pak v podobě aminů. Je nutné zmínit, že podle nařízení REACH Evropské Komise (EU) 2020/1149 se omezuje používání diisokyanátů od roku 2022. Přítomnost kyslíkatých a dusíkatých látek v majoritním zastoupení uhlovodíků pocházejících z PP je na běžných analyzátoch obtížné stanovit. Samotná plynová chromatografie GC-MS k tomuto nestačí, je nutné použít dvoudimenzionální plynovou chromatografii GCxGC s atomovým emisním detektorem pro detekci kyslíku (AED) a GCxGC s chemiluminiscenčním detektorem pro detekci dusíku (NCD).

4.3.7 Pyrolýza PP s příměsí PA

Jak je uvedeno v Tab. 6, k polypropylenu bylo přimícháno 8% PA. Jako vzorový polyamid (PA) byl použit Nylon6. Při smísení PP a 8 hm.% PA byla získána směs, která obsahovala zhruba 1 hm.% kyslíku a 1 hm.% dusíku. Při pyrolýze dochází k uvolnění kyslíku a dusíku ze struktury. Při výpočtu hmotnostní bilance kyslíku bylo zjištěno, že téměř 32 hm.% kyslíku přechází do pyrolýzního plynu, a to v podobě oxidu uhelnatého (CO), viz Tab. 7. Koncentrace CO₂ byla pod mezí detekce. Pyrolýzou Nylon6 vzniká v pyrolýzním oleji zejména kaprolaktam, který ale v množství uhlovodíků vznikajících při pyrolýze PP není možné detekovat. Opět by bylo vhodnější zapojit citlivější přístroj než GC-MS do analýzy kyslíkatých a dusíkatých látek. Při pyrolýze většího podílu PA s polyolefiny pak již je možné detekovat kaprolaktam jako hlavní produkt rozkladu PA. Kaprolaktam může za určitých podmínek zpátky polymerovat na polyamid, a proto je jeho přítomnost v pyrolýzním oleji nežádoucí.

4.3.8 Pyrolýza PP s příměsí SBR

Jak je uvedeno v Tab. 6, k polypropylenu bylo přimícháno 6 % SBR (Styren-butadienový kaučuk), což odpovídá hodnotě 0,1 hm.% síry v PP. S ohledem na malý přírůstek se množství produktů pyrolýzy

nezměnilo. V rámci experimentu byl sledován zejména obsah síry v pyrolýzním oleji a pyrolýzním plynu. Při analýzách bylo zjištěno, že nízké koncentrace síry nelze stanovit pomocí elementárního analyzátoru, neboť limit pro stanovení síry v organických látkách je zhruba 1000 ppm. Pro analýzu nižších koncentrací je nutné použít dvoudimenzionální plynovou chromatografii GCxGC s chemiluminiscenčním detektorem na síru (SCD). Při pyrolýzních experimentech byl jímán pyrolýzní plyn do probublávačky a v plynu bylo zachyceno zhruba 5 % z původního množství síry ve směsi polymerů. Zbylá síra tak přešla do pyrolýzního oleje nebo zůstala v tuhém zbytku. Síra v plynu je většinou ve formě H_2S . Nicméně síra v pyrolýzním oleji až tolik nevádí (pomineme-li zápach), protože i samotná ropa a její produkty obsahují síru a rafinérský a petrochemický průmysl umí tuto síru odstranit. Termickým rozkladem styren-butadienového kaučuku vznikají samozřejmě i aromáty, které mírně kontaminují pyrolýzní oleje z polyolefinů, ale malé množství aromátu v pyrolýzním oleji pro účely zpracování na ethylenové jednotce je schopen petrochemický průmysl akceptovat. Jistou nevýhodou je zinek, který se společně se sírou používá v gumárenském průmyslu jako vulkanizační činidlo. Tento zinek může přecházet i do pyrolýzního oleje. Dalším problémem je pak plnivo gumárenských výrobků, které z 1/3 tvoří saze. Ty zvyšují podíl tuhého zbytku a zároveň obsahují mnoho popelovin včetně zinku. Platí zde stejný fakt jako u pyrolýzy pneumatik, saze po pyrolýze nelze bez úpravy použít. Jedná se o nebezpečný odpad plný kovů a polycyklických aromatických uhlovodíků, které je nutné před dalším možným použitím chemicky rafinovat a regenerovat.

4.3.9 Pyrolýza PP s příměsí PVC

Jak je uvedeno v Tab. 6, k polypropylenu bylo přimícháno 1 % PVC, což odpovídá hodnotě 0,55 hm.% chloru v PP. S ohledem na malý přídavek, se množství produktů pyrolýzy nezměnilo. V rámci experimentu byl sledován zejména obsah chloru v pyrolýzním oleji a pyrolýzním plynu. Pro analýzu chloru v pyrolýzním oleji byla použita kalorimetrická bomba (metoda ASTM D808), kde byl vzorek spálen a uniklý chlorovodík jímán do vody v bombě. Voda byla následně analyzována na iontové chromatografii. Pyrolýzní plyn při experimentu probublával přes bublačku s fritou naplněnou 0,25M roztokem NaOH. Tento roztok byl po pyrolýzním experimentu opět analyzován pomocí iontové chromatografie. Výsledky analýz a rozložení chloru v jednotlivých produktech je vypsáno dále v Tab. 8. S ohledem na navážku vzorku směsi bylo na vstupu 22,18 mg chloru. Při pyrolýze už od teploty 280 °C dochází k odštěpení chloru ze struktury polymeru, což je možné pozorovat na bublačce, kterou prochází plyn. V pyrolýzním plynu bylo nalezeno 20 hm.% chloru z původního množství. Zbylý chlor, potažmo chlorovodík byl buď stržen organickými parami z pyrolýzy polymeru a zůstal v pyrolýzním oleji (41 hm.%), nebo zkondenzoval v podobě chlorovodíku na stěnách aparatury (39 hm.%). Tato hodnota byla dopočtena z bilance. Z tohoto laboratorního experimentu jde vidět, proč jsou halogeny v plastech tak nebezpečné, neboť pronikají do všech produktů, které znehodnocují pro následné použití, stejně jako hrozí vysoká koroze v zařízení.

Tab. 8 Rozložení chlóru v pyrolýzních produktech

Frakce	Obsah chloru mg	Podíl chloru %
--------	--------------------	-------------------

vstupní směs PP+PVC	22,18	100,0
pyrolýzní olej	9,14	41,2
pyrolýzní plyn	4,42	19,9
zbytek	8,61	38,8

4.3.10 Koncentrační limity pro heteroatomy v pyrolýzním oleji

Pro přijetí pyrolýzního oleje do petrochemického průmyslu existují základní limity, které odpovídají riziku jak koroze, tak i kontaminace a zhoršení vlastností dalších petrochemických produktů. Obecně platí tyto koncentrační limity:

Tab. 9 Koncentrační limity na obsah heteroatomů v pyrolýzním oleji [4]

Heteroatom	koncentrační limit ppm
O	100
N	100
Cl, Br	3
S	500

Nejvyšší přípustná koncentrace je u síry a to 500 ppm, což je ale dáno tím, že samotná ropa obsahuje až 4 % síry, a tedy rafinérský a petrochemický průmysl disponuje zařízením na její odstranění. Stěžejní jsou koncentrační limity na halogeny. Za předpokladu, že pyrolýzní olej bude mísen s dalšími surovinami v petrochemii, lze asi akceptovat i vyšší koncentrace halogenů, je to ovšem již na smluvní dohodě zainteresovaných stran.

Kontaminace pyrolýzního oleje z polyolefinů různými heteroatomy může být způsobena jak špatným vytríděním odpadních plastů před pyrolýzou (přítomnost PET, PUR, PA, PVC atd.), ale také dalšími nečistotami a příměsemi v samotných polyolefinech. Níže jsou uvedeny možné zdroje kontaminace:

- Kyslík (O) – organická residua (např. organické kyseliny, aminokyseliny), aditiva (např. antioxidanty, plastifikátory, lubrikanty, UV stabilizátory).
- Dusík (N) – organická residua (např. organické kyseliny, aminokyseliny), aditiva (např. antioxidanty, retardéry hoření, pěnidla), anorganická residua z detergentů a mýdel.
- Síra (S) – aditiva (např. stabilizátory, barviva, pěnidla), organická residua.
- Chlor (Cl) – adsorbované soli z potravinových obalů (např. NaCl).
- Brom (Br) – adsorbované soli z potravinových obalů (např. KBr).

Heteroatomy lze jednoduše z pyrolýzního oleje odstranit pomocí katalytické hydrogenace, tzv. „hydrotreating“, ale tento proces je velice nákladný a v současnosti se neuvažuje o jeho využití pro pyrolýzní oleje z pyrolýzy odpadních plastů.

Kromě výše zmíněných heteroatomů by se pozornost měla také věnovat kovům, které se do plastů dostávají v podobě aditiv a plniv (např. CaCO_3 , TiO_2 , SiO_2 , ZnS), či pigmentů používaných v tiskárnách na obaly. Koncentrace těchto kovů v pyrolýzním oleji z pyrolýzy polyolefinů jsou však velice nízké, stejně jako limity pro příjem suroviny do petrochemického průmyslu (řádově jednotky až desítky ppm). Nejběžnější analytickou metodou pro stanovení kovů v pyrolýzních olejích je ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem).

4.4 Katalytická krakování/pyrolýza

Katalytické krakování či pyrolýza zahrnuje použití katalyzátorů (např. zeolitů a oxidu křemičitého/hlinitého), které snižují aktivační energii procesu štěpení a zvyšují rychlost reakce. Přídavek katalyzátoru umožňuje rovněž provádět pyrolýzu při nižších teplotách (300–350 °C) a tím snížit množství dodávané energie do procesu. Katalytická pyrolýza může vést ke vzniku vyššího podílu kapalného pyrolýzního oleje v porovnání s konvenční pyrolýzou. Nicméně tento proces je ještě citlivější na kontaminaci vstupního plastu různými heteroatomy, zejména chloru, který může působit jako katalytický jed a katalyzátor deaktivovat. Tento proces je tedy omezen jen na čisté polymery, jako jsou polyolefiny a polystyren [42]. Tento proces je v současné době na komerční úrovni.

4.5 Hydrokrakování

Hydrokrakování, hydrogenace, hydropyrolýza nebo hydrogenolýza je název procesu, kde se do konvenční pyrolýzy přidává vodík. Proces se uskutečňuje za teplot 350 až 500 °C, vodík je dodáván za zvýšeného tlaku (70 atm). Tento proces snižuje tvorbu aromátů, olefinů a koksu a přídavek vodíku vede k odstranění heteroatomů, jako je brom, chlor a fluor, které mohou být přítomny v plastovém odpadu, což vede k vyšší kvalitě produktů pyrolýzy. Hydrokrakování navíc poskytuje vysoce nasycené kapalné produkty, které lze přímo použít jako dopravní palivo nebo pro výrobu energie bez dalšího čištění. Během procesu lze zpracovat směsi plastového odpadu. Při tomto procesu je plastový odpad nejprve vystaven nižším teplotám a zkapalňuje se, čímž se zbavuje nedestilovatelné hmoty. Kapalina je poté smíchána s katalyzátorem, který snižuje procesní teplotu a zlepšuje kvalitu a výtěžnost výsledného oleje. Hlavními výzvami této technologie jsou však vysoké náklady na vodík. Dále, hydrokrakováním některých typů plastů (tj. PVC) mohou vznikat nebezpečné látky, které by vyžadovaly dodatečné náklady na kontrolu a odstranění z finálního produktu [42]. V současné době není na komerční úrovni, ale na úrovni vývoje.

4.6 Mikrovlnná pyrolýza

Zahrnuje přidání dielektrického materiálu nebo absorbentů, jako je aktivní uhlí, oxid křemičitý nebo grafen, do plastového odpadu. Absorbuje mikrovlnnou energii, aby vytvořila adekvátní tepelnou energii k dosažení teplot potřebných pro pyrolýzu. Mikrovlnné záření může rozbít těžší uhlovodíky v plastovém odpadu na lehčí uhlovodíky, čímž vzniká pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn. Mikrovlnná

pyrolýza může řešit dvě hlavní nevýhody konvenční pyrolýzy – vysoké energetické nároky a pomalou reakční dobu. Dosahuje rovnoměrné distribuce tepla, nabízí větší kontrolu nad procesem, vyšší rychlost ohřevu a vyšší rychlost výroby. Omezení procesu zahrnuje nepřesné měření teploty, nerovnoměrnost ohřevu během procesu, obtížnost správného rozptýlení mikrovln, požadavky na velké objemy suroviny, omezení znalostí o úloze dielektrického materiálu v účinnosti ohřevu a také omezení týkající se účinnosti mikrovlnného záření [42]. Proces je v současné době ve vývoji.

Příklad mikrovlnné pyrolýzy:

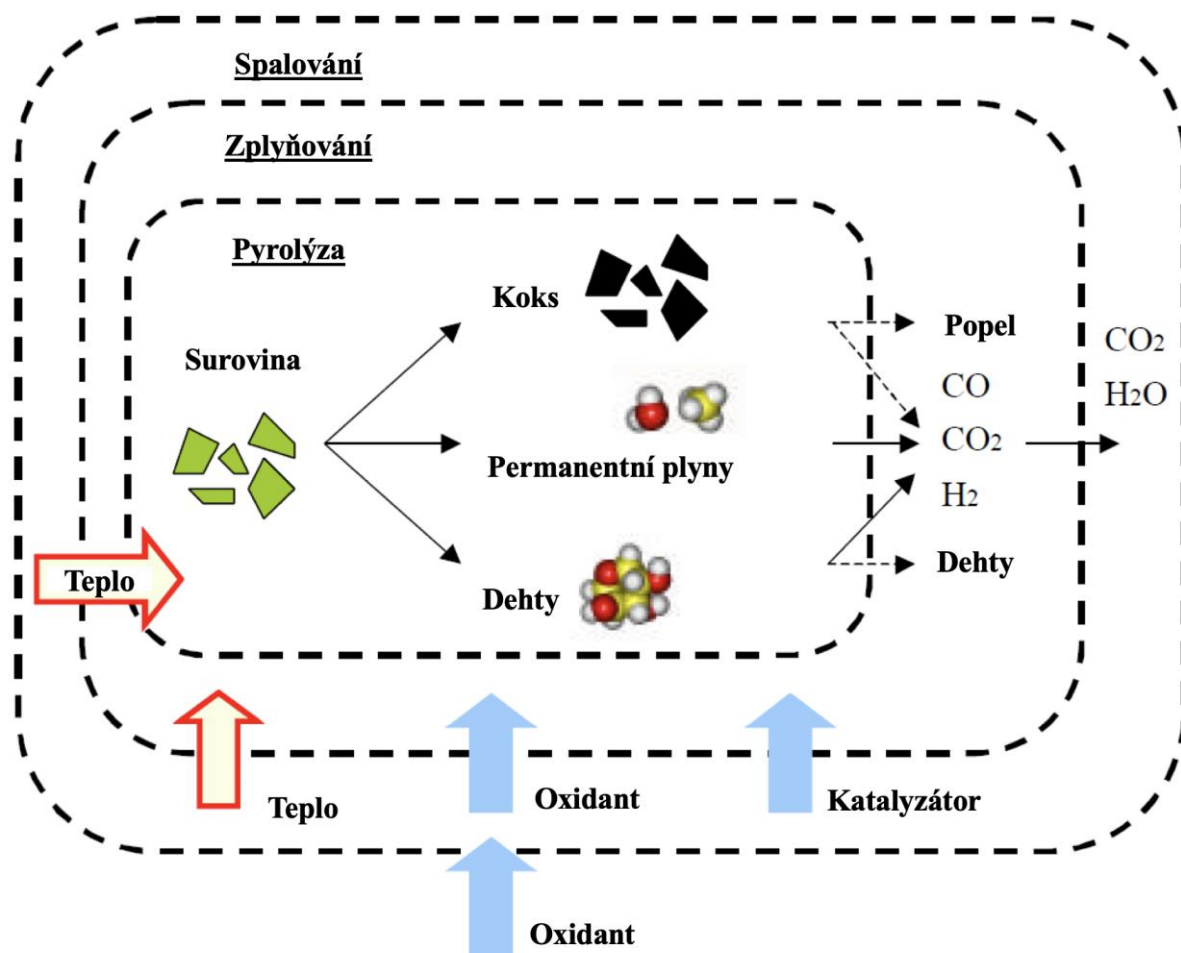
Enval Ltd. (UK) (<http://www.enval.com>)

Kapacita 350 kg/h vstupního materiálu (2000 tun/rok), vstup tetra paky a jiné kombinované obalové materiály (plast + hliník), výstupem je pyrolýzní olej pro další zpracování a recyklovaný hliník (typická produkce 200–400 tun za rok).

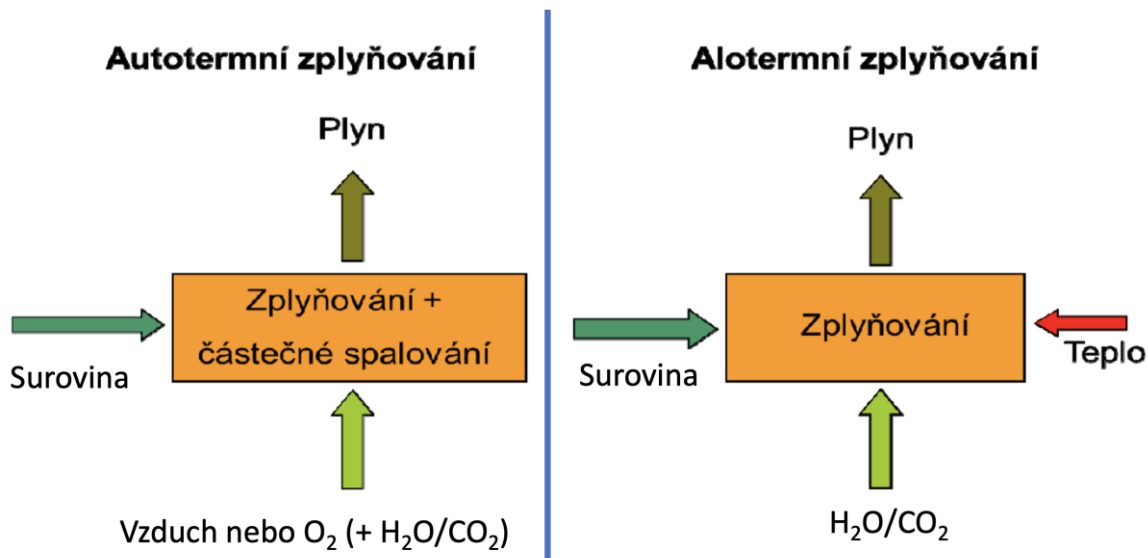
4.7 Zplyňování a výroba syntézního plynu

Další skupinou technologií jsou technologie s potenciálem chemické recyklace plastů jejichž hlavním produktem může být syntézní plyn vhodný k výrobě chemických komodit. Text se zabývá technologií klasického zplyňování a plazmového zplyňování, nicméně hlavním motivem je popsat hranici, kdy může taková technologie pro výrobu použitelného syntézního plynu reálně fungovat pro účely chemické recyklace. Dále se text zabývá možnostmi použití syntézního plynu pro výrobu chemických komodit.

Zplyňování probíhá typicky za teplot nad 800 °C a odlišuje se od pyrolýzy použitím zplyňovacího média (Obr. 23), které oxiduje produkty pyrolýzy (především organické látky a pevný zbytek) a maximalizuje tak přeměnu vstupní suroviny na výhřevný plyn, sestávající především z H_2 , CO a CH_4 . Nicméně konkrétní složení tohoto plynu závisí na vstupní surovině, samotné technologii, a hlavně na konkrétním zplyňovacím médiu. Proces může být provozován **autotermně (zplyňovacím médiem je vzduch nebo směs kyslíku s vodní párou nebo s oxidem uhličitým)**. V tomto případě část vstupní suroviny shoří (reakcí s kyslíkem) za vzniku tepla, které pokrývá tepelné potřeby dalších zplyňovacích reakcí a tepelné ztráty procesu. Z hlediska chemické recyklace je lepší použití **alotermního zplyňování, kdy je teplo pro zplyňovací reakce a pro pokrytí tepelných ztrát dodáváno z jiného zdroje**. V případě alotermního zplyňování je jako zplyňovací médium použita pouze vodní pára (H_2O) nebo CO_2 (bez O_2) – Obr. 24.



Obr. 23 Propojení spalování, zplyňování a pyrolýzy, upraveno dle [62]



Obr. 24 Při autotermním zplyňování se potřebné teplo vyrábí v procesu spálení části suroviny. Při alotermním zplyňování se potřebné teplo dodá z vnějšku a větší podíl suroviny může být tak přeměněn na syntézní plyn. Upraveno dle [63-65]

4.7.1 Autotermní zplyňování

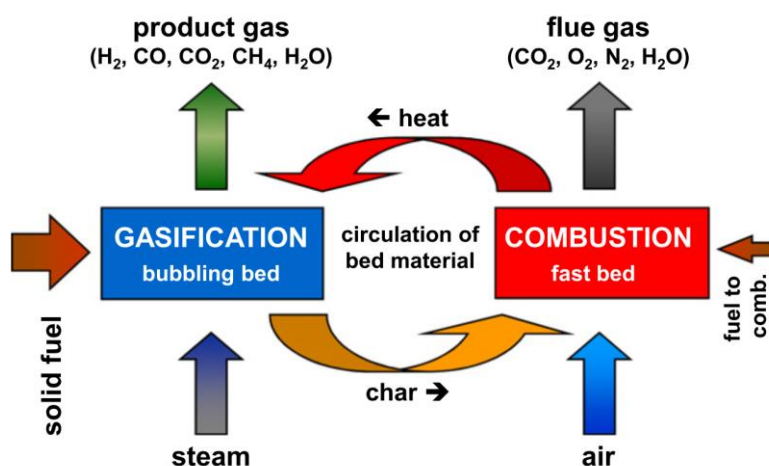
Základní (a nejvíce používaný) způsob zplyňování je **autotermní, kde se používá jako zplyňovací médium vzduch** (dle vlhkosti paliva 1/4–1/2 vzduchu, který by byl potřeba ke stechiometrickému spálení paliva) a potřebné teplo zplyňovacího procesu je vyráběno spálením části paliva (taktéž odpovídá poměru 1/4–1/2). Vyrobený plyn má relativně nízkou výhřevnost (4–7 MJ/Nm³ – v závislosti na vlhkosti paliva), protože je naředěn dusíkem (který pochází ze vzduchu) a spaliny (CO₂, H₂O). Takový plyn, pokud je vyrobený ze suchého paliva, může mít objemové složení např. 17 % CO, 12 % H₂, 4 % CH₄, 1 % C_xH_y (myšleno za laboratorní teploty nekondenzující uhlovodíky), dále 14 % CO₂, 42 % N₂ a 10 % H₂O (pára). Taktéž obsahuje relativně hodně dehtů (za laboratorní teploty kondenzujících uhlovodíků), typicky 10–20 g/Nm³ [66]. V případě zplyňování jsou dehty brány jako nečistoty, které je nutné z plynu odstranit, ale neuvažuje se o jejich využití. Takto málo výhřevný plyn s vysokým obsahem ředících látek (N₂, CO₂, H₂O) by byl jen těžko využitelný pro syntézní reakce a uvažuje se o jeho využití spíše pro vysokoúčinnou výrobu elektřiny a tepla (jeho spálením v kotli nebo v plynovém motoru nebo turbíně). Tedy, technologie zplyňování odpadních plastů provozovaná v autotermním režimu při použití vzduchu jako zplyňovacího média není vhodná pro použití v rámci konceptu chemické recyklace, protože je vyrobený plyn jen těžko využitelný pro syntézní reakce, a protože jen malá část vstupní suroviny je přeměněna na dále využitelné sloučeniny (H₂, CO, CH₄).

Lepším případem je použití „oxyfuel“ autotermního zplyňování, kde je namísto vzduchu použita směs O₂+H₂O nebo O₂+CO₂. V tomto případě dochází sice také ke spálení části paliva (přítomným O₂), ale do výsledného plynu není zanesen dusík (N₂) a tudíž je dosaženo vyšší výhřevnosti a využitelnosti vyrobeného plynu. H₂O nebo CO₂ musí být do zplyňovacího média přidány ke snižování reakční

teploty a k vyšší míře přeměny uhlíku (ze suroviny) na plynné složky ($C+H_2O \rightarrow CO+H_2$ nebo $C+CO_2 \rightarrow 2CO$) [64].

4.7.2 Alotermní zplyňování

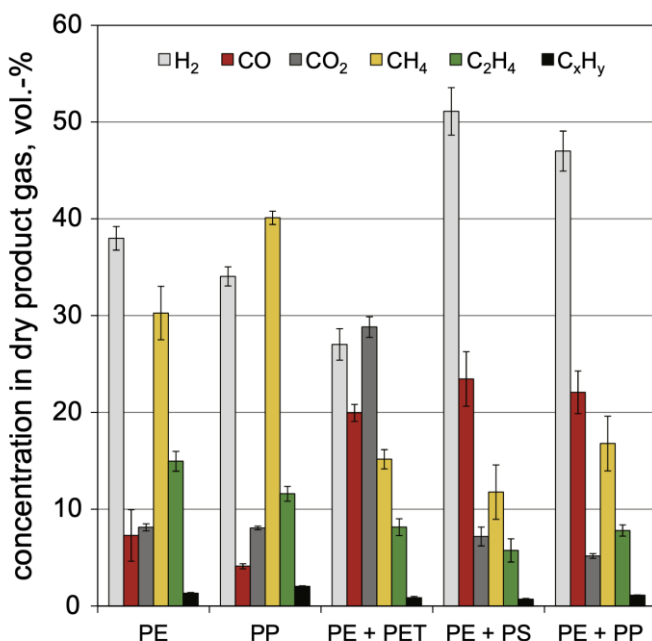
Nejvíce vstupní suroviny (plastového odpadu) může být přeměněno na syntézní plyn procesem **alotermního zplyňování**, při kterém jsou prakticky všechny organické složky vstupního odpadního plastu přeměněny na plynné složky (především H_2 , CO , CH_4 , C_xH_y). Použití vyšší teploty nebo katalyzátoru vede k vyšší míře přeměny na H_2 a CO . Alotermní zplyňování může být provozováno v **různých uspořádáních, které se liší především způsobem, jakým se do reakčního prostoru dostává teplo**. Tedy například existují tzv. **duální fluidní reaktory**, kde je teplo vyráběno spálením nezreagovaného uhlíku nebo přídavného paliva v jednom reakčním prostoru a následně je přeneseno tuhým materiálem fluidního lože do druhého (zplyňovacího) prostoru, kde je využito ke zplyňovacím reakcím. Zjednodušené schéma je na Obr. 25. Zplyňování běžně probíhá v této technologii za teploty kolem 800–850 °C, zatímco spalování je řízeno na vyšší teploty 900–950°C. Zařízení je původně vyvinuto pro (alotermní) zplyňování biomasy vodní parou ve Vienna University of Technology v pilotním měřítku 100 kWt a v tomto uspořádání bylo prvně demonstrováno v roce 2001 v Güssingu (Rakousko) v měřítku 8 MWt příkonu paliva. Následně byly postaveny další jednotky v Oberwartu (Rakousko, 8,5 MWt), Villachu (Rakousko, 15 MWt), Sendenu (Německo, 16 MWt), Gothenburgu (Švédsko, 32 MWt) a nedávno inovovaný design v Nong Bua (Thajsko, 3,2 MWt) [67, 68].



Obr. 25 Základní koncept technologie s duálním fluidním ložem [69]

Jedním z uvažovaných a otestovaných paliv je i široké spektrum modelových plastových odpadů. Je vidět (Obr. 26), že se složení plynu diametrálně liší při zplynění různých směsí plastových odpadů. Výhřevnost plynu byla především díky vysokému obsahu C_xH_y a CH_4 v rozmezí 16 MJ/Nm³ (PE+PET) až 27 MJ/Nm³ (PP). Vyrobený plyn je v rámci technologie dále čištěn od dehtů a dalších nečistot v tkaninovém filtru a olejovou vypírkou (olej z vypírky je pak používán jako palivo ve spalovacím reaktoru). Zkušenosti jak pilotního, tak komerčního provozu jsou shrnuty v odkazu [62]. Plyn je ve

stávajících komerčních technologiích používán k provozu motoru s kogenerační výrobou elektřiny a tepla, nicméně v rámci evropských projektů bylo demonstrováno jeho použití pro výrobu Fisher-Tropschových paliv, syntetického zemního plynu a směsných alkoholů [69]. Bylo tedy zvládnuté čištění vyrobeného plynu na velmi vysoké parametry pro syntézní reakce a je tedy možné plyn zařadit do jakékoliv chemické výroby (například pro přípravu monomerů pro výrobu plastů). Detailně je čištění plynu popsáno v publikaci [70].



Obr. 26 Složení plynu z duálního fluidního reaktoru při aloterním zplyňování parou [69]

4.7.3 Plazmové zplyňování.

Další z možností, jak dodat do reakčního prostoru teplo je tzv. „**plazmový hořák**“, i když je toto označení nepřesné, protože je teplo do hořáku dodáváno elektrickým ohřevem a ne hořením. Dále bude tedy použit termín **plazmatron** (v angličtině se používá nejvíce plasma torch). Ovšem stejně tak, jako u zplyňování klasickými technikami i **plazmové zplyňování** může mít širokou škálu podmínek a není možné ho generalizovat. V současnosti nejvíce komerčně využívaný způsob plazmového zplyňování je zaměřen na odstraňování směsného nebo nebezpečného odpadu za produkce plynu, který se dále spálí za výroby páry pro výrobu elektřiny (jejíž část se použije pro provoz plazmového hořáku). Standardně se jedná o plazmatron fungující na principu elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami s tím, že teplo je vynášeno z plazmatronu ven vzduchem, který dále reaguje v procesu zplyňování stejně tak jako při autotermním zplynění, pouze za vyšší teploty. Tomu odpovídá i složení vyrobeného plynu, který bývá naředěn dusíkem (N₂) a tudíž má i nízkou výhřevnost (5–8 MJ/m³). Tato technologie je v současnosti dominantně nabízena na trhu firmami Westinghouse (Alter NRG), Phoenix nebo Europlasma nebo firmami, které nabízejí na lokálním trhu tyto technologie. [71] V ČR

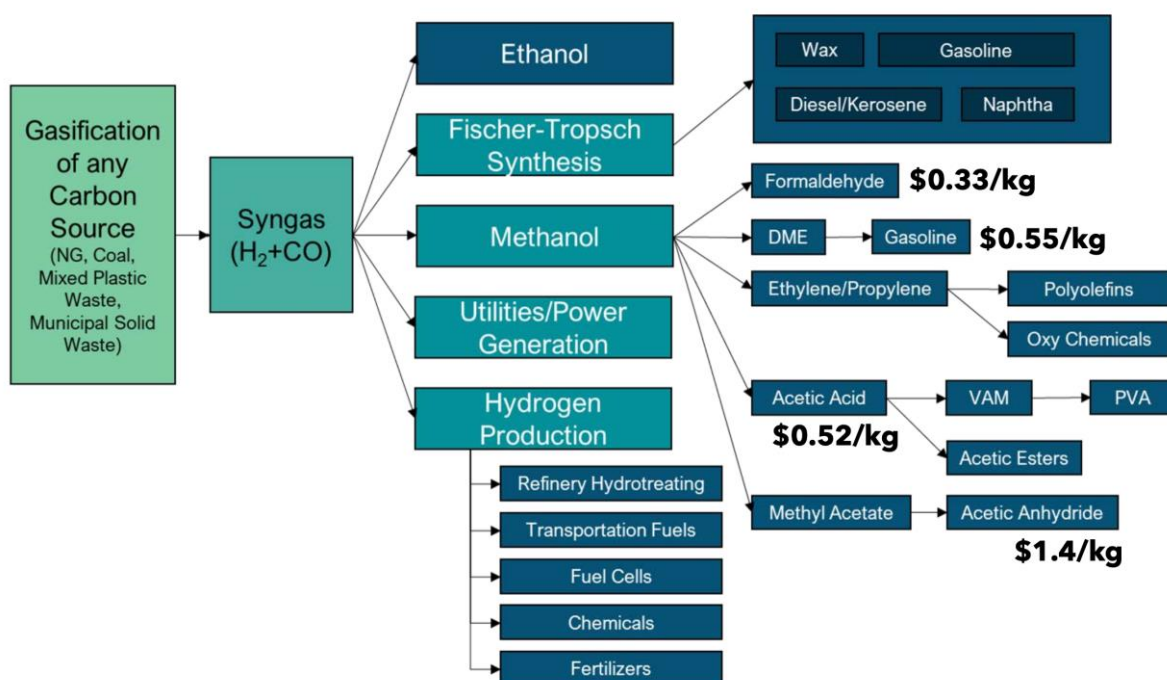
se jedná například o firmu PGP Terminal, a.s. [72]. Firma AlterNRG/Westinghouse (v ČR PGP Terminal a.s.) se může pochlubit několika funkčními instalacemi ve světě, nicméně všechny jsou zaměřeny primárně na likvidaci odpadu a výrobu elektřiny a tepla [73-75]. Firma Millenium Technologies, a.s. [76] nebo slovenská Silvergas, s.r.o. [77] nabízí svou verzi podobné technologie taktéž založené na použití plazmového hořáku se vzduchem, jakožto stabilizačním plynem. Přestože firmy PGP Terminal, a.s. a Millenium Technologies, a.s. inzerují i možnost chemické recyklace vstupní suroviny na syntézní chemikálie, či na vodík, prakticky je syntézní plyn, který vyrábějí, na tyto účely nevhodný kvůli vysokému naředění dusíkem. Pro to, aby bylo možné plyn z těchto technologií ekonomicky využít pro syntézu chemických komodit, měly by firmy být schopné inkorporovat do své technologie plazmatron, který je schopen provozu na vodní páru. Takové plazmatrony jsou dostupné již jak komerčně, tak ve fázi pilotního provozu, například vodou stabilizovaný plazmatron vyvinutý na ÚFP AV ČR, v.v.i. [78]. Při použití plazmového hořáku provozovaného na vodní páru je možné dosáhnout výstupního syntézního plynu sestávajícího prakticky pouze z H_2 a CO (pokud je teplota v prostoru zplyňování vyšší než $1\,100\,^{\circ}C$). Takový plyn je ovšem dále nutné dočistit od minoritních komponent, které se v plastovém odpadu mohou nacházet. Stejně tak jako u jiných technologií bývá problémem příměs PVC, která zanáší do produktů chlor. V případě zplyňování přejde chlor především do formy HCl . Stejně tak příměs plastů obsahujících bromované zpomalovače hoření způsobí obsah HBr v plynu. Tyto nečistoty je nutné z plynu odstranit v rámci zevrubného čištění. Čištění syntézního plynu je ovšem již zavedená technologie (například zplyňování uhlí nebo parní reforming zemního plynu (SMR)). Plyn vyrobený plazmovým zplyňováním (s parním plazmovým hořákem) nebo klasickým zplyňováním (alotermní s použitím vodní páry nebo CO_2) není z tohoto hlediska odlišný [70].

V příloze 2 zákona 541/2020 Sb. o odpadech je uvedena „Plazma s produktem určeným k materiálovému využití“ s možnými povolenými způsoby nakládání R3a, R3h, R4a, R5a a R5g. Tento typ zařízení má pravděpodobně evokovat plazmové zplyňování nebo plazmovou pyrolýzu. Nicméně pojmenování je nepřesné, protože plazma je obecně čtvrté skupenství hmoty a může to být jak nízkoteplotní plazma (používané například pro čištění vody), termické plazma (které se používá pro plazmové zplyňování a pyrolýzu) nebo dokonce vysokoteplotní plazma (používané ve fúzních reaktorech).

4.7.4 Možnosti využití syntézního plynu v rámci konceptu chemické recyklace odpadních plastů

Syntézní plyn (směs H_2 a CO) je běžně používán v chemickém průmyslu. Každý rok je vyrobeno celosvětově přibližně 6EJ syntézního plynu. Syntézní plyn není nahlížen jako obchodovatelný produkt, ale jako meziprodukt, který je využit v místě výroby pro další procesy (například výroba vodíku nebo methanolu). Většina syntézního plynu je použita (celosvětově) pro výrobu amoniaku (53 %), 23 % pro výrobu vodíku v rafinériích, 11 % pro výrobu methanolu, 8 % pro výrobu kapalných paliv, 4 % pro výrobu elektřiny a zbytek pro jiné účely. Hlavními surovinami pro výrobu syntézního plynu jsou (celosvětově) uhlí (49 %), petrochemické zbytky a ropný koks (40 %) a zbytek zahrnuje zemní plyn, biomasu nebo odpadní látky (11 %) [79]. V České republice je posloupnost surovin pro výrobu

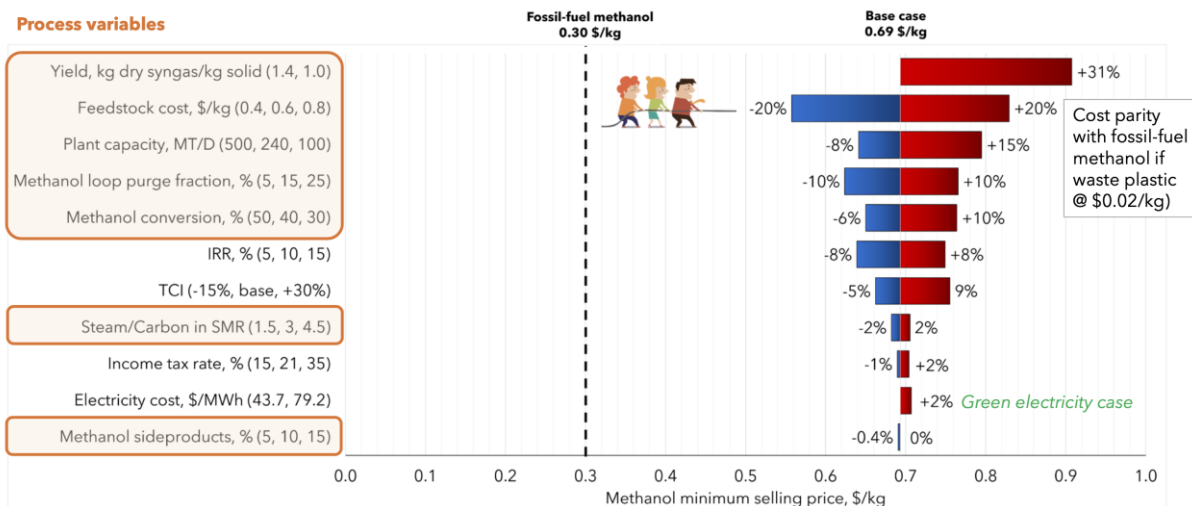
syntézního plynu: zemní plyn a destilační zbytky ze zpracování ropy [80]. Zemní plyn se přeměňuje na syntézní plyn procesem parního reformingu a těžké destilační zbytky parciální oxidací [80]. Komplexní shrnutí metod produkce syntézního plynu (především z fosilních paliv) a jeho použití je shrnuto v citaci [79]. Čištění syntézního plynu od nečistot, které se mohou do plynu dostat ze vstupního odpadního plastu, tedy například chloridy, síra, amoniak a HCN je zavedený proces a je shrnut například v citaci [81]. Z hlediska cirkulární ekonomiky a chemické recyklace plastů je nejzajímavější výroba methanolu nebo vodíku, ale i jiné cesty shrnuté v následujícím schématu jsou aplikačně zajímavé (Obr. 27). Například methanol už je obchodovatelná komodita zahrnutá v chemických databázích včetně ECHA [82], nicméně je v průmyslu dále používána pro výrobu jiných komodit (formaldehyd, ethylen, polypropylen, kyselina octová apod.), jejichž popis ale už překračují rozsah této studie. Globální roční produkce methanolu je 157 miliónů tun [83].



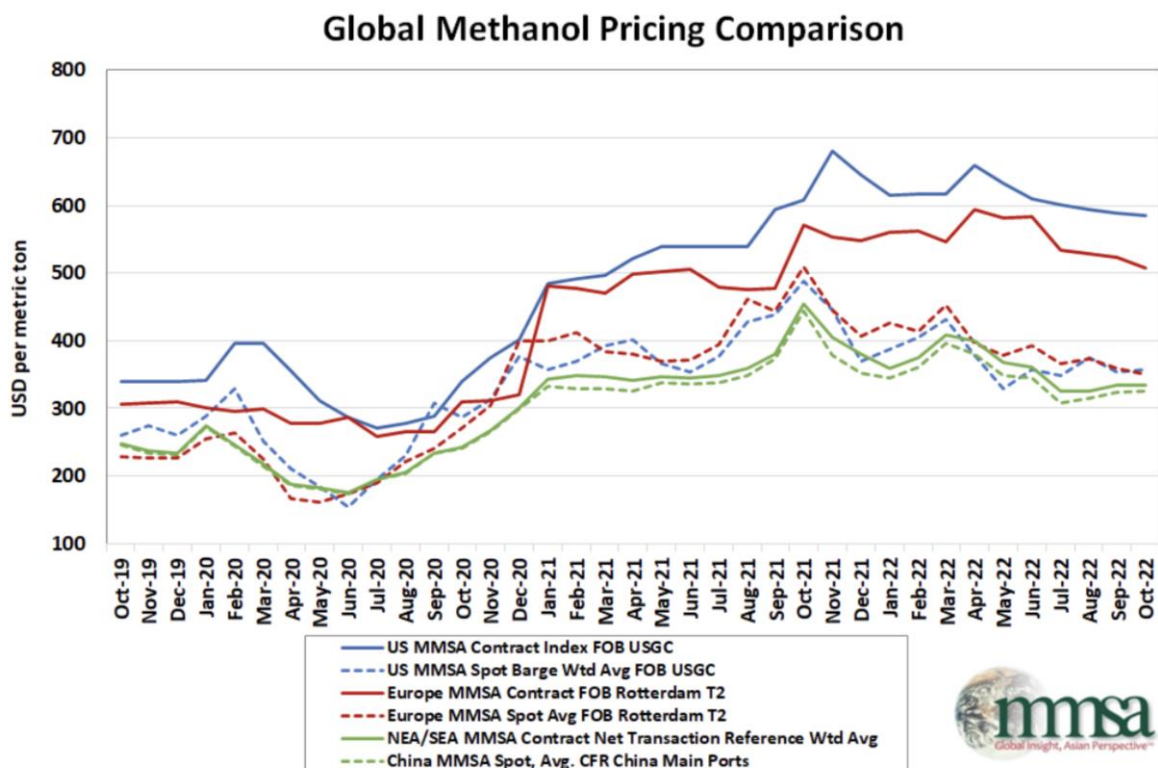
Obr. 27 Možnosti využití syntézního plynu v rámci cirkulární ekonomiky [83]

Zajímavá demostrační studie na výrobu methanolu z odpadních plastů (vč. PVC s obsahem chloru až 15% hm.) z Nippon Steel z roku 2002 [85] popisuje praktické aspekty výroby syntézního plynu parciální oxidací s následným čištěním plynu a produkcí methanolu. Novější techno-ekonomická studie z dílny US department of energy z roku 2022 [83] popisuje možnosti výroby methanolu a vodíku z odpadních plastů vč. odhadu výrobních nákladů. Jako styčná technologie pro přeměnu odpadního plastu na syntézní plyn je zde zplyňování vodní parou v duálním fluidním reaktoru (které bylo popsáno výše) s následným čištěním plynu a parním reformingem (pro přeměnu zbývajících CH_4 a organických látek v syntézním plynu na H_2 a CO). Cena takto vyrobeného methanolu je ve studii odhadována na 0,69 USD za kg s možností dostat se až na tržní cenu, pokud by byly vstupní odpadní

plasty naceněny na 0,02 USD za kg (Obr. 28). Vývoj ceny methanolu celosvětově je na dalším obrázku (Obr. 29).

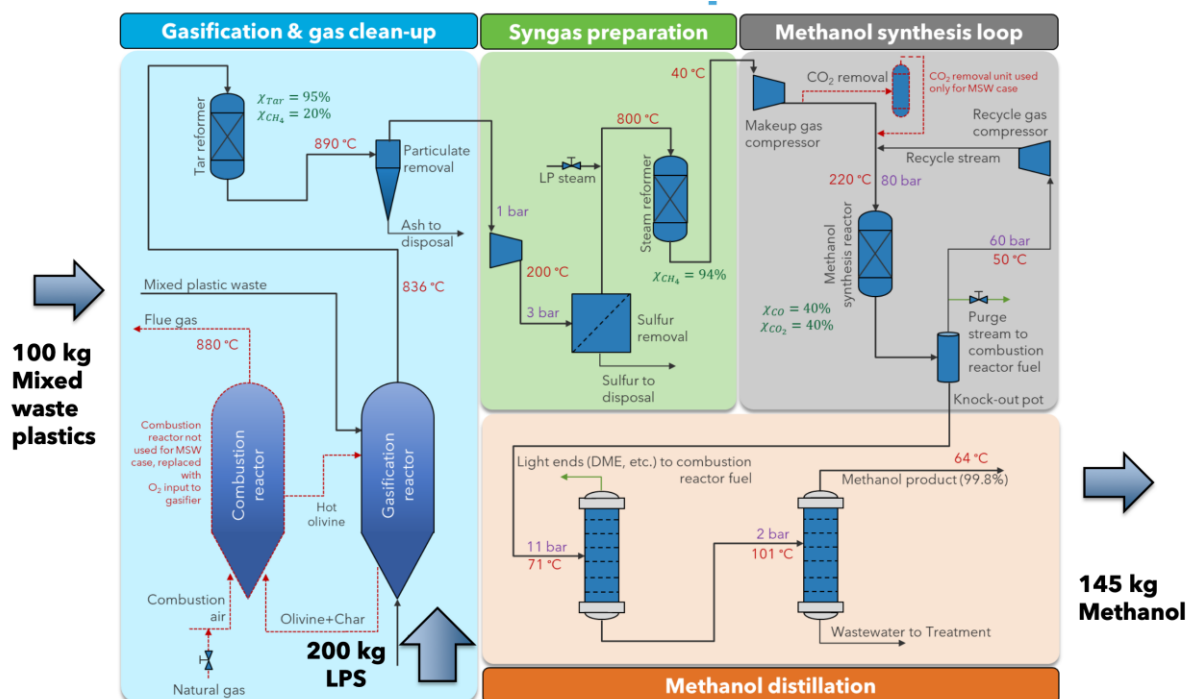


Obr. 28 Citlivostní analýza nákladů na výrobu methanolu ze směsných odpadních plastů cestou výroby syntézního plynu [83]



Obr. 29 Porovnání ceny methanolu v globálním měřítku za poslední 3 roky [84]

Konkrétní příklad uspořádání procesu výroby methanolu ze směsných odpadních plastů přes syntézní plyn je znázorněna na dalším obrázku. Ze 100 kg směsného odpadního plastu je možné vyrobit 145 kg methanolu (díky přidavku 200 kg vody do procesu) (Obr. 30). Podobná cesta je diskutována i pro případ Švédského chemického komplexu [86].



Obr. 30 Příklad výroby methanolu ze směsných odpadních plastů přes výrobu syntézního plynu. [83]

5 Chemická recyklace (chemolýza)

5.1 Typy polymerů vhodných pro chemolýzu

Chemolýza je proces štěpení polymerů na monomery, oligomery nebo jiné chemické látky, které by mohly být použity jako suroviny pro výrobu nových polymerů. Existují různé typy chemické depolymerizace v závislosti na typu použitého chemického činidla: methanolýza, glykolýza, hydrolýza, alkoholýza, aminolýza atd. [87, 88]. Chemolýza umožňuje získat monomery, které lze po přečištění (odstranění např. barviv a jiných přísad filtrací) použít na výrobu nového polymeru v panenské kvalitě (tzv. „virgin grade“) [56]. Recyklované polymery získané chemolýzou je možné využít pro různé průmyslové aplikace, kde je důležitá čistota materiálu, např. materiály přicházející do styku s potravinami. Nicméně tato technologie může být aplikována pouze na kondenzační a adiční polymery, jako je PET, polyamid (PA) nebo polyurethany (PUR) [87] a je většinou vhodná pro homogenní plastový odpad [41]. Pro získání homogenního plastového odpadu je nutné směsný plastový odpad separovat a třídit s využitím dostupných technik, jako je flotace (sink-float), filtrace taveniny, FT–NIR (Fourier Transform Near Infrared), separace na základě rozdílné hustoty, triboelektrická separace, pěnová flotace nebo rentgenová detekce [87]. Při chemolýze se objevují technické problémy spojené se separací kapalného reagentu a dalších vedlejších produktů, regenerace homogenních katalyzátorů či malá kontaktní plocha mezi zpravidla kapalným reagentem a pevným polymerem [56]. Navíc jsou recyklované polymery zpravidla dražší než panenské a proto, aby se proces stal ekonomicky životaschopným, je zapotřebí zpracovávat velké množství polymerního odpadu [87].

Chemolýza může generovat panensky-čisté polymery, ale proces vyžaduje vysoké objemy zpracovávaného odpadu, aby byl proces ekonomicky proveditelný. Navíc je možné zpracovávat pouze homogenní (jednodruhový) plastový odpad.

Výhody chemolýzy jsou:

- vyrábí čisté produkty s přidanou hodnotou [87],
- funkční / ověřená pro PET [87],
- již integrována do výrobních linek polymerů [89],
- vyžaduje nižší spotřebu energie než jiné zavedené procesy chemické recyklace, jako je pyrolýza nebo zplyňování [89],
- lze zpracovávat i plastové odpady na bázi tzv. reaktoplastů (nejčastěji PU), tzn. chemicky zesítené plasty, které nelze recyklovat „klasicky“ metodami fyzikální (materiálové) recyklace.

Nevýhody chemolýzy jsou:

- vyžaduje vysoké objemy odpadu, aby byla ekonomicky efektivní [87],
- vhodná především pro kondenzační/adiční polymery (PET, PU, PC) [89, 90],

- vhodná pouze pro homogenní (jednodruhové) plastové odpady [41],
- recyklované polymery jsou dražší než původní polymery [56],
- náchylnost na kontaminanty, jako jsou těžké kovy [89].

5.2 Příklady chemolýzních technologií pro konkrétní typy polymerů

Chemolýzní procesy reprodukuje původní monomery nebo výchozí látky z plastů jako PET, PU, PC, PA a polyestery [88]. Depolymerace plastů chemolýzou poskytuje vysokou konverzi na jejich monomery. Různé procesy a podmínky však produkují různé výtěžky monomerů. Například chemickou depolymerací PET může vést až k 65–100 % zisku monomeru v závislosti na typu procesu. Chemolýza PU může poskytnout 70–95 % původního monomeru, PC může dosáhnout výtěžku 80–100 % a v případě PA se může jednat o 78–90 % [88]. Po procesu chemolýzy jsou obvykle vyžadovány kroky čištění, což zvyšuje výrobní náklady [50]. Je důležité poznamenat, že monomery získané z chemicky recyklovaných polymerů jsou většinou dražší než původní panenské polymery [87].

Tab. 10 shrnuje různé depolymerizační procesy, získané produkty a jejich výtěžky. Podle přehledu literatury jsou aminolýza a metanolýza běžné procesy depolymerace PET a hydrolýza se často používá pro rozklad PET a PU [88]. Jako nejvhodnější chemolytická reakce pro tyto polymery však byla identifikována glykolýza, protože poskytuje vysoké výtěžky bez potřeby velmi speciálních podmínek, jako je vysoký tlak, a technologie využívající glykolýzu jsou v současnosti nejpokročilejší, pokud jde o demonstraci komerční životaschopnosti ve větším měřítku [50]. Glykolýza je také typickou metodou pro depolymeraci PA (nylonů) a polyesterů. Metanolýza v sub- a superkritických podmínkách je velmi účinným způsobem depolymerizace PC [88].

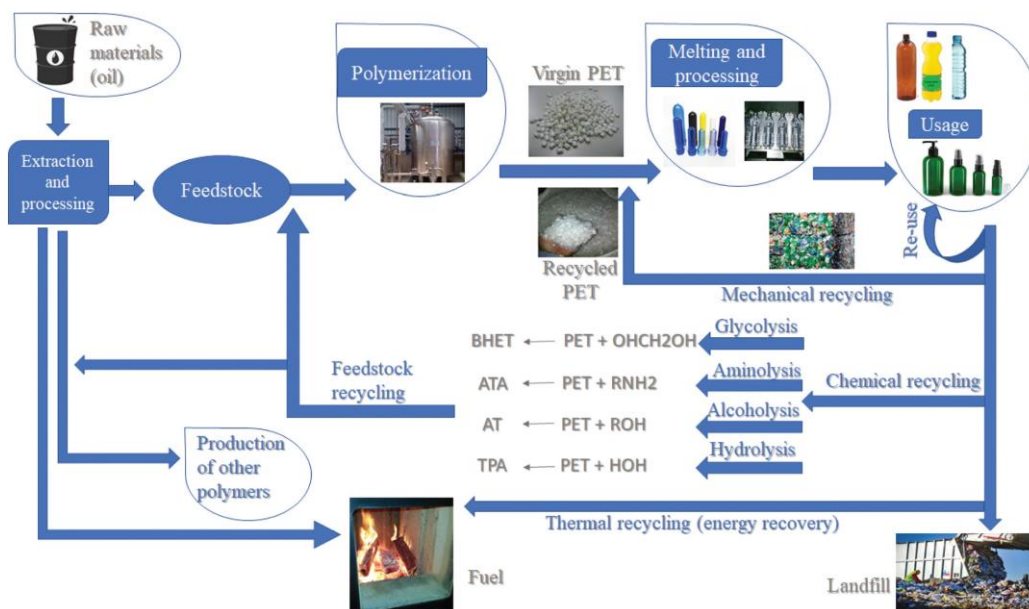
Tab. 10 Přehled procesů chemické depolymerace PET, PUR, PC a PA, produkty a výtěžky

	Hydrolýza	Glykolýza	Alkoholýza	Metanolýza	Aminolýza
PET odpad					
Produkty	TPA, tereftalát sodný nebo draselný, EG	BHET, DMT, EG	Dioktyltereftalát (DOTP), EG	DMT, EG	BHETA, N, N'-bis allyltereftalamid
Výtěžek	70-100 %	85-99 %	95-100 %	65-90 %	75 %
PU odpad					
Produkty	Polyoly, aminové meziprodukty, toluendiaminy	Polyoly, aromatické karbamáty, močoviny, aminy	Polyoly, aminy	4,4'-methylendifenyl karbamát, DMA, MDC, BDO, aminy, THF	Polyoyl, aromatické aminy, DETA, MDA
Výtěžek	70-90 %	80-95 %	Nejsou data	cca. 95 %	Nejsou data
PC odpad					
Produkty	BPA, fenol	Monohydroxyethylether, bishydroxyethylether, ethylenkarbonát	BPA, DEC	BPA, DMC, fenol, 4-terc-butylfenol	BPA, DMDEA
Výtěžek	80–100 %	50–80 %	90 %	90–95 %	Více jak 80 %
PA odpad					
Produkty	ε -kaprolaktam, ε -aminokapronová kyselina	β -hydroxyethylester, bis (β -hydroxyethyl) hexanoát, δ -valerolakton	nedostupné	nedostupné	nedostupné
Výtěžek	78-90 %	Nejsou data	nedostupné	nedostupné	nedostupné

Zdroj: [88]

5.3 Polyethylentereftalát (PET)

Obr. 31 ukazuje obecné schéma životního cyklu PET, zahrnující všechny možné koncové fáze polyesteru, cesty recyklace a opětovného použití, jakož i výstupy nových sekundárních materiálů. Recyklace chemickou depolymerizací rozšiřuje hranice životního cyklu, protože produkty depolymerizačních procesů (oligomery nebo monomery) mohou působit jako druhotné suroviny pro životní cyklus nových polymerů s přidanou hodnotou nebo PET v původní (virgin) kvalitě, což představuje energetickou úsporu, možnost přizpůsobení se poptávce trhu a zároveň vede ke snížení spotřeby fosilních zdrojů (ropy).



Obr. 31 Životní cyklus PET lahví od hlavního vstupu (ropa) po hlavní výstup (odpad na skládku). bis(2-hydroxyethyl)tereftalát (BHET); alkyltereftalamid (ATA); alkyltereftalát (AT) a kyselina tereftalová (TPA) – převzato z [50].

5.3.1 Hydrolýza PET

Hydrolýza PET zahrnuje hydrolýzu esterové skupiny PET vodou v kyselém, zásaditém nebo neutrálním prostředí při vysoké teplotě a tlaku, za vzniku monomerů TPA a EG. **Bazická (alkalická) hydrolýza PET** se obvykle provádí vodným roztokem NaOH nebo KOH o koncentraci 4–20 hm.%, při teplotách zpravidla vyšších než 150 °C [50]. **Kyselé hydrolýza PET** probíhá rozpuštěním polymeru v koncentrované kyselině a následným zahříváním, což vede k fragmentaci řetězce při vysoké teplotě. Jednou z nevýhod kyselé hydrolýzy je karbonizace produktů (zejména EG), která může být vyvolána silným dehydratačním účinkem kyseliny sírové, což snižuje výtěžek reakce. Nahrazení kyseliny sírové jinými kyselinami (např. kyselinou fosforečnou či dusičnou) se příliš neosvědčilo. Pro průmyslové účely se kyselé hydrolýza jeví jako energeticky náročnější než bazická hydrolýza a použití koncentrovaných kyselin by mohlo znamenat dodatečnou spotřebu energie na úpravu zbytkové kyseliny během kroku neutralizace. Vzhledem k výše uvedenému a vysokému environmentálnímu faktoru není tento způsob depolymerace perspektivní v průmyslovém měřítku [50]. Vysoká hydrofobicita PET snižuje efektivnost **neutrální hydrolýzy PET**, která tak vyžaduje přebytek vody, popř. vodní páry, teplotu 200–300 °C, vysoké tlaky (1–4 MPa) nebo využití specifických katalyzátorů [50]. Zjevnou výhodou neutrální hydrolýzy je její environmentální příznivost. Tato metoda však stále trpí jednou velkou nevýhodou, která omezuje její použití v průmyslu: nečistoty přítomné v polymeru (tj. kovové katalyzátory, barviva, pigmenty, jiné glykoly a dikarboxylové kyseliny) nelze snadno oddělit z primárního produktu (TPA) během procesu hydrolýzy. Proto má **TPA podstatně nižší čistotu**

než produkty kyselé nebo alkalické hydrolýzy. Intenzivní separace a čištění depolymerizovaných produktů jsou nezbytné kroky pro získání vysoce čisté TPA. To však způsobuje, že celý proces je z ekonomického hlediska časově náročný a nákladný [50]. Příslibem do budoucna může být využití zeolitů jako katalyzátorů neutrální hydrolýzy PET [91]. Vysokoteplotní **mikrovlnná hydrolýza PET** vede k rychlé depolymeraci bez použití katalyzátoru, což umožňuje úsporu energie [92]. Nicméně uplatnění této technologie v průmyslu závisí primárně na vývoji kontinuálního a účinného mikrovlnného reaktoru. Podobně byl studován vliv **ultrazvukových vln** (20 Hz, 200 W) na alkalickou depolymerizaci PET [93]. Bylo zjištěno, že kavitace vyvolaná ultrazvukem urychlila depolymerační reakci, čímž se zvýšila rychlost depolymerace a výtěžek TPA rychleji než v případě systému bez sonikace. Navzdory výraznému posunu v poslední době je cesta ke komerční proveditelnosti **enzymatické PET hydrolýzy** stále ještě dlouhá. Bez ohledu na současnou situaci má však enzymatická depolymerizace PET nadějnou budoucnost, a to vzhledem k možnosti vývoje nových enzymů, které působí efektivně i při nižší teplotě. Nicméně stále je nutné překonat přirozené nevýhody enzymatické depolymerizace, jako je kontinuální přivádění enzymů, jejich vysoké výrobní náklady, stejně jako jejich citlivost na změny pH v médiu [50].

5.3.2 *Alkoholýza PET*

Alkoholýza PET spočívá v transesterifikační reakci esterové vazby v základním řetězci PET působením hydroxylové skupiny alkoholu za tvorby alkyltereftalátu a ethylenglykolu jako hlavních produktů. Nejčastěji se využívá methanolu (často v superkritickém stavu), přičemž proces zpravidla vyžaduje i přídavek specifických katalyzátorů (např. alkoxidů kovů, iontových kapalin, ZnO nanočástic apod.). Navzdory vysoce energeticky náročným podmínkám superkritického metanolu je jeho využití pro depolymeraci PET potenciálně využitelné v průmyslovém měřítku, a to především díky malému množství produkovaného odpadu / vedlejších produktů a celkově nízkému environmentálnímu dopadu technologie. Předpokladem je ovšem zlepšení technik, které povedou k možnosti provádět recyklační proces v kontinuálním uspořádání za superkritických podmínek, což se nezdá být snadno dosažitelné [50].

5.3.3 *Glykolýza PET*

Depolymerizace PET prostřednictvím glykolýzy je jednou z nejstarších a nejjednodušších metod používaných na celém světě v komerčních procesech recyklace PET. Glykolýza PET byla poprvé popsána v patentu před více než 50 lety a byla následována řadou dalších patentů na glykolýzu PET (např. [94-99]). Tato metoda typicky zahrnuje transesterifikaci PET s přebytkem glykolu při teplotách v rozmezí 170 až 300 °C. Mezi degradační činidla (glykoly), která přitahují největší zájem o glykolýzu PET, patří ethylenglykol (EG), diethylenglykol (DEG), propylenglykol (PG), dipropylenglykol (DPG) a 1,4-butandiol (BD). Některé z méně používaných glykolů zahrnují např. triethylenglykol (TEG), poly(ethylenglykol) a neopentylglykol (NPG). Reaktivita degradačního činidla nezávisí pouze na chemické reaktivitě glykolu, ale také na jeho fyzikálně-chemických vlastnostech; tj. polaritě reakční směsi a schopnosti solvatovat PET [100].

Ethylenglykol (EG) zůstává nejběžněji používaným degradačním činidlem pro PET glykolýzu, která pak vede k tvorbě monomerů a oligomerů BHET. Velká pozornost byla věnována studiu vlivu reakčních

parametrů, jako je doba glykolýzy, teplota, tlak, koncentrace glykolu a volba glykolu na rychlost degradace PET a selektivitu [101]. I když bylo prokázáno, že tyto parametry ovlivňují rychlost glykolýzy, začlenění katalyzátoru zůstává klíčem ke zvýšení reakční rychlosti. Kinetické studie ukázaly, že glykolýza PET v nepřítomnosti katalyzátoru je extrémně pomalá a nelze dosáhnout úplné depolymerizace.

Mezi tradiční **homogenní katalyzátory PET glykolýzy** lze zařadit **katalyzátory na bázi kovů** (acetáty, chloridy, sulfáty, uhličitany, hydrogenuhličitany apod.). Ve vodě rozpustné katalyzátory (soli kovů) také vyžadují náročné regenerační postupy a dosud žádná literární studie nepotvrdila jejich opětovnou použitelnost pro depolymeraci PET. Organokatalyzátory na bázi dusíku (např. 1,5,7-triazabicyklo[4.4.0]dec-5-en – TBD či protické iontové katalyzátory na bázi TBD) jsou zkoumány jako možné „zelené“ alternativy ke konvenčním kovovým katalyzátorům [102-105]. **Protické iontové soli** kombinují vynikající katalytické schopnosti organokatalyzátorů s tepelnou stabilitou (odolává degradaci >400 °C) kovových katalyzátorů. Kromě toho může být tento typ katalyzátoru recyklován 5krát bez ztráty katalytické aktivity a poskytuje konstantní výtěžky BHET nad 90 %. Protické iontové soli prokázaly katalytickou schopnost i pro polykondenzaci regenerovaného BHET za zisku nového PET vykazujícího dobré tepelné a mechanické vlastnosti, což umožňuje vytvoření skutečně uzavřeného cyklu „PET-to-PET“. Toto je první příklad průmyslově životaschopného organokatalyzátoru pro vysokoteplotní depolymeraci PET [50]. **Polyoxometaláty (POM)** se také ukázaly jako mírné, rychlé a tepelně stabilní katalyzátory pro PET glykolýzu. POM mohou být z produktu glykolýzy snadno odstraněny a znovu použity [105,106]. Dále byla vyvinuta široká škála bazických, kyselých a neutrálních katalyzátorů na bázi iontových kapalin (IL). Jednoduché imidazoliové IL (typicky s kationtem 1-butyl-3-methylimidazolium) neposkytují při glykolýze PET významně vysoké výtěžky monomerů [107]. Vyšší katalytickou aktivitu vykazují **imidazoliové IL obsahující kovy** (např. 1-allyl-3-methylimidazoliumhalometalát) [108]. Ačkoli soli kovů a IL obsahující kovy prokázaly svou vysokou účinnost jako homogenní katalyzátory při degradaci PET, výsledné produkty glykolýzy mohou být snadno kontaminovány zbytkovými kovovými a halogenidovými ionty (přítomnými v iontových kapalinách a chloridech kovů). Proto jsou nutné další přečišťovací kroky zvyšující provozní náklady. V poslední době se vyvíjí **nekovové IL na bázi cholinu** (např. cholin acetát), které se zdají být vysoce aktivní již při relativně mírných reakčních podmínkách [109]. Mezi jejich další přednosti patří vysoká katalytická účinnost, nízké výrobní náklady (nízké náklady na suroviny), snadná příprava, variabilita designu, nízká toxicita a často i biodegradovatelnost [50].

Katalyzátory, které lze snadno získat a znovu použít, snižují náklady a zkracují dobu potřebnou k výměně použitého katalyzátoru za čerstvý katalyzátor, jsou v chemickém průmyslu vždy vysoce žádoucí. Vývoj **heterogenních katalyzátorů pro PET glykolýzu** se proto v posledním desetiletí stal předmětem velkého zájmu výzkumníků. Byly zkoumány různé heterogenní **katalyzátory na bázi oxidů kovů**, přičemž několik z nich poskytlo slibné výsledky. Vysoké výtěžky monomerů, vysoké teploty tání, vysoké mechanické pevnosti, flexibilita použití v reaktorech s pevným a fluidním ložem, možnost regenerace, snadná separace a prodloužená skladovatelnost těchto katalyzátorů jsou žádoucí vlastnosti, které z nich mohou učinit životaschopnější průmyslovou variantu ve srovnání s konvenčními homogenními transesterifikačními katalyzátory. Kromě toho mohou mít katalyzátory

vyrobené v nanoměřítku zvýšenou katalytickou účinností v důsledku zvýšené plochy povrchu, a tedy i počtu aktivních míst [50].

Dalším způsobem, jak významně urychlit glykolýzu PET je **využití mikrovlnného ohřevu** [110]. Podobně jako u PET hydrolýzy je převod této technologie do průmyslového měřítka podmíněn vývojem účinného a ideálně kontinuálního mikrovlnného reaktoru.

5.3.4 *Aminolýza a amonolýza PET*

Depolymerizaci PET lze také provést transaminací prostřednictvím dvou procesů, které sdílejí velkou podobnost: aminolýza (rozklad aminy) a amonolýza (rozklad amoniakem, čpavkem). PET aminolýza a aminoglykolýza byly prováděny s polyaminy, jako je diethylenetriamin (DETA), triethylenetetramin (TETA) a jejich směsi, stejně jako směsi TETA a p-fenylendiaminu (PDA) nebo triethanolaminu (TEA) s cílem získat produkty, která by byly využitelné jako tvrdidla epoxidových pryskyřic [111]. Jako katalyzátory jsou využívány octan sodný, síran draselný a ledová kyselina octová, případně heterogenní katalyzátory (např. vrstevnaté jíly, zeolity) či hluboce eutektická rozpouštědla [50].

5.3.5 *Depolymerizační metody pro získání PET oligomerů*

Ve většině případů je primárním cílem PET chemolýzy úplná depolymerizace PET na čistý monomer BHET pro následné použití jako suroviny pro výrobu nového PET. V posledních letech však vzrostl zájem o výrobu oligomerů PET či jejich derivátů (oligoesterdiolů/polyolů) pro výrobu jiných typů polymerů, např. nenasycených polyesterů, polyurethanových (PUR) pěn, vinylesterů, epoxidových či alkydových pryskyřic. Pro tyto účely se zejména využívá glykolýzy či hydrolýzy PET vedoucí k tvorbě nízkomolekulárních oligomerů [50].

5.4 Polyurethany (PU, PUR)

Polyurethany (PUR nebo PU) jsou 6. nepoužívanější skupinou plastů na světě. Celková produkce dosáhla v roce 2018 cca 24 milionů tun a nadále roste ročním tempem 4 % [112]. S rostoucí výrobou roste i množství PU odpadu, pro který je potřeba najít životaschopnou metodu recyklace. Kromě termoplastických polyurethanů (TPU), které se využívají např. pro výrobu podrážek obuvi a tvoří asi jen 6 % z celkové produkce PUR, představuje většina PUR materiálů lehčené PUR (měkké, poloměkké, polotvrdé a tvrdé PUR pěny, celkem cca 67%), v menší míře pak nátěry, laky, lepidla a tmely. Ve většině případů (kromě TPU) se tedy jedná o chemicky vysoce zesítěné polymery, tzv. reaktoplasty (dříve termosety). Reaktoplasty jsou netavitelné a nelze je proto zpracovat metodami „klasické“ fyzikální (mechanické) recyklace. Široké rozšíření a uplatnění PUR výrobků je dáno jejich vysokou škálou užitečných vlastností, která vyplývá z vysoké variability PUR struktury. Tato vysoká strukturní variabilita je další faktor, který komplikuje recyklaci PUR, neboť během chemolýzy se vytváří směs produktů (monomerů/oligomerů) v závislosti na typu zpracovávaného PUR odpadu. Jinými slovy pro zajištění konstantní kvality výsledného produktu vzniklého depolymerací PUR je nutné mít zajištěný materiálový vstup (PUR odpad) o konstantním složení. Např. chemolýzou tvrdých izolačních PUR pěn se získá výrazně jiný produkt, než když je totožný způsob chemické recyklace

aplikován na měkké PUR pěny (matrace). Posledním faktorem komplikující chemickou recyklaci je fakt, že je technicky velmi obtížné, a tudíž ekonomicky velmi neschůdné, získat chemolýzou monomery, které by byly identické jako panenské monomery. PUR se běžně připravují polyadici dvou typů monomerů - (poly)isokyanátů a polyhydroxysloučenin (tzv. polyolů), přičemž PUR formulace často zahrnuje směs dvou a více polyolů. Během chemolýzy lze opětovně získat směs originálních polyolů, přičemž oddělit od sebe jednotlivé polyoly je technicky často nereálné. Získat chemolýzou druhý typ monomeru – (poly)isokyanát(y) je ještě více komplikované, a proto technologicky, ale i ekonomicky prakticky nerealizovatelné. Sumárně lze tedy říci, že PUR lze depolymerovat různými chemolytickými způsoby (glykolýzou, hydrolýzou, aminolýzou, apod.), nicméně výsledný produkt není nikdy zcela totožný s původně použitými monomery. Chemolýza PUR zpravidla vede ke vzniku oligomerů, které lze využít jako částečnou náhradu polyolů, tedy jednoho typu monomeru.

Chemolýzou PUR tedy nelze získat recyklovaný PUR materiál o stejné kvalitě jako měl panenský PUR.

V Tab. 11 jsou souhrnně uvedeny známé chemolýzní metody, včetně možných surovinových vstupů (PUR odpadů), získaných hlavních produktů a limitací jednotlivých metod.

Tab. 11 Přehled procesů chemické depolymerace PUR

Metoda	Surovina	Hlavní produkty	Limitace
Hydrolýza	PUR odpad	Polyoly, aminy	Pomalá reakce
Acidolýza	PUR odpad	Polyoly, estery, amidy	Kvalita produktu, separace jednotlivých produktů
Glykolýza	PUR odpad	Polyoly	Vysoká cena produktů
Hydroglykolýza	PUR odpad	Polyoly	Vysoká cena produktů, energetická náročnost
Aminolýza	Pouze PUR pěny	Polyoly, močovina, polyaminy	Oligomerní vedlejší produkty
Fosforolýza	PUR odpad	Oligourethany obsahující fosfor	Obsah fosforu

Kromě recyklovaného polyolu jsou běžnými vedlejšími produkty PU depolymerace aminy, amidy, estery a/nebo jiné molekuly obsahující dusík. Vedlejší produkty jsou nežádoucí a vyžadují další zpracování a čištění polyolu. Zejména aromatické sloučeniny obsahující dusík (aromatické aminy) by mohly představovat vážné zdravotní problémy.

5.4.1 Hydrolýza PUR

Hydrolýza je jednou z prvních a nejjednodušších metod chemické recyklace používaných k získání recyklovaného polyolu z PUR, zejména z měkké PUR pěny. Jako první zkoumala hydrolýzu PUR v 60. letech 20. století společnost Ford Motor Co. [113]. Uretanová vazba reaguje s vodou za vzniku tří hlavních produktů: diaminu, oxidu uhličitého a recyklovaného polyolu. Hydrolýza PU běžně vyžaduje 150–200 °C v tlakové kapalně vodě nebo párou při 200–450 °C. Hydrolýza se typicky provádí v inertní atmosféře (například plynný dusík), aby se zabránilo oxidaci reaktivních meziproductů. Báze, jako je

hydroxid sodný a amoniak, se běžně používají jako katalyzátory pro zvýšení výtěžku hydrolýzy PUR [90]. Naproti tomu rychlost hydrolýzy je urychlena kyselinou [114,115]. Produkt po hydrolýze je zpravidla dvoufázový. Horní vodná fáze obsahuje ve vodě rozpustné produkty, jako jsou polyolové a diaminové produkty. Spodní fáze je převážně olejová suspenze pevných částic, která má menší množství polyolových produktů, některé vedlejší produkty a pevné zbytky nezreagovaného PUR. Polyol vyrobený hydrolýzou PUR může být smíchán jako aditivum s panenským polyolem pro výrobu nových PUR materiálů. Diaminové produkty mohou být extrahovány z vodní fáze a dále po reakci fosgenem přeměněny na cenné PUR monomery – isokyanáty znovuvyužitelné pro polymeraci a přípravu nových PUR materiálů. Nicméně separace diaminů a jejich konverze na isokyanáty je poměrně technologicky náročná a vyžaduje použití toxických chemikálií, což snižuje environmentální benefity hydrolýzy. Navíc i přes vysokou účinnost (výtěžky) vyžaduje hydrolýza PUR ve srovnání s jinými chemolýzními metodami značné energetické vstupy [112].

5.4.2 *Glykolýza PUR*

Glykolýza je jediná metoda chemické recyklace PUR, která byla vyvinuta v průmyslovém měřítku [116]. Depolymerizace PU prostřednictvím glykolýzy je zahájena přidáním glykolu, jako je ethylenglykol (EG) a ethylenglykol (DEG), prostřednictvím transkarbonylační reakce [117]. Kromě hlavního produktu, recyklovaného polyolu, vytváří glykolýza urethanové fragmenty s kratším řetězcem obsahující deriváty isokyanátů, tzv. karbamátové polyoly. Obvykle se během glykolýzy netvoří žádné plynné produkty, ale přidání inertního plynu (dusíku) je nezbytné pro ochranu reakční směsi před oxidativními vedlejšími reakcemi. Přestože stechiometrický poměr mezi uretanovou vazbou a glykolovým činidlem je 1:1, často je vyžadován 2-5násobný hmot. přebytek glykolů. Výsledkem je, že glykol funguje jako reaktant i rozpouštědlo, což usnadňuje depolymeraci PUR [118]. Hlavní výhodou glykolýzy je vysoká čistota a přímá znovupoužitelnost jejích produktů. Další výhodou PUR glykolýzy jsou mírné reakční podmínky. Použitím vysokovroucích glykolů lze degradaci PUR provádět při atmosférickém tlaku a při teplotách nižší než 220 °C [117-122]. Nízká reakční teplota zabraňuje nežádoucí tepelné degradaci PUR, čímž se minimalizuje tvorba vedlejších produktů obsahujících dusík a snižuje se obsah aminů v produktu (polyolu), což vede k jeho vysoké kvalitě a čistotě [117]. Kromě toho je glykolýza rychlá, obvykle je zapotřebí méně než 2 hodiny pro kvantitativní produkci polyolu.

PUR glykolýzu lze provádět bez katalyzátoru (např. urychlením v mikrovlnném reaktoru), případně využitím bazického katalyzátoru (hydroxidu sodného, octanu sodného), což vede ke zvýšení reakční rychlosti i vyšší konverzi PUR [123].

5.4.3 *Acidolýza PUR*

Acidolýza je reakce PUR s kyselinou za vzniku polyolu a oxidu uhličitého [124]. Teplota, při které může probíhat acidolýza závisí na volbě kyseliny; acidolýza kyselinou chlorovodíkovou (HCl) probíhá již při 60 °C, zatímco acidolýza organickými dikarboxylovými kyselinami se typicky provádí mezi 190–210 °C [125-127]. Podobně jako u jiných chemických metod recyklace PUR se acidolýza provádí v inertní

(dusíkové) atmosféře. Katalyzátory, jako je AlCl_3 , ZrO_2 , WO_3 nebo $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ se využívají pro urychlení procesu depolymerace [112].

Aminové soli a amidy produkované během acidolýzy se nepoužívají pro přímou syntézu nových PUR materiálů. Při srovnání HCl a dikarboxylových kyselin pro acidolýzu PUR je použití dikarboxylových kyselin výhodnější, především díky nízké toxicitě a pouze mírnému koroznímu účinku. Navíc bylo zjištěno, že při použití dikarboxylových kyselin dochází během acidolýzy PUR k nižší tvorbě toxických aromatických aminů [118]. Pro zlepšení využitelnosti produktů acidolýzy PUR jsou často do reakční směsi přidávány i glykoly (např. EG či propylenglykol), což vede k optimalizaci vlastností získaného polyolu. V tomto případě se pak jedná o kombinovaný chemolýzní proces acidolýzy a glykolýzy.

5.4.4 Aminolýza PUR

Aminolýza je proces srovnatelný s glykolýzou s rozdělením fází, při které urethany reagují s aminy za vzniku dvoufázového produktu – polyolu a disubstituovaných močovín. Recyklovaný polyol se nachází v obou fázích, přičemž horní fázi lze použít pro výrobu měkkých PUR pěn, zatímco spodní fázi, která má více nečistot, lze využít pro výrobu tvrdé PUR pěny. Močoviny vyrobené aminolýzou se mohou dále rozkládat na polyfunkční aminy a oxid uhličitý [90]. Podmínky pro aminolýzu jsou podobné acidolýze nebo glykolýze a typicky se provádějí mezi 80-190 °C pod inertní atmosférou. K aminolýzním reakcím PUR se běžně přidávají bazické katalyzátory, jako je NaOH, $\text{Al}(\text{OH})_3$ a methoxid sodný.

Směs produktů z procesu aminolýzy je poměrně složitá obsahující polyoly, močoviny, urethanové fragmenty a aminy, které zahrnují alifatické nebo aromatické struktury a jsou obvykle směsí primárních a sekundárních aminů. Přítomnost aminů v reakční směsi činí výrobu nových PUR materiálů z produktu aminolýzy poměrně náročným, protože aminy jsou mnohem reaktivnější s isokyanáty než alkoholové skupiny. Aminy snadno tvoří močoviny, což vede k PUR produktu o nízké kvalitě. Aby se tomu předešlo, musí být recyklát (produkt aminolýzy PUR) používán v novém PUR výrobku pouze v nízkých koncentracích a spíše tedy jako aditivum spíše než jako hlavní složka PUR formulace. Kvůli nízké čistotě produktu je **aminolýza PUR odpadu neatraktivní a není perspektivní pro průmyslové rozšíření**.

5.5 Polyamidy (PA)

Polyamidy (PA) tvoří také značně různorodou třídu polymerů díky široké škále monomerů dostupných pro jejich výrobu. Díky tomu je lze použít v různých aplikacích, od technických plastů, vláken v textilní výrobě, elektronickém a elektrotechnickém a stavebním průmyslu až po sektor nátěrů a obalů. V důsledku toho vzniká velké množství PA odpadu [128,129,130].

Díky přítomnosti polární amidové skupiny v základním řetězci se může PA chemicky depolymerovat působením rozkladných činidel jako je amoniak (amoniolýza), voda (hydrolýza) a glykoly (glykolýza). Požadovanými produkty degradace PA jsou původní monomery jako je např. kaprolaktam či hexamethyldiamin, které lze izolovat a znovu použít. Nejběžnějšími produkty rozkladu jsou však oligomery, protože k získání monomerů jsou obvykle nutné extrémní reakční podmínky a dlouhé

reakční časy [130,131]. Vzhledem k tomu, že PA jsou tak různorodou skupinou polymerů, připravených z různých typů monomerů, je náročné vyvinout jednu univerzální strategii (technologie) pro jejich depolymerizaci, takže reakční podmínky se mohou značně lišit v závislosti na polymerní struktuře PA.

5.5.1 *Hydrolýza PA*

PA lze rozložit působením vody při teplotách v rozmezí 150 až 240 °C a tlacích 6,9 – 48,3 bar pomocí vysokotlakého autoklávu [129]. Při použití navržené metody bylo dosaženo 99,99% konverze na monomer za 60 minut. Rychlost rozkladu PA lze urychlit použitím kyselých katalyzátorů, např. organických kyselin (octová, propanová a butanová) v nízkých koncentracích [132].

5.5.2 *Amonolýza PA*

PA lze také depolymerovat zahříváním v amoniaku v přítomnosti vodíku a hydrogenačního katalyzátoru [133]. Společnost Du Pont vyvinula technologii založenou na reakci PA (Nylonu 66 nebo směsi Nylonu 66 a Nylonu 6) s amoniakem při teplotě mezi 250 a 400 °C a tlaku min 7 bar, která vede k produkci monomeru, hexamethylen-1,6-diaminu [134].

5.5.3 *Glykolýza PA*

PA (konkrátně Nylon 6) lze depolymerovat glykolýzou působením ethylenglykolu (EG) v přítomnosti kyseliny fosforečné při teplotě 250 °C [135]. Produktem jsou dva typy lineárních oligomerů – jeden s volnými karboxylovými koncovými skupinami a druhý s karboxylovými koncovými skupinami esterifikovanými ethylenglykolem. V průběhu glykolýzy však vznikaly i další vedlejší nízkomolekulární produkty včetně kaprolaktamu, N-(2-hydroxyethyl)-kaprolaktamu, N-(5-hydroxy-3-oxa-pentyl)-kaprolaktamu či N,N'-ethylen-di(kaprolaktamu). Nylon 66 lze také depolymerovat kombinací glykolýzy a aminoglykolýzy za použití ethylenglykolu (EG) a jeho směsi s triethylentetraminem (TETA) [136]. Proces se provádí při teplotě 190 °C, za normálním tlaku po dobu 1,5 hodiny a vede k zisku směsi nízkomolekulárních sloučenin, které lze využít jako monomery pro syntézu polyuretanů (PUR).

5.6 Polykarbonáty (PC)

Polykarbonáty (PC) jsou skupinou termoplastických polymerů široce používaných jako materiály pro komoditní a technické plasty. Aromatický polykarbonát na bázi bisfenolu A (BPA) je hlavním představitelem této třídy polymerů. V současnosti se ho vyrábí v množství přes 5 milionů tun ročně, a proto se stále více dostává do popředí problém jeho sběru a recyklace. Během posledních 30 let byl v oblasti recyklace PC proveden značný výzkum, včetně vývoje některých metod chemické recyklace, především pak hydrolýzy, alkoholýzy a aminolýzy [137,138].

5.6.1 *Hydrolýza PC*

Během hydrolýzy se PC rozkládá na monomer, bisfenol A (BPA) a kyselinu uhličitou, která se nakonec rozkládá na oxid uhličitý a vodu. V závislosti na použitých podmínkách procesu však může docházet k sekundárním reakcím, které přeměňují BPA na fenol, p-isopropenylfenol a p-

isopropylfenol [128,138]. Aby se dosáhlo vyšších výtěžků produktů, musí se zpravidla použít relativně vysoké teploty. Při teplotách pod 240 °C hydrolýza PC neprobíhá, proto se proces obvykle provádí pomocí páry a superkritické vody [138]. Použití katalyzátoru má také významný vliv na rychlost depolymerace PC. Použitím MgO, CaO, Mg(OH)₂ nebo Ca(OH)₂ katalyzátorů lze výrazně urychlit parní hydrolýzu PC, přičemž hořčičnaté katalyzátory jsou účinnější než vápenaté [139]. Jako katalyzátor lze využít i uhličitán sodný, přičemž se pak dosahuje 68 % výtěžku BPA při 250 °C po 1 hodině reakce [140].

5.6.2 *Alkoholýza PC*

V současné době je methanolýza jednou z nejdůležitějších metod pro získání čistého monomeru BPA a dimethylkarbonátu (DMC). Vzhledem k nerozpustnosti PC v methanolu však uváděné metody methanolýzy vyžadují vysokou teplotu a tlak a za přítomnosti velkého množství koncentrovaných kyselin nebo zásad [141]. Alkalicky katalyzovanou depolymerizaci PC odpadů lze provádět i alkoholýzou v superkritických nebo téměř kritických podmínkách za katalýzy NaOH, kdy úplné depolymerace PC je dosaženo v optimálních reakčních podmínkách – teplota: 120–140 °C a tlak: 10 MPa [142]. Alkoholýzu PC lze provádět i s přidavkem iontových kapalin, kdy v přítomnosti 1-n-butyl-3-methylimidazoliumchloridu ([Bmim][Cl]) při teplotě 105 °C lze během 2,5 h dosáhnout konverze PC téměř 100 % a výtěžku BPA i DMC přes 95 % [143].

Kromě monoalkoholů lze pro depolymeraci PC použít i vícefunkční alkoholy, jako je ethylenglykol, 1,2-propandiol a glycerol. Produktem alkoholýzy PC je pak typicky směs BPA, mono- a bis(hydroxyalkyl)etherů [144,145].

5.6.3 *Aminolýza PC*

Aminolýzu PC lze provést pomocí monofunkčních primárních aminů. Výsledkem reakce je vznik monomeru (BPA) a 1,3-disubstituovaných močovin, které mohou být později použity v mnoha aplikacích, jako jsou barviva, antioxidanty a inhibitory koroze. Reakce probíhá při relativně nízké teplotě (80 °C) ve vhodném rozpouštědle (ethanol a isopropanol) bez použití katalyzátorů [146]. Pokud se aminolýza PC provede použitím N,N'-dimethyl-1,2-diaminoethanu v dioxanu s katalytickým množstvím báze po dobu 30 minut při 100 °C, lze dosáhnout výtěžku produktů vyšších než 94% [147]. Nicméně se zdá, že pro efektivní průběh aminolýzy PC je nutné použít organická rozpouštědla, což limituje průmyslovou využitelnost této chemolýzní technologie.

5.7 Kyselina polymléčná (PLA)

Chemické recyklaci bioplastů se vzhledem k jejich dosavadní nízké produkci věnuje přílišná pozornost. Chemickou recyklací kyseliny polymléčné (PLA) se zabývá Fraunhoferův institut pro chemickou technologii. Technologie je v současnosti ověřena pouze v laboratorním měřítku a pouze s panenským PLA a odpadními PLA kelímků [148].

5.8 Způsoby chemické recyklace plastů perspektivní pro průmyslové využití

Chemolýze lze přiřadit úroveň 9 TRL, protože se jedná o komerčně dostupnou technologii [41].

Glykolýzu v komerčním měřítku aplikují společnosti jako jsou DuPont/DOW, Goodyear, Shell Polyester, Zimmer a Eastman Kodak [87] a také Garbo, IBM, Ioniqa a PerPETual [56]. **Hydrolýzu** v komerčním a pilotním měřítku využívaly společnosti jako Gr3n, Carbios a Aquafil, zatímco **methanolýzu** používá Loop Industries a ve vývoji je tato technologie u firmy Eastman [56].

Seznam organizací zaměřených na technologie chemické depolymerace PET odpadu je uveden v následující Tab. 12.

Komerčně dostupná depolymerizace polyesterů (především **PET**) na původní monomery se provádí v Japonsku v závodě Teijin, kde byl společně s výrobcí sportovního oblečení a oděvů spuštěn recyklační systém s uzavřenou smyčkou „ECO CIRCLE“. Během procesu **metanolýzy** se PET přeměňuje na své monomerní složky: dimethyltereftalát (DMT) a ethylenglykol (EG) v uvedeném stechiometrickém poměru 69 % a 31 %. Proces zahrnuje nadrcení PET, promývání a rozpouštění PET v EG při jeho bodu varu a pod tlakem 1 bar za účelem depolymerizace PET na bishydroxyethyltereftalát (BHET), který se pak transesterifikuje vroucím methanolem za vzniku DMT a EG. Získaný DMT a EG se poté přečistí destilací [14].

Společnost Aquafil vyvinula ECONYL® Regeneration System pro chemickou recyklaci nylonu (**PA**). Proces depolymerizace a opětovné polymerizace se může aplikovat např. na komerční plast Nylon 6 z mořského plastového odpadu (rybářských sítí) a odpadu textilních tkanin, přičemž recyklovaný PA má kvalitu panenského polymeru [149,150].

Tab. 12 Organizace zabývající se chemickou depolymerací PET

Společnost	Plastový odpad	Proces	Technologická vyspělost
PerPETual Global Technologies	PET lahve	Glykolýza	Komerční závod v provozu, dovybavený technologií, zpracovává 2 miliony PET lahví/den na vláknovou přízi
Ioniqa Technologies	-PET lahve -Vícevrstvé materiály -Polyesterové textilie	Glykolýza	Pilotní závod v provozu (10 000 kilotun/rok), plánováno na rozšíření 50 000+ kilotun.
Garbo (ChemPET Technology)	-Neprůhledné PET lahve -Vícevrstvé odpady z tvarování za tepla -Vícevrstvé fólie -Barevné PET prášky -Černé PET podnosy -Polyester/bavlna směsné textilie -PET/PP pásy	Glykolýza	Pilotní závod v provozu (1000 tun/rok), běží plány na provoz v komerčním měřítku

Jeplan (BRING Technology)	-Barevné/čiré PET lahve -polyesterové textilie	Glykolýza	Dvě zařízení v provozu; komerční závod na recyklaci PET lahví (22 kt/rok) a demonstrační závod na recyklaci textilu na textil (2 kt/rok)
IBM (VolCat technology)	-Barevné/čiré PET lahve -nádobý -špinavé / čisté šarše odpadních plastů	Glykolýza	Technologie VolCat je stále v laboratorním měřítku a dosud nebyla komercializovaná, v současné době se hledá průmyslový partner
Gr3n (DEMETO Technology)	-PET lahve -potravinové obaly -polyesterové textilie	Mikrovlákná hydrolyza	Demonstrační závod v průmyslovém měřítku (kapacita není známa) ve výstavbě, zkušební provoz běží od roku 2015 (kapacita není známa)
Carbios	-PET lahve -polyesterové textilie	Enzymatická hydrolyza	Optimalizace procesu dokončena na laboratorní úrovni. Průmyslový demonstrační závod ve výstavbě, jehož spuštění je plánováno na rok 2021 (odhadovaná kapacita 50–100 kilotun/rok)
Eastman (Polyester Renewal Technology)	-PET odpad (nespecifikovaný)	Glykolýza nebo metanolýza	Proces metanolýzy v pilotní fázi, komerční zařízení plánováno na konec roku 2022. technologická vyspělost není známa.

Glykolýza je v současnosti nejvyužívanějším recyklačním procesem pro **PUR**, který je úspěšně převeden až do komerčního měřítka. Nicméně při tzv. jednofázové glykolýze se získávají směsi tzv. recyklovaných polyolů, které však vzhledem ke svému charakteru (především vysokému hydroxylovému číslu) mohou nahradit původní polyoly pouze v polotuhých a tuhých pěnach, nikoli v měkkých PU pěnach. Naproti tomu procesy tzv. „split-phase glycolysis“, glykolýzy s rozdělením fází, vedou k zisku mnohem kvalitnějších produktů. Nicméně vysoké náklady spojené s množstvím látky potřebné k rozdělení fází vedly k vývoji této technologie pouze v poloprovozním měřítku. Recyklované produkty z glykolýzy s rozdělením fází lze nicméně znovu použít jako náhradu panenského polyolu k syntéze nových PU pěn nebo k výrobě PU lepidel, povlaků, elastomerů a tmelů [90]. Výrobou recyklovaného polyolu z odpadních měkkých PUR pěn (matrací) se také zabývá společnost Dow Polyurethanes (RENUVA™ technologie). Společnost Dow Polyurethanes uzavřela partnerství s chemickou společností Orrion Chemicals Orgaform, aby otevřela provoz na recyklaci matrací v Semoy ve Francii [151]. Staré matrace se přeměňují zpět na chemickou surovinu (polyoly Renuva™) pro novou PUR pěnu. Dalším z francouzských partnerů Dow na projektu je Eco-Mobilier, který od roku 2011 shromáždil ve Francii více než 3 miliony tun použitého nábytku k recyklaci nebo opětovnému použití. Nový závod má kapacitu zpracovat až 200 000 matrací ročně, aby se vypořádal s rostoucím PUR odpadem z matrací ve Francii.

H&S Anlagentechnik navrhla depolymerizační techniky pro **flexibilní i tvrdé PUR pěny** [14]. Flexibilní PU pěna se rozkládá procesem **hydrolyzy za použití organických kyselin** v přítomnosti rozpouštědla a katalyzátoru. I když se hydrolyza kyselinou často neprovádí kvůli problémům s čištěním, tato technologie je údajně schopna získat monomerní produkty, které jsou dostatečně čisté, přičemž náklady jsou o 25-30 % nižší než u panenských monomerů. Tento proces však vyžaduje řadu kroků předúpravy, aby se zajistilo, že vstupy odpadu neobsahují kontaminanty, aby byl zajištěn účinný proces recyklace.

Obdobně Covestro vyvinulo proces chemické recyklace měkké PUR pěny z použitých matrací. Proces umožňuje regeneraci obou hlavních složek PUR, tedy isokyanátu a polyolu. Pro ověření slibných laboratorních výsledků Covestro od nedávné doby také provozuje pilotní závod na recyklaci měkké PUR pěny [152].

5.9 Nové trendy v oblasti chemické recyklace

Ve výzkumné fázi jsou v současné době technologie chemické recyklace zaměřené na:

- používání alternativních způsobů dodávky energie pro depolymerace (např. mikrovlnné a plazmové reaktory),
- enzymatické štěpení polymerů (tzv. „biorecyklace“ či „enzymatická recyklace“),
- použití alternativních rozpouštědel, jako jsou subkritické a nadkritické kapaliny, iontové kapaliny a eutektická rozpouštědla [56,153].

5.9.1 Foto-přeměna („photo-reforming“)

Foto-přeměna či foto-reformace je nová slibná metoda pro nakládání s plastovým odpadem pomocí solární energie a fotokatalyzátorů. Během procesu se plastový odpad přeměňuje na vodíkové palivo a sypké chemikálie. Velkou výhodou je, že foto-přeměnu lze provádět při normálním tlaku a teplotě, s využitím slunečního záření jako jediného energetického vstupu [154,155]. Pro fotoreformaci lze využít jako katalyzátorů levných kvantových teček CdS/CdOx v alkalickém vodném roztoku pro recyklaci tří běžně vyráběných polymerů – **PET, PUR a PLA** [156]. Za okolní teploty a tlaku se generoval čistý vodík a polymerní odpad se přeměnil na nízkomolekulární organické produkty, jako je mravenčan, acetát a pyruvát. Nejvyšší konverze na vodík byla zaznamenána u PLA, stále však zůstala pod 40 %. Fotokatalyzátor na bázi nitridu uhlíku/fosfidu niklu (CN_x|Ni₂P) lze využít pro degradaci PET a PLA [155]. Tento katalyzátor je díky svým vlastnostem, jako je absorpce viditelného světla, alkalická stabilita, nízká cena a netoxicity, konkurenční alternativou k dříve používaným CdS/CdOx. Pro foto-reformaci PET lze využít i uhlíkové nanotrubičky-hybridu uhlíku za pomoci NiMo (CN-CNTs-NM) katalyzátorů [156]. Před foto-degradačním procesem byl PET před-degradován v alkalickém roztoku, aby se rozštěpily esterové vazby a zlepšil se tak fotokatalytický vývoj vodíku. Fotoreformace pak byla provedena pod argonovou atmosférou při 15 °C. Produkty vzniklé během procesu zahrnovaly vodík, kyselinu tereftalovou (TPA), ethylenglykol (EG), glyoxal a glykolát.

5.9.2 Mikrovlnná depolymerizace

Procesy podporované mikrovlnami představují novou, účinnou cestu k chemické recyklaci polymerů. Mikrovlnné záření bylo označeno za nejslibnější cestu ke zkrácení doby chemolýzních reakcí. Na rozdíl od použití konvenčního ohřevu je mikrovlnná depolymerizace selektivní a rychlá, což vede k vyšším reakčním rychlostem [157]. Navíc díky homogennějším teplotním profilům dosaženým použitím

mikrovlnného záření je depolymerizační reakce více kontrolovaná a selektivní, což má za následek vysokou chemoselektivitu a výtěžky [153,158].

Mikrovlnné ozařování lze využít pro **aminolýzu PET** bez nutnosti přidavku katalyzátoru [159]. Reakce byla provedena při 180–200 °C za použití čtyř různých aminů: allylaminu, ethanolaminu, furfurylaminu a hexylaminu. Depolymerizace trvala od 10 do 60 minut a vedla k dobrým výtěžkům dobře definovaných tereftalamidů s různými koncovými funkčními skupinami v závislosti na aminu použitém v procesu.

Mikrovlnnou **glykolýzu PUR** lze využít pro různé reagenty / glykoly a katalyzátory [160]. Při reakci s diethylen glykolem byl zaznamenán velký vliv použitého katalyzátoru, lišila se nejen doba rozpouštění, ale i fyzikální stav získaných produktů. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u systému s hydroxidem draselným a hydroxidem sodným, což vedlo k úplné degradaci polymerního řetězce při nízké reakční době a získání vysoce kvalitního polyolu.

Kysele katalyzovaná (HCl) mikrovlnná **hydrolýza alifatických polyamidů (PA)** vedla k úplné konverzi polymeru na monomery při 200 °C za méně než 20 minut bez tvorby vedlejších produktů [130]. Rychlost reakce ovšem závisela na typu použitého PA (délka alkylových segmentů mezi amidovými vazbami) a molárním poměru HCl/amid. Získané monomery měly kvalitu srovnatelnou s panenskými surovinami.

5.9.3 *Enzymatická depolymerizace*

V posledních letech byla identifikována řada mikrobiálních enzymů, které mohou měnit nebo degradovat syntetické polymery a enzymatická depolymerizace se stala vysoce prozkoumanou oblastí. Tento proces je považován za ekologicky efektivní, protože je méně znečišťující a probíhá při mírných teplotách bez jakéhokoli chemického katalyzátoru [161].

Enzymatická depolymerace se primárně používá **pro recyklaci polyesterů a PUR**, protože esterové a urethanové vazby jsou nejcitlivější k hydrolytickému napadení za enzymatické katalýzy [162]. Biodegradace PE, PP, PVC a PS je omezena přítomností vysoce stabilních vazeb uhlík-uhlík (C-C) a nedostatkem hydrolyzovatelných funkčních skupin v jejich chemické struktuře. Bylo však učiněno několik pokusů a bylo prokázáno, že po předchozí oxidaci abiotickými faktory, jako je UV záření, teplota, kyslík a přítomnost chemických oxidantů, mohou být i polyolefiny podrobeny enzymatické recyklaci [161,163].

Enzymatická depolymerace byla ze všech polymerů **nejvíce popsána pro PET**. Jako PET hydrolázy byly charakterizovány tři skupiny enzymů – esterázy, kutinázy a lipázy [164]. Během depolymeračního procesu se esterové vazby polymeru štěpí, což vede k produkci mono-2-hydroxyethyltereftalové kyseliny (MHET) a malého množství kyseliny bis-2-hydroxyethyltereftalové (BHET) nebo jiných oligomerů, které se pak dále štěpí na kyselinu tereftalovou (TPA) a ethylenglykol (EG) [165,166]. Ve srovnání s mechanickou recyklací a jinými chemickými recyklačními metodami lze enzymatickou depolymerizaci provádět za mírnějších teplotních podmínek a vykazovat vyšší specifčnost vůči zvolenému substrátu, což umožňuje recyklaci PET ze směsných odpadů. Navíc se ukázalo, že použití

enzymů v procesu degradace může snížit emise CO₂ pocházející ze zpracování odpadu, spalování a skládkování [164,166].

Pokud jde o polyurethany (PUR), enzymatická degradace se používá hlavně u **polyesterových termoplastických polyuretanů (TPU)** a povlaků (nátěrů). Enzymy používané v tomto způsobu chemické recyklace zahrnují oxidázy (peroxidázy, laktázy) a hydrolázy (esterázy, lipázy, kutinázy) pro štěpení esterové vazby a ureázy, amidázy a proteázy pro hydrolýzu močoviny a amidových nebo peptických vazeb [167]. Ačkoli je enzymatická depolymerizace slibnou alternativní strategií pro recyklaci PUR, není dosud dostatečně účinná pro transfer do průmyslového měřítka. Například při enzymatické depolymeraci TPU byl nejvyšší dosažený úbytek hmotnosti 33 % po 51 dnech inkubace s esterázou [162]. V případě **PUR pěn** se dosáhlo po 18 dnech inkubace s laktázou při 37 °C pouze 12 % úbytku hmotnosti u PUR pěn na bázi polykaprolaktonu (PCL) a toluendiisokyanátu (TDI) a 2 % u PUR pěn na bázi polytetrahydrofuranu (PTHF) a TDI [168]. Použitím lipázy jako hydrolytického enzymu lze dosáhnout vyššího úbytku hmotnosti (25 %) u PUR pěny na bázi PCL-TDI již po 24 hodinách inkubace [169].

5.9.4 *Subkritické a superkritické tekutiny*

Subkritické a superkritické tekutiny, jako je voda a alkohol, jsou skvělými reakčními médii pro depolymeraci plastů. Jejich použití v procesu recyklace může zvýšit jeho rychlost a vést k selektivnější reakci. Další výhodou použití subkritických a superkritických kapalin je to, že reakci lze provádět bez katalyzátoru a zbytková rozpouštědla lze snadno odstranit z produktů rozkladu. Použití subkritických a superkritických kapalin pro depolymeraci plastů ve srovnání s jinými metodami ukázalo řadu výhod z hlediska výkonnosti a ekonomiky procesu a také nízkého dopadu na životní prostředí [131,170].

Superkritická voda a alkoholy byly použity jako depolymerizační činidla **pro recyklaci kondenzačních polymerů obsahujících esterové, etherové a amidové vazby**. Za superkritických podmínek však mohou být depolymerovány i polyolefiny s hůře štěpitelnými C-C vazbami v hlavním řetězci [56].

Depolymerace PET v sub- a superkritickém ethanolu je kompletní pouze za superkritických podmínek, zatímco při subkritických teplotách a tlacích nebyl depolymerizační proces kompletní ani při dlouhém reakčním čase [171]. Bylo zjištěno, že kromě očekávaného diethyltereftalátu (DET) a ethylenglykolu (EG) byly získány také další degradační produkty, jako je kyselina tereftalová (TPA).

5.9.5 *Iontové kapaliny*

Iontové kapaliny (IL) přitahují velký výzkumný zájem jako tzv. „zelená rozpouštědla“ kvůli jejich netěkavosti, vysoké tepelné stabilitě a dobré recyklovatelnosti. Při chemické recyklaci mohou nahradit konvenční katalyzátory používané v procesu solvolýzy nebo pyrolýzy. V současné době se IL většinou používají při depolymeraci PET [56,107,131,172,173], ale našly své uplatnění i při degradačních procesech jiných polymerů jako PA [174].

Glykolýzu PET za použití ethylenglykolu (EG) lze při využití IL provádět za relativně mírných podmínek, při teplotách v rozmezí 150 až 190 °C, za atmosférického tlaku po dobu 0,5 – 8 hodin

[107]. Ukázalo se, že 1-butyl-3-methylimidazoliumhydroxyl ([Bmim]OH) vykazuje nejlepší katalytickou aktivitu ze všech testovaných IL, což vede ke 100% konverzi PET a 71,2% výtěžku bis(2-hydroxyethyl)tereftalátu (BHET). Použití Lewisovy kyseliny IL ([Bmim]ZnCl₃) pro PET glykolýzu vedlo opět k 100% konverzi PET se zlepšeným výtěžkem BHET (83,8 %) [172].

5.9.6 *Hluboce eutektická rozpouštědla*

Hluboce eutektická rozpouštědla (DES) jsou relativně novou skupinou „zelených elektrolytů“ s vlastnostmi podobnými iontovým kapalinám, ale s nižší toxicitou a cenou. Jsou směsí dvou sloučenin s bodem tání nižším, než mají jednotlivé složky směsi. I když DES získávají vědecký zájem, zatím byly testovány pouze v procesu depolymerace PET [175,176].

Lze použít DES na bázi draslíku pro **glykolýzu odpadního PET** [177]. Jako akceptory vodíkových vazeb (HBA) byla použita hluboce eutektická rozpouštědla na bázi draslíku a ethylenglykol (EG), glycerol a močovina – jako donory vodíkových vazeb (HBD). Reakce glykolýzy byly prováděny po dobu 2 hodin při 180 °C pod zpětným chladičem v atmosféře dusíku, což vedlo k produkci BHET a jeho derivátů s 95% účinností konverze. Získané polyoly byly dále použity pro syntézu tepelně stabilních polyisokyanurátových pěn.

Pro **hydroglykolýzní depolymeraci PET** lze využít i plně obnovitelný DES systém obsahující glycerol a cholinchlorid v přítomnosti malého množství NaOH [176]. Pro usnadnění postupu bylo navíc aplikováno mikrovlnné ozařování. Díky synergickým účinkům glykolýzy, hydrolýzy, katalytické DES aktivity a mikrovlnného ozařování probíhal proces depolymerace rychle. Selektivita reakce však byla nízká a poskytla pouze malá množství BHET a kyseliny tereftalové (TPA). Zvýšit výtěžek monomerů lze použitím DES na bázi cholinchloridu a m-kresolu, kdy lze alkalickým rozkladem při aplikaci mikrovlnného záření dosáhnout 84% depolymerizace PET a 92% výtěžku TPA monomeru s přijatelnou čistotou [175].

5.10 Technické překážky chemolýzy plastů

Obecně se o chemické recyklaci nejčastěji objevují tři hlavní tvrzení [14]:

- že je možná „**nekonečná**“ **recyklace** bez ztráty původní kvality
- že lze vyrábět konečné produkty **potravinářské kvality**
- že je možné **odstranění nečistot/aditiv**.

I když se tyto aspekty mezi technologiemi značně liší, poslední dva (pokud jsou opodstatněné) budou pravděpodobně klíčovými hnacími silami pro specifické aplikace chemické recyklace, které se stále více rozšiřují tam, kde mechanická recyklace není v současné době životaschopná. Při zvažování konceptu „nekonečné recyklace“ se technologie chemické depolymerace PET jeví jako nejslibnější. Mechanicky recyklovaný PET bude stále více převládat kvůli legislativním opatřením vyžadujícím od

výrobci např. PET lahví, aby začleňovali recyklovaný obsah. Nicméně recyklovaný PET materiál v následujících cyklech dosáhne limitů znečištění, což by mohlo vést ke vzájemné komplementaritě mechanické a chemické recyklace. Tato strategie však předpokládá pokročilé formy třídění a selekce materiálů tak, aby bylo možné identifikovat recyklované polymery s limitní úrovní kontaminace, které by bylo možné následně přeměňovat na chemickou recyklaci / depolymeraci na monomery.

Výzvou, které budou všechny technologie chemické recyklace čelit, je získat vhodnou vstupní surovinu za vhodnou cenu/poplatek za bránu. Aby byly tyto technologie úspěšné, je třeba skutečně definovat požadavky na vstupní materiál – plastový odpad (kolik je ho k dispozici, požadované třídění, čistotu apod.).

6 Environmentální dopady chemické recyklace

Technologie chemické recyklace se liší svým potenciálem podpořit cirkulaci plastů. Potenciál konkrétních technologií by měl být vyhodnocen případ od případu, aby se předešlo falešným zobecněním o výhodách a nevýhodách jedné technologie pro celou oblast chemické recyklace. Z přehledu studií hodnocení životního cyklu (LCA) zaměřujících se na chemickou recyklaci vyvstávají následující klíčové úvahy [178]:

Spotřeba energie je obecně nejdůležitějším aspektem. To zahrnuje energetickou spotřebu procesu chemické recyklace, což je vždy aspekt, který nejvíce ovlivňuje jak environmentální, tak ekonomickou výhodnost technologie.

Výtěžek produktu také bývá určujícím faktorem, který ovlivňuje, jak životaschopný proces je. Pro přesný výpočet je třeba započítat ztráty v systému. Studie provedené v laboratorním měřítku nebo v demonstrační fázi budou pravděpodobně zahrnovat řadu předpokladů, které nemusí odrážet realitu nastávající v průmyslovém měřítku.

Kvalita vstupního materiálu bude mít velký vliv na výtěžek a spotřebu energie, protože obecně platí, že čím je vstupní materiál (plastový odpad) čistší, tím vyšší je výtěžek a nižší spotřeba energie (je potřeba méně čištění). Určení realistických scénářů je klíčové zejména tam, kde se jedná o plastový odpad z domácností. Dosažení vysoké úrovně kvality vstupů bude také muset vzít v úvahu místní metodu sběru a nezbytné procesy třídění. Tento aspekt bude pravděpodobně velmi geograficky specifický.

Výstupní materiálové toky jsou také důležité a LCA studie by se měly snažit charakterizovat kvalitu těchto výstupů, aby se dala korektně porovnat mechanická a chemická recyklace. Fakt, že velké množství mechanicky (fyzikálně) recyklovaných plastů se nedá využít v původních aplikacích z důvodů nevyhovující kvality, může pomoci určit, které typy produktů/materiálů jsou nejvhodnější pro chemickou recyklaci.

Scénáře: Většina LCA se pokouší prozkoumat alespoň jeden ze dvou klíčových scénářů:

- **Scénář odpadu** – zkoumání dopadů zpracování plastového odpadu na životní prostředí, obvykle s porovnáním mezi chemickou recyklací a jinými způsoby zpracování na konci životnosti, jako je mechanická recyklace, spalování a skládkování.
- **Produktový scénář** – zkoumání environmentálních dopadů výroby plastových materiálů (nebo jiných meziproduktů, jako jsou uhlovodíky a monomery).

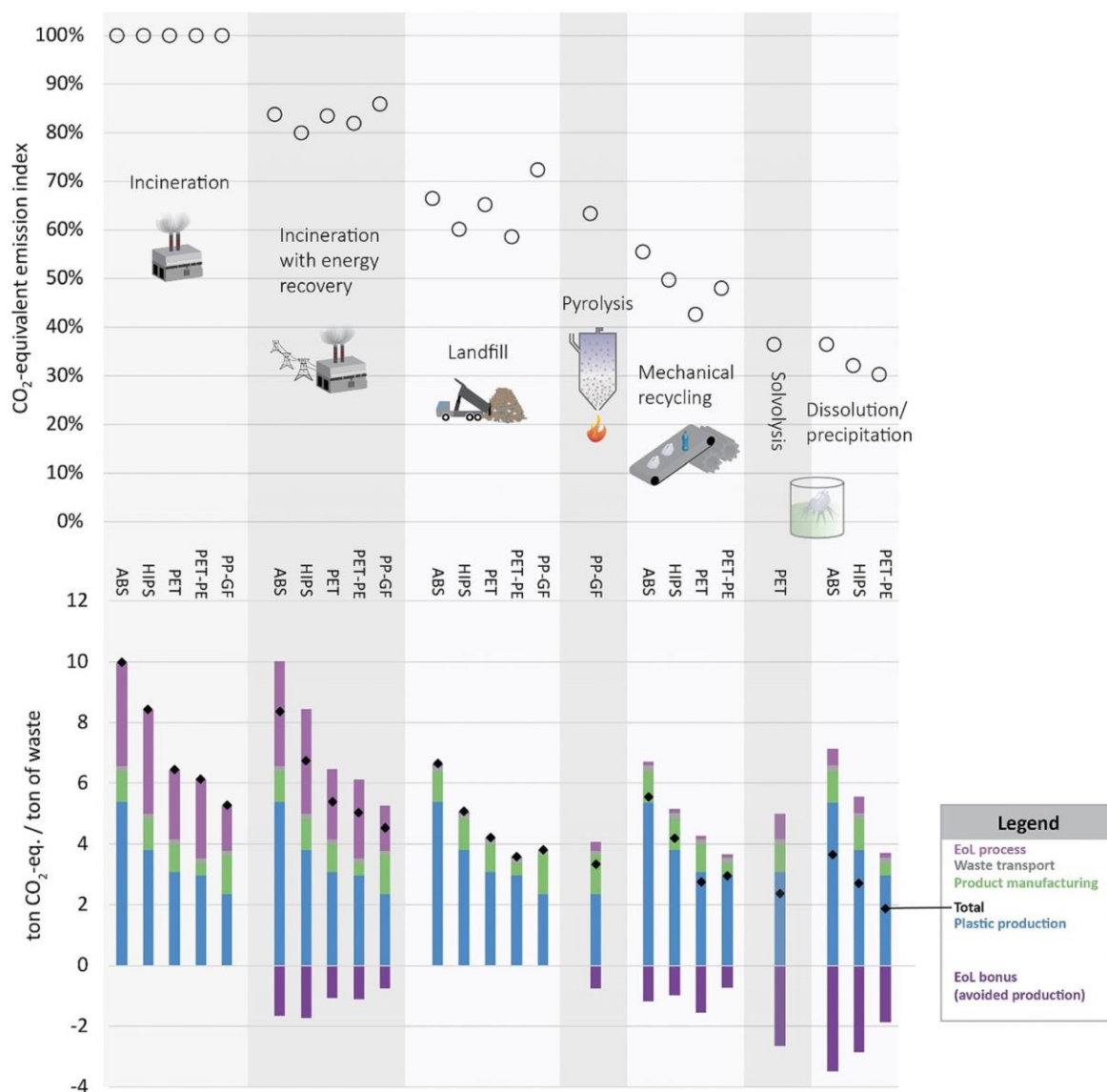
Nepatrný rozdíl v perspektivě mezi těmito dvěma scénáři může vést k různým výsledkům a závěrům, ale také může být více zajímavý pro různé zúčastněné strany v hodnotovém řetězci. V ideálním případě by měly být v rámci studie zohledněny obojí a dále by měly být provedeny studie, které se rozšíří tak, aby zahrnovaly celý životní cyklus a umožnily tak srovnání perspektivnosti různých systémů / technologií.

Obecně platí, že chemická recyklace funguje hůře než mechanická recyklace kvůli poměrně vysoké energetické náročnosti. Perspektivní technologie chemické recyklace musí mít vysoké výtěžky produktu a jeho vysokou kvalitu / čistotu. Chemická recyklace pak z pohledu uhlíkové stopy vychází jako vhodnější varianta než skládkování či energetické využití plastů, jak ukazuje hodnocení metodou Life Cycle Assessment (LCA) na následujícím obrázku (Obr. 32). V omezených případech pak z pohledu uhlíkové stopy může být i vhodnější než mechanická recyklace. Chemická recyklace je perspektivnější než spalování, plastový odpad (v případě spalení) představuje potenciální emise CO₂ rovnající se 2 % současných celosvětových emisí (37,5 gigatun CO₂ v roce 2018).

To platí zejména pro plasty, které jinak nejsou mechanicky (fyzikálně) recyklovatelné (především reaktoplasty).

Zdá se, že potřeba pokročilých procesů identifikace, třídění a segregace, které jsou nutné pro zlepšení mechanické recyklace, bude také vyžadována pro většinu technologií chemické recyklace, aby bylo dosaženo nejvyšších výtěžků a přínosů pro životní prostředí [14].

Plasty však také představují velkou příležitost, pokud by bylo možné zachovat ekonomickou hodnotu všech těchto materiálů, jak se shrnuto například ve studii McKinsey&Company [179] Tento bod je rovněž relevantní v souvislosti s budoucí životaschopností fosilních paliv, z nichž se 6 % v současnosti používá k výrobě plastů. Očekává se, že toto číslo silně vzroste v důsledku dekarbonizace sektoru energetiky a mobility, zatímco poptávka po plastech roste v důsledku rostoucího bohatství a celosvětové urbanizace.



Obr. 32 Ekvivalent emisí CO₂ pro různé technologie využití odpadního plastu na základě LCA

7 Závěr

Rozvinutí postupu pro chemickou recyklaci je motivováno dvěma hlavními potřebami: 1) potřeba bezpečně a efektivně zpracovávat materiály, které se obtížně ošetřují mechanickou recyklací, 2) potřeba vyrábět recykláty vysoké kvality. Avšak v současné době technologie chemické recyklace ještě nejsou tak rozvinuté, aby mohly nahradit mechanickou recyklaci, proto by se tyto dvě technologie měly navzájem doplňovat. V následujících letech by bylo správnou volbou integrovat obě technologie, např. plastové zbytky po mechanické recyklaci mohou být zpracované na hodnotný materiál chemickou recyklací.

Chemická recyklace může hrát důležitou roli při rozvoji oběhového hospodářství plastů, jelikož může být cestou pro řešení problému kontaminace a postupné degradace, a nabízí tak cesty k dosažení vyšších objemů a vyšší kvality recyklovaných materiálů. K naplnění svého potenciálu však musí být většina technologií chemické recyklace dále rozvíjena, aby byla zajištěna spolehlivá výroba vysoce kvalitních druhotných surovin bezpečným, udržitelným a ekonomicky proveditelným způsobem. Dále je zapotřebí vybudovat novou infrastrukturu pro potřeby chemické recyklace. Rovněž je třeba vyvinout změny v dodavatelském řetězci zahrnující nové zúčastněné strany v celém hodnotovém kruhu a nové tržní příležitosti vytvořené pro recykláty. Měly by být zavedeny technické normy, aby bylo zajištěno, že recyklované polymery lze použít ve stejných aplikacích jako odpovídající původní polymery [180].

8 Seznam literatury

1. Zpravodajství Evropského parlamentu (2021). Plastový odpad a jeho recyklace v EU. [online]. Dostupné z: <https://www.europarl.europa.eu/news/cs/headlines/society/20181212STO21610/plastovy-odpad-a-jeho-recyklace-v-eu-infografika>.
2. Lee, J., Kwon, E. E., Lam, S. S, Chen, W. H., Rinklebe, J., Park, Y. K. (2021). Chemical recycling of plastic waste via thermocatalytic routes. Journal of Cleaner Production, 321, 128989.
3. Plastic Europe 2021. The Facts. [online]. Dostupné z <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2021/>.
4. [European Commision \(2018\). A European Strategy For Plastics In A Circular Economy. Dostupné z: https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy.pdf](https://ec.europa.eu/environment/circular-economy/pdf/plastics-strategy.pdf).
5. Směrnici evropského parlametu a rady 2008/98/ES o odpadech. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/?uri=CELEX%3A02008L0098-20180705>.
6. [American Chemical Council, Advanced recycling. Dostupné z: https://www.americanchemistry.com/better-policy-regulation/plastics/advanced-recycling](https://www.americanchemistry.com/better-policy-regulation/plastics/advanced-recycling)
7. Chemical Recycling Europe (2019). [online]. Dostupné z: <https://www.chemicalrecyclingeurope.eu/copy-of-about-chemical-recycling-1>.
8. PROVÁDĚCÍ ROZHODNUTÍ KOMISE (EU) 2019/1004 ze dne 7. června 2019, kterým se stanoví pravidla pro výpočet, ověřování a vykazování údajů o odpadech v souladu se směrnicí Evropského parlamentu a Rady 2008/98/ES. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/HTML/?uri=CELEX:02008L0098-20180705&from=EN>
9. Ellen MacArthur Foundation Network, Enabling a Circular Economy for Chemicals with Mass Balance Approach – A White Paper from Co.project Mass Balance, dostupné z: <https://www.basf.com/global/en/who-we-are/sustainability/whats-new/sustainability-news/2019/EllenMacArthurfoundation-White-Paper-Mass-balance.html>
10. Broeren M., Uijtewaal M., Bergsma G (2022). Monitoring chemical recycling - How to include chemical recycling in plastic recycling monitoring?, CE Delft, Publication code: 22.210126.044,

- Dostupné z: https://cedelft.eu/wp-content/uploads/sites/2/2022/03/CE_Delft_210126_Monitoring_Chemical_Recycling_Def.pdf
11. European Commission (2018). Commission Staff Working Document accompanying the document 'Communication on the implementation of the circular economy package: options to address the interface between chemical, product and waste legislation. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018SC0020&from=EN>.
 12. European Parliament (2006). REGULATION (EC) No 1907/2006 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 18 December 2006 concerning the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH), establishing a European Chemicals Agency, amending Directive 1999/45/EC and repealing Council Regulation (EEC) No 793/93 and Commission Regulation (EC) No 1488/94 as well as Council Directive 76/769/EEC and Commission Directives 91/155/EEC, 93/67/EEC, 93/105/EC and 2000/21/EC. Official Journal of the European Union, 396, 1-849. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02006R1907-20140410&from=EN>.
 13. Wassenaar, P. N. H., Janssen, N., de Poorter, L. R. M., Bodar, C. W. M. (2017). Substances of very high concern and the transition to a circular economy: An initial inventory. National Institute for Public Health and the Environment. [online]. Dostupné z: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2017-0071.pdf>.
 14. Manžuch, Z., Akelytė, R., Camboni, M., Carlander, D. (2021). Chemical recycling of polymeric materials from waste in the circular economy. RPA Europe. Final Report. [online]. Dostupné z: https://echa.europa.eu/documents/10162/1459379/chem_recycling_final_report_en.pdf/887c4182-8327-e197-0bc4-17a5d608de6e?t=1636708465520
 15. ECHA (n.d.). Authorisation. [online]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/substances-of-very-high-concern-identification-explained>.
 16. ECHA (n.d.). Authorisation. [online]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/authorisation-process>.
 17. ECHA (n.d.). Restriction. [online]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/regulations/reach/restriction>.
 18. European Parliament (2011). Directive 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council of 8 June 2011 on the restriction of the use of certain hazardous substances in electrical

- and electronic equipment Text with EEA relevance. Official Journal of the European Union, 174, 88-110. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011L0065&from=en>.
19. European Parliament (2021). Consolidated text: Regulation (EC) No 1935/2004 of the European Parliament and of the Council of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC. Official Journal of the European Union, 338, 4-17. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:02004R1935-20210327&from=EN>.
 20. European Parliament (2011a). Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food Text with EEA relevance. Official Journal of the European Union, 12, 1-89. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32011R0010&from=EN>.
 21. European Parliament (2009). Directive 2009/48/EC of the European Parliament and of the Council of 18 June 2009 on the safety of toys (Text with EEA relevance). Official Journal of the European Union, 170, 1-37. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32009L0048&from=EN>.
 22. United Nations Environmental Programme (2019). Stockholm convention on persistent environmental pollutants. [online]. Dostupné z: <http://www.pops.int/TheConvention/Overview/TextoftheConvention/tabid/2232/Default.aspx>
 23. European Parliament (2019). REGULATION (EU) 2019/1021 OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 20 June 2019 on persistent organic pollutants. Official Journal of the European Union, 169, 45-77. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/HTML/?uri=CELEX:02019R1021-20210222>.
 24. Stenmarck, Å., Belleza, E. L., Fråne, A., & Busch, N. (2017). Hazardous substances in plastics:—ways to increase recycling. Nordic Council of Ministers. TemaNord 2017:505, ISBN 978-92-893-4848-5.

25. Wagner, S., Schlummer, M. (2020). Legacy additives in a circular economy of plastics: Current dilemma, policy analysis, and emerging countermeasures. *Resources, Conservation and Recycling*, 158, 104800.
26. ECHA (n.d.). Mapping exercise – Plastic additives initiative. Retrieved on June 2, 2021, [online]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/mapping-exercise-plastic-additives-initiative#table>.
27. Sun, B., Hu, Y., Cheng, H., Tao, S. (2016). Kinetics of brominated flame retardant (BFR) releases from granules of waste plastics. *Environmental Science and Technology*, 50 (24), 13419-13427.
28. Linares, V., Bellés, M., Domingo, J. L. (2015). Human exposure to PBDE and critical evaluation of health hazards. *Archives of Toxicology*, 89 (3), 335-356.
29. Zarean, M., Keikha, M., Poursafa, P., Khalighinejad, P., Amin, M., Kelishadi, R. (2016). A systematic review on the adverse health effects of di-2-ethylhexyl phthalate. *Environmental Science and Pollution Research*, 23 (24), 24642-24693.
30. Janssen, M. P. M., van Broekhuizen, F. A. (2017). Waste handling and REACH: Recycling of materials containing SVHCs: daily practice challenges. National Institute for Public Health and the Environment. [online]. Dostupné z: <https://www.rivm.nl/bibliotheek/rapporten/2016-0159.pdf>.
31. Ara, A., Usmani, J. A. (2015). Lead toxicity: a review. *Interdisciplinary Toxicology*, 8 (2), 55.
32. ChemSafetyPro (2021, January 19). REACH SVHC Finder. [online]. Dostupné z: https://www.chemsafetypro.com/Topics/EU/REACH_SVHC_Finder.html.
33. Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Iacovidou, E., Purnell, P. (2018). An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 179-199.
34. KEMI (2015). Tillsyn 5/16. Tillsyn av plastvaror 2015. Swedish Chemicals Agency. Kemikalieinspektionen. Stockholm 2016. Artikelnummer: 511 189. ISSN 1654-2355.
35. Leslie, H. A., Leonards, P. E. G., Brandsma, S. H., De Boer, J., Jonkers, N. (2016). Propelling plastics into the circular economy—weeding out the toxics first. *Environment international*, 94, 230-234.

36. ECHA (2018). Annex to the Background Document to the Opinion on the Annex XV dossier proposing restrictions on Lead compounds-PVC. [online]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/documents/10162/f278e9fd-c5ba-50fa-528d-3923821e0b32>.
37. Schmidt, A., Watson, D., Roos, S., Askham, C., Poulsen, P. B. (2016). Gaining benefits from discarded textiles: LCA of different treatment pathways. Nordic Council of Ministers. TemaNord 2016:537, ISBN 978-92-893-4658-0.
38. Briassoulis, D., Pikasi, A., Hiskakis, M. (2019). End-of-waste life: Inventory of alternative end-of-use recirculation routes of bio-based plastics in the European Union context. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 49 (20), 1835-1892.
39. Lee, A., Liew, M. S. (2020). Tertiary recycling of plastics waste: an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods. Journal of Material Cycles and Waste Management, 23, 1-12.
40. Sethi, B. (2016). Methods of recycling. In Recycling of polymers: methods, characterization and applications. Edited by Raju Francis. John Wiley & Sons. ISBN: 978-3-52-768909-5.
41. Solis, M., Silveira, S. (2020). Technologies for chemical recycling of household plastics—A technical review and TRL assessment. Waste Management, 105, 128-138.
42. Manžuch, Z., Akelyte, R., Camboni, R., Carlader, D. (2021). The European Chemicals Agency, Chemical Recycling of Polymeric Materials from Waste in the Circular Economy, The Final Report prepared The European Chemicals Agency, Report ECHA/2020/571, Dostupné z: https://echa.europa.eu/documents/10162/1459379/chem_recycling_final_report_en.pdf
43. Pyrolysis oil from waste rubbers and tires, Substance Infocard, EC/List no.: 948-949-8, ECHA, Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.266.554>
44. Pyrolysis oil, Substance Infocard, EC/List no.: 929-242-3, Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.122.846>
45. Carbon black, Substance Infocard, EC / List no.: 215-609-9, Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.014.191>
46. Kulhánková P (2022). Regulace chemických látek vs. recyklace. Konference Cestovní mapa průmyslové modernizace. Cirkulární ekonomika a aktuální problémy a příležitosti plastikářského průmyslu, 22.10.2022
47. Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 1907/2006 ze dne 18. prosince 2006 o registraci, hodnocení, povolování a omezování chemických látek o zřízení Evropské agentury pro chemické

- látky, o změně směrnice 1999/45/ES a o zrušení nařízení Rady (EHS) č. 793/93, nařízení Komise (ES) č. 1488/94, směrnice Rady 76/769/EHS a směrnic Komise 91/155/EHS, 93/67/EHS, 93/105/ES a 2000/21/ES.
48. European Parliament (2008). DIRECTIVE 2008/98/EC OF THE EUROPEAN PARLIAMENT AND OF THE COUNCIL of 19 November 2008 on waste and repealing certain Directives. Official Journal of the European Union, 312, 3-30. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legalcontent/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=EN>.
49. ECHA, definice termínu látka, dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/support/substance-identification/what-is-a-substance>
50. Barnard, E., Arias, J. J. R., Thielemans, W. (2021). Chemolytic depolymerisation of PET: a review. Green Chemistry, 23(11), 3765-3789.
51. Charitopoulou, M. A., Kalogiannis, K. G., Lappas, A. A., Achilias, D. S. (2021). Novel trends in the thermo-chemical recycling of plastics from WEEE containing brominated flame retardants. Environmental Science and Pollution Research, 28 (42), 59190-59213.
52. Das, P., Gabriel, J. C. P., Tay, C. Y., Lee, J. M. (2021). Value-added products from thermochemical treatments of contaminated e-waste plastics. Chemosphere, 269, 129409.
53. Ma, C., Yu, J., Wang, B., Song, Z., Xiang, J., Hu, S., Su, S., Sun, L. (2016). Chemical recycling of brominated flame retarded plastics from e-waste for clean fuels production: a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 61, 433-450.
54. European Commission (2018a). Communication on the implementation of the circular economy package: options to address the interface between chemical, product and waste legislation. [online]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:52018DC0032&from=EN>.
55. ECHA (2017). Guidance on Scientific Research and Development (SR&D) and Product and Process Orientated Research and Development (PPORD). [online]. Dostupné z: https://echa.europa.eu/documents/10162/23036412/ppord_en.pdf/22a12900-ad27-454c-aedd82972ef2f675.

56. Vollmer, I., Jenks, M.J., Roelands, M.C., White, R.J., van Harmelen, T., de Wild, P., van Der Laan, G.P., Meirer, F., Keurentjes, J.T., Weckhuysen, B.M. (2020). Beyond mechanical recycling: Giving new life to plastic waste. *Angewandte Chemie International Edition*, 59 (36), 15402-15423.
57. Eunomia (2022). Feedstock Quality Guidelines for Pyrolysis of Plastic Waste, Report for the Alliance to End Plastic Waste.
58. DerGrünePunkt, dostupné z: <https://www.gruener-punkt.de/en/downloads>
59. Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., Aroua, M. K. (2016). A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management*, 115, 308–326.
60. Leštinský, P., Inayat, A., Klemencová, K. Pyrolýza PE, PP, PS a příměsí s heteroatomy, Výzkumná zpráva VŠB-TU Ostrava, červen 2023.
61. Hubáček, J., Lederer, J., Kuráň, P., Koutník, P., Gholami, Z., Zbuzek, M. et al. (2022). Dechlorination during pyrolysis of plastics: The potential of stepwise pyrolysis in combination with metal sorbents. *Fuel Processing Technology*, 231 (7), 107226.
62. Knoef, H. A. M. (2005). *Handbook Biomass Gasification*. 1st ed. Enschede: BTG Biomass Technology Group BV.
63. Pohořelý, M., Jeremiáš, M., Kameníková, P., Skoblia, S., Svoboda, K., Punčochář, M. (2012). Biomass Gasification. *Chemické Listy*, 106, 264–274.
64. Jeremiáš, M., Pohořelý, M., Svoboda, K., Skoblia, S., Beňo, Z., Šyc, M. (2018). CO₂ gasification of biomass: The effect of lime concentration in a fluidised bed. *Applied Energy*, 217, 361–368.
65. Jeremiáš, M., Pohořelý, M., Svoboda, K., Manović, V., Anthony, E. J., Skoblia, S. et al. (2017). Gasification of biomass with CO₂ and H₂O mixtures in a catalytic fluidised bed. *Fuel*, 210, 605–610.
66. Bolhar-Nordenkamp, M., Isaksson, J. (2016). Operating experiences of large scale CFB-gasification plants for the substitution of fossil fuels. *European Biomass Conference and Exhibition Proceedings*, 24thEUBCE, 375–381.

67. Siriwongrungson, V., Hongrapipat, J., Kuba, M., Rauch, R., Pang, S., Thaveesri, J. et al. (2022). Influence of bed materials on the performance of the Nong Bua dual fluidized bed gasification power plant in Thailand. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 12 (8), 2965–2979.
68. Hongrapipat, J., Rauch, R., Pang, S., Liplap, P., Arjharn, W., Messner, M. et al. (2022). Co-Gasification of Refuse Derived Fuel and Wood Chips in the Nong Bua Dual Fluidised Bed Gasification Power Plant in Thailand. *Energies*, 15 (19), 7363.
69. Wilk, V., Hofbauer, H. (2013). Conversion of mixed plastic wastes in a dual fluidized bed steam gasifier. *Fuel*, 107, 787–799.
70. Rauch, R., Kiennemann, A., Sauciuc, A. (2013). The Role of Catalysis for the Sustainable Production of Bio-fuels and Bio-chemicals. *Fischer-Tropsch Synthesis to Biofuels (BtL Process)*, ISBN 978-0-444-56330-9.
71. Sikarwar, V. S., Hrabovský, M., Van Oost, G., Pohořelý, M., Jeremiáš, M. (2020). Progress in waste utilization via thermal plasma. *Progress in Energy and Combustion Science*, 81, 100873.
72. Petr Jarolímek, “Projekt na bázi plazmového zplyňování je proces transformační, recyklační a bezodpadový, říká Petr Břenek.”
73. Themelis, N. J., Vardelle, A. M. (2012). Plasma-assisted waste-to-energy processes. *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer New York, 8097–8112, ISBN 978-0-387-89469-0.
74. Lamers, F., Fleck, E., Pelloni, L., Kamuk, B. (2013). Alternative Waste Conversion Technologies. ISWA - International Solid Waste Association. [online]. Dostupné z: https://www.climateaction.org/images/uploads/documents/ISWA_WGER_WP_on_ATT_FINAL_2013_04_15.pdf.
75. BEIS, “Advanced Gasification Technologies – Review and Benchmarking Methodology for Techno-Economic Assessment of Advanced Gasification,” 2021.
76. Millenium Technologies, “Millenium Technologies web page.”
77. Silvergas, “Silvergas web page.”

78. Hrabovský, M. (2002). Generation of thermal plasmas in liquid-stabilized and hybrid dc-arc torches. *Pure and Applied Chemistry*, 74 (3), 429–433.
79. Mondal, P., Dang, G. S., Garg, M. O. (2011). Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments. *Fuel Processing Technology*, 92 (8), 1395–1410.
80. Trejbal, J., Krátký, L. (2020). Výroba, úprava a použití syntézních plynů z různých surovin. *Chemické Listy*, 114 (11), 737–745.
81. Dayton, D. C., Turk, B., Gupta, R. (2019). Syngas Cleanup, Conditioning, and Utilization (Chapter 5). *Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power*, Second Edition, UK: John Wiley & Sons, 125–174. ISBN 9781119417576.
82. Methanol ECHA Substance Infocard. Dostupné z <https://echa.europa.eu/cs/substance-information/-/substanceinfo/100.000.599>
83. Singh, A., Afzal, S., Nicholson, S., Beckham, G. T. (2022). Techno-Economic Analysis of Waste Plastic Gasification to Methanol Process. [online]. Dostupné z: <https://www.nrel.gov/docs/fy22osti/82636.pdf>
84. Methanol Proce and Supply/Demand, Dostupné z: <https://www.methanol.org/methanol-price-supply-demand/>
85. Kawamura, T., Ikeda, Y., Uenoyama, K., Sampei, H., Kosuge, K., Takahashi, S. (2002). Development of chemical recycle technology to methanol by partial oxidation of waste plastics. *Nippon Steel Technical Report*, 86, 14–20.
86. Morandin, M., Heyne, S., Jilvero, H., Gyllenhammar, M., Pettersson, L., Harvey, S. (2016). Thermochemical recycling of plastics for production of chemical intermediates at a Swedish chemical complex site. *Proceedings of ECOS 2016 - The 29th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems*, 1–18.
87. Ragaert, K., Delva, L., Van Geem, K. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24–58.

88. Datta, J., Kopczyńska, P. (2016). From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46 (10), 905-946.
89. Lee, A., Liew, M. S. (2021). Tertiary recycling of plastics waste: an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 23, 32-43.
90. Simón, D., Borreguero, A. M., De Lucas, A., Rodríguez, J. F. (2018). Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability. *Waste Management*, 76, 147-171
91. Kang, M. J., Yu, H. J., Jegal, J., Kim, H. S., Cha, H. G. (2020). Depolymerization of PET into terephthalic acid in neutral media catalyzed by the ZSM-5 acidic catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 398, 125655.
92. Căta, A., Ștefănuț, M. N., Ienașcu, I. M. C., Tănasie, C., Miclău, M. (2017). Alkaline hydrolysis of polyethylene terephthalate under microwave irradiation. *Revue Roumaine de Chimie*, 62 (6-7), 531-538.
93. Paliwal, N. R., Mungray, A. K. (2013). Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly (ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst. *Polymer degradation and stability*, 98 (10), 2094-2101.
94. MacDowell, J. T. (1965). US Patent, 3222299.
95. Trowell, J. M. (1988). US Patent, 4720571.
96. Boos, F., Schittker, N., Seelig, J. (1999). US Patent, 5869543.
97. Smith, B. L., Nayar, P., Shaw, G. (2007). US Patent, 7192988.
98. Fregoso-Infante, A. G., Vega-Rangel, R., Figueroa-Gomez-Crespo, M. (2011). US Patent, 7893122.
99. Parrott, M. (2017). International Patent, WO 2017/087752A1.

100. Pardal, F., Tersac, G. (2006). Comparative reactivity of glycols in PET glycolysis. *Polymer degradation and stability*, 91 (11), 2567-2578.
101. Pardal, F., Tersac, G. (2007). Kinetics of poly (ethylene terephthalate) glycolysis by diethylene glycol. Part II: Effect of temperature, catalyst and polymer morphology. *Polymer degradation and stability*, 92 (4), 611-616.
102. Leenen, M. A., Meyer, T., Cucinotta, F., Thiem, H., Anselmann, R., De Cola, L. (2010). Synthesis, characterization, and field-effect transistor performance of poly [2, 6-bis (3-tridecanoxythiophen-2-yl) benzo [1, 2-b; 4, 5-b'] dithiophene]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 48 (9), 1973-1978.
103. Horn, H. W., Jones, G. O., Wei, D. S., Fukushima, K., Lecuyer, J. M., Coady, D. J., Rice, J. E. (2012). Mechanisms of organocatalytic amidation and trans-esterification of aromatic esters as a model for the depolymerization of poly (ethylene) terephthalate. *The Journal of Physical Chemistry A*, 116 (51), 12389-12398.
104. Jehanno, C., Flores, I., Dove, A. P., Müller, A. J., Ruipérez, F., Sardon, H. (2018). Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt. *Green Chemistry*, 20 (6), 1205-1212.
105. Fang, P., Liu, B., Xu, J., Zhou, Q., Zhang, S., Ma, J. (2018). High-efficiency glycolysis of poly (ethylene terephthalate) by sandwich-structure polyoxometalate catalyst with two active sites. *Polymer Degradation and Stability*, 156, 22-31.
106. Geng, Y., Dong, T., Fang, P., Zhou, Q., Lu, X., Zhang, S. (2015). Fast and effective glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by polyoxometalate. *Polymer Degradation and Stability*, 117, 30-36.
107. Yue, Q. F., Wang, C. X., Zhang, L. N., Ni, Y., Jin, Y. X. (2011). Glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET) using basic ionic liquids as catalysts. *Polymer Degradation and Stability*, 96 (4), 399-403.

108. Wang, Q., Geng, Y., Lu, X., Zhang, S. (2015). First-row transition metal-containing ionic liquids as highly active catalysts for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET). ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 3 (2), 340-348.
109. Liu, Y., Yao, X., Yao, H., Zhou, Q., Xin, J., Lu, X., Zhang, S. (2020). Degradation of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by metal-free choline-based ionic liquids. Green Chemistry, 22 (10), 3122-3131.
110. Zangana, K. H., Fernandez, A., Holmes, J. D. (2022). Simplified, fast, and efficient microwave assisted chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) waste. Materials Today Communications, 33, 104588.
111. Spychaj, T., Fabrycy, E., Kacperski, M. (2001). Aminolysis and aminoglycolysis of waste poly (ethylene terephthalate). Journal of Material Cycles and Waste Management, 3 (1), 24-31.
112. Kemoná, A., & Piotrowska, M. (2020). Polyurethane recycling and disposal: Methods and prospects. Polymers, 12 (8), 1752.
113. Mahoney, L. R., Weiner, S. A., Ferris, F. C. (1974). Hydrolysis of polyurethane foam waste. Environmental Science and Technology, 8 (2), 135-139.
114. Gewert, B., Plassmann, M. M., MacLeod, M. (2015). Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. Environmental science: Processes & Impacts, 17 (9), 1513-1521.
115. Motokucho, S., Yamaguchi, A., Nakayama, Y., Morikawa, H., Nakatani, H. (2017). Hydrolysis of aromatic polyurethane in water under high pressure of CO₂. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 55 (12), 2004-2010.
116. Heiran, R., Ghaderian, A., Reghunadhan, A., Sedaghati, F., Thomas, S. (2021). Glycolysis: An efficient route for recycling of end of life polyurethane foams. Journal of Polymer Research, 28 (1), 1-19.

117. Molero, C., de Lucas, A., Rodríguez, J. F. (2008). Recovery of polyols from flexible polyurethane foam by “split-phase” glycolysis: Study on the influence of reaction parameters. *Polymer Degradation and Stability*, 93 (2), 353-361.
118. Zia, K. M., Bhatti, H. N., Bhatti, I. A. (2007). Methods for polyurethane and polyurethane composites, recycling and recovery: A review. *Reactive and functional polymers*, 67 (8), 675-692.
119. Borda, J., Pásztor, G., Zsuga, M. (2000). Glycolysis of polyurethane foams and elastomers. *Polymer degradation and stability*, 68 (3), 419-422.
120. Alavi Nikje, M. M., Nikrah, M. (2007). Glycerin as a new glycolysing agent for chemical recycling of cold cure polyurethane foam wastes in “split-phase” condition. *Polymer Bulletin*, 58 (2), 411-423.
121. Alavi Nikje, M. M., Nikrah, M. (2007). Chemical recycling and liquefaction of rigid polyurethane foam wastes through microwave assisted glycolysis process. *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 44 (6), 613-617.
122. Wu, C. H., Chang, C. Y., Cheng, C. M., Huang, H. C. (2003). Glycolysis of waste flexible polyurethane foam. *Polymer Degradation and Stability*, 80 (1), 103-111.
123. Zhu, P., Cao, Z. B., Chen, Y., Zhang, X. J., Qian, G. R., Chu, Y. L., Zhou, M. (2014). Glycolysis recycling of rigid waste polyurethane foam from refrigerators. *Environmental technology*, 35 (21), 2676-2684.
124. Yang, W., Dong, Q., Liu, S., Xie, H., Liu, L., Li, J. (2012). Recycling and disposal methods for polyurethane foam wastes. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 167-175.
125. Gama, N., Godinho, B., Marques, G., Silva, R., Barros-Timmons, A., Ferreira, A. (2020). Recycling of polyurethane scraps via acidolysis. *Chemical Engineering Journal*, 395, 125102.
126. Gama, N., Godinho, B., Marques, G., Silva, R., Barros-Timmons, A., Ferreira, A. (2021). Recycling of polyurethane by acidolysis: The effect of reaction conditions on the properties of the recovered polyol. *Polymer*, 219, 123561.

127. Godinho, B., Gama, N., Barros-Timmons, A., Ferreira, A. (2021). Recycling of polyurethane wastes using different carboxylic acids via acidolysis to produce wood adhesives. *Journal of Polymer Science*, 59 (8), 697-705.
128. Thiagarajan, S., Maaskant-Reilink, E., Ewing, T. A., Julsing, M. K., Van Haveren, J. (2022). Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: opportunities for chemicals and enzymes. *RSC Advances*, 12 (2), 947-970.
129. Nemade, A. M., Mishra, S., Zope, V. S. (2011). Chemical recycling of polyamide waste at various temperatures and pressures using high pressure autoclave technique. *Journal of Polymers and the Environment*, 19 (1), 110-114.
130. Češarek, U., Pahovnik, D., Žagar, E. (2020). Chemical recycling of aliphatic polyamides by microwave-assisted hydrolysis for efficient monomer recovery. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 8 (43), 16274-16282.
131. Chanda, M. (2021). Chemical aspects of polymer recycling. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 4 (3), 133-150.
132. Hocker, S., Rhudy, A. K., Ginsburg, G., Kranbuehl, D. E. (2014). Polyamide hydrolysis accelerated by small weak organic acids. *Polymer*, 55 (20), 5057-5064.
133. Lambert, A., Lang, G. H. (1969). Monomeric Compounds from Polyamides. GB1172997A.
134. McKinney, R. J. (1994). Ammonolysis of nylon. US5302756A.
135. Homme, B., Goethals, E. J. (1998). Degradation of nylon-6 by glycolysis. Part 1: Identification of degradation products. *Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry*, 35 (9), 1489-1505.
136. Datta, J., Błażek, K., Włoch, M., & Bukowski, R. (2018). A new approach to chemical recycling of polyamide 6.6 and synthesis of polyurethanes with recovered intermediates. *Journal of Polymers and the Environment*, 26 (12), 4415-4429.
137. Liu, Y., Lu, X. B. (2022). Chemical recycling to monomers: Industrial Bisphenol-A-Polycarbonates to novel aliphatic polycarbonate materials. *Journal of Polymer Science*, 60 (24), 3245-3500.

138. Kim, J. G. (2020). Chemical recycling of poly (bisphenol A carbonate). *Polymer Chemistry*, 11 (30), 4830-4849.
139. Grause, G., Sugawara, K., Mizoguchi, T., Yoshioka, T. (2009). Pyrolytic hydrolysis of polycarbonate in the presence of earth-alkali oxides and hydroxides. *Polymer Degradation and Stability*, 94 (7), 1119-1124.
140. Ikeda, A., Katoh, K., Tagaya, H. (2008). Monomer recovery of waste plastics by liquid phase decomposition and polymer synthesis. *Journal of Materials Science*, 43 (7), 2437-2441.
141. Liu, F., Li, L., Yu, S., Lv, Z., Ge, X. (2011). Methanolysis of polycarbonate catalysed by ionic liquid [Bmim][Ac]. *Journal of Hazardous Materials*, 189 (1-2), 249-254.
142. Piñero, R., García, J., Cocero, M. J. (2005). Chemical recycling of polycarbonate in a semi-continuous lab-plant. A green route with methanol and methanol–water mixtures. *Green Chemistry*, 7 (5), 380-387.
143. Liu, F., Li, Z., Yu, S., Cui, X., Ge, X. (2010). Environmentally benign methanolysis of polycarbonate to recover bisphenol A and dimethyl carbonate in ionic liquids. *Journal of Hazardous Materials*, 174 (1-3), 872-875.
144. Oku, A., Tanaka, S., Hata, S. (2000). Chemical conversion of poly (carbonate) to bis (hydroxyethyl) ether of bisphenol A. An approach to the chemical recycling of plastic wastes as monomers. *Polymer*, 41 (18), 6749-6753.
145. Lin, C. H., Lin, H. Y., Liao, W. Z., Dai, S. A. (2007). Novel chemical recycling of polycarbonate (PC) waste into bis-hydroxyalkyl ethers of bisphenol A for use as PU raw materials. *Green Chemistry*, 9 (1), 38-43.
146. Singh, S., Lei, Y., Schober, A. (2015). Direct extraction of carbonyl from waste polycarbonate with amines under environmentally friendly conditions: scope of waste polycarbonate as a carbonylating agent in organic synthesis. *RSC Advances*, 5 (5), 3454-3460.

147. Hata, S., Goto, H., Yamada, E., Oku, A. (2002). Chemical conversion of poly (carbonate) to 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and bisphenol A: a practical approach to the chemical recycling of plastic wastes. *Polymer*, 43 (7), 2109-2116.
148. Goldsberry, C. (2020). Fraunhofer's process represents an economically and environmentally sustainable recycling strategy capable of nearly completely depolymerizing the PLA substrate in a short period of time and under mild ambient conditions. [online]. Dostupné z: <https://www.plasticstoday.com/sustainability/fraunhofer-ict-introduces-upcycling-post-consumer-pla-waste>
149. Hahladakis, J. N., Iacovidou, E. (2018). Closing the loop on plastic packaging materials: What is quality and how does it affect their circularity?. *Science of the Total Environment*, 630, 1394-1400.
150. Luo, Y., Deng, K. (2021). Sustainable Fashion Innovation Design for Marine Litter. In *Journal of Physics: Conference Series*, 1790 (1), 012098.
151. Dow and French Partners Spearhead Cradle-to-Cradle Polyol Production (2021). [online]. Dostupné z: <https://bedtimesmagazine.com/2021/09/new-dow-renuva-polyol-plant-will-recycle-old-mattresses/>
152. Closing the loop for polyurethane mattresses (2021). [online]. Dostupné z: <https://www.covestro.com/press/closing-the-loop-for-polyurethane-mattresses-public/>
153. Thiounn, T., Smith, R. C. (2020). Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste. *Journal of Polymer Science*, 58 (10), 1347-1364.
154. Chen, H., Wan, K., Zhang, Y., Wang, Y. (2021). Waste to wealth: chemical recycling and chemical upcycling of waste plastics for a great future. *ChemSusChem*, 14 (19), 4123-4136.
155. Uekert, T., Kasap, H., Reisner, E. (2019). Photoreforming of nonrecyclable plastic waste over a carbon nitride/nickel phosphide catalyst. *Journal of the American Chemical Society*, 141 (38), 15201-15210.

156. Uekert, T., Kuehnel, M. F., Wakerley, D. W., Reisner, E. (2018). Plastic waste as a feedstock for solar-driven H₂ generation. *Energy & Environmental Science*, 11 (10), 2853-2857.
157. Bäckström, E., Odelius, K., Hakkarainen, M. (2017). Trash to treasure: microwave-assisted conversion of polyethylene to functional chemicals. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56 (50), 14814-14821.
158. Jiang, H., Liu, W., Zhang, X., Qiao, J. (2020). Chemical Recycling of Plastics by Microwave-Assisted High-Temperature Pyrolysis. *Global Challenges*, 4 (4), 1900074.
159. Bäckström, E., Odelius, K., Hakkarainen, M. (2021). Ultrafast microwave assisted recycling of PET to a family of functional precursors and materials. *European Polymer Journal*, 151, 110441.
160. Alavi Nikje, M. M., Nikrah, M. (2007). Microwave-assisted glycolysis of polyurethane cold cure foam wastes from automotive seats in “split-phase” condition. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46 (4), 409-415.
161. Wei, R., Zimmermann, W. (2017). Biocatalysis as a green route for recycling the recalcitrant plastic polyethylene terephthalate. *Microbial biotechnology*, 10 (6), 1302.
162. Magnin, A., Pollet, E., Perrin, R., Ullmann, C., Persillon, C., Phalip, V., Avérous, L. (2019). Enzymatic recycling of thermoplastic polyurethanes: Synergistic effect of an esterase and an amidase and recovery of building blocks. *Waste Management*, 85, 141-150.
163. Mohanan, N., Montazer, Z., Sharma, P. K., Levin, D. B. (2020). Microbial and enzymatic degradation of synthetic plastics. *Frontiers in Microbiology*, 11, 580709.
164. Carniel, A., de Abreu Waldow, V., de Castro, A. M. (2021). A comprehensive and critical review on key elements to implement enzymatic PET depolymerization for recycling purposes. *Biotechnology Advances*, 52, 107811.
165. Kaabel, S., Therien, J. D., Deschênes, C. E., Duncan, D., Friščić, T., Auclair, K. (2021). Enzymatic depolymerization of highly crystalline polyethylene terephthalate enabled in moist-solid reaction mixtures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 118 (29), e2026452118.

166. Kim, N. K., Lee, S. H., Park, H. D. (2022). Current biotechnologies on depolymerization of polyethylene terephthalate (PET) and repolymerization of reclaimed monomers from PET for bio-upcycling: A critical review. *Bioresource Technology*, 127931.
167. Magnin, A., Pollet, E., Phalip, V., Avérous, L. (2020). Evaluation of biological degradation of polyurethanes. *Biotechnology Advances*, 39, 107457.
168. Magnin, A., Entzmann, L., Pollet, E., Avérous, L. (2021). Breakthrough in polyurethane bio-recycling: an efficient laccase-mediated system for the degradation of different types of polyurethanes. *Waste Management*, 132, 23-30.
169. Magnin, A., Entzmann, L., Bazin, A., Pollet, E., Avérous, L. (2021). Green Recycling Process for Polyurethane Foams by a Chem-Biotech Approach. *ChemSusChem*, 14 (19), 4234-4241.
170. Čolnik, M., Knez, Ž., Škerget, M. (2021). Sub-and supercritical water for chemical recycling of polyethylene terephthalate waste. *Chemical Engineering Science*, 233, 116389.
171. Lozano-Martinez, P., Torres-Zapata, T., Martin-Sanchez, N. (2021). Directing Depolymerization of PET with Subcritical and Supercritical Ethanol to Different Monomers through Changes in Operation Conditions. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9 (29), 9846-9853.
172. Yue, Q. F., Xiao, L. F., Zhang, M. L., Bai, X. F. (2013). The glycolysis of poly (ethylene terephthalate) waste: Lewis acidic ionic liquids as high efficient catalysts. *Polymers*, 5 (4), 1258-1271.
173. Wang, H., Li, Z., Liu, Y., Zhang, X., Zhang, S. (2009). Degradation of poly (ethylene terephthalate) using ionic liquids. *Green Chemistry*, 11 (10), 1568-1575.
174. Kamimura, A., Yamamoto, S. (2008). A novel depolymerization of nylons in ionic liquids. *Polymers for advanced technologies*, 19 (10), 1391-1395.
175. Attallah, O. A., Janssens, A., Azeem, M., Fournet, M. B. (2021). Fast, High Monomer Yield from Post-Consumer Polyethylene Terephthalate via Combined Microwave and Deep Eutectic Solvent Hydrolytic Depolymerization. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, 9 (50), 17174-17185.

176. Choi, S., Choi, H. M. (2019). Eco-friendly, expeditious depolymerization of PET in the blend fabrics by using a bio-based deep eutectic solvent under microwave irradiation for composition identification. *Fibers and Polymers*, 20 (4), 752-759.
177. Lee, P. S., Jung, S. M. (2022). Single-catalyst reactions from depolymerization to repolymerization: Transformation of polyethylene terephthalate to polyisocyanurate foam with deep eutectic solvents. *Journal of Applied Polymer Science*, 139 (47), e53205.
178. Hann, S., Connock, T. (2020). Chemical Recycling: State of Play. [online]. Dostupné z: <https://chemtrust.org/wp-content/uploads/Chemical-Recycling-Eunomia.pdf>.
179. T. Hundertmark, M. Mayer, C. McNally, T. J. Simons, and C. Witte, "How plastics-waste recycling could transform the chemical industry," 2018. [Online]. Available: <https://www.mckinsey.com/industries/chemicals/our-insights/how-plastics-waste-recycling-could-transform-the-chemical-industry>
180. Letcher, M. T. (2020). *Plastic waste and Recycling*. United Kingdom, Academic Press. ISBN: 978-0-12-817880-5