

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra chemie



**Fakulta agrobiologie,
potravinových a přírodních zdrojů**

Pyrolýza plastů a její aplikace v podmínkách České republiky

Bakalářská práce

Dominika Holubová

**Veřejná správa v zemědělství a krajině
doc. Ing. Vladimír Hönig, Ph.D. et Ph.D.**

© 2022 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci "**Pyrolýza plastů a její aplikace v podmínkách České republiky**" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 22.4. 2022

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala mému vedoucímu práce doc. Ing. Vladimíru Höni-govi, Ph.D. et Ph.D. za vedení této práce. Velké díky patří Ing. Janu Jenčíkovi za rady, odbornou pomoc a vždy pozitivní přístup. Zároveň děkuji společnostem ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. a ORLEN UniCRE a.s. za možnost podílet se na projektu pyrolýzy odpadních plastů.

Dále mé poděkování patří rodičům za trpělivost při studiích, přátelům a blízkým, kteří mě celou dobu podporovali.

Tato bakalářská práce je výsledkem projektu reg. č. FW01010158, který finančně podpořila Technologická agentura ČR. Výsledku bylo dosaženo s využitím infrastruktury zahrnuté do projektu Katalytické procesy pro efektivní využití uhlíkatých energetických surovin (LM2018119), který finančně podpořilo MŠMT z prostředků účelové podpory velkých infrastruktur.

Pyrolýza plastů a její aplikace v podmínkách České republiky

Abstrakt

Hlavním cílem této bakalářské práce je zpracování literární rešerše zaměřené na pyrolýzu plastů. Literární rešerše shrnuje ukotvení odpadu v legislativě České republiky i současnou strategii Evropské unie v oblasti cirkulární ekonomie. Dále tato práce vymezuje typy plastů, které lze pro účel pyrolýzy využít. Pro upřesnění problematiky je v práci uveden přehled reaktorů a technologií uplatňovaných v procesu pyrolýzy, kdy je věnována zvláštní pozornost i pyrolyzním produktům a uplatnění pyrolytického oleje. Experimentální část zahrnuje pyrolýzu výzkumného vzorku modelové směsi odpadního polyethylenu a polypropylenu v poměru 1 : 1. Hmotnost vzorku byla 60,7 kg a výsledná hmotnost oleje po pyrolýze 6,54 kg. Data byla analyzována ve spolupráci s projektem PYREKOL řešený společnostmi ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. a ORLEN UniCRE a.s.

Následuje koncepční návrh komerční pyrolýzní jednotky pro město Brno v závislosti na jeho roční produkci odpadního polypropylenu a polyethylenu. Kdyby byla pilotní jednotka postavena v Brně, dopomohla by k chemické recyklaci dalších 3 % materiálu odpadního plastu. V poměru 1 : 1 se na území Brna v roce 2020 dohromady vyprodukovalo zhruba 137,5 t odpadních plastů směsi polyethylenu a polypropylenu. Kdyby jednotka byla postavena na objemové množství s denní vsázkou 458,33 kg, dopomohla by k chemické recyklaci 22 % odpadních plastů produkovaných na území města Brna.

Klíčová slova: plasty, pyrolýza, depolymerizace plastů, pyrolýzní olej

Pyrolysis of plastics and its application in the conditions of the Czech Republic

Abstract

This bachelor thesis focuses mainly on a literature review of the methods of plastics pyrolysis. First, it summarizes the current position of what so called 'waste' in the Czech legislation as well as in the (new) strategy for circular economy of the European Union. It defines the plastics that can be used for pyrolysis. Furthermore, it provides an overview of reactors and available technologies used in this process with additional emphasis on pyrolytic products and possible use of a pyrolytic oil. The experimental part is devoted to the pyrolysis of a model mixture of waste polyethylene and polypropylene in the ratio 1: 1 in order to produce the pyrolytic oil. To exemplify and stress the efficiency of the process : the initial weight of the sample was 60.7 kg and the final weight of the pyrolytic oil 6.54 kg. The data were analyzed in the framework of the PYREKOL project of two collaborating companies ORLEN Unipetrol RPA s.r.o. and ORLEN UniCRE a.s.

The following is a conceptual design of a commercial pyrolysis unit for the city of Brno, depending on its annual production of waste polypropylene and polyethylene. If the unit were built in Brno, 3% of the waste plastic material could be chemically recycled on the top of the ones that are currently being recycled. In fact, in the ratio of 1:1 approximately 137.5 tons of waste plastics of a mixture of polyethylene and polypropylene were produced in the Brno's area in 2020. In case this unit were built in Brno with a daily load capacity of 458.33 kg, this process could initiate the recycling of 22% of waste plastics produced in this area by chemical recycling.

Keywords: plastics, pyrolysis, depolymerization of plastic, pyrolysis oil

Obsah

1	Úvod	8
2	Cíl práce	9
3	Literární rešerše	10
3.1	Legislativa	10
3.1.1	Legislativa České republiky	10
3.1.2	Strategie Evropské unie	13
3.1.3	Zelené knihy	14
3.1.4	Bílé knihy	14
3.2	Fosilní zdroj energie	15
3.2.1	Produkce ropy a její zdroje	15
3.2.2	Rafinace ropy	16
3.2.3	Fosilní pohonné hmoty	17
3.3	Biopaliva	17
3.3.1	Biopaliva I. generace	19
3.3.2	Biopaliva II. generace	19
3.3.3	Biopaliva III. generace	19
3.3.4	Biopaliva IV. generace	20
3.4	Alternativní zdroje energie	20
3.5	Polymery	20
3.5.1	Termoplasty	21
3.6	Recyklace	26
3.6.1	Mechanická recyklace	28
3.6.2	Chemická recyklace	30
3.7	Pyrolýza	31
3.7.1	Fyzikálně chemické procesy pyrolýzy	32
3.7.2	Fáze pyrolýzy	34
3.7.3	Postupy pyrolýzy	34
3.7.4	Produkty pyrolýzy	35

3.7.5	Pyrolýzní reaktory	38
3.7.6	Pyrolýzní technologie	42
3.7.7	Fischer-Tropschova syntéza	47
4	Experimentální část	48
4.1	Testované vzorky.....	48
4.2	Pyrolýzní aparatura	48
4.2.1	Účel zařízení	48
4.2.2	Technologický proces jednotky	48
4.2.3	Pyrolýzní aparatura	50
4.3	Vlastní experiment	54
4.4	Analytické metody.....	54
4.4.1	Hmotnostní bilance	54
4.4.2	Bromové číslo	55
4.4.3	Hustota	55
4.4.4	Bod tuhnutí	56
4.4.5	Kinematická viskozita.....	56
4.4.6	Elementární analýza – S, N, C, H.....	56
4.4.7	GCxGC-FID	56
4.4.8	Simulovaná vysokoteplotní destilace (SIMDIST).....	56
5	Výsledky	58
5.1	Hmotnostní bilance	58
5.2	Analýza kapalné směsi.....	58
5.3	Analýza plynné směsi.....	60
6	Aplikace komerční jednotky – koncepční teorie	61
7	Diskuze a závěr.....	65
8	Literatura.....	67
9	Seznam použitých zkratk a symbolů	76
10	Seznam obrázků	77
11	Seznam tabulek	78

1 Úvod

Každý den vytvoří v průměru každý z nás alespoň jeden odpadní plast. Pokud si to promítneme do globálního hlediska, dostaneme se ročně na 320 milionů tun odpadu (Vosecký, 2018). Teď si to číslo vynásobme posledními pěti lety a jsme zhruba na 1 600 milionech tun vyprodukovaného odpadního plastu. Velká část tohoto odpadu se v dnešní době již nachází přímo v životním prostředí, například formou mikroplastů v půdě a v mořích, nebo se vyhazuje na skládky.

Problémy spojené s nezávládnutou recyklací polymerů vyvolaly diskuzi o změně kompletního ekonomického modelu a přechodu na tzv. oběhové hospodářství. Primárně bychom tedy měli předcházet vzniku odpadních plastů, což je dobře aplikovatelné například v obalovém průmyslu, kdy plastové obaly vyměníme za skleněné či papírové. Jedním z dalších stěžejních témat, pročež Evropská unie v lednu roku 2018 vydala strategii pro nakládání s plasty v cirkulární ekonomice jsou biodegradabilní polymery (COM, 2018). Jedná se o rozložitelné přírodní polymery složené ze sacharidů, lipidů a proteinů.

I přes veškeré negativní dopady jsou plasty nedílnou součástí našeho života a nelze je zcela odstranit. Je tedy nezbytné najít alternativní využití i na nebiodegradabilní polymery, biologicky nerozložitelné, což jsou výrobky z ropy, uhlí a zemního plynu. Důraz je kladen především na recyklaci. Polymery můžeme mechanicky rozdrtit a následně znovu použít. Problémem je, že mechanicky recyklovaný polymer nemůžeme využívat pro nové výrobky např. v potravinářství nebo zdravotnictví, a to kvůli možnosti výskytu nežádoucích aditiv. Většinu polymerů můžeme mechanicky recyklovat maximálně pětkrát. Při častější recyklaci by došlo k poškození jejich mechanických vlastností. Druhý způsob recyklace je chemický, při které by mohla být významná část odpadních plastů přetvořena a znovu využita. Vhodným příkladem je právě pyrolýza, kdy odpadní plasty můžeme energeticky využít nebo z nich opět syntetizovat nové polymery. Tímto způsobem se z odpadního plastu stává primární surovina.

2 Cíl práce

Cílem bakalářské práce je návrh zpracování plastů v České republice za využití pyrolýzní jednotky. Současně se věnovat produktům pyrolýzy a jejich potenciálnímu praktickému využití. Metodika:

- prostudovat základní literaturu, normy, internetové odkazy a další prameny
- provést literární rešerši v oblasti pyrolýzy plastů
- analyzovat a zpracovat data ve spolupráci se společností ORLEN Unipetrol a.s.
- aplikace pyrolýzy plastů v České republice

H0: Cílem bakalářské práce bylo poukázat na možnost energetického využití plastů za pomoci pyrolýzní jednotky v rámci České republiky. Provedla jsem literární rešerši, která se zabývá typem polymerů, jež na základě studií můžeme při pyrolýze použít. Pozornost jsem věnovala recyklaci jak chemické, tak mechanické, přičemž nejvíce byl kladen důraz na metodu pyrolýzy. Zde jsem rozvedla její princip, produkty, typy reaktorů a technologické procesy používané jak v České republice, tak ve světě. Praktická část byla zaměřena na experimentální ověření podmínek pyrolýzy u vybraných druhů polymerů (výzkumný vzorek modelové směsi odpadního polyethylenu a polypropylenu) a určení jejich hmotnostní bilance na nekomerční poloprovozní pyrolýzní jednotce v rámci projektu PYREKOL. Poslední část byla věnována koncepčnímu návrhu komerční pyrolýzní jednotky pro tyto typy polymerů v rámci města Brno.

3 Literární rešerše

3.1 Legislativa

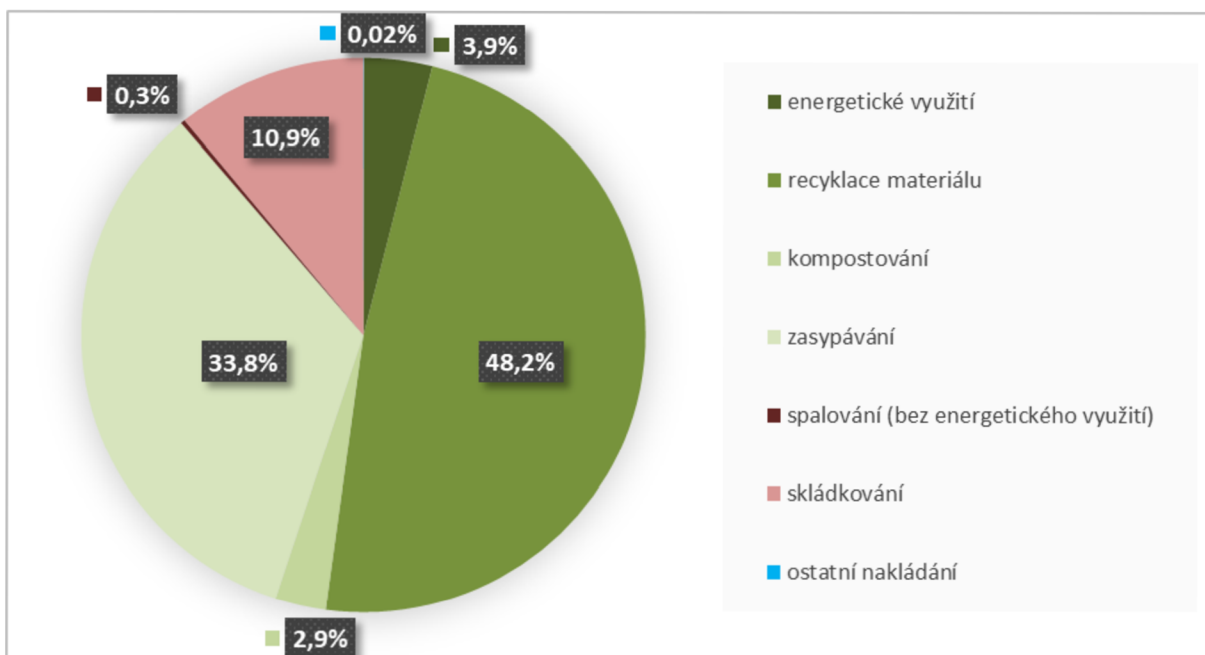
3.1.1 Legislativa České republiky

Z hlediska legislativy se Česká republika řídí zákonem č. 541/2020 Sb. O odpadech, platným od 01.01.2021, jehož předmětem je - „Účelem tohoto zákona je zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí a zdraví lidí a trvale udržitelné využívání přírodních zdrojů předcházením vzniku odpadů a nakládáním s nimi v souladu s hierarchií odpadového hospodářství za současné sociální únosnosti a ekonomické přijatelnosti tak, aby bylo dosaženo cílů odpadového hospodářství stanovených v příloze č. 1 k tomuto zákonu a umožněn přechod k oběhovému hospodářství.“ Tento nový zákon o odpadech nahradil původní z roku 2001 s účinností od roku 2002, a to zákon č. 185/2001 Sb. O odpadech a změně některých dalších zákonů, který upravuje - „Pravidla pro předcházení vzniku odpadů a pro nakládání s nimi při dodržování ochrany životního prostředí, ochrany lidského zdraví a trvale udržitelného rozvoje a při omezování nepříznivých dopadů využívání přírodních zdrojů a zlepšování účinnosti tohoto využívání; práva a povinnosti osob v odpadovém hospodářství a působnost orgánů veřejné správy v odpadovém hospodářství .”

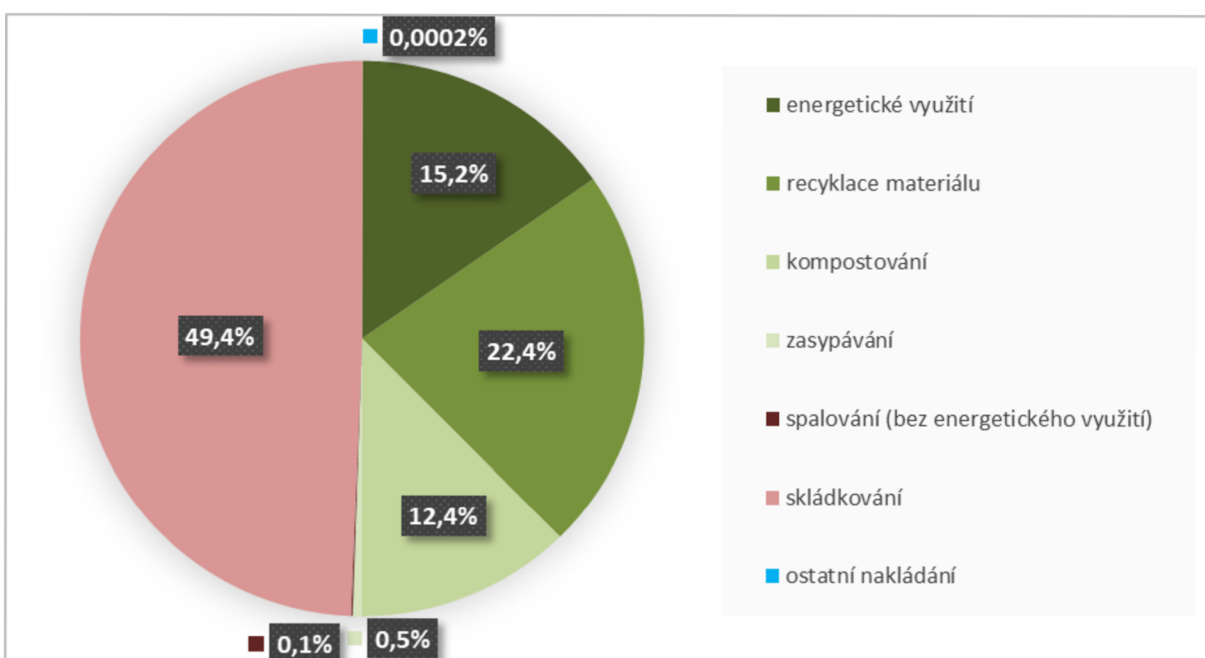
Původní zákon se zabýval z velké části charakteristikou odpadů, základních pojmů a nakládání s nimi. Nový zákon o odpadech je zaměřen více na cirkulární ekonomiku, mimo definování pojmů, pojednává také o nakládání využitelných odpadů.

Jedním z důležitých pilířů nového zákona je omezit množství odpadu, které končí na skládkách. Díky tomu jsou také cíle zákona zaměřeny na zvýšení úrovně přípravy k opětovnému použití a úrovně recyklace komunálních odpadů nejméně na 65 % celkové hmotnosti komunálních odpadů vyprodukovaných na území České republiky do roku 2035 (Zákon č. 541/2020 Sb.). Od roku 2035 a následujících letech by mělo být odstraňování odpadu za pomoci skládkování v maximální výši 10 % z celkového vyprodukovaného množství. V novém zákoně v Části II je pojednáváno o soustředování, skladování a sběru odpadu, kde §40 stanovuje od 1. 1. 2030 zákaz ukládání využitelných odpadů na skládku. Následně Část V zákona stanovuje výše poplatků za ukládání odpadů na skládku, přičemž subjektem poplatku je poplatník a předmětem poplatku je ukládání

odpadu na skládku v první fázi (ukládání odpadu na úroveň nebo pod úroveň terénu). V závislosti na těchto ustanoveních by omezení skládkování v následujících letech mělo být proveditelné.



Obrázek 1 - Nakládání s odpady v ČR za rok 2020 (CZSO)



Obrázek 2 - Nákládání s komunálními odpady v ČR za rok 2020 (CZSO)

3.1.1.1 Vymezení pojmů

Následná podkapitola se věnuje vymezení základních pojmů z oblasti odpadového hospodářství provázejících tuto práci. Jejich charakteristiku určuje zákon č. 185/2001, ze kterého jsem čerpala.

- Odpad – každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit;
- odpadové hospodářství – činnost zaměřená na předcházení vzniku odpadů, na nakládání s odpady a na následnou péči o místo, kde jsou odpady trvale uloženy, a kontrola těchto činností;
- úprava odpadů – každá činnost, která vede ke změně chemických, biologických nebo fyzikálních vlastností odpadů (včetně jejich třídění) za účelem umožnění nebo usnadnění jejich dopravy, využití, odstraňování nebo za účelem snížení jejich objemu, případně snížení jejich nebezpečných vlastností;
- materiálové využití odpadů – způsob využití odpadů zahrnující recyklaci a další způsoby využití odpadů jako materiálu k původnímu nebo jiným účelům, s výjimkou bezprostředního získání energie;
- odstranění odpadů – činnost, která není využitím odpadů, a to i v případě, že tato činnost má jako druhotný důsledek znovuzískání látek nebo energie;
- recyklace odpadů – jakýkoliv způsob využití odpadů, kterým je odpad znovu zpracován na výrobky, materiály nebo látky pro původní nebo jiné účely jejich použití, včetně přepracování organických materiálů;
- opětovné použití – postupy, kterými jsou výrobky nebo jejich části, které nejsou odpadem, znovu použity ke stejnému účelu, ke kterému byly původně určeny;
- skládka – zařízení zřízené v souladu se zvláštním právním předpisem (Zákon č. 183/2006 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon), ve znění pozdějších předpisů) a provozované ve třech na sebe bezprostředně navazujících fázích provozu.

3.1.2 Strategie Evropské unie

Od průmyslové revoluce naše ekonomiky rozvíjejí růstový vzorec, který se v podstatě skládá ze čtyř fází: získání zdrojů, výroba, spotřeba a likvidace. Jde o lineární model vycházející z předpokladu, že zdrojů je dostatek, jsou dostupné, lehce získatelné a náklady na jejich likvidaci jsou nízké (COM, 2014).



Obrázek 3 - Schéma lineární ekonomiky (Cirkulární dotace)

Přechod k modelům oběhového hospodářství slibuje pro evropskou ekonomiku mnohem příznivější budoucnost. Umožnilo by to Evropě čelit současným i budoucím výzvám vyplývajícím z globálního tlaku na zdroje a rostoucí nejistoty dodávek. V systémech oběhového hospodářství se přidaná hodnota produktů uchovává co možná nejdéle a zároveň se snižuje objem odpadu. Jakmile produkt v oběhovém hospodářství dosáhl konce své životnosti, ponechá se v hospodářství jako zdroj, aby se mohl opakovaně využít ve výrobě a vytvářet tím další hodnotu (COM, 2014).

Oběhové hospodářství nenechává řešení otázky, co s odpadem, výhradně na konec životnosti výrobku, ale minimalizuje vznik odpadu již ve fázi samotného navrhování výrobku a obvykle zapojuje inovativní postupy v celém hodnotovém řetězci. Například možnost seskupovat činnosti, které se snaží předcházet tomu, aby se z vedlejších produktů stával odpad nebo vytváření trhů s druhotnými surovinami (tj. recyklovatelnými materiály). Důležitým výchozím bodem je samotné navrhování výrobních procesů, produktů a služeb. Výrobky mohou být ve fázi návrhu upraveny tak, aby mohly být déle používány, aby je bylo možné snadněji opravit, modernizovat, regenerovat, a nakonec i recyklovat, namísto, aby se jednoduše vyhodily (COM, 2014).

Následující koncepční schéma znázorňuje zjednodušeně hlavní fáze modelu oběhového hospodářství, přičemž každý z nich představuje příležitosti v oblasti snižování nákladů a závislosti na přírodních zdrojích, dále v oblasti stimulace růstu a tvorby

pracovních míst, jakož i omezení odpadu a emisí poškozujících životní prostředí (COM, 2014).



Obrázek 4 - Schéma cirkulární ekonomiky (COM, 2014)

3.1.3 Zelené knihy

Zelené knihy jsou dokumenty vydávané Evropskou komisí s cílem začít diskusi o konkrétních tématech na úrovni Evropské unie (dále jen EU). Vybízejí příslušné subjekty (orgány nebo jednotlivce), aby se účastnily procesu konzultací a diskuse na základě návrhů předkládaných v zelených knihách. Tyto knihy mohou vést k vytvoření legislativních návrhů, které jsou následně popsány v bílých knihách.

3.1.4 Bílé knihy

Jedná se o dokumenty Evropské komise, které obsahují návrhy na opatření, jež má EU přijmout v konkrétní oblasti. Vydání bílé knihy následuje v některých případech po vydání zelené knihy a jejím cílem je zahájit proces konzultací na úrovni EU. Po schválení Bílé knihy radou je možné s daným tématem počítat jako se základem akčního programu. Tento dokument má pouze doporučující charakter, který není závazný.

3.2 Fosilní zdroj energie

Ropa, vyčerpatelný fosilní zdroj, představuje více než jednu třetinu globálních dodávek primární energie. Ropa se tvořila miliony let z mořských a dalších organismů, vyskytuje se pouze v omezeném počtu lokalit, které jsou kombinací specifických geologických podmínek.

Je nepřekonatelná z hlediska využití energie na jednotku hmotnosti či objemu. Příkladem může být jeden litr nafty, který obsahuje dostatek energie k tomu, aby přemístil 40 tunový nákladní vůz do vzdálenosti 3 kilometrů. Tento výkon je nesrovnatelný například s elektrickým pohonem. Schopnost udržovat či zvyšovat zásoby ropy je opakovaným problémem již několik let (Miller and Sorrell, 2014).

Ropa zahrnuje všechny přirozeně se vyskytující uhlovodíky obsažené v horninách, pochází z organických materiálů (nejčastěji mořských organismů) začleněných do sedimentárních hornin. V průběhu času a sedimentace se zvyšující se teplotou a tlakem dochází k procesu organického zrání. Nejdříve je přeměněn zkamenělý organický materiál na nerozpustnou směs velkých organických molekul, tzv. kerogen, poté vznikají menší molekuly bohaté na vodík, které tvoří kapalinu a zanechávají stále více uhlíkově bohatších kerogenových zbytků (Vigneron et al., 2017).

Tvorba významného kapalného oleje začíná obvykle při teplotách okolo 70 °C a pokračuje až do teplot 160 °C. Vyšší teploty mohou způsobit další rozklad kerogenu za vzniku plyných uhlovodíků C1-C5, tedy metan, etan, propan, butan a pentan (Miller and Sorrell, 2014).

3.2.1 Produkce ropy a její zdroje

Konvenční ropa se tradičně těžila vertikálními ropnými vrty, které byly vrtány skrz nádrž shora dolů. Moderní metody umožňují vyvrtat několik tisíc metrů vodorovných úseků, čímž je zlepšen přístup k okrajům nádrže a je dosaženo vyšší výtěžnosti (Miller and Sorrell, 2014). Ropa vytéká na povrch pod svým vlastním tlakem, který je obvykle doplněn vstříkáváním vody či plynů pro udržení tlaku. Výtěžnost může být dále zvýšena použitím dalších technik, jako je vstříkávání páry, CO₂ injekce a další (Vigneron et al., 2017).

Obnova ropy z nerozpustných ložisek je prováděna kombinací horizontálního vrtání a hydraulického štěpení. Získávání extra těžké ropy je nejčastěji dosaženo vstříkáváním páry a následným ředěním pro přepravu potrubím. Získávání ropných písků probíhá

zejména povrchovou těžbou, zároveň jsou ale vyvíjeny nové metody *in situ* využívající vstříkávání páry pro přístup k větším ložiskům ve větších hloubkách. Získávání a přeměna kerogenového oleje je energeticky velice náročná a v komerčním měřítku se málo praktikuje (Miller and Sorrell, 2014).

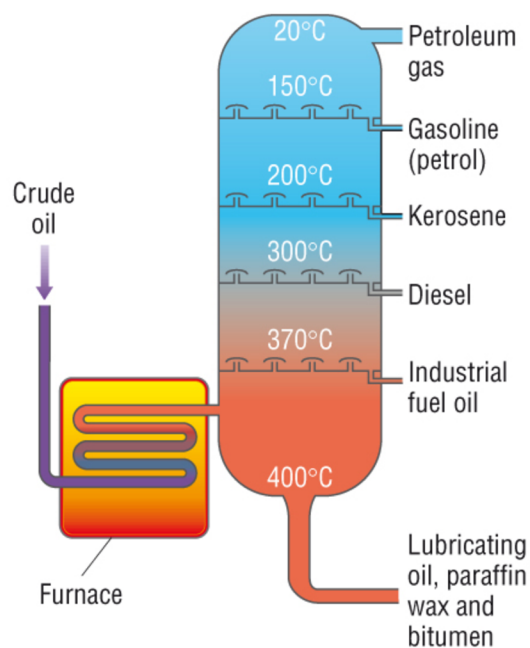
3.2.2 Rafinace ropy

- Odsolování ropy

Anorganické soli jsou odstraňovány zejména kvůli následné korozi technologických zařízení používaných při zpracování ropy, dále proto, aby nedocházelo k usazování v potrubích a k ucpávání katalyzátorů. Pro odstranění se používá odsolování, kdy dochází k ohřevu (90 – 150 °C) za zvýšeného tlaku, čímž se sníží viskozita ropy pro snazší oddělení od vody a v ní rozpuštěných solí. Dále se přidávají deemulgátory, zabraňující vzniku emulze a působením elektrického pole dojde k shlukování kapiček vody a zvětší se jejich velikost (Fahim et al., 2010).

- Destilace v atmosférické koloně

Odsolená ropa je zahřata výměníky tepla na teplotu okolo 300 °C a dále ohřátá na teplotu 360 °C v trubkové peci. Dle teploty bodu varu dochází v destilační koloně k rozdělení jednotlivých frakcí. Vodní pára, plyny a lehký benzín kondenzuje. Odebíranou boční frakcí je benzín, plynový olej a petrolej. Destilačním zbytkem je mazut.



Obrázek 5 - Destilace ropy v koloně (Anonym)

3.2.3 Fosilní pohonné hmoty

Dle Zákona č. 311/2006 Sb. je pohonnou hmotou motorový benzin, motorová nafta, směsné palivo a alternativní palivo, pokud jsou určeny k pohonu motoru vozidla nebo zvláštního vozidla; pohonnou hmotou nejsou kapalná aditiva, která jsou povinnou látkou nezbytnou pro provoz vozidla nebo zvláštního vozidla a doplňují se v návaznosti na palivo.

- Benzin

Benzíny jsou směsi uhlovodíků vroucí v rozmezí 30 až 215 °C získané z ropy destilací a dalšími zušlechťujícími technologickými postupy. Jedná se o hořlavou kapalinu s bodem vzplanutí pod 0 °C.

Podle směrnice 98/70/ES z 13. 10. 1998, která je stále v platnosti se „benzinem“ rozumí jakýkoliv těkavý ropný produkt kódů KN 27100027, 27100029, 27100032, 27100034 a 27100036 a určený k provozu zážehových spalovacích motorů s vnitřním spalováním, kterými jsou poháněny dopravní prostředky. Je stanoveno, že členské státy EU na svém území mohou prodávat bezolovnatý benzin, který splňuje environmentální specifikace uváděné v příloze směrnice a obsah olova v olvnatém benzínu nesmí překročit hranici 0,15 g/litr.

- Motorová nafta

Motorové nafty jsou směsi kapalných uhlovodíků získávané z ropy destilací a hydrogenační rafinací vroucí v rozmezí 150 až 370 °C. Motorové nafty mohou obsahovat aditiva na zlepšení užitečných vlastností, jako jsou depresanty, detergenty, mazivostní přísady a inhibitory koroze. Kapalina je nažloutlá až žlutá s bodem vzplanutí nad 55 °C.

Podle směrnice 98/70/ES se „motorovými naftami“ rozumí plynové oleje kódu KN 27100066 a používané pro dopravní prostředky s vlastním pohonem ve smyslu směrnice 70/220/EHS a směrnice 88/77/EHS. I zde je stanoveno, že členské státy EU na svém území mohou prodávat motorovou naftu, která splňuje environmentální specifikace uváděné v příloze směrnice.

3.3 Biopaliva

Za významný potenciální zdroj energie v dopravě můžeme považovat právě biopaliva, jejichž význam se bude v horizontu let dále zvyšovat, a to zejména díky menší produkci oxidu uhličitého a skleníkových plynů do ovzduší.

Definuje je Zákon č. 311/2006 Sb. jako kapalné nebo plynné palivo určené vyráběné z biomasy a určené k použití v dopravě.

Původcem tohoto obnovitelného zdroje pro výrobu alternativních biopaliv je biomasa. Jedná se o organickou rozložitelnou hmotu, složenou z rostlinného a živočišného materiálu, účastníci se koloběhu živin. Svůj energetický potenciál má biomasa především díky schopnosti kumulace sluneční energie.

Biomasu získáváme buď cíleným pěstováním (rychle rostoucí dřeviny, rostliny) nebo z odpadů (biologicky rozložitelný komunální a průmyslový odpad, odpad z rostlinné a živočišné výroby, spašky z kanalizace).

Biomasa je CO₂ neutrální palivo tzn., že při racionálním využívání jsou emise tohoto hlavního skleníkového plynu rovny jeho spotřebě v nově narůstající biomase. Také emise ostatních znečišťujících prvků jsou při efektivním spalování standardizovaných biopaliv nižší než u nejčastěji používaných fosilních paliv (Weger, 2009).

Jedna z metod technologie výroby spočívá v rozkladu celulózy za pomoci enzymů, jejím rozložením na cukry a následném kvašení za vzniku alkoholu. Účinnost celulózových biopaliv lze také významně posílit dodáním umělých mikrobů s potenciálem trávit lignocelulózovou biomasu i bez aplikace nákladných enzymů. Někteří odborníci vidí techniky genetické modifikace (GM) jako klíč k dosažení vysokého výnosu, čímž se zvyšuje celková energetická stabilita zbytků plodin, například rozvoj odolnosti vůči hnoživům, pesticidům a záplavám (Khan at. el, 2021).

Další z možností technologie výroby je termochemická metoda, kdy se jedná buď o zplynování, kondenzaci, pyrolýzu nebo briketování, což je technologie mechanická (Teklit et al, 2021).

Přijetím směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES z roku 2003 došlo k podpoře využívání biopaliv. Nyní směrnice není platná a k dnešnímu dni se řídíme směrnicí Evropského parlamentu a Rady (EU) 2008/2001 ze dne 11. 12. 2008 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů.

Biopaliva vymezuje Směrnice 2003/30/ES, a to:

- bioethanol – ethanol vyrobený z biomasy nebo biologického rozkladu odpadů;
- bionafta – methylester vyrobený z rostlinného nebo živočišného oleje, s kvalitou nafty;
- bioplyn – plynná pohonná hmota vyrobená z biomasy nebo biologického rozkladu odpadů, která může být vyčištěna až na kvalitu zemního plynu;

- bethanol – methanol vyrobený z biomasy;
- biodimethylether – dimethylether vyrobený z biomasy;
- bio-ETBE (ethyl-tercio-butyl-ether) – ETBE vyrobený z bioethanolu;
- bio-MTBE (methyl-tercio-butyl-ether) – palivo vyrobené z biomethanolu;
- syntetická biopaliva – syntetické uhlovodíky nebo směsi syntetických uhlovodíků;
- biovodík – vodík vyrobený z biomasy nebo biologického rozkladu odpadů;
- čistý rostlinný olej – olej vyrobený z olejních rostlin lisováním, vyluhováním nebo srovnatelnými postupy, surový nebo rafinovaný, avšak chemicky neupravený, pokud je jeho využití slučitelné s typem daného motoru a odpovídajícími požadavky týkajícími se emis (Směrnice 2003/30/ES).

3.3.1 Biopaliva I. generace

Biomasa produkovaná pro biopaliva I. generace vychází z cíleného pěstování plodin, které se dají využít v průmyslu a potravinářství, jako například olejiny. Plodiny zabírají zemědělskou půdu, vytváří monokultury a ohrožují biodiverzitu. Díky těmto faktům se pěstování biomasy setkává se značnou kritikou.

3.3.2 Biopaliva II. generace

Hlavním rozdílem mezi biopalivem I. a II. generace je vstupní surovina biomasy, jejíž zdrojem je lignocelulozový nepotravinářský materiál, který zahrnuje slámu, melasu, odpad z dřevního průmyslu a odpadní biomasu. Biopaliva druhé generace zahrnují rostliny, které jsou buď speciálně pěstovány pro výrobu bioenergie (bioenergetické plodiny) na okrajových pozemcích, tj. oblastech nevhodných pro produkci potravin, případně nepoživatelné části běžných plodin (Aro, 2021).

3.3.3 Biopaliva III. generace

Biopaliva III. generace pochází z převážně vodních řas. Prozatím nejsou masivně produkována na globálním trhu, avšak jsou studovány na řadě výzkumných pracovištích za pomoci velmi pokročilých technologií (Maritzová et al., 2011).

3.3.4 Biopaliva IV. generace

Čtvrtá generace biopaliv se získává z biomasy geneticky modifikovaných řas, aby se dosáhlo zvýšené produkce biopaliv. Strategií při genetické modifikaci mikrořas je zlepšení účinnosti fotosyntézy, zvýšení průniku světla a snížení fotoinhibice (Puja and Qiang, 2017).

3.4 Alternativní zdroje energie

Zákon č. 311/2006 Sb. stanovuje alternativním palivem palivo nebo zdroj energie, které slouží alespoň zčásti jako náhrada zdrojů fosilní ropy v dodávkách energie pro dopravu, a které mají potenciál přispět k její dekarbonizaci a zvýšit environmentální výkonnost odvětví dopravy. Alternativním palivem je zejména biopalivo nebo jiné palivo z obnovitelných zdrojů, syntetické a parafinické palivo, stlačený zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný zemní plyn včetně biometanu, zkapalněný ropný plyn, elektřina a vodík.

Náhrada fosilních paliv biopalivy a alternativními palivy je v současnosti velmi diskutovaným tématem energetické budoucnosti Evropské unie a České republiky. Evropská unie je jedním z hlavních hráčů v boji za snižování emisí skleníkových plynů do atmosféry. Z hlediska dlouhodobé udržitelnosti dopravy jsou dva největší problémy - spotřeba fosilních paliv, a s tím související produkce oxidu uhličitého vypouštěného do atmosféry. Nástrojem snižování emisí skleníkových plynů je využívání obnovitelných zdrojů energie v energetice a průmyslu (Hájek et al., 2021).

Jedním z důležitých aspektů týkajících se biopaliv je tvorba usazenin v motorovém prostoru. Tyto usazeniny mají významný vliv na změnu povrchového přenosu tepla, a také na emise uhlovodíků. Tato vlastnost však stále není dobře známa, jelikož různé typy biopaliv mají různé vlastnosti.

3.5 Polymery

Plast hraje důležitou roli v našem každodenním životě, zejména díky svojí všestrannosti, nízkým výrobním nákladům a nízké hmotnosti. Je nezbytný v mnoha odvětvích (stavebnictví, strojírenství, lékařství, letectví, automobilový průmysl atd.). Nárůst každodenní poptávky po plastových materiálech může mít za následek vyčerpání neobnovitelných fosilních zdrojů. Ekonomický růst, rozvoj a závislost na plastech má za následek hromadění na skládkách, které představuje riziko pro lidské zdraví, zvířata a způsobuje

problémy v souvislosti se znečištěním životního prostředí. Dochází tak ke kontaminaci podzemních vod a dalším hygienickým problémům. Z tohoto důvodu je účinné a udržitelné zpracování plastového odpadu zásadní (Al-salem et al., 2017).

Dle Papari et al. (2021) jsou přibližně 4 % produkce ropy použity přímo k výrobě plastů. Neustálá likvidace plastových odpadů je destruktivní pro mořský i suchozemský ekosystém, jelikož plasty mohou setrvat v životním prostředí velmi dlouho dobu. Plastový materiál není biologicky rozložitelný a trvá několik let, než zmizí. Plastické degradační mechanismy (fotodegradace, autooxidace, termooxidace, tepelná degradace, biodegradace) probíhají velmi pomalu a tvoří se znečišťující látky, jako například tolueny, xyleny, fenoly a benzeny. Fotodegradací je přeměněn plastový odpad na mikroplasty, které se následně vyskytují na hladinách rybníků, jezer a řek, nebo končí v mořích a oceánech, kde mohou proniknout do potravního řetězce.

Plasty řadíme mezi polymery s příměsí aditiv, u nichž vnějším namáháním způsobujeme deformaci převážně nevratného (trvalého) charakteru. Vlastnosti plastů jsou ovlivněny chemickou a molekulovou strukturou polymeru. Podle chování při zahřívání je dělíme dále na termoplasty a reaktoplasty.

Termoplasty při zahřívání měknou (přechází do plastického stavu) a můžeme je tvarovat. Proces měknutí a tuhnutí vlivem tepla je vratný a můžeme jej opakovat do nekonečna. Při zahřívání nedochází k chemickým reakcím a nemění se jejich chemická struktura. Představiteli jsou například polyethylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC).

Reaktoplasty jsou materiály tavitelné a tvarovatelné jen určitý časový úsek po zahřátí. Během dalšího zahřívání dochází k nevratným chemickým změnám, kdy se původní molekuly sesítují a stávají se nerozpustné a netavitelné. Produkty v nevytvrzelém stavu se nazývají pryskyřice, např. polyesterová pryskyřice (UP).

3.5.1 Termoplasty

Vlastnosti polymerů jsou odrazem charakterizujících vlastností, mezi něž patří v základním měřítku molekulová a chemická struktura a dále chemické a fyzikální vlastnosti. Kdybychom je chtěli rozdělit do základních skupiny, máme tedy polyolefiny, fluorooplasty, vinylové plasty, styrenové plasty, akrylátové plasty, polyestery, polykarbonáty, acetátové plasty a polyamidy.

Polyolefiny vznikají polymerací uhlovodíků (sloučeniny uhlíku a vodíku), tzv. olefinů (což je jiný název pro alkeny, sloučeniny obsahující v molekulách alespoň

jednu dvojnou vazbu). Jedná se o největší skupinu syntetických polymerů (nejznámější polyethylen, polypropylen).

Fluoroplasty jsou polymery strukturně srovnatelné s polyolefiny, kde jsou ale vodíkové atomy nahrazeny molekulou fluoru. Jedná se k vysoce kvalitní materiály s vysokou produkcí. S přibývajícím obsahem fluoru se zvyšuje jejich teplotní a chemická zatížitelnost (např. polytetrafluorethylen, znám jako Teflon).

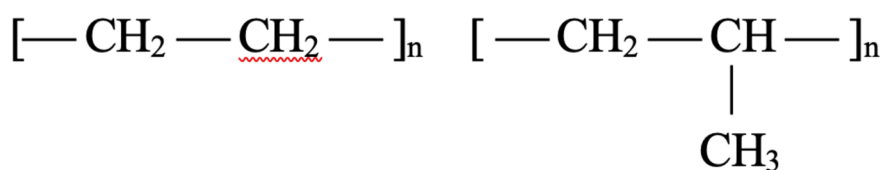
Vinylové plasty jsou synteticky vyráběné polymery polyvinylchlorid, který je třetí nejvyráběnější na Zemi. Samostatný polymer má vysokou schopnost kopolymerovat s velkým počtem monomerů, což mělo pravděpodobně velkou zásluhu na rozmachu jeho výroby.

Styrenové plasty jsou skupinou polystyrenů a jeho kopolymerů. Pro jeho zvukové a tepelné izolační vlastnosti se hojně používá ve stavebnictví.

Akrylátové plasty vznikají polymerací esterů kyselin methakrylové a akrylové. Pro jeho téměř dokonalou propustnost světla je využíván například jako kryt svítidel v automobilovém průmyslu. Nejpoužívanějším polymethylakrylát.

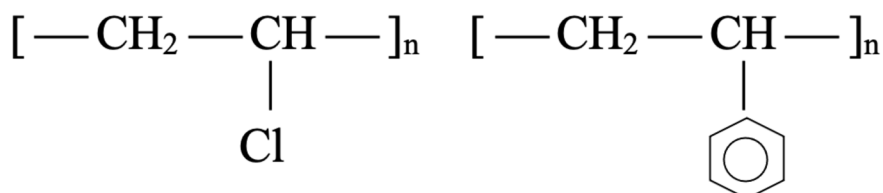
Polyestery mají hlavním řetězci makromolekuly esterové vazby. Do této skupiny spadají jak termoplasty (např. polyethylentereftalát, polybutylentereftalát), tak reakto-plasty.

Níže jsou zobrazeny strukturní vzorce hlavních polymerů použitých při pyrolýze.



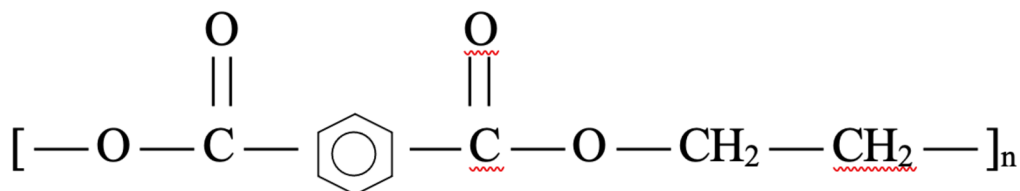
Polyethylen (PE)

Polypropylen (PP)



Polyvinylchlorid (PVC)

Polystyren (PS)



Polyethylentereftalát (PET)

Obrázek 6 - Strukturální vzorce polymerů

3.5.1.1 Pyrolýza termoplastů

Pyrolýza termoplastů probíhá často v dusíkové atmosféře, při vzrůstající teplotě a za velké spotřeby energie. Z tohoto důvodu je nejčastěji používána pyrolýza při nižších teplotách. Katalyzátorem reakcí jsou používány zeolity, kyseliny, jíly a další. Dle použitého polymeru dochází k náhodnému štěpení (polyolefiny – LDPE, HDPE, PP) nebo jsou štěpeny konce makromolekul, k čemuž dochází zejména u poly(methylmethakrylátů). Menší částice plastů obecně mají vyšší výtěžnost kapaliny a pyrolyzují lépe než částice větší. Kapalnou část produktu tvoří alifatické uhlovodíky. Plynný pyrolýzní produkt obsahuje metan, ethan, vodík, ethylen, propan, propylen a další.

Polyethylen (PE) má nejjednodušší strukturu ze všech polymerů. PE se vyznačuje nízkou cenou, výbornou elektrickou izolací, dobrou chemickou odolností. Tepelná degradace polyethylenu a polypropylenu (PP) při teplotách do 500 °C dává vznik voskům (obsahujícím hlavně parafíny), vysoce energetickým plynům (využitelným na výrobu

elektrické energie), pyrolýznímu uhlíku a kondenzovanému uhlovodíkovému oleji. U PP a PE je obecně doporučovaná teplota rozkladu vyšší než 700 °C. Výsledkem této pyrolýzy jsou směsi aromatických komponent (benzenu, toluenu, xylenu) a olefinů (C1 až C4).

Nízko hustotní polyethylen (LDPE), vysoce hustotní polyethylen (HDPE) a polypropylen (PP) patří mezi hlavní součásti plastových odpadů. Jsou používány zejména na výrobu hraček, tašek, domácích potřeb, obalů baterií a filmů a dalších. U LDPE dochází k termickému rozkladu při teplotě 425 °C. V této fázi vzniká z LDPE z 89,5 % kapalina a z 10 % plynný produkt. Při teplotě 450 °C dochází ke krakování kapaliny, přičemž z celkové hmotnosti vzniká 25 % plynu a 1.75 % sazí. Pyrolýzou LDPE při 500 °C vzniká 47 % plynů. Pokud vzrůstá teplota pyrolýzy, dochází ke změnám ve složení plynů (produktem pyrolýzy při 425 °C je 53,7 % alkanů, kdežto při 500 °C vzniká až 94,4 % alkanů). Výtěžnost alkanů roste do 60 minut, výtěžnost závisí tedy nejen na teplotě, ale také na čase.

HDPE obsahuje dlouhé lineární polymerní řetězce s nízkým rozvětvením a vysokým stupněm krystalinity, díky čemuž se jedná o velice pevný materiál. Používá se při výrobě lahví určených na detergenty či oleje, na hračky a další. Odpady z HDPE mají potenciál pro proces pyrolýzy, jelikož mohou poskytovat vysoký výtěžek kapaliny (Anuar et al., 2016). Pyrolýza HDPE při teplotě 650 °C má za příčinu vznik vosků s výtěžností přibližně 85 %. Při této teplotě jsou vosky tvořeny převážně sloučeninami s obsahem C₁₉ až C₃₃. Pokud se zvýší teplota, vzroste množství plynného produktu a výtěžnost vosků je naopak snížena. Prodloužením doby pyrolýzy je výnos této frakce snížen, jelikož sloučeniny o vyšší molekulové hmotnosti dále podléhají krakování.

Polyvinylchlorid (PVC) je třetím nejčastěji se vyskytujícím se plastem, je součástí potrubí, izolací elektrického vedení, podlahových materiálů a dalších. PVC se vyrábí ze směsi chlóru (57 %), který nevhodným spalováním přispívá vzniku chlorovaných uhlovodíků a uhlíku (43 %), pocházejícího z ropy či zemního plynu. Pyrolýzní olej z PVC navíc obsahuje nebezpečnou kyselinu chlorovodíkovou nebo chlorované sloučeniny, které rozhodně zhorší kvalitu oleje a jsou toxické pro životní prostředí (Arabiourrutia et al., 2017). Díky vlastnostem chlóru je PVC odolné vůči požáru a tudíž vhodný pro elektrickou izolaci (Anuar et al., 2016). Hlavním produktem pyrolýzy PVC je benzen a vznikají chlorované struktury (chlorované alifatické uhlovodíky, chlorované PAH (polycyklické aromatické uhlovodíky), chlorfenoly, chlorbenzeny apod.

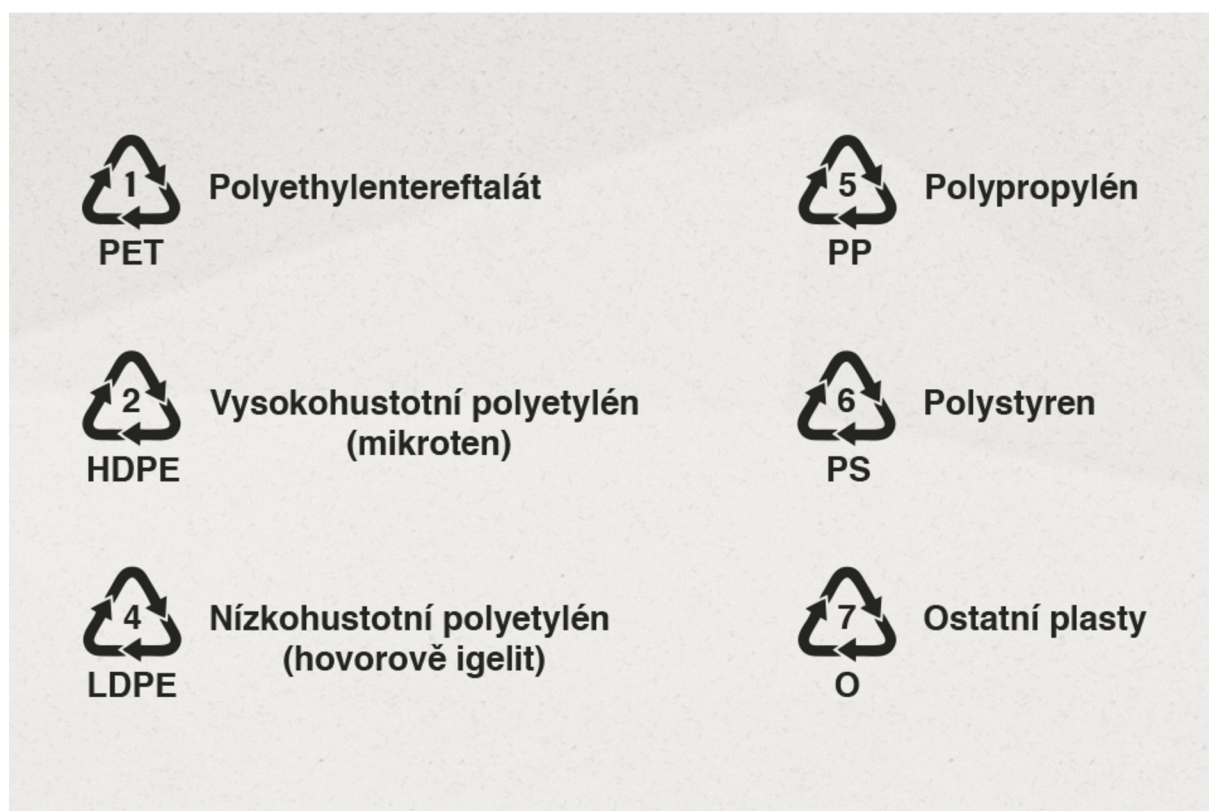
Polystyren (PS) je běžnou plastovou součástí komunálního odpadu. Používá se na výrobu obalů potravin, laboratorních potřeb nebo slouží například jako tepelná izolace ve

stavebnictví. Jedná se o bezbarvý průhledný polymer (Hwang et al., 2020). Pyrolýzou polystyrenu (360 – 500 °C) vzniká kapalná část, zahrnující monomer, dimer a trimer styrenu, aromatické látky (benzen, toluen) a plynná část (ethylen, propylen).

PP je nasycený polymer s lineárním uhlovodíkovým řetězcem, dobrou chemickou a tepelnou odolností, který má nižší hodnotu než HDPE, ale oproti tomu vyšší tvrdost a tuhost. Díky těmto vlastnostem je preferován v plastikářském průmyslu. PP se používá na výrobu nárazníků automobilů, nábytku, kobereců a dalších (Anuar et al., 2016).

PET (polyethylentereftalát) je nejvýznamnějším materiálem pro různé plastové obaly potravinářských výrobků, zejména nápojů, a to díky vlastnostem, které obalům zajišťují lehkost a zároveň tlakovou odolnost. Negativním dopadem rozsáhlého použití je nahromadění se plastového odpadu. Du a kol. (2016) zkoumali pyrolýzu PET při různých teplotách a za použití různých metod pyrolýzy a analyzoval plynné a kapalné produkty. Studovali různé rychlosti ohřevu, tepelnou a katalytickou pyrolýzu, s/bez společného přívodu páry a naznačili, že konverze z PET na aromatické uhlovodíky je výhodná při vyšších teplotách a že pomalé rychlosti ohřevu mohou usnadnit výrobu benzenu.

Obecně PET produkují velmi nízkou výtěžnost kapaliny ve srovnání s jinými typy plastů, a proto nejsou dobrým materiálem pro proces pyrolýzy (Shafferina et al., 2017).



Obrázek 7 - Recyklační značky plastů (Samosebou)

Tabulka č. 1 uvádí procentuální výtěžnost produktů pyrolýzy podle Williamse (1996) při rychlosti ohřevu 25 °C/min s konečnou teplotou 700 °C.

Tabulka 1 - Výtěžnost jednotlivých frakcí dle Williamse (1996)

Polymer	PET	HDPE	LDPE	PP	PS	PVC
Plynná část	38,7	18	15,1	15,3	3,4	2,5
Kapalná část	41,3	79,7	84,3	84,4	83,8	31,7
Tuhý zbytek	15,6	0	0	0,2	3,5	13,8
HCl	0	0	0		0	52

3.6 Recyklace

V hierarchii odpadového hospodářství je recyklace odpadů umístěna na třetím místě (viz obrázek 8). Jedná se o postup zpracování odpadních materiálů, kdy za pomoci výběru vhodné technologie pro výrobu recyklovaných výrobků použijeme jako vstupní materiál odpad. Recyklaci rozlišujeme z několika hledisek. Primární recyklace je proces, při němž se z odpadu získává surovina nebo výrobek, který má stejné nebo podobné vlastnosti jako materiál nebo výrobek původní. Například kovový odpad litiny se využívá v metalurgickém průmyslu jako náhrada prvotní suroviny. Sekundární recyklace je proces, při němž se z odpadu získává materiál nebo výrobek, jehož vlastnosti jsou značně odlišné od materiálu nebo výrobku původního (např. zpracování polyethylenftalátu na polyesterovou stříž). Z hlediska charakteru procesu rozlišujeme recyklaci fyzikální, při níž se z odpadu získává nový materiál pouze fyzikálními prostředky (recyklace skelných střepeň). Chemická recyklace je charakterizována chemickým rozkladem odpadu na nízkomolekulární sloučeniny, z nichž se dalšími chemickými procesy vyrábí nový materiál (Fiedor, 2012).



Obrázek 8 - Hierarchie předcházení vzniku odpadů (Ape)

S rychlým ekonomickým rozvojem a urbanizací se velké množství primárních zdrojů spotřebovává a hromadí ve společnosti jako recyklovatelný zdroj, což způsobuje velký tlak na životní prostředí. Rozvoj průmyslu recyklace zdrojů (RRI – resource recycling industry) může snížit dopady na životní prostředí a dosáhnout udržitelného rozvoje a zeleného růstu. Termín „recyklovatelný zdroj“ v tomto můžeme definovat jako „různé odpady produkované v procesu společenské výroby a spotřeby, které ztratily zcela nebo částečně svou původní užitnou hodnotu a lze je recyklovat a zpracovat, aby mohly znovu získat svou původní užitnou hodnotu“. Mezi recyklovatelné zdroje patří kovový šrot; elektronické odpadové výrobky; šrot mechanických a elektrických zařízení a jejich součástí; suroviny na odpadový papír (jako odpadový papír, bavlna); šrot lehkých chemických surovin (jako je pryž, plasty, obaly od pesticidů) a šrot ze skla (Wang et al., 2019).

Po následné úpravě (recyklaci) můžeme tedy odpad vrátit zpátky do oběhu. Pokud nám to však možnosti neumožňují, dojde ke spálení nebo uložení na skládku. Spalování a skládkování však způsobují vážné znečištění životního prostředí. V zájmu minimalizace dopadu odpadu vytvářeného společností na životní prostředí musíme podporovat rozvoj RRI s cílem zlepšit míru recyklace zdrojů (Wang et al., 2019).



Obrázek 9 - Recyklační symbol (Samosebou)

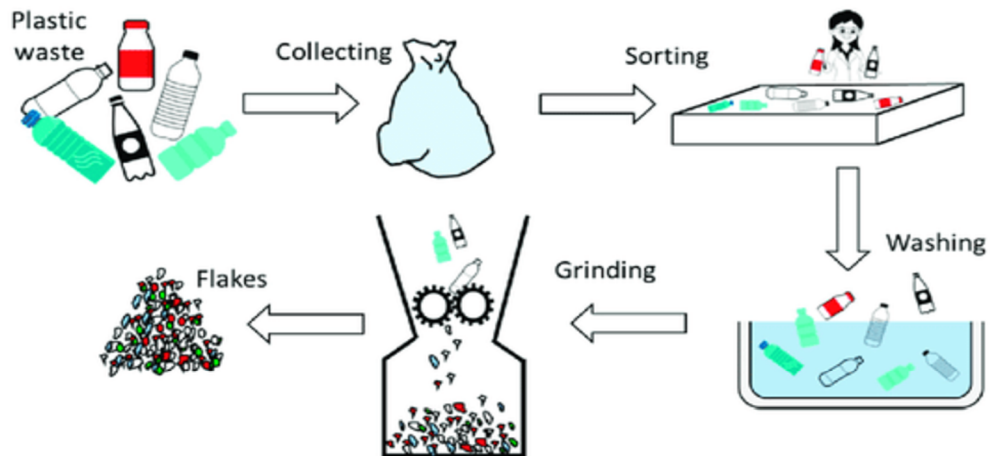
3.6.1 Mechanická recyklace

Jedno ze základních dělení polymerů plastů je na termoplasty a reaktoplasty. Termoplasty se při určité teplotě roztaví na kapalinu a po ochlazení se opět vrátí do relativně stejné podoby při dodržení správných technických procesů. Reaktoplasty jsou na druhou stranu netavitelné, jelikož jednotlivé řetězce jsou silně chemicky provázané. Tato chemická provázanost nedovolí jednotlivým řetězcům se od sebe odpojit a při vysokých teplotách se tento plast začne termicky rozpadat, což má za následek silný kouř či vzplanutí. Z tohoto důvodu je úplná recyklace reaktoplastů nemožná.

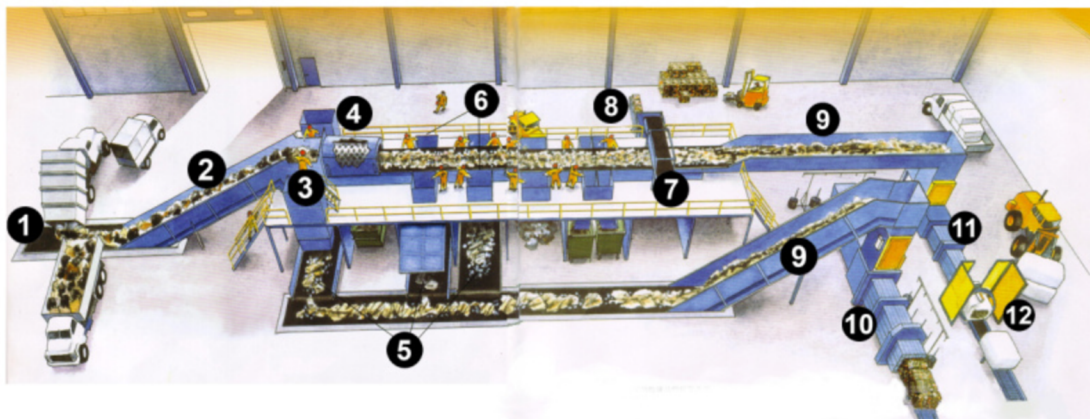
Mechanická recyklace je v současnosti běžnou metodou používanou k recyklaci plastového odpadu, jež zahrnuje sběr odpadu, jeho třídění, praní/čištění a následné mletí. Postup mechanické recyklace se odvíjí od původu a složení odpadu. Nejobtížněji se nakládá s materiály z polyethylenu (HDPE, LDPE, PP, PET), které dominují plastovému odpadu (Drzyzga et al., 2019).

Důležitým krokem před mechanickou recyklací je třídění recyklovatelného materiálu, které může probíhat jak manuálně, tak i automatizovaně. Automatické přetřídění obvykle postačuje k tomu, aby se plasty oddělily od skla, kovu a papíru. Mechanické recyklování je proces mechanického zotavení plastového odpadu, který je dále určen pro výrobu nových plastových výrobků. Tuhé plasty se obvykle melou na vločky a čistí se, aby byly odstraněny zbytky jídla, lepidla a vláken buničiny. Dnešní mycí zařízení potřebují pouze 2–3 m³ vody na tunu materiálu, což je o polovinu méně než u předchozích zařízení. Inovativní technologie odstraňující organické a povrchové nečistoty z vloček zahrnují tzv. suché čištění, při kterém jsou čištěny povrchy bez použití vody (Howell et al., 2009).

Hlavním problémem mechanické recyklace je skutečnost, že při určitém teple, oxidaci, záření, hydrolýze a dalších podmínkách polymery nekontrolovatelně degradují. Vzhledem k těmto nevýhodám mechanické recyklace plastů roste zájem o chemické a biotechnologické recyklační technologie (Drzyzga et al., 2019).



Obrázek 10 - Mechanická recyklace plastového materiálu (Rageart, 2019)



- | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|-------------------------|--------------------------------|
| 1) přijímací dopravník | 4) bubnové sito | 7) magnetický separátor | 10) balička netříděného odpadu |
| 2) plnicí dopravník | 5) zásobníkový dopravník | 8) kovový lis | 11) balička tříděného odpadu |
| 3) předtřídovací stanoviště | 6) třídící stanoviště | 9) plnicí dopravník | 12) balička fólie |

Obrázek 11 - Schéma třídící linky (Schwákov)

Dále mechanickou recyklaci dělíme dle zpracovávané suroviny a užité hodnoty na primární a sekundární.

- Primární recyklace

Jde o získání výrobku stejné či podobné kvality z jednodruhového plastového odpadu. Recyklovaný materiál se podrtí na dostatečně jemnou frakci, která se přidává k panenskému plasty vstupujícímu do zpracování. U některých typů plastů (např. PET) je nutné drt dosušet, abychom dosáhli stejných mechanických vlastností. Tímto způsobem je především zpracováván průmyslový plastový odpad.

Příkladem použití této technologie mohou být okenní profily zrecyklované opět v okenní profily (stejně také trubky nebo podlahoviny).

- Sekundární recyklace

Použitím sekundární mechanické recyklace plastového odpadu získáváme výrobek či materiál, jehož vlastnosti se značně liší od původního výrobku či materiálu.

3.6.2 Chemická recyklace

Jedná se o recyklaci zastřešující termín, který zahrnuje různé metody rozkladu plastového odpadu na jeho složky (např. monomery, oligomery) a další látky, jako jsou kapalné, plynné nebo pevné uhlovodíky (Francis, 2016; Davidson et al., 2021; Lee and Liew, 2020). Rozklad polymerů na monomery nebo oligomery je označován jako depolymerizace (Davidson et al., 2021; Vollmer et al., 2020). Zdrojem pro tento proces mohou být odpadní pneumatiky, plastový odpad, tuhý komunální odpad nebo lignocelulózová biomasa (Hájek et al., 2021).

V průběhu tohoto technologického procesu na plastové odpady působí specifická teplota, a to buď v plně anaerobním prostředí, případně s přidavkem vodíku, nebo i v oxidačním, aerobním prostředí. Následně vzniklé nízkomolekulární sloučeniny se svým charakterem podobají ropným frakcím. Produkty tedy mohou najít uplatnění v chemickém průmyslu, včetně opětovné výroby plastů. Mezi metody štěpení řadíme pyrolýzu (viz kapitola 3.6), zplynování a hydrogenaci.

Procesy zplyňování zahrnují částečnou oxidaci plastového odpadu za přítomnosti oxidačního činidla, kterým může být směs páry a čistého kyslíku nebo jednoduše vzduch. Používá se hlavně k výrobě náhražek ropných paliv a hořlavých plynů (Datta and

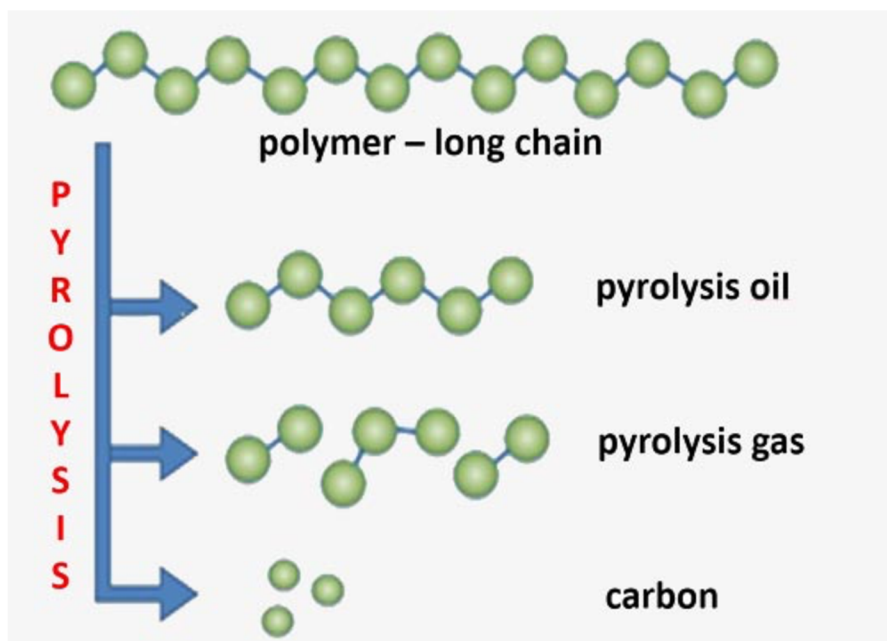
Kopczynska, 2016; Ragaert et al., 2017). Dochází zde k podrobnému rozkladu polymeru a poskytuje směs uhlovodíků a syngasu, které lze použít k výrobě energie, vodíku nebo chemikálií, a vedlejších produktů, jako jsou dehty a uhlíky. Ke zplyňování plastového odpadu dochází obvykle při teplotách 700-1200 °C a závisí na oxidačním činidle, které určuje složení syngasu, a tedy i jeho aplikace. Vzhledem k vyššímu obsahu dehtu v plynu vyrobeném z plastového odpadu je účinnost procesu snížena a produkt potřebuje před použitím modernizaci. Kromě toho je tento proces energeticky náročný a nákladný, a proto vyžaduje velké objemy suroviny, aby byl ekonomicky životaschopný (Solis and Silveira, 2020).

Hydrogenací je dosaženo přidáním vodíku do procesu pyrolýzy. 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 pro tuto technologii jsou však vysoké náklady na vodík a vysoké kapitálové výdaje a provozní náklady, které omezují rozšíření až na průmyslový provoz. Hydrogenace některých typů plastů (například PVC) může také poskytnout nebezpečné látky, které by vyžadovaly dodatečné náklady na kontrolu a odstranění z konečného produktu (Solis and Silveira, 2020).

3.7 Pyrolýza

Pyrolýza je termochemická technika zpracování plastových odpadů, která může potenciálně vyřešit problémy se znečištěním planety a získat tak produkty jako je plyn a ropa. Pyrolýza pevného plastového odpadu, ve srovnání se zplyňováním a spalováním, řeší problém se znečištěním životního prostředí a snižuje uhlíkovou stopu plastových výrobků emisí oxidu uhelnatého a oxidu uhličitého (Adrados et al., 2012). Pyrolýza může probíhat už za relativně nízkých teplot, a to od 300–800 °C, nejčastěji se však provádí při teplotě 300–650 °C a jako taková se v některých aspektech podobá procesu krakování ropy a je tvořena několika po sobě jdoucími dílčími procesy (Basu, 2010). Během procesu můžeme pozorovat také rozklad až na prvky jako je uhlík ve formě koksu nebo sazí a na vodík (Ochodek et al., 2007). Proces může zpracovávat mnoho typů plastů, má však nízkou toleranci k PVC v surovině kvůli tvorbě chlorovaných sloučenin. Pyrolýza je známá vysokou spotřebou energie, citlivostí na kontaminaci surovin a méně kvalitními recykláty, které vyžadují další modernizaci (Solis and Silveira, 2020). V pyrolýzní

jednotce můžeme krom plastů zpracovávat pro získání energie také celou řadu organických odpadů (biomasa, dřevo, seno), pneumatiky nebo také kaly z ČOV.



Obrázek 12 - Depolymerizace plastů (LGB Moravia)

3.7.1 Fyzikálně chemické procesy pyrolýzy

Důležitým aspektem pyrolýzy je přívod tepla do reaktoru, které má nejzásadnější dopad na finální produkty. Pokud produkce pyrolýzních plynů, případně olejů a jiných spalitelných složek plně postačuje k výrobě tepla potřebného pro pyrolýzní proces, hovoříme o procesu jako autotermním. Zde je teplo přenášeno kondukcí, která je výsledkem vzájemného energetického působení všech elementárních částic látky. Opakem je přenos tepla nepřímým ohřevem, který je uskutečněný většinou pomocí kovové stěny nebo trubkami v loži reaktoru. To umožňuje snadnější odvod pyrolýzního plynu, který slouží jako palivo pro ohřev. Pro získání velkého množství pyrolýzních produktů se jedná o ideální postup.

Dle teploty dále rozdělujeme pyrolýzu do fází, ve kterých probíhají chemické reakce, které jsou uvedeny v tabulce č. 2.

Tabulka 2 - Chemické procesy během pyrolýzy (Ochodek et al., 2007)

Teplota °C	Chemický proces	Vzniklé sloučeniny
100 - 200	Sušení, uvolňování plynů, odpařování vody	H ₂ O
250	Dezoxidace, desulfurace, odštěpení sulfanu, odštěpení oxidu uhličitého a vázané vody	H ₂ O, CO, CO ₂ , alkoholy, H ₂ S
340	Vznik methanu	CH ₄
380	Karbonizační fáze	C
400	Štěpení vazeb uhlíku	CO, CO ₂
400 - 600	Proměna bitumenových složek	pyrolýzní olej, pyrolýzní dehet
600 - 1000	Krakování, vznik plynů s krátkým uhlovodíkovým řetězcem, vznik aromatů	CH ₄ , ethylen, benzen

3.7.2 Fáze pyrolýzy

- Sušení

Probíhá při teplotě 100 – 200 °C a dochází k uvolňování vlhkosti a vázané vody. Vzniklá vodní pára je kondenzuje v kondenzačním zařízení.

- Primární pyrolýza

Probíhá při teplotě 200 – 600 °C a dochází k uvolňování většiny par a pyrolýzních olejů. Dále k depolymerizaci dlouhých uhlovodíkových řetězců na menší, zkapalnitelné a nezkapalnitelné plyny a tuhé zbytky.

- Konečná fáze

Probíhá při teplotě 300 – 900 °C a dochází k uvolňování zkapalnitelných plynů a odpadních plynů. Plyny bývají zpravidla rychle odvedeny z reaktoru a dochází ke kondenzaci na dehet nebo pyrolýzní olej.

3.7.3 Postupy pyrolýzy

Výtěžky pyrolýzi můžeme přímo ovlivnit určením hlavních parametrů jako je již zmíněná teplota a k ní reakční doba, nebo-li čas během něhož je materiál aktivně zpracováván v pyrolýzním reaktoru.

Rozdělit můžeme dle teplotního rozsahu na:

- nízkoteplotní - probíhající při teplotě do 500 °C;
- středně teplotní - probíhající při teplotě do 500 – 800 °C;
- vysokoteplotní - probíhající při teplotě nad 800 °C.

Druhým důležitým faktorem je reakční doba. Zde dělíme na pomalou a rychlou pyrolýzu, přičemž se zde zohledňuje čas ohřevu a charakteristický reakční čas. V případě, že čas ohřevu je významně větší než charakteristický reakční čas, pak se jedná o pomalou pyrolýzu. Jestliže čas ohřevu je významně menší než charakteristický reakční čas, pak hovoříme o rychlé pyrolýze (Basu, 2010).

- Pomalá pyrolýza

Jedná se o nejstarší, nejjednodušší a energeticky nejméně náročný proces, který probíhá přibližně při 450 °C. Rychlost zahřívání je velmi nízká a doba sušení dlouhá, s tím že materiál setrvává v pyrolýzním reaktoru řadu minut až hodin.

- Rychlá pyrolýza

Principem procesu rychlé pyrolýzy je rychlý přívod tepla, kdy materiál setrvává v reaktoru pouze v řadě sekund. Rychlá pyrolýza se dále dělí na ultra

rychlou takzvanou „ultra rapid“ a bleskovou takzvanou „flash pyrolýzu“. Teplota závisí na požadovaném produktu procesu. Pro získání kapalných produktů, pyrolýzních olejů, má přibližně 450–650 °C s krátkou dobou setrvání materiálu v reakční zóně (v řádu jednotek sekund). Získané primární produkty jsou zkapalnitelné plyny, aerosoly, nezkapalnitelné plyny a tuhé zbytky.

Jedná se o moderní a perspektivní proces, na jehož vývoji se stále pracuje. Tímto způsobem je možné zpracovávat biomasu, bioodpady, ale i tuhé domácí odpady s vysokým podílem organických látek (Jakubes et al., 2006).

3.7.4 Produkty pyrolýzy

Jak již bylo zmíněno, během procesu pyrolýzy vznikají tři základní produkty – pevné, plynné nebo kapalné. Vlastnosti produktů se liší v souvislosti s druhem vstupního materiálu, velikostí částic, teplotou, ale i použitou technologií. Buah et al. (2007) ve své studii uvádí procentuální výtěžnost frakcí při různých teplotách (viz tabulka č. 3).

Tabulka 3 - Výtěžnost produktů pyrolýzy (Buah et al., 2007)

Teplota	400 °C (%)	700 °C (%)
Pevný zbytek	49,8	32,3
Kapalné produkty	30	50
Plynné produkty	18,6	20,1

3.7.4.1 Pevné produkty

Sjedná se o směs pevných částic označující se jako pyrolýzní koks, který lze použít jako surovinu pro výrobu aktivního uhlí, palivových briket na bázi dřevěného uhlí a lze jej použít jako palivo pro spalování a zplyňování. Informace o zuhelnatělém produktu pocházející z rychlé pyrolýzy odpadu, zejména u plastového odpadu, jsou vzácné (Goval et al., 2008).

3.7.4.2 Kapalné produkty

Mezi kapalné produkty mimo bio-oleje řadíme také těžký a lehký dehet, střední olej, karbonizační benzín nebo pyrolýzní vodu. Významnými složkami jsou fenolové sloučeniny, organické kyseliny, furfural a jeho deriváty a další. Obecně lze říci, že

s rostoucí teplotou procesu roste výtěžek prchavých látek a klesá výtěžek pevného zbytku (se současně rostoucím obsahem popela v pevném zbytku). A s rostoucí dobou zdržení klesá výtěžek kapalných produktů, a to z důvodu probíhajících sekundárních reakcí (termické krakování, kondenzace, polymerizace). Spalování v klasických diesellových motorech brání vysoká kyselost olejů, nestabilita a vysoká viskozita. Pyrolytický olej může být i zplyňován, přeměňován Fisher-Tropschovou syntézou na methanol, nebo fermentací na ethanol. Frakce lehkého dehtu a středního oleje obsahuje a cca 28 % fenolů a cca 70 % uhlovodíků. Karbonizační benzin obsahuje uhlovodíkové látky až z 90 % a jeho další složku tvoří fenoly. Rafinační a hydrogenační úpravou kapalných pyrolýzních produktů lze dosáhnout produkce látek svou kvalitou srovnatelných s kvalitou pohonných hmot, které jsou v současné době vyráběny z ropy.

3.7.4.3 Plynné produkty

V případě maximalizace produkce pyrolytického oleje je žádoucí výsledně nízké množství plynu. Obecně je produkce plynu během procesu pyrolýzy závislá na teplotě a typu plastů, které byly v procesu použity. Pyrolýzní plyny rozdělujeme na primární (CO, CO₂, methan, ethan a ethen) a sekundární (oxidy síry, oxidy dusíku, vodík a acetylen). Mezi plyny, které vznikají během pyrolýzy každého plastu, patří vodík, metan, etan, ethen, propan, propen, butan a buten. Při pyrolýze PET vzniká oxid uhličitý a oxid uhelnatý, pyrolýzou PVC dále chlorovodík (Anuar et al., 2016). Vedle jmenovaných povětšinou užitečných složek plynného výtěžku obsahuje pyrolýzní nebo též pyrolytický plyn také vedlejší složky jako amoniak, sirovodík a fluorovodík. Po zásaditém praní pyrolýzního plynu k odstranění těchto škodlivin je pak k dispozici pyrolýzní plyn, který může mít dokonce kvalitu zemního plynu (Nesvatba, 1997).

Plyn produkovaný během pyrolýzy se vyznačuje vysokou výhřevností, má tedy velký potenciál pro použití jako zdroj tepla v pyrolýzním zařízení. Tento plyn lze využít v plynových turbínách pro výrobu energie či k přímému spalování v kotlích bez nutnosti úpravy spalin. V případě oddělení od ostatních složek plynu mohou být plyny ethen a propen použity jako chemická surovina pro výrobu polyolefinů (Anuar et al., 2016).

3.7.4.4 Další zpracování frakce

Hlavním produktem tepelného rokladu plastů je pyrolýzní olej. Byly ověřovány jeho různé způsoby využití, přičemž jeden z nich byl na chod diesellového motoru.

Na čistý pyrolýzní olej byl motor schopen běžet při zátěži 75 % stabilně, při nižší zátěži byla tepelná účinnost snížena a emise nespálených uhlovodíků a NO_x zvýšeny. Další autoři také uvádějí, že kapalnou frakci z pyrolýzy polymerů je možné použít samostatně či ve směsi s naftou pro pohon dieselového motoru, ovšem s určitým zhoršením provozních parametrů (Damodharan et al., 2019; Kalargaris et al., 2017; Kumaravel et al., 2016; Mani et al., 2009).

Debek a Walendziewski (2015) upravovali vlastnosti pyrolýzního oleje za pomoci hydrogenace s kobaltmolybdenovým a nebo niklmolybdenovým katalyzátorem v rozmezí teplot 320 – 380 °C. Bohužel ani za těchto podmínek frakce odpovídající motorové naftě neměla vhodné vlastnosti při uplatnění v dieslových motorech. Hydrogenovaný olej tak mohl být použit spíše jako složka topných olejů.

Důležitým aspektem při následném zpracování oleje je přítomnost chlóru, ze kterého následně vzniká HCl. Přítomnost této sloučeniny v pyrolýzním procesu způsobuje značné obtíže z hlediska materiálové koroze zařízení. Také i obsah malých množství chlóru v kapalných produktech znemožňuje jejich použití jako paliva či petrochemické suroviny. Obsah chlóru by standartně neměl přesáhnout 10 mg/kg. Buď můžeme chlor uvolnit a suparovat ještě na začátku pyrolýzy při nízkých teplotách (Matsuzawa et al., 2004), případně dodatečně přímo z pyrolýzního oleje, a to hydrodehalogenací, kde dochází k odstranění halogenu na katalyzátoru (Tavoularis and Keane, 1999).

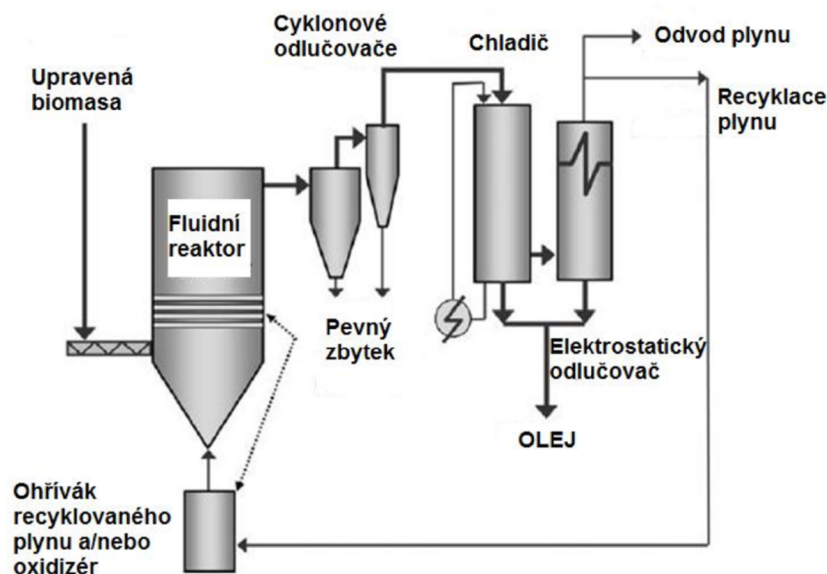
3.7.5 Pyrolýzní reaktory

Charakteristika vzniklých produktů a účinnost pyrolýzy nezávisí pouze na výchozích produktech a procesních podmínkách, ale také na specifickém charakteru použitého systému jako je např. konstrukční provedení, typ a velikost reaktoru. Těchto reaktorů je hned několik a dělíme je na:

- fluidní reaktor se stacionární vrstvou;
- fluidní reaktor s cirkulující vrstvou;
- reaktor s rotační pecí;
- reaktor s pevným ložem;
- šnekový reaktor;
- ablanční reaktor;
- vakuový reaktor.

3.7.5.1 Fluidní reaktor se stacionární vrstvou

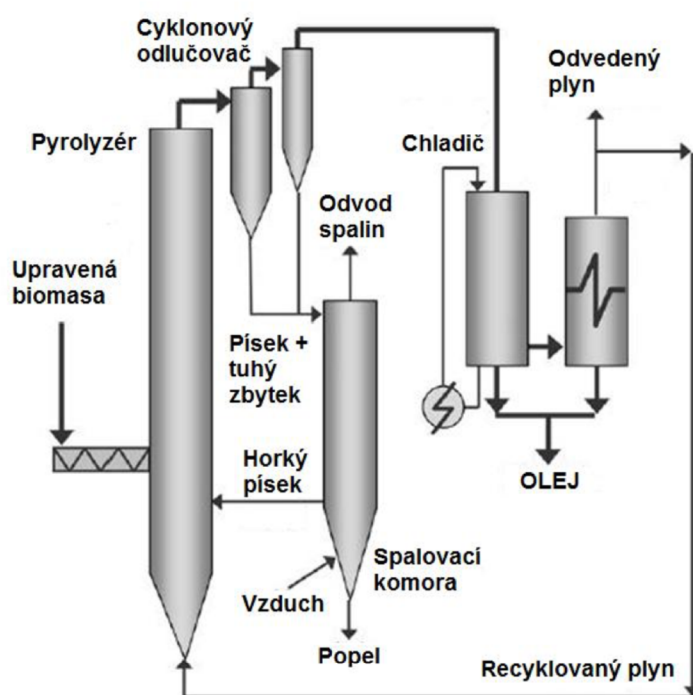
Mezi největší výhodu tohoto reaktoru patří jeho technická stránka vyznačující se jednoduchou konstrukcí. Díky dobře regulovatelné teplotě dochází k velmi výraznému přenosu tepla do částic. Velikost částic by se měla pohybovat v rozmezí 2 – 3 mm, aby docházelo k nejefektivnějšímu tepelnému přenosu. Přičemž fluidní zařízení má výtěžek kapalného podílu až 75 % hmotnosti v sušině (Trávníček, 2015).



Obrázek 13 - Fluidní reaktor se stacionární vrstvou (Trávníček, 2015)

3.7.5.2 Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou

Základ této technologie je stejný jako v případě fluidního reaktoru se stacionární vrstvou. Rozdílem se zde stává, že materiál je v průběhu procesu procesu recyklován a s využitím odlučovačů zpět navrácen do reaktoru. Dalším rozdílem oproti předešlé technologii je doba zdržení pevného podílu par a plynů. To může vést k vyššímu obsahu pevného podílu v pyrolytickém oleji, pokud není odstraňování zahrnuto přímo v dané technologii. Tato technologie je vhodná pro vyšší průtoky (Trávníček, 2015).

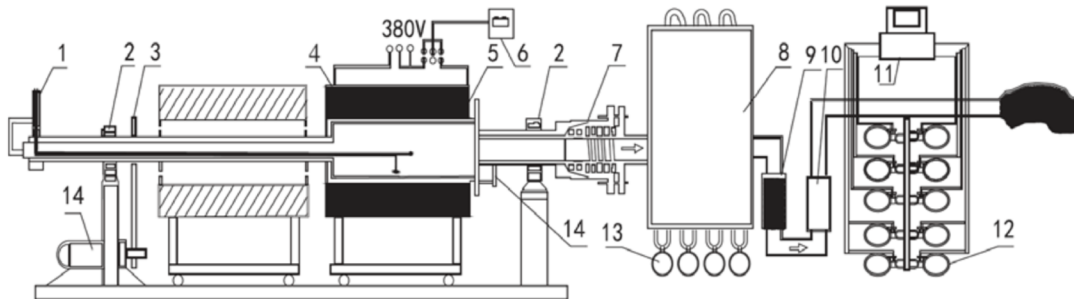


Obrázek 14 - Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou (Trávníček, 2015)

3.7.5.3 Reaktor s rotační pecí

Rotační pec je při zahřívání suroviny účinnější než reaktor s pevným ložem. Pomalé otáčení šikmé pece umožňuje dobré promíchání odpadů. Teplo je většinou dodáváno externě pomocí spalovaného pyrolýzního plynu. Reaktory rotační pece jsou široce používány, ale jedná se o typické reaktory používané pro konvenční pyrolýzu (pomalá pyrolýza). Kromě dobrého promíchání odpadů, flexibilní nastavení doby zdržení a větší kanál pro odpadní proud umožňují přivádění heterogenních materiálů, tudíž zde odpadá rozsáhlá předúprava odpadů (Chen et al., 2014).

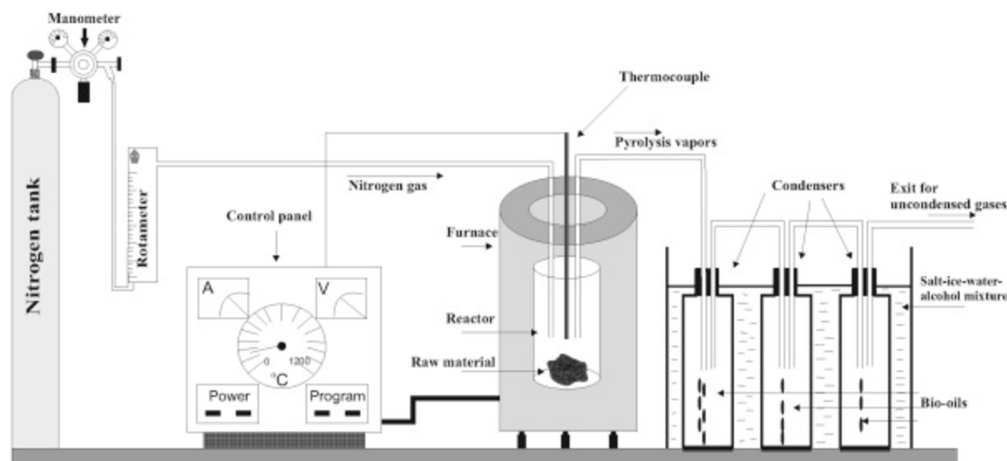
Celý systém, dle Yazdani et al., 2019 (viz obrázek 14) je složen z termočláčku (1), ložiska (2), převodu (3), topného tělesa (4), peci (5), řízení teploty (6), těsnění (7), dvoustupňového kondenzátoru (8), filtru (9), akumulčního průtokoměru (10), řídicí jednotky (11), odběru vzorů plynu (12), chladicího média (13) a regulaci (14).



Obrázek 15 - Reaktor s rotační pecí (Yazdani et al., 2019)

3.7.5.4 Reaktor s pevným ložem

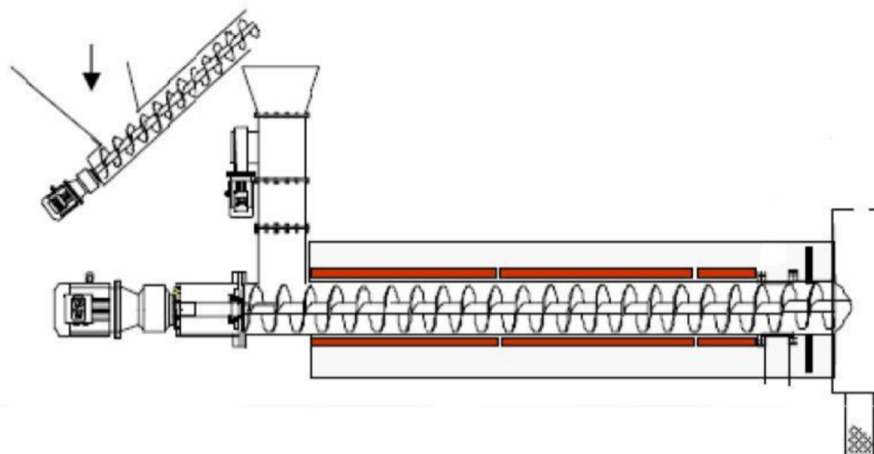
Reaktor s pevným ložem se vyznačuje nízkou intenzitou ohřevu v důsledku nízkého součinitele přestupu tepla uvnitř reaktoru. Z toho důvodu při testování větší hmotnosti vzorku napříč materiálem působí různá teplota a surovina je tedy degradována současně za rozdílných podmínek. Kvůli své neefektivitě je tento reaktor zřídka používán ve větších zařízeních. Jeho použití je spíše jako testovací zařízení v kontrolovaných laboratorních podmínkách (Chen et al., 2014).



Obrázek 16 - Reaktor s pevným ložem (Aysu et al., 2014)

3.7.5.5 Šnekový reaktor

Jedná se o reaktor s mechanickým pohybem, využívaný pro kontinuální provoz. Je složený z jednoho či více šnekových šroubů, nejčastěji s nepřímým přívodem tepla pomocí topné kapaliny. Nevýhodou tohoto typu reaktoru je tvorba spálenin na horkých zónách. Doba zdržení materiálu v reaktoru závisí na rychlosti otáčení šroubu a vlastní délce reaktoru. Často se využívá pro proces pomalé pyrolýzy (Trávníček, 2015).



Obrázek 17 - Šnekový reaktor (Trávníček, 2015)

3.7.5.6 Ablanční reaktor

V ablančním reaktoru je tepelná energie přenášena pomocí kontaktu se stěnou reaktoru, na kterou je tlačén materiál a tím dochází k jeho tavení. Na rozdíl od jiných metod, kde závisí reakce na velikosti částic, jelikož je omezena rychlostí přenosu tepla mezi částicemi. Na stěnách tak ulpívá zbytkový olej, který se částečně odpařuje do plynné fáze. Rychlost reakce je ovlivněna především mírou tlaku biomasy na povrch reaktoru, velikostí teplosměnné plochy a povrchovou teplotou reaktoru. Pro samotný proces pyrolýzy tedy mohou být použité i velké částice biomasy, což se stává její největší výhodou (Trávníček, 2015).

3.7.5.7 Vakuový reaktor

V menší míře se používá pyrolýza probíhající ve vakuu. Jedná se o náročný proces pomalé pyrolýzy, který byl vyvinut na univerzitě Laval v Kanadě. Probíhá při absolutním tlaku přibližně 20 kPa a teplotách 450 °C. Mezi její výhody patří snížení sekundárního rozkladu a zvýšení tepelné hodnoty plynných produktů díky zkrácenému času pobytu nestálých produktů ve vysokoteplotní zóně.

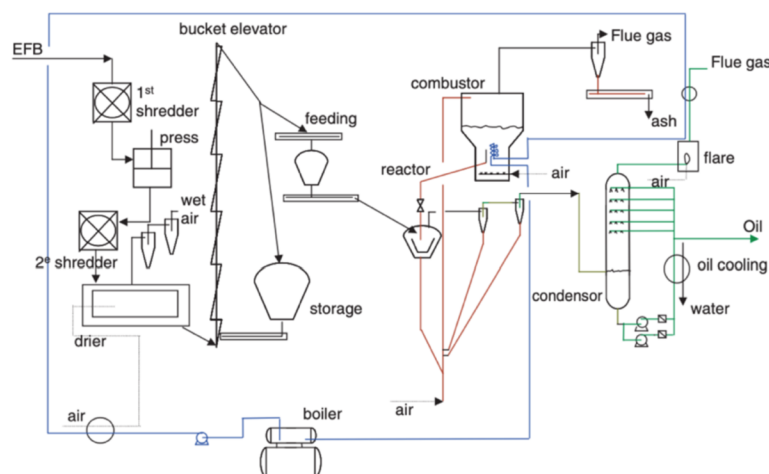
3.7.6 Pyrolýzní technologie

V poslední době se pokročilé technologie tepelného zpracování odpadu kombinující pyrolýzu, zplyňování nebo spalování rozrůstají. Ať už se jedná o oblasti výzkumu technologického rozvoje do demonstrací nebo dokonce komercializace jednotek. Většina technologií se zaměřuje především na zlepšení shody s životním prostředím. Zejména účinnou destrukcí látek znečišťujících ovzduší a vitrifikací pevných zbytků z procesu, částečně se znovuzískáváním materiálů pomocí vysokých teplot spalování nebo zplyňování, čímž se šetří náklady na jejich likvidaci.

3.7.6.1 Technologie BTG (Biomass Technology Group)

Tato technologie je vyvíjena holandskou společností Biomass Technology Group ve spolupráci s univerzitou Twente. Na výzkumu tohoto procesu začali pracovat již v 90. letech minulého století. Namísto míchání biomasy ve fluidním loži horkého písku poháněného inertním plynem, probíhá pyrolýza při mechanickém míchání biomasy a písku v rotujícím kuželovém reaktoru. Koks se spaluje ve spalovací komoře, aby se vytvořilo teplo potřebné pro proces pyrolýzy, opětovným ohřevem inertního písku, který je recirkulován do reaktoru.

Dvě pilotní jednotky jsou v provozu v Holandsku a jedna komerční byla prodána v roce 2004 do Malajsie, kde zpracovává tzv. EFB - Empty Fruit Bunch (pozůstatek z lisoven palmového oleje). V malajské továrně se EFB odebírá přímo z nedalekého palmového mlýna, lisuje se, drtí, suší a přeměňuje na bioolej. Hlavní úspěchy za poslední roky je zpracování více než 5000 t vlhkého EFB a něj vyrobeno více než tisíc tun bionafty, která postupně nahrazuje konvenční naftu (Venderbosch R. H. and Prins W., 2010).

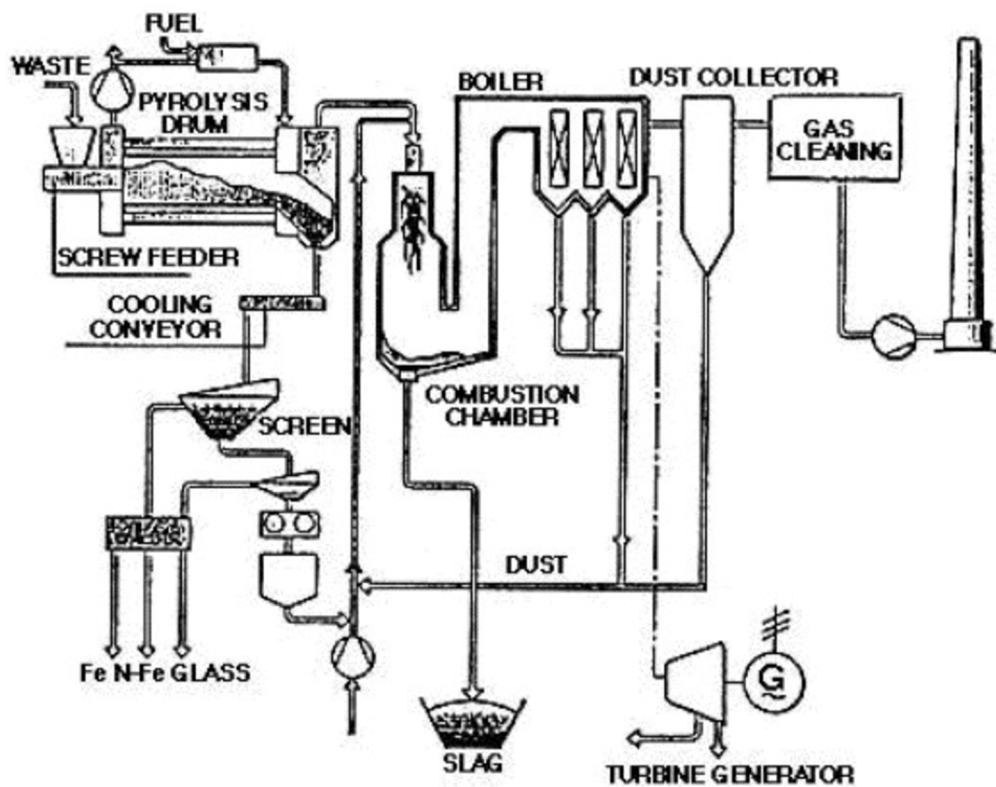


Obrázek 18 - Schéma technologie BTG v Malajsii (Venderbosch R. H. and Prins W., 2010)

3.7.6.2 Technologie S-B-V (Schwel-Brenn-Verfahren)

Roku 1988 si společnost Siemens KWU nechala patentovat vlastní proces pyrolyzní jednotky, jejíž realizace byla provedena v Německu v Ulm-Weiblingenu. O několik let později uvedla do provozu i jednotku ve Fürthu, jež byla zavřena pro nesplňování provozních standardů.

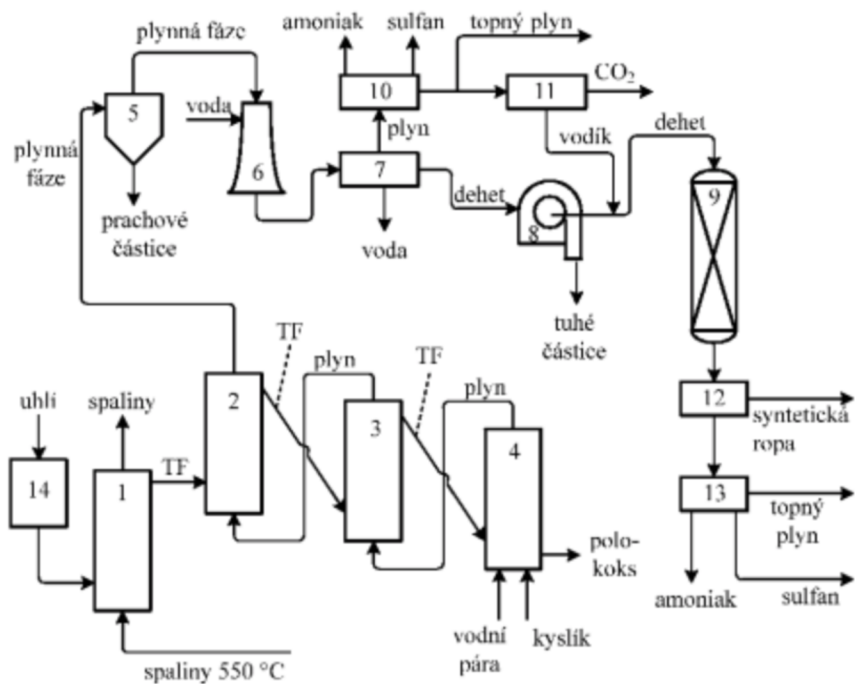
Předúprava odpadu (směsný komunální odpad, čistírenské kaly) probíhá pouze v jednom kroku, a to jeho mechanickým nadrcením. Následný odpad je dopravován šnekovým dopravníkem (zároveň plní funkci těsnění proti atmosféře) do rotační pece, která je nepřímou vyhřívána recirkulovanými spalinami a odpad je zahříván při cca 450 °C. Výsledný plyn se přivádí přímo do spalovací komory. V této spalovací komoře se po oddělení kovů, skla, kamení a inertních materiálů také spaluje zpracovaný pyrolytický zbytek při teplotách až 1300 °C. Vzniklé spaliny jsou následně zbaveny škodlivin v systému čištění spalin a odváděny komínem (Richers and Bergfeldt, 1996).



Obrázek 19 - Schéma S-B-V technologie (Richers et al., 1999)

3.7.6.3 COED (Char Oil Energy Development)

Tato technologie je založena na hydrogenaci dehtu získaného čtyřstupňovou fluidní karbonizací předsušeného práškového uhlí. Teploty v reaktorech se pohybují ve výškách 300 – 350 °C, 450 °C, 540 °C a ve čtvrtém reaktoru přibližně 840 °C. Doba zdržení v každém z fluidních reaktorů je 5 – 15 minut, podle druhu uhlí a procesních podmínek. Spaliny ze čtvrtého reaktoru slouží k ohřevu druhého a třetího reaktoru. Vzniklý dehet se na filtru zbaví tuhých částic, smísí se s vodíkem a hydrogenuje se na syntetickou ropu. Z plynu odcházejícího ze separátoru se vypere amoniak a sulfan. Část získaného plynu se používá jako topný a část se zpracovává na vodík (Blažek a Rábl, 2006).



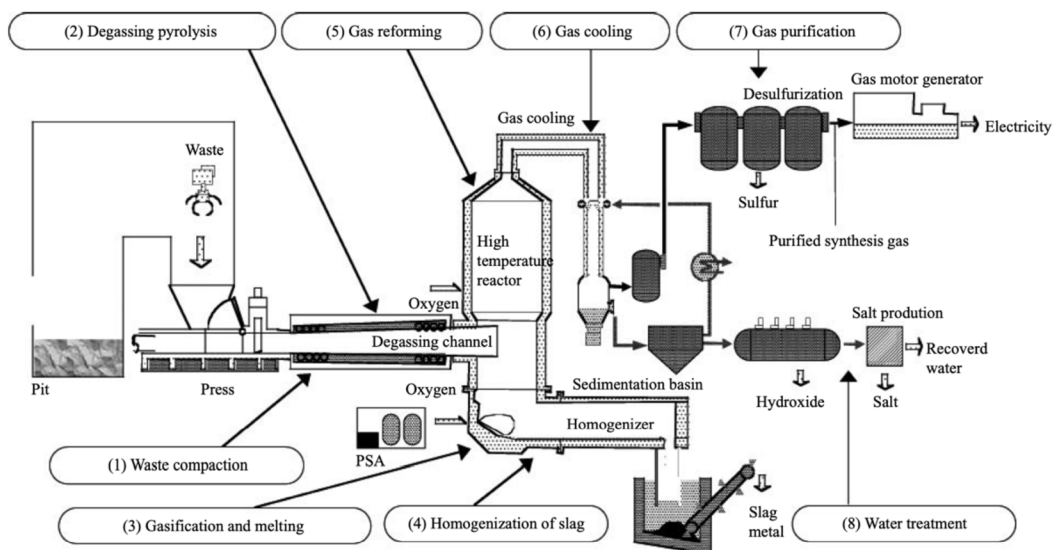
Zjednodušené blokové schéma výroby kapalných paliv procesem COED
 (1, 2, 3, 4 - fluidní reaktory, 5 - cyklon, 6 - Venturiho pračka, 7 - separátor (dekantér), 8 - filtr, 9 - hydrogenační reaktor, 10, 13 - čištění plynu, 11 - parní reformování, 12 - separace reakčních produktů, 13 - čištění plynů, 14 - úprava uhlí, TF - tuhá fáze)

Obrázek 20 - Schéma technologie COED (Blažek a Rábl, 2006)

3.7.6.4 Technologie Thermosteect

Společností Thermosteect byla postavena jednotka na zplynování a chemickou recyklaci v Japonsku v roce 2000. Odpady jsou bez přechodných úprav slisovány. Následuje sušení a pyrolýza nepřímým ohřevem v odplyňovacím kanále. Pyrolyzovaný

odpadní produkt se poté vloží do vysokoteplotního reaktoru, kde se při vysoké teplotě roztaví reakcí s kyslíkem a pyrolyzovaným uhlíkem za vzniku plynu. Tento plyn prochází procesem reformování/zhášení/rafinace plynu a získává se jako čistý syntetizovaný topný plyn (Yamada et al., 2004).



Obrázek 21 - Schéma technologie Thermoselect (Yamada et al., 2004)

3.7.6.5 Technologie Babcock

Tento technologický proces je kombinací pyrolýzy a řízeného spalování pro tuhý směsný odpad a čistírenské kaly. V nepřímě ohřivaném bubnu probíhá pyrolýza při 500 – 600 °C. Plyn zbavený většinového podílu tuhých částic vstupuje do spalovací komory, kde zhruba při 1200 °C shoří. Vznikající spaliny jsou využity k vlastnímu vytápění pyrolýzní pece, zbytková entalpie se využívá v kotli na odpadní teplo. Spaliny jsou čištěny suchou cestou za pomoci vápna, které je přidáváno jednak do samotného vstupujícího odpadu a dále vháněno do proudu spalin před tkaninovým filtrem (Jílková et al., 2012).

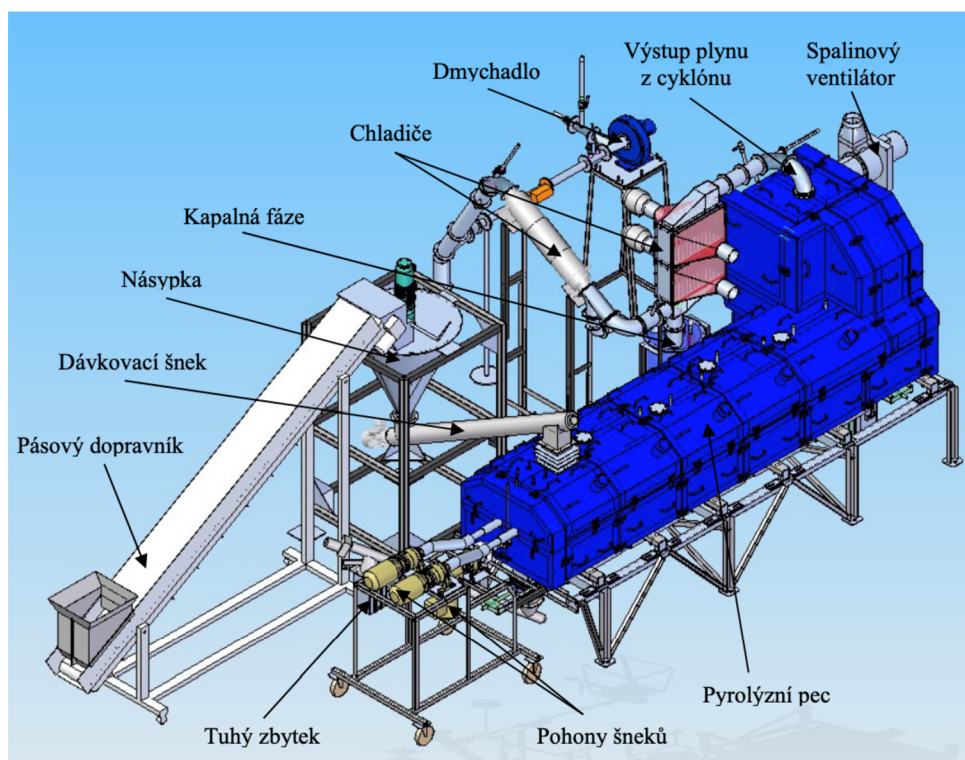
3.7.6.6 Technologie Carbo-V

V Německém městu Freiberg vyvinula společnost UET Umwelt- und Energietechnik Freiberg technologii Carbo-V-gasification zpracovávající dřevní štěpku, čistírenské kaly, organický odpad nebo černé uhlí. Technologie se skládá ze zplyňování vysušeného a předupraveného odpadu při 300–350 °C v nízkoteplotním reaktoru za vzniku

dehtového plynu a koksu. Ve druhém kroku jsou oba produkty zplyňovány pomocí předehřátého vzduchu nebo kyslíku v dvoustupňovém reaktoru při 1400–1500 °C. Struska proudí podél stěn reaktoru a shromažďuje se ve vodní lázni na dně, kde dochází k ochlazení na přibližně 900 °C. Výhodou je, že získaný plyn je prakticky bez dehtu a lze jej použít pro plynový motor o výkonu 5 MW nebo jako syngas (Wolf and Meyer, 2000).

3.7.6.7 Technologie Pyromatic

V České republice má Vysoká škola báňská svou výzkumnou pyrolýzní jednotku zaměřenou na produkci alternativních zdrojů energie. Zdrojem jsou pneumatiky, vybrané složky komunálního odpadu, biomasa, polyetylen a hnědé uhlí. Vstupní materiál je přiváděn pásovým dopravníkem, který jej vede do násypky. Dále díky regulovatelnému šnekovému dopravníku putuje do reaktoru. Výhodou systému šnekového reaktoru je rovnoměrné zahřívání vstupního materiálu a zajištění nepřetržitosti a stability provozu. Vzniklý plyn je z reaktoru odváděn až do vzduchového a vodního chladiče. Během chlazení pyrolýzního plynu dochází ke kondenzaci a vzniká pyrolýzní kapalina. Plyn lze po těchto úpravách přímo využívat nebo akumulovat v plynojemu. Tepelný ohřev reaktoru zajišťuje nepřímé vytápění z pěti plynových hořáků (Honus, 2012).



Obrázek 22 - Schéma technologie Pyromatic (Honus, 2012)

3.7.7 Fischer-Tropschova syntéza

Z hlediska cirkulární ekonomiky se jako nejperspektivnější jeví výroba syntetických paliv vzniklých po pyrolýze odpadních plastů na pyrolýzní olej nebo přeměně syntézního plynu na produkty Fischer-Tropschovy syntézy (Hájek et al., 2021).

Fischer-Tropschova syntéza (dále jen FT syntéza) je heterogenní katalytický proces, který přeměňuje syntetický plyn získaný z biomasy (směs CO a H₂) na syntetická kapalná paliva a chemické sloučeniny. Je to slibná technologie pro výrobu atraktivního, čistého, uhlíkově neutrálního a udržitelného zdroje energie pro sektor dopravy, která se v posledních letech vzbuzuje čím dál větší zájem (Basile et al., 2019).

FT syntéza je proces katalytické polymerace probíhající na povrchu katalyzátoru, který využívá uhlovodíkové monomery vzniklé hydrogenací adsorbovaného CO k výrobě uhlovodíků s dlouhým řetězcem se širokou škálou aplikací. V závislosti na reakčních podmínkách lze FT syntézu rozlišit na nízkoteplotní a vysokoteplotní. Nízkoteplotní syntéza FT (LTFT) se provozuje v rozmezí 200–250 °C. Vysokoteplotní syntéza (HTFT) se provozuje v rozmezí 320 – 350 °C. Produkty jsou především vysokomolekulární alkyly a lineární vosky (Jenčík et al.; 2021).

4 Experimentální část

Cílem této části bylo experimentální ověření podmínek pyrolýzy u směsi dvou různých odpadních polymerů z výroby čistých základních palstů v areálu ORLEN Unipetrol RPA s.r.o., následná tenzometrická analýza frakcí a vyhodnocení hmotnostní bilance. Pro experiment byla použita poloprovodní pyrolýzní jednotka, která je součástí aparatury projektu PYREKOL a je ve vlastnictví ORLEN Unipetrol PRA s.r.o., analýza vzorků byla provedena v laboratořích ORLEN UniCRE a.s.

4.1 Testované vzorky

Pro zachování reprodukovatelnosti výsledků a reprezentativosti vzorků byly v rámci experimentu použity vzorky v definované kvalitě vyrobené přímo společností ORLEN Unipetrol RPA a.s. v Litvínově. Jednalo se o směs odpadního produktu z výroby čistého polypropylenu MOSTEN a polyethylen LITEN.

4.2 Pyrolýzní aparatura

4.2.1 Účel zařízení

Účelem této pyrolýzní jednotky je provádění experimentálních aktivit, které souvisí s účastí společnosti na různých výzkumně-vývojových projektech. Navržená jednotka zpracovává reálné směsi odpadních plastů s celkovým obsahem chloru v surovině do 1 % hm. Jde o kombinovanou jednotku, která se skládá ze samotné pyrolýzní jednotky (systém Biogreen), systému přípravy (drcení) a dopravy suroviny, systému pro spalování plynných produktů včetně spalínovodu, vzduchotechniky, příslušenství, souboru MaR a řídicího systému. Může být použita jednak k ověření výsledků průmyslového výzkumu a vývoje společnosti ORLEN Unipetrol, ale i k převodu dosažených výsledků do průmyslového měřítka.

4.2.2 Technologický proces jednotky

Součástí pyrolýzní jednotky (viz příloha I) je systém drcení a přepravy materiálu, kdy vsázka vstupuje do nožového drtiče, aby byl nadrcen na požadovanou velikost (maximální velikosti 40 mm). Nadrcená surovina je následně transportována šnekovým dopravníkem do provozní násypky a je podávána tzv. kompresním šnekovým dopravníkem

do reaktoru, kde dochází ke snížení obsahu volného vzduchu (s ním i kyslíku) před vstupem suroviny do reaktoru. V násypce je hmotnost obsahu směsi kontinuálně měřena a zaznamenávána pomocí dvou páskových tenzometrů WT1-01 a WT2-01.

Samotný reaktor tvoří soustava ocelové nádoby vyskládané žáruvzdornou vyzdívkou, v níž je vyfrézován otvor ve tvaru písmene „V“. Na dně této kavity leží šnekový dopravník (bezosa spirála, systém Spirajoule), který představuje systém dopravy suroviny reaktorem a zdroj tepla pro samotný termický rozklad. Před zahájením reakcí termického rozkladu dojde nejprve k ohřevu a vysušení samotné reakční směsi, následuje její tavení a dále samotný termický rozklad. Celková prodleva směsi v systému reaktoru je definována rychlostí otáčení spirálového dopravníku Spirajoule.

V rámci zajištění chodu pyrolýzní jednotky je nutné využít provozní média jimiž jsou dusík a vzduch, voda v uzavřeném okruhu a LPG (pomocný plyn pro spalování plynných zbytků pyrolýzního procesu).

Plynná směs je z reaktoru kontinuálně odváděna na stupeň kondenzace, kde průchodem plynu vodou chlazenou plochou trubkového výměníku tepla dochází ke kondenzaci výševroucích podílů a oddělení plynných produktů. Díky povaze plynné reakční směsi (směs tvoří stabilní aerosol), která je odváděna z prostoru reaktoru, je před vstupem do samotného kondenzátoru a na jeho hlavě zavedeno sprchování (tzv. kvenč) již zkonduzovaným kapalným produktem. Cílem tohoto dvoustupňového kvenče je horkou reakční směs co nejdříve zchladit (zastaví se tím probíhající reakce před vstupem do kondenzátoru) a pomoci k rozdělení aerosolu v prostoru samotného trubkového výměníku. Kondenzované kapalné produkty (oleje) se akumulují v nádrži, odkud jsou přečerpávány přes stíraný filtr do dalšího stupně dochlazení na teplotu vhodnou pro kvenčování (5 – 10 °C).

Plynné produkty odvádí hlava kondenzační kolony přes systém odlučování kapének a průtokoměr do spalovací komory a dochází k jejich spalování. Spaliny jsou odváděny spalinovodem do atmosféry. Na konci reaktoru je umístěna chlazená nádoba s ocelovou vložkou o objemu 200 l, kam je otáčením šneku gravitačně přiváděn pevný produkt. Kontrola a monitorování procesu je prováděno pomocí ovládacího panelu. Ten je umístěn tak, aby mohla obsluhující osoba sledovat celý systém za běhu v jakékoli situaci.

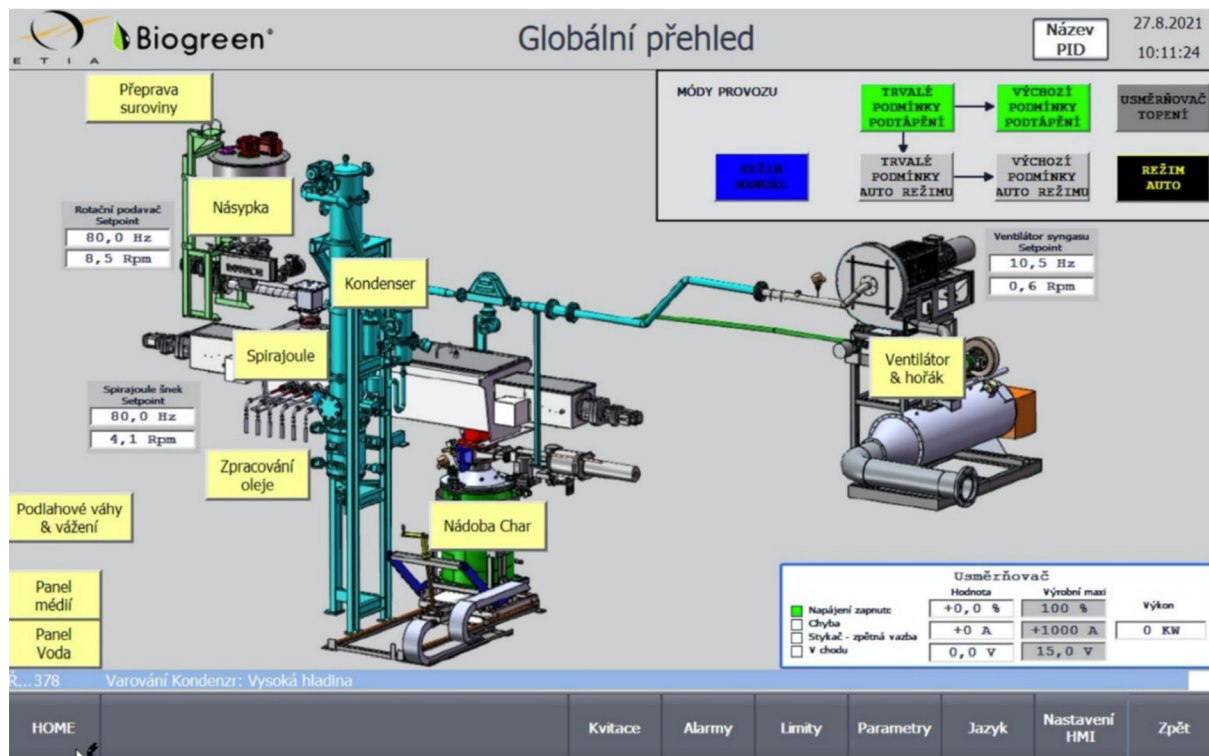
4.2.3 Pyrolýzní aparatura

Technologie je tedy komplexní sestavou různých aparátů a zařízení, které se člení do podsestav uvedených v tabulce č. 4. Toto členění je zobrazeno v zjednodušeném technologickém schématu v Příloze II.

Tabulka 4 - Členění testovací pyrolýzní jednotky do podsestav

Označení podsestav	Název podsestav
00	Příprava suroviny, sklady
01	Provozní násypka
02	Kompresní šnekový podavač
03	Pyrolýzní reaktor
04	Usměřovač
05	Zásobník pevného produktu
06	Potrubí primárního pyrolýzního plynu
07	Zkrápěný kondenzátor
08	Olejový okruh
09	Potrubí nezkondenzovatelného plynu a ventilátor
10	System hořáku spalovací komory
11	Spalovací komora
12	Neobsazena
13	Panely médií (voda, dusík, stlačený vzduch)
14	Spalinovod, vzduchotechnika
15	Potrubí LPG
16	Chladicí okruh

Na obrázku č. 23 je uvedeno schéma jednotky bez systému přípravy a podávání surovin. Hlavní části systému biogreen jsou přepravník surovin, násypka, pyrolýzní reaktor (Spirajoule), kondenzátor, zpracování oleje, nádobka na pevný zbytek (char) a ventilátor s hořákem.

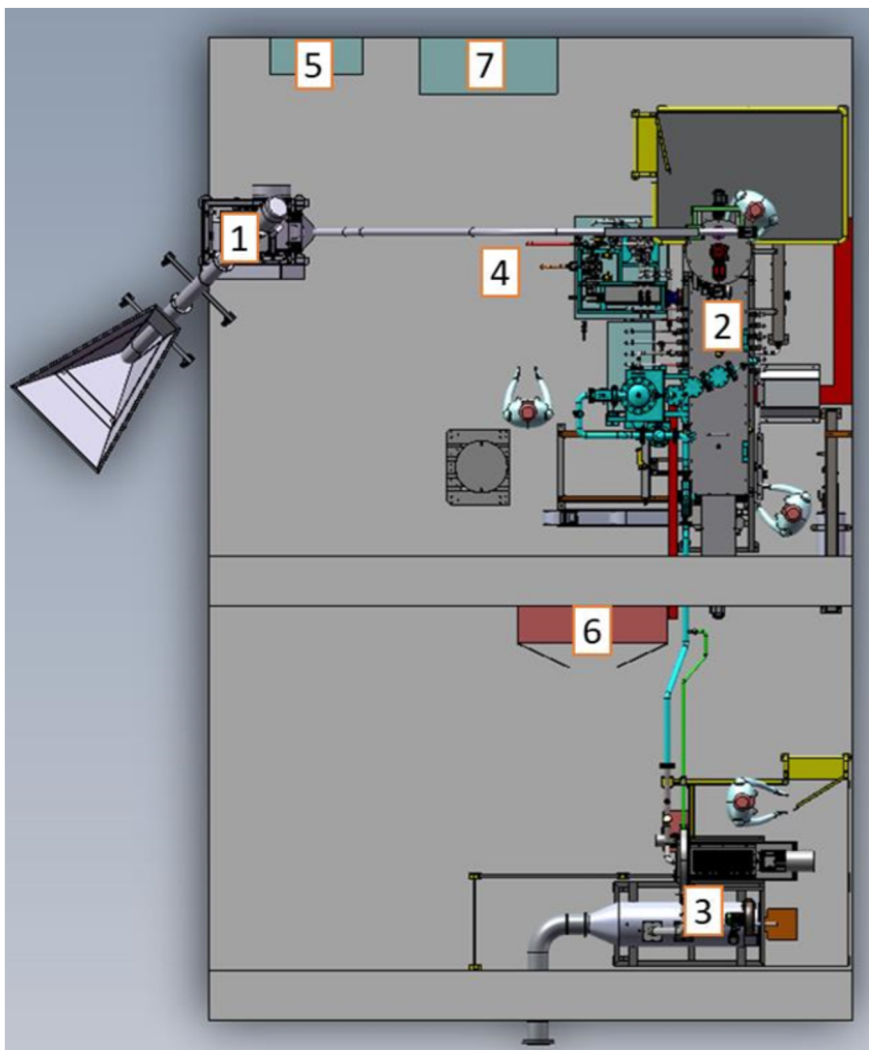


Obrázek 23 - Testovací pyrolýzní jednotka bez systému přípravy a podávání suroviny

Celá jednotka včetně většiny příslušenství je umístěna v Litvínově v budově poloprovozu. Na obrázku č. 24 je naznačen půdorys rozmístění jednotky v budově. V rámci tohoto obrázku jsou znázorněna umístění klíčových technologických celků testovací pyrolýzní jednotky. Jejich přehled je uveden v tabulce číslo 5.

Tabulka 5 - Přehled klíčových technologických celků v dispozici testovací jednotky

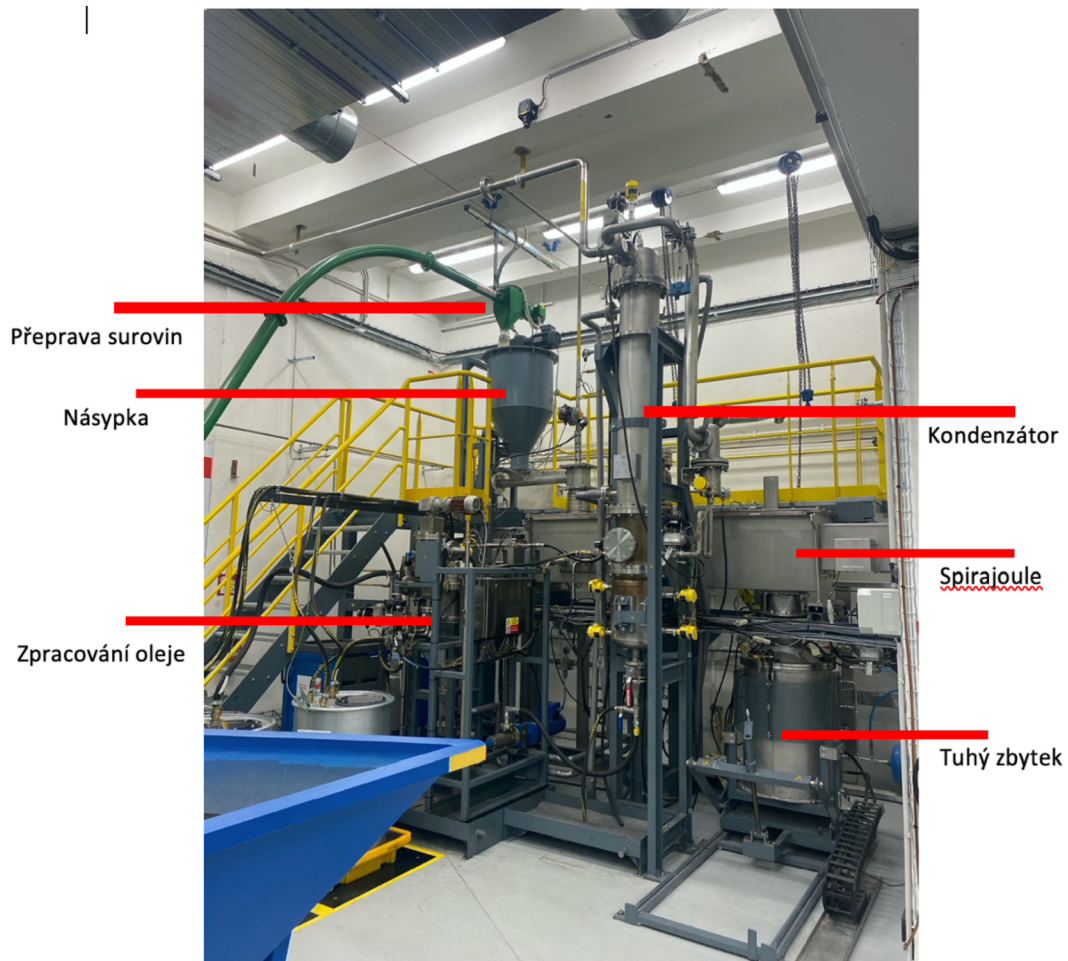
Položka	Popis
1	Plnicí linka
2	Pyrolýzní reaktor
3	Spalovací komora
4	Stáčení kapalných produktů
5	Chladicí termostat
6	Rozvaděč MR-2111
7	Rozvaděč MR-3311



Obrázek 24 - Půdorys dispozičního řešení testovací pyrolýzní jednotky v místnosti



Obrázek 25 - Pohled na nožový drtič materiálu



Obrázek 26 - Pohled na systém Biogreen

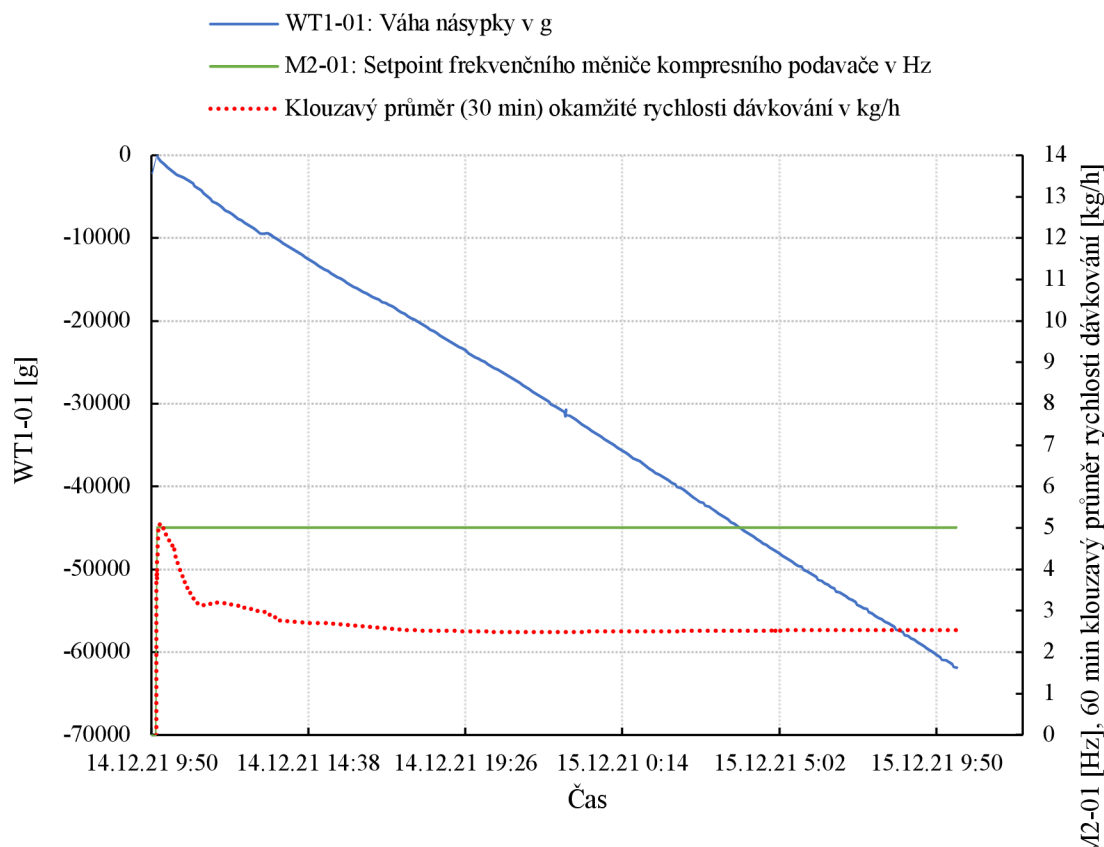


Obrázek 27 - Pohled na ventilátor a spalovací komoru

4.3 Vlastní experiment

Experiment č. 12 začínal 14.12. 2021 v 9 hodin ráno. Během 24 hodinového experimentu bylo zpyrolyzováno 60,7 kg v poměru 1 : 1 odpadního produktu z výroby čistého polyethylenu a polypropylenu. Teplotní podmínky pyrolýzy byly ve výši 650 °C na termočlásku (TT-03) a s dobou zdržení dílčích vsázek v reaktoru 15 min.

Průběh experimentu 211214_012 - dávkování suroviny

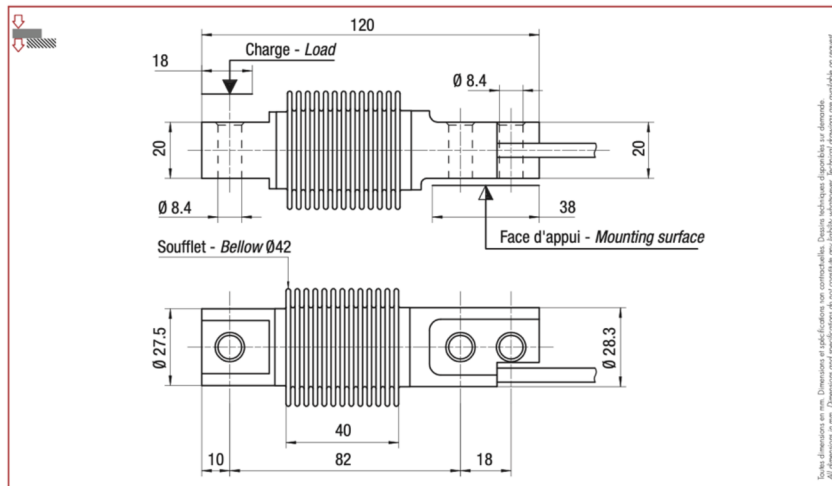


Obrázek 28 - Průběh experimentu - dávkování suroviny

4.4 Analytické metody

4.4.1 Hmotnostní bilance

Hmotnostní bilance byla měřena pomocí tenzometrů Scaime F60x500. Jedná se o nerezovou konstrukci se svařovaným nerezovým vlnovcem IP68, která je ideální pro jakékoli průmyslové vážení s vysokou přesností 6000 d IOML. Tenzometr je schválen IOML (International Organization of Legal Metrology).



Obrázek 29 - Schéma tenzometru Scaime F60x500



Obrázek 30 - Tenzometr Scaime F60x500

4.4.2 Bromové číslo

Bromové číslo se měří jako coulometrická titrace spotřeby bromu organickým vzorkem. Celková spotřeba bromu na 100 gramů vzorku se používá jako údaj o stupni nenasycení vzorku. Uvádí se v miligramech bromu spotřebovaného na 100 gramů vzorku (Bromový index) nebo v gramech bromu spotřebovaného na 100 gramů vzorku (Bromové číslo), proto hodnota bromového čísla 1 = hodnota bromového indexu 1000. Bromometrická titrace je provedeno v souladu s ASTM D1159.

4.4.3 Hustota

Stanovení hustoty proběhlo na digitálním hustoměru DA 645 firmy KYOTO ELECTRONICS (Japan) podle interního postupu, který vychází z normy ASTM D 4052- 91. Principem je elektronicky měřená doba trvání oscilace, ze které se hustota automaticky vypočte.

4.4.4 Bod tuhnutí

Bod tuhnutí se stanovuje podle interního postupu vycházejícího z normy ASTM D 97-57. Principem metody je ochlazování vzorku po takovou dobu než přestane téct a ztuhne

4.4.5 Kinematická viskozita

Stanovení kinematické viskozity probíhalo podle interního postupu vycházejícího z normy z ASTM D 495 a ASTM D 496 na viskozimetru HVM 472 Herzog. Principem metody je měření času, za který určitý objem proteče kapilárou kalibrovaného skleněného kapilárního viskozimetru při definované teplotě. Kinematická viskozita je následně vypočtena násobením výtokové doby v sekundách pomocí kalibračního faktoru viskozimetru.

4.4.6 Elementární analýza – S, N, C, H

Pro elementární analýzu síry (S), dusíku (N), uhlíku (C) a vodíku (H) je použit FLASH 2000 od firmy Thermo Scientific. Je založen na principu katalytického spalování v prostředí bohatém na kyslík při 950 °C. Plynné produkty jsou pak redukovány ionty mědi (I+), kde se všechny původně přítomné atomy uhlíku přemění na CO₂, vodík na H₂O, dusík na N₂ a síra na SO₂. Tyto složky jsou následně separovány pomocí GC s TCD.

4.4.7 GCxGC-FID

Charakterizace organické fázi byla provedena metodou GCxGC-FID. Pomocí dvoukolonového systému plynové chromatografie je vzorek separován nejprve na nepolární a poté na polární koloně. Eluát z první do druhé kolony je kontinuálně znovu vstříkovan pomocí dvoustupňového tepelného modulátoru, který umožňuje kontinuální separaci. Nosným plynem je helium. Pro detekci jednotlivých složek se používá plamenově ionizační detektor.

4.4.8 Simulovaná vysokoteplotní destilace (SIMDIST)

Simulovaná vysokoteplotní destilace (SIMDIST) byla provedena na chromatografu HP 7890 firmy Hewlett Packard. Tato metoda slouží ke stanovení distribuce bodů varu

ropných frakcí, produktů a výševroucích zbytků, jejichž koncový bod destilace může být vyšší než 750 °C. Minimální destilační rozmezí ropné frakce, pro kterou lze metodu použít je 55 °C. Vzorek byl nastříkovan na plynovou chromatografickou kolonu, která dělí uhlovodíky podle jejich bodu varu. Teplota kolony se v průběhu analýzy reprodukovatelným způsobem zvyšuje a zaznamenává se plocha pod chromatografickou křivkou. Na základě analýzy známé směsi, pokrývající destilační rozmezí vzorku a provedené za stejných podmínek jako u vzorku, se z kalibrační křivky přiřadí časové ose teploty varu. Na základě těchto údajů se určí distribuce bodů varu ve vzorku. Pracuje se podle interního postupu.

5 Výsledky

5.1 Hmotnostní bilance

Hmotnostní bilance produktu byla provedena pro teplotu 650 °C. Výtěžek kondenzátu byl 6,54 kg a hmotnost pevného podílu 0,25 kg. Z toho je patrné, že dominantní frakcí experimentu byla plynná složka o hmotnosti zhruba 53,91 kg. Ztráty produktu byly díky zádržím v technologiích a nepolapené kapalině v kondenzačním systému zhruba 8 % z plynné části. Vzorec výpočtu hmotnostní bilance:

$$m - m_1 - m_2 = m_3$$

m ... hmotnost vsázky

m_1 ... hmotnost kapalné složky po pyrolýze

m_2 ... hmotnost pevné složky po pyrolýze

m_3 ... hmotnost plynné složky po pyrolýze

5.2 Analýza kapalné směsi

Níže jsou uvedeny tabulky s výsledky metod měření (popsány v kapitole 4.4).

Tabulka 6 - Hustota kondenzátu při 15 °C

Čas	Hustota [kg/m ³]
13:00	986,25
14:00	1006,3
16:00	983,5
18:00	963,65
20:00	939,75
22:00	915,15
0:00	904,15
2:00	889,75
4:00	883,3
6:00	872,07
8:00	871,55
10:00	876,33

Tabulka 7 - Analýza kondenzátu

Číslo vzorku		2	4	8	12
Čas měření		14:00	18:00	2:00	10:00
Bod tuhnutí	[°C]	-37	-53	-18	-8
Obsah síry	[% hm.]	0,033	0,022	0,010	0,004
Obsah dusíku	[mg/kg]	42,6	41	39,6	31
Obsah uhlíku	[% hm.]	92,3	91,9	87,5	64,1
Obsah vodíku	[% hm.]	7,3	8,0	10,2	10,7
Viskozita, 40°C	[mm ² /s]	4,1	2,4	3,7	12,9
Bromové číslo	[g Br/100 g]	34,2	44,1		
Skupinové složení GCxGC/FID:					
Alkany	[% hm.]	0,8	1,4	12,7	17,1
Cykloalkany+alkeny	[% hm.]	20,7	4,3	21,3	27,9
Monoaromáty	[% hm.]	39,8	53,4	40,8	36,1
Diaromáty	[% hm.]	15,0	14,5	10,4	8,2
Polyaromáty	[% hm.]	19,6	16,3	10,9	8,3
Kyslíkatý org.l.	[% hm.]	4,1	10,2	3,9	2,4
Dusíkatý org.l.	[% hm.]				
Destilační křivka:					
IBP	[°C]	76,2	67,9	62,3	53,4
1%obj./hm.	[°C]	78,7	73,7	72,3	64,6
3%obj./hm.	[°C]	80,5	81,5	80,7	82,4
5%obj./hm.	[°C]	85,6	86,2	82,2	84,5
10%obj./hm.	[°C]	95,0	87,9	102,9	101,5
30%obj./hm.	[°C]	176,1	139,4	142,9	142,0
50%obj./hm.	[°C]	230,7	204,5	204,5	204,6
70%obj./hm.	[°C]	328,1	286,9	294,9	284,1
90%obj./hm.	[°C]	455,0	416,8	427,7	418,9
95%obj./hm.	[°C]	524,5	486,7	496,4	480,6
97%obj./hm.	[°C]	565,7	531,8	539,6	518,1
99%obj./hm.	[°C]	629,0	607,0	626,3	586,1
FBP	[°C]	653,3	636,8	659,9	619,7
Střední bod varu	[°C]	260,2	236,4	245,0	241,7

5.3 Analýza plynné směsi

V sumarizační tabulce č. 8 je uveden výčet sloučenin obsažených v pyrolýzním plynu, které byly stanoveny měřením v časovém rozestupu 12 hodin. V pyrolýzních plynech byly detekovány jisté nízké obsahy oxidů uhlíku. Pocházející pravděpodobně z částečné oxidace vzorku zbytkovým vzduchem.

Tabulka 8 - Procentuální složení plynu

Sloučenina	14.12. 2021, 22 h. volume%	15.12. 2021, 10 h. volume%
Hydrogen	7,97	6,06
Methane	21,6	18,77
Ethane	4,74	4,55
Ethylene	12,33	10,54
Propane	0,76	0,76
Propylene	7,74	7,86
i-Butane	0,06	0,07
n-Butane	0,1	0,08
Carbon Dioxide	1,25	1,32
trans-2-butene	0,17	0,15
1-butene	0,8	0,71
i-butene	1,47	1,83
cis-2-Butene	0,13	0,12
neo-pentane	0,02	0,02
n-Pentane	0,24	0,23
1,3-Butadiene	0,81	0,7
3-methyl-1-butene	0,08	0,07
trans-2-Pentene	0,12	0,12
2-Methyl-2-Butene	0,04	0,04
1-Pentene	0,32	0,27
2-methyl-1-butene	0,16	0,18
cis-2-Pentene	0,06	0,06
1,3-cyclopentadiene	0	0
C5	0,34	0,28
n-hexane	0	0
Hydrogen Sulfide	0	0
C5+C6	0,57	0,43
Oxygen	1,37	2,81
Nitrogen	33,64	38,52
Carbon Monoxide	2,77	3,32
Benzene	0	0
C6+	0,35	0,14
Toluene	0	0
Relative Density	0,9433	0,9661
Density [kg/m ³]	1,1357	1,1632

6 Aplikace komerční jednotky – koncepční teorie

Podle brněnské spalovny SAKO činil svoz vyříděných odpadních plastů za rok 2020 celkem 625 t. Z toho bylo využito a recyklováno 70 %. Cílem této části je vypočítat kolik odpadních plastů by zvládla zpracovat komerční pyrolýzní jednotka se systémem Biogreen umístěná v Brně.

Pro docílení průměrného obsahu vybraných modulárních plastů jsem analyzovala průměrný obsah polypropylenu a polyethylenu ve třech brněnských domácnostech za čtrnáctidenní produkci. Z tabulky č. 9 vychází, že nejvíce odpadu činily výrobky z PET, nejméně z PS. Po výpočtu průměru obsahu žlutého kontejneru a následnému procentuálnímu poměru tedy můžeme říct, že obsah odpadního polyethylenu je 31,54 % a obsah odpadního polypropylenu je 11%.

Tabulka 9 - Čtrnáctidenní produkce odpadních plastů tří brněnských domácností (v kusech)

Druh plastu	Domácnost 1	Domácnost 2	Domácnost 3	Součet	Průměr
PS	1	1	0	2	0,67
LDPE	7	4	9	26	8,6
PP	3	10	2	9	3
PET	7	9	6	22	7,33
Ostatní	7	9	7	23	7,67

Výpočet procentuálního poměru polyethylenu z průměrového množství v domácnostech:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 27,27 \text{ ks odpadního plastu} \\ x \% \dots\dots 8,6 \text{ ks odpadního polyethylenu} \\ x = 8,6 \times \frac{100}{27,27} = 31,54 \% \end{array}$$

Výpočet procentuálního poměru polypropylenu z průměrového množství v domácnostech:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 27,27 \text{ ks odpadního plastu} \\ x \% \dots\dots 3 \text{ ks odpadního polypropylenu} \\ x = 3 \times \frac{100}{27,27} = 11 \% \end{array}$$

Z procentuální hlediska jsem vypočítala předpokládané množství polyethylenu a polypropylenu obsažené v celkovém množství odpadních plastů. Budeme tedy předpokládat, že množství 625 t odpadního plastu obsahovalo 197,13 t polyethylenu a 68,75 t polypropylenu.

Výpočet procentuálního poměru polyethylenu z ročního množství vyprodukovaného odpadu na území Brna:

$$\begin{array}{l}
 100 \% \dots\dots 625 \text{ t odpadního plastu} \\
 \underline{31,54 \% \dots\dots x \text{ t odpadního polypropylenu}} \\
 x = 31,54 \times \frac{625}{100} = 197,13 \text{ t}
 \end{array}$$

Výpočet procentuálního poměru polypropylenu z ročního množství vyprodukovaného odpadu na území Brna:

$$\begin{array}{l}
 100 \% \dots\dots 625 \text{ t odpadního plastu} \\
 \underline{11 \% \dots\dots x \text{ t odpadního polypropylenu}} \\
 x = 11 \times \frac{625}{100} = 68,75 \text{ t}
 \end{array}$$

Poloprovozní pyrolýzní jednotka se systémem Biogreen zvládla za 24 hodin zpracovat optimální průměrnou vsázku o hmotnosti 60,7 kg směsi. Když vezmeme v potaz pravidelnou údržbu jednotky, je schopná fungovat 300 dní v roce.

Výpočet množství odpadu, které je poloprovozní jednotka schopna zpracovat za 300 dní:

$$\begin{array}{l}
 1 \text{ den} \dots\dots 60,7 \text{ kg odpadní směsi} \\
 \underline{300 \text{ dnů} \dots\dots x \text{ kg odpadní směsi}} \\
 x = 300 \times \frac{60,7}{1} = 18\,210 \text{ kg} = 18,21 \text{ t}
 \end{array}$$

Výpočet procentuálního poměru, který by jednotka zvládla zpracovat s denní vsázkou 60,7 kg:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots 625 \text{ t odpadních plastů} \\ \underline{x \% \dots 18,21 \text{ t odpadní směsi polyethylenu a polypropylenu}} \\ x = 18,21 \times \frac{100}{625} = 2,91 \% = 3 \% \end{array}$$

Výpočet množství odpadu, které by jednotka musela zpracovat za den, pokud by její roční zpracování odpadu činilo 137,5 t:

$$\begin{array}{l} 137\,500 \text{ kg odpadní směsi} \dots 300 \text{ dnů} \\ \underline{x \text{ kg odpadní směsi} \dots 1 \text{ den}} \\ x = 1 \times \frac{137\,500}{300} = 458,33 \text{ kg} \end{array}$$

Výpočet procentuálního poměru, který by jednotka zvládla zpracovat s denní vsázkou 458,33 kg:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots 625 \text{ t odpadních plastů} \\ \underline{x \% \dots 137,5 \text{ t odpadní směsi polyethylenu a polypropylenu}} \\ x = 137,5 \times \frac{100}{625} = 22 \% \end{array}$$

Poloprovozní pyrolýzní jednotka by tedy byla schopna za rok provozu zrecyklovat 18,21 t odpadu, tedy po součtu množství odpadního polyethylenu a polypropylenu, by dopomohla k recyklaci dalších 3 % odpadní směsi plastů.

Jelikož poměr polyethylenu a polypropylenu byl při experimentu 1 : 1 a chtěli bychom pro rok 2020 zpracovat v tomto poměru dané vyprodukované odpadní plasty, tedy v množství 137,5 t za rok, jednotka by musela být schopna zpracovat 458,33 kg za den, což by ročně znamenalo zpracovat 22 % odpadní směsi plastů.

Pokud vezmeme v potaz, že z 60,7 kg směsi odpadního polyethylenu a polypropylenu vzniklo 6,54 kg, což je 10,77 % z celkového množství a 53,91 kg plynu, což je 80,81 % z celkového množství, komerční pyrolýzní jednotka, která by zvládla ročně

zpracovat 137,5 t směsi odpadního polyethylenu a polypropylenu, by vyprodukovala 14,8 t pyrolytického oleje a 111,11 t plynné směsi.

Výpočet procentuálního poměru kapalné složky z poloprovodní pyrolýzní jednotky v Litvínově:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 60,7 \text{ kg směsi} \\ x \% \dots\dots \underline{6,54 \text{ kg kapalné složky}} \\ x = 6,54 \times \frac{100}{60,7} = 10,77 \% \end{array}$$

Výpočet procentuálního poměru plynné složky z poloprovodní pyrolýzní jednotky v Litvínově:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 60,7 \text{ kg směsi} \\ x \% \dots\dots \underline{53,91 \text{ plynné složky}} \\ x = 53,91 \times \frac{100}{60,7} = 80,81 \% \end{array}$$

Výpočet množství vyprodukovaného oleje, pokud by roční spotřeba odpadní směsi činila 137,5 t:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 137,5 \text{ t odpadní směsi} \\ \underline{10,77 \% \dots\dots x \text{ t kapalné složky}} \\ x = 10,77 \times \frac{137,5}{100} = 14,8 \text{ t} \end{array}$$

Výpočet množství vyprodukovaného plynu, pokud by roční spotřeba odpadní směsi činila 137,5 t:

$$\begin{array}{l} 100 \% \dots\dots 137,5 \text{ t odpadní směsi} \\ \underline{80,81 \% \dots\dots x \text{ t kapalné složky}} \\ x = 80,81 \times \frac{137,5}{100} = 111,11 \text{ t} \end{array}$$

7 Diskuze a závěr

Nejvýznamnějším produktem experimentu pyrolýzy ve smyslu vzniklého množství byl plynný produkt. Při konstantní teplotě 650 °C ho vzniklo 80,81 %_{hm}. Kaminsky (2000) provedl studie pyrolýzy čistého odpadního polyethylenu a čistého odpadního polypropylenu. Pyrolýza polyethylenu probíhala při teplotě 760 °C s výtěžností pyrolýzního plynu byla 55,8 %_{hm}. U pyrolýzi polypropylenu byla výhřevnost reaktoru na 740 °C a výtěžnost pyrolýzního plynu 49,6 %_{hm}. Pokud by byla pyrolytická jednotka zaměřena na získání pyrolýzního plynu, můžeme říci, že námi provedený experiment je vyhovující. Vzniklý plyn je následně možné použít jako palivo pro kogenerační jednotku nebo po hmotné úpravě formou co-processingu na komerční polyethylenové jednotce v areálu Petrochemie ORLEN Unipetrol RPA s.r.o opětovnou výrobou virgin polymeru.

Kapalná část (olej) vznikala v několikanásobně menším množství než plyn. Její hmotnost činila 6,54 kg, což je 10,77 %_{hm}. Dle studie Kaminskyho (2000) vzniklo při pyrolýze polyethylenu 42,4 %_{hm} a při pyrolýze polypropylenu 48,8 %_{hm}. Pyrolýzu polyethylenu provedl také při teplotě 530 °C. V tomto případě byla výtěžnost plynu 7,6 %_{hm}, kapaliny 50,3 %_{hm} a 42 %_{hm} vosků. Kaminsky (2000) uvádí, že pyrolýza probíhala ve fluidním reaktoru, bohužel však nedodává dobu zdržení materiálu v reaktoru, která je podstatná pro srovnání technologického postupu, avšak vzhledem k povaze reaktoru lze předpokládat, že doba zdržení v reaktoru byla významně nižší než při použití šnekového reaktoru v experimentální části.

Cílem bakalářské práce bylo zpracovat koncepční návrh pyrolýzní jednotky, která by se nacházela na území České republiky. Pro výpočet jsem si vybrala druhé nejlidnatější město České republiky, a to Brno. Vycházela jsem z roční produkce odpadního plastu pro rok 2020. V případě aplikace poloprovodní jednotky PYREKOL by došlo ročně k zpracování pouze 3 % roční odpadní směsi polypropylenu a polyethylenu produkovaného na území města Brna. Aby měla komerční pyrolýzní jednotka v měřítku Brna význam, bylo by nezbytné, aby zpracovávala denní vsázku alespoň 458,33 kg. Vycházíme opět z poměru 1 : 1 polyethylen a polypropylen, teplotních podmínek 650 °C a množství vyprodukovaného odpadního materiálu na území města za rok 2020. Tím by jednotka byla schopna ročně zrecyklovat 22 % vyprodukovaného odpadního plastu. Při zpracování 137,5 t odpadní směsi polyethylenu a polypropylenu za rok by došlo k produkci 14,8 t pyrolytického oleje a 111,11 t plynné složky. Oleje mohou být použity pro výrobu

elektřiny a tepla, ale vzhledem k jejich slibnému složení můžeme předpokládat možnost jejich využitelnosti i v rafinačním zpracování (motorová paliva), případně k chemickým syntézám nových polymerů. Plyny z pyrolýzní jednotky je možné využít jako vysoce výhřevné topné plyny. Produkty pyrolýzy obsahují nebezpečné látky, které by mohly při jejich okamžitém použití zapříčinit chemickou korozi kovových a nekovových slitin. Je tedy nezbytné je před jejich dalším využitím vyčistit (oleje a plyny dehalogenizovat), čemuž bych se ráda věnovala ve své diplomové práci. Výhodou těchto přečistěných produktů je jejich trvanlivost. Pyrolýzní plyn lze stlačit do tlakových lahví a pyrolýzní olej můžeme stočit do barelů. Produkty tak na své zpracování mohou počkat.

Technologie chemické recyklace ve směru pyrolýzy odpadních plastů pomáhají najít řešení problému mechanické recyklace. Při zpracování produktů pyrolýzy dochází ke štěpení polymerů na monomery ze kterých následně můžeme syntetizovat opět nové polymery, aniž bychom poškodili jejich fyzikální a chemické vlastnosti, jak tomu je u mechanické recyklace. Při mechanické recyklaci dochází k rozdrčení materiálu a vlivem tepla jeho následnému spojení, kdy se materiál po časté recyklaci stává křehčí a je využitelný pouze omezeně, a to pro výrobky bez statických a dynamických namáhání napříč průmyslovým odvětvím. V případě, že vytvoříme nové polymery z chemicky recyklovaného plastového odpadního materiálu, mohou se stát vstupní surovinou pro širší spektrum odvětví průmyslu, dokonce i pro ty s vyššími hygienickými a zdravotními nároky.

Závěrem lze říci, že cesta chemické recyklace za pomoci pyrolýzy má velký potenciál pro získání alternativního využití odpadního plastu. Při správné aplikaci a rozmístění komerčních pyrolýzních jednotek, použitého druhu technologického procesu a následné vhodné úpravě produktů se může stát Česká republika méně závislý na dodávkách ropy a zároveň zvýší četnost recyklace plastů na svém území.

8 Literatura

1. AMBAYE, Teklit Gebregiorgis, Mentore VACCARI, Adrián BONILLA-PETRICIOLET, Shiv PRASAD, Eric D. VAN HULLEBUSCH a Sami RTIMI. Emerging technologies for biofuel production: A critical review on recent progress, challenges and perspectives. *Journal of Environmental Management*[online]. 2021, 290 [cit. 2022-04-18]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2021.112627
2. ANUAR SHARUDDIN, Shafferina Dayana, Faisal ABNISA, Wan Mohd Ashri WAN DAUD a Mohamed Kheireddine AROUA. A review on pyrolysis of plastic wastes. *Energy Conversion and Management* [online]. 2016, 115, 308-326 [cit. 2022-04-18]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2016.02.037
3. ANUAR SHARUDDIN, Shafferina Dayana, Faisal ABNISA, Wan Mohd Ashri WAN DAUD a Mohamed Kheireddine AROUA. Energy recovery from pyrolysis of plastic waste: Study on non-recycled plastics (NRP) data as the real measure of plastic waste. *Energy Conversion and Management* [online]. 2017, 148, 925-934 [cit. 2022-04-18]. ISSN 01968904. Dostupné z: doi:10.1016/j.enconman.2017.06.046
4. ARABIOURRUTIA, Miriam, Gorka ELORDI, Martin OLAZAR a Javier BILBAO. Pyrolysis of Polyolefins in a Conical Spouted Bed Reactor: A Way to Obtain Valuable Products. SAMER, Mohamed, ed. *Pyrolysis* [online]. InTech, 2017, 2017-07-05 [cit. 2022-04-18]. ISBN 978-953-51-3311-7. Dostupné z: doi:10.5772/67706
5. ARO, Eva-Mari. From first generation biofuels to advanced solar biofuels. *Ambio* [online]. 2016, 45(S1), 24-31 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0044-7447. Dostupné z: doi:10.1007/s13280-015-0730-0
6. AYSU, Tevfik a M. Maşuk KÜÇÜK. Biomass pyrolysis in a fixed-bed reactor: Effects of pyrolysis parameters on product yields and characterization of products. *Energy* [online]. 2014, 64, 1002-1025 [cit. 2022-04-18]. ISSN 03605442. Dostupné z: doi:10.1016/j.energy.2013.11.053
7. BASILE, Angelo, Gabriele CENTI, Marcello FALCO a Gaetano IAQUANIELLO. *Catalysis, Green Chemistry and Sustainable Energy: New*

- Technologies for Novel Business Opportunities. Nizozemsko: ELSEVIER, 2019. ISBN 9780444643377.
8. BASU, Prabir. Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory. Amsterdam: Elsevier, c2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
 9. BHOI, Prakashbhai R. a Md Hafizur RAHMAN. Hydrocarbons recovery through catalytic pyrolysis of compostable and recyclable waste plastics using a novel desk-top staged reactor. *Environmental Technology & Innovation* [online]. 2022, 27 [cit. 2022-04-18]. ISSN 23521864. Dostupné z: doi:10.1016/j.eti.2022.102453
 10. BLAŽEK, Josef a Vratislav RÁBL. *Základy zpracování a využití ropy*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-619-2.
 11. Buah, W. K., Cunliffe, A. M., Williams, P. T. 2007: Characterization of Products from the Pyrolysis of Municipal Solid Waste. *Process Safety and Environmental Protection* 85, No. 5, 450-457
 12. Co je cirkulární ekonomika?%. Pomáháme firmám získat dotace na cirkulární nápad. [online]. Dostupné z: <https://www.cirkularnidotace.cz/clanky/co-je-cirkularni-ekonomika>
 13. COMMUNICATION FROM THE COMMISSION TO THE EUROPEAN PARLIAMENT, THE COUNCIL, THE EUROPEAN ECONOMIC AND SOCIAL COMMITTEE AND THE COMMITTEE OF THE REGIONS: Commission work programme 2022. In: . Strasbourg, 2021. Dostupné také z: https://eur-lex.europa.eu/resource.html?uri=cellar%3A9fb5131e-30e9-11ec-bd8e-01aa75ed71a1.0001.02/DOC_1&format=PDF
 14. CORNELISSEN, T., M. JANS, M. STALS, et al. Flash co-pyrolysis of biomass: The influence of biopolymers. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 2009, 85(1-2), 87-97 [cit. 2022-04-18]. ISSN 01652370. Dostupné z: doi:10.1016/j.jaap.2008.12.003
 15. ČESKO. Zákon č. 185/2001 Sb., ze dne 15. května 2001 o odpadech a o změně některých dalších zákonů. In: *Sbírka zákonů České republiky*. 2001, částka 71, s 4074–4113
 16. ČESKO. Zákon č. 311/2006 Sb., o pohonných hmotách a čerpacích stanicích pohonných hmot a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o pohonných hmotách). In: *Zákony pro lidi.cz* [online]. © AION CS 2010-2022 [cit. 18. 4. 2022]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2006-311>

17. Český statistický úřad. *Produkce, využití a odstranění odpadů - 2020* [online]. 30.11.2021 [cit. 2022-04-19]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/produkce-vyuziti-a-odstraneni-odpadu-2020>
18. DAMODHARAN, D. et al. Utilization of waste plastic oil in diesel engines: a review. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 2019, sv. 18, č. 4, s. 681-697. ISSN 1572-9826.
19. DATTA, Janusz a Patrycja KOPCZYŃSKA. From polymer waste to potential main industrial products: Actual state of recycling and recovering. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* [online]. 2016, 46(10), 905-946 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1064-3389. Dostupné z: [doi:10.1080/10643389.2016.1180227](https://doi.org/10.1080/10643389.2016.1180227)
20. DAVIDSON, Matthew G., Rebecca A. FURLONG a Marcelle C. MCMANUS. Developments in the life cycle assessment of chemical recycling of plastic waste – A review. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2021, 293 [cit. 2022-04-18]. ISSN 09596526. Dostupné z: [doi:10.1016/j.jclepro.2021.126163](https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126163)
21. DĘBEK, C. a WALENDZIEWSKI, J. Hydrorefining of oil from pyrolysis of whole tyres for passenger cars and vans. *Fuel*, 2015, sv. 159, s. 659-665. ISSN 0016-2361.
22. DRZYŻGA, Oliver a Auxiliadora PRIETO. Plastic waste management, a matter for the ‘community’. *Microbial Biotechnology* [online]. 2019, 12(1), 66-68 [cit. 2022-04-18]. ISSN 17517915. Dostupné z: [doi:10.1111/1751-7915.13328](https://doi.org/10.1111/1751-7915.13328)
23. DU, Shoucheng, Julia A. VALLA, Richard S. PARNAS a George M. BOLLAS. Conversion of Polyethylene Terephthalate Based Waste Carpet to Benzene-Rich Oils through Thermal, Catalytic, and Catalytic Steam Pyrolysis. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [online]. 2016, 4(5), 2852-2860 [cit. 2022-04-18]. ISSN 2168-0485. Dostupné z: [doi:10.1021/acssuschemeng.6b00450](https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00450)
24. DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
25. EUROPEAN COMMISSION. A European Strategy for Plastics in a Circular Economy [online]. 2018. ISSN 10001328. Dostupné z: [doi:10.1021/acs.est.7b02368](https://doi.org/10.1021/acs.est.7b02368)
26. FIEDOR, Jiří. *Odpadové hospodářství I: učební text*. Ostrava: Vysoká škola báňská - Technická univerzita, 2012. ISBN 978-80-248-2573-1.

27. FRANCIS, Raju, ed. Recycling of Polymers [online]. Wiley, 2016 [cit. 2022-04-18]. ISBN 9783527338481. Dostupné z: doi:10.1002/9783527689002
28. FRUMKIN, Howard, Jeremy HESS a Stephen VINDIGNI. Energy and Public Health: The Challenge of Peak Petroleum. Public Health Reports [online]. 2009, 124(1), 5-19 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0033-3549. Dostupné z: doi:10.1177/003335490912400103
29. Fundamentals of Petroleum Refining [online]. Elsevier, 2010 [cit. 2022-04-18]. ISBN 9780444527851. Dostupné z: doi:10.1016/C2009-0-16348-1
30. GOYAL, H.B., Diptendu SEAL a R.C. SAXENA. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews [online]. 2008, 12(2), 504-517 [cit. 2022-04-18]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2006.07.014
31. HÁJEK, Jiří, Vladimír HÖNIG, Michal OBERGRUBER, Jan JENČÍK, Aleš VRÁBLÍK, Radek ČERNÝ, Martin PŠENIČKA a Tomáš HERINK. Advanced Biofuels Based on Fischer–Tropsch Synthesis for Applications in Gasoline Engines. Materials [online]. 2021, 14(11) [cit. 2022-04-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14113134
32. HONUS, Stanislav. METODA ZVÝŠENÍ EFEKTIVITY TERMICKÝCH PROCESŮ V REAKTORECH PRO ENERGETICKÉ KONVERZE. Ostrava, 2012. Dizertační práce. VŠB - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Prof. Ing. Dagmar JUCHELKOVÁ, Ph.D.
33. HOPEWELL, Jefferson, Robert DVORAK a Edward KOSIOR. Plastics recycling: challenges and opportunities. Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences [online]. 2009, 364(1526), 2115-2126 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0962-8436. Dostupné z: doi:10.1098/rstb.2008.0311
34. HWANG, Jangsun, Daheui CHOI, Seora HAN, Se Yong JUNG, Jonghoon CHOI a Jinkee HONG. Potential toxicity of polystyrene microplastic particles. Scientific Reports [online]. 2020, 10(1) [cit. 2022-04-18]. ISSN 2045-2322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-020-64464-9
35. CHEN, Dezhen, Lijie YIN, Huan WANG a Pinjing HE. Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. Waste Management [online]. 2014, 34(12), 2466-2486 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2014.08.004

36. Introduction. [online]. Dostupné z: <http://www.chemhume.co.uk/ASCHEM/Unit%202/Ch9%20Alkanes/Alkanesc.htm>
37. Jak zacházet s odpady. A.P.E. s.r.o. - odpady, kontejnery, cisterny [online]. Copyright © 1999 [cit. 18.04.2022]. Dostupné z: <http://www.odpady-ape.cz/cs/o-odpadech/jak-zachazet-s-odpady.html>
38. JAKUBES, J., BELLINGOVÁ, H., ŠVÁB, M.: Moderní využití biomasy, technologické a logistické možnosti. [online]. 2006 Dostupné z: <http://www.mpo-efekt.cz/dokument/02.pdf>
39. JENČÍK, Jan, Vladimír HÖNIG, Michal OBERGRUBER, Jiří HÁJEK, Aleš VRÁBLÍK, Radek ČERNÝ, Dominik SCHLEHÖFER a Tomáš HERINK. Advanced Biofuels Based on Fischer–Tropsch Synthesis for Applications in Diesel Engines. *Materials* [online]. 2021, 14(11) [cit. 2022-04-21]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: [doi:10.3390/ma14113077](https://doi.org/10.3390/ma14113077)
40. JÍLKOVÁ, L., CIAHOTNÝ, K., ČERNÝ, R.: Technologie pro pyrolýzu paliv a odpadů. *PALIVA*, 2012, no. 4, s. 74-80
41. KALARGARIS, I. et al. Combustion, performance and emission analysis of a DI diesel engine using plastic pyrolysis oil. *Fuel Processing Technology*, 2017, sv. 157, s. 108- 115. ISSN 0378-3820.
42. KAMINSKY, W, M PREDEL a A SADIKI. Feedstock recycling of polymers by pyrolysis in a fluidised bed. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2004, **85**(3), 1045-1050 [cit. 2022-04-21]. ISSN 01413910. Dostupné z: [doi:10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2003.05.002)
43. KHAN, Nida, Kumarasamy SUDHAKAR a Rizalman MAMAT. Role of Biofuels in Energy Transition, Green Economy and Carbon Neutrality. *Sustainability* [online]. 2021, 13(22) [cit. 2022-04-18]. ISSN 2071-1050. Dostupné z: [doi:10.3390/su132212374](https://doi.org/10.3390/su132212374)
44. KUMARAVEL, S. T. et al. Tyre pyrolysis oil as an alternative fuel for diesel engines – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, sv. 60, s. 1678-1685. ISSN 1364-0321.
45. LEE, Alicia a Mei Shan LIEW. Tertiary recycling of plastics waste: an analysis of feedstock, chemical and biological degradation methods. *Journal of Material Cycles and Waste Management* [online]. 2021, 23(1), 32-43 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1438-4957. Dostupné z: [doi:10.1007/s10163-020-01106-2](https://doi.org/10.1007/s10163-020-01106-2)

46. MALKOW, Thomas. Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal. *Waste Management*[online]. 2004, 24(1), 53-79 [cit. 2022-04-19]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/S0956-053X(03)00038-2
47. MANI, M. et al. Performance, emission and combustion characteristics of a DI diesel engine using waste plastic oil. *Applied Thermal Engineering*, 2009, sv. 29, č. 13, s. 2738-2744. ISSN 1359-4311.
48. Maritzová, Christine and Marčík , František. 2011. BIOPALIVA, Paliva za jídlo? Glopolis. [Online] 12 2011. <http://glopolis.org/wp-content/uploads/soubory/biopalisa-palisa- za-jidlo.pdf>.
49. MATSUZAWA, Y. et al. Evaluation of char fuel ratio in municipal pyrolysis waste. *Fuel*, 2004, sv. 83, č. 11, s. 1675-1687. ISSN 0016-2361.
50. Mechanical recycling for plastic wastes (Ragaert, 2019). | Download Scientific Diagram. ResearchGate | Find and share research[online]. Copyright © 2008 [cit. 18.04.2022]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Mechanical-recycling-for-plastic-wastes-Ragaert-2019_fig3_353124894
51. MILLER, Richard G. a Steven R. SORRELL. The future of oil supply. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* [online]. 2014, 372(2006) [cit. 2022-04-18]. ISSN 1364-503X. Dostupné z: doi:10.1098/rsta.2013.0179
52. MOTLÍK, Jan, VÁŇA, Jaroslav: Biomasa pro energii (1) Zdroje. *Biom.cz* [online]. 2002-02-01 Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-1-zdroje>>. ISSN: 1801-2655
53. NESVATBA, Jindřich. *Pyrolýza a odpady: Část 4*. Praha : Inkoteka, 1997
54. OCHODEK, Tadeáš, Jan KOLONIČNÝ a Michal BRANC. "Technologie pro přípravu a energetické využití biomasy": studie v rámci projektu "Možnosti lokálního vytápění a výroby elektřiny z biomasy". Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2007. ISBN 978-80-248-1426-1.
55. PAPARI, Sadegh, Hanieh BAMDAD a Franco BERRUTI. Pyrolytic Conversion of Plastic Waste to Value-Added Products and Fuels: A Review. *Materials* [online]. 2021, 14(10) [cit. 2022-04-18]. ISSN 1996-1944. Dostupné z: doi:10.3390/ma14102586

56. Pyrolýza - princip, historie a současnost. oEnergetice.cz - denní zpravodajství z energetiky [online]. Copyright © 2021 oEnergetice.cz All Rights Reserved. [cit. 19.04.2022]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/obnovitelne-zdroje/pyrolyza-princip-historie-a-soucasnost>
57. Recyklace plastů | Schwakov. Schwäkov s. r. o. | Schwakov [online]. Copyright © Schwäkov s. r. o. [cit. 18.04.2022]. Dostupné z: <http://www.schwakov.cz/cs/recyklace-plastu>
58. Recyklační symboly skla - Samosebou.cz. Samosebou.cz [online]. Copyright © 2022 [cit. 18.04.2022]. Dostupné z: <https://www.samosebou.cz/2017/10/23/recyklaclni-symboly-skla-2/>
59. RICHERS, U. a B. BERGFELDT. Das Siemens Schwel-Brenn-Verfahren. Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe: Institut für Technische Chemie, 1996.
60. RICHERS, Ulf; SEIFERT, Helmut; VEHLLOW, Jürgen. Programm zur Untersuchung thermischer Behandlungsanlagen für Siedlungsabfall. Forschungszentrum Karlsruhe, 1999.
61. SDĚLENÍ KOMISE EVROPSKÉMU PARLAMENTU, RADĚ, EVROPSKÉMU HOSPODÁŘSKÉMU A SOCIÁLNÍMU VÝBORU A VÝBORU REGIONŮ: Směrem k oběhovému hospodářství: program nulového odpadu pro Evropu. In: . Brusel: Evropská komise, 2014. Dostupné také z: [https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CE-LEX:52014DC0398R\(01\)&from=CS](https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/PDF/?uri=CE-LEX:52014DC0398R(01)&from=CS)
62. Směrnice Evropského parlamentu a Rady (EU) 2018/2001 ze dne 11. prosince 2018 o podpoře využívání energie z obnovitelných zdrojů
63. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2003/30/ES ze dne 8. května 2003 o podpoře užívání biopaliv nebo jiných obnovitelných pohonných hmot v dopravě
64. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 98/70/ES ze dne 13. října 1998 o jakosti benzínu a motorové nafty a o změně směrnice Rady 93/12/EHS
65. SOLIS, Martyna a Semida SILVEIRA. Technologies for chemical recycling of household plastics – A technical review and TRL assessment. Waste Management [online]. 2020, 105, 128-138 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0956053X. Dostupné z: [doi:10.1016/j.wasman.2020.01.038](https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.01.038)
66. STAF, Marek: Výzkum termické konverze odpadní biomasy na plynná a kapalná paliva. Biom.cz [online]. 2005-01-12 [cit. 2022-04-18]. Dostupné z WWW:

- <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyzkum-termicke-konverze-odpadni-biomasy-na-plynnu-a-kapalna-paliva>>. ISSN: 1801-2655.
67. STUDIE ZAŘÍZENÍ NA PYROLYTICKÝ ROZKLAD ODPADŮ. Ostrava, 2010. VŠB - Technická univerzita.
 68. SUNDARAM, Smitha, Gunther KOLB, Volker HESSEL a Qi WANG. Energy-Efficient Routes for the Production of Gasoline from Biogas and Pyrolysis Oil—Process Design and Life-Cycle Assessment. *Industrial & Engineering Chemistry Research*[online]. 2017, 56(12), 3373-3387 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0888-5885. Dostupné z: doi:10.1021/acs.iecr.6b04611
 69. TANDON, Puja a Qiang JIN. Microalgae culture enhancement through key microbial approaches. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2017, 80, 1089-1099 [cit. 2022-04-18]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2017.05.260
 70. TAVOULARIS, G. a KEANE, M. A. Gas phase catalytic dehydrochlorination and hydrodechlorination of aliphatic and aromatic systems. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 1999, sv. 142, č. 2, s. 187-199. ISSN 1381-1169.
 71. TRÁVNÍČEK, Petr. Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 978-80-7509-206-9.
 72. UNDRİ, Andrea, Luca ROSI, Marco FREDIANI a Piero FREDIANI. Microwave pyrolysis of polymeric materials. CHANDRA, Usha, ed. *Microwave Heating* [online]. InTech, 2011, 2011-07-27 [cit. 2022-04-18]. ISBN 978-953-307-573-0. Dostupné z: doi:10.5772/24008
 73. Úvod [online]. Copyright © [cit. 18.04.2022]. Dostupné z: <https://www.lbgmora-via.cz/en/technology/waste-processing/depolymerization-of-plastics-p53/>
 74. VENDERBOSCH, RH a W PRINS. Fast pyrolysis technology development. *Bi-fuels, Bioproducts and Biorefining* [online]. 2010, 4(2), 178-208 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1932104X. Dostupné z: doi:10.1002/bbb.205
 75. VIGNERON, Adrien, Eric B ALSOP, Bartholomeus P LOMANS, Nikos C KYR-PIDES, Ian M HEAD a Nicolas TSESMETZIS. Succession in the petroleum reservoir microbiome through an oil field production lifecycle. *The ISME Journal* [online]. 2017, 11(9), 2141-2154 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1751-7362. Dostupné z: doi:10.1038/ismej.2017.78
 76. VOLLMER, Ina, Michael J. F. JENKS, Mark C. P. ROELANDS, et al. Beyond Mechanical Recycling: Giving New Life to Plastic Waste. *Angewandte Chemie*

- International Edition [online]. 2020, 59(36), 15402-15423 [cit. 2022-04-18]. ISSN 1433-7851. Dostupné z: doi:10.1002/anie.201915651
77. VOSECKÝ, Vojtěch. Konec doby plastové?. *Regionálního diskuzního fóra Kanceláře Evropského parlamentu* [online]. Praha, 2018, 2 [cit. 2022-04-21]. Dostupné z: https://www.modernienergetika.cz/wp-content/uploads/2019/03/Infomaterial_Plastova_strategie-1.pdf
78. WANG, Minxi, Ping LIU, Zhaoliang GU, Hong CHENG a Xin LI. A Scientometric Review of Resource Recycling Industry. *International Journal of Environmental Research and Public Health* [online]. 2019, 16(23) [cit. 2022-04-18]. ISSN 1660-4601. Dostupné z: doi:10.3390/ijerph16234654
79. WEGER, Jan: Biomasa jako zdroj energie. *Biom.cz* [online]. 2009-02-02 Dostupné z WWW: <<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-jako-zdroj-energie>>. ISSN: 1801-2655
80. Williams P.T., Besler S.m, 1996: The influence of temperature and heating rate on the slow pyrolysis of biomass, *Renewable Energy* 7, 233-250 pp..
81. WOLF, B.; MEYER, B. Verfahrenstechnik und Hauptausrüstungen der mehrstufigen Vergasung von Kohle und Biomasse nach dem Carbo-V-Verfahren. DGMK-Fachbereichstagung „Energetische und stoffliche Nutzung von Abfällen und Biomassen“, Velen, 2000, 10.12.04: 2000.
82. YAMADA, Sumio, Masuto SHIMIZU a Fumihiko MIYOSHI. Thermoselect Waste Gasification and Reforming Process. No.3. JFE TECHNICAL REPORT, 2004.
83. YAZDANI, Esmail, Seyed Hassan HASHEMABADI a Afshin TAGHIZADEH. Study of waste tire pyrolysis in a rotary kiln reactor in a wide range of pyrolysis temperature. *Waste Management* [online]. 2019, 85, 195-201 [cit. 2022-04-18]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2018.12.020

9 Seznam použitých zkratek a symbolů

Zkratka	Česky	Anglicky
ČR	Česká republika	Czech republic
EU	Evropská Unie	European union
HDPE	vysoko-hustotní polyethylen	high density polyethylene
LDPE	nízko-hustotní polyethylen	low density polyethylene
PET	polyethylentereftalát	polyethylene terephthalate
PP	polypropylen	polypropylene
PS	polystyren	polystyrene
PVC	polyvinylchlorid	polyvinyl chloride

10 Seznam obrázků

Obrázek 1 - Nakládání s odpady v ČR za rok 2020 (CZSO).....	11
Obrázek 2 - Nakládání s komunálními odpady v ČR za rok 2020 (CZSO)	11
Obrázek 3 - Schéma lineární ekonomiky (Cirkulární dotace)	13
Obrázek 4 - Schéma cirkulární ekonomiky (COM, 2014).....	14
Obrázek 5 - Destilace ropy v koloně (Anonym).....	16
Obrázek 6 - Strukturní vzorce polymerů	23
Obrázek 7 - Recyklační značky plastů (Samosebou).....	25
Obrázek 8 - Hierarchie předcházení vzniku odpadů (Ape)	27
Obrázek 9 - Recyklační symbol (Samosebou).....	28
Obrázek 10 - Mechanická recyklace plastového materiálu (Rageart, 2019)	29
Obrázek 11 - Schéma třídící linky (Schwäkov).....	29
Obrázek 12 - Depolymerizace plastů (LGB Moravia).....	32
Obrázek 13 - Fluidní reaktor se stacionární vrstvou (Trávníček, 2015).....	38
Obrázek 14 - Fluidní reaktor s cirkulující vrstvou (Trávníček, 2015).....	39
Obrázek 15 - Reaktor s rotační pecí (Yazdani et al., 2019).....	40
Obrázek 16 - Reaktor s pevným ložem (Aysu et al., 2014).....	40
Obrázek 17 - Šnekový reaktor (Trávníček, 2015)	41
Obrázek 18 - Schéma technologie BTG v Malajsii (Venderbosch R. H. and Prins W., 2010)	42
Obrázek 19 - Schéma S-B-V technologie (Richers et al., 1999).....	43
Obrázek 20 - Schéma technologie COED (Blažek a Rábl, 2006)	44
Obrázek 21 - Schéma technologie Thermoselect (Yamada et al., 2004).....	45
Obrázek 22 - Schéma technologie Pyromatic (Honus, 2012).....	46
Obrázek 23 - Testovací pyrolýzní jednotka bez systému přípravy a podávání suroviny	51
Obrázek 24 - Půdorys dispozičního řešení testovací pyrolýzní jednotky v místnosti	52
Obrázek 25 - Pohled na nožový drtič materiálu	52
Obrázek 26 - Pohled na systém Biogreen	53
Obrázek 27 - Pohled na ventilátor a spalovací komoru	53
Obrázek 28 - Průběh experimentu - dávkování suroviny	54
Obrázek 29 - Schéma tenzometru Scaime F60x500	55
Obrázek 30 - Tenzometr Scaime F60x500	55

11 Seznam tabulek

Tabulka 1 - Výtěžnost jednotlivých frakcí dle Williamse (1996).....	26
Tabulka 2 - Chemické procesy během pyrolýzy (Ochodek et al., 2007).....	33
Tabulka 3 - Výtěžnost produktů pyrolýzy (Buah et al., 2007).....	35
Tabulka 4 - Členění testovací pyrolýzní jednotky do podsestav.....	50
Tabulka 5 - Přehled klíčových technologických celků v dispozici testovací jednotky...	51
Tabulka 6 - Hustota kondenzátu při 15 °C	58
Tabulka 7 - Analýza kondenzátu.....	59
Tabulka 8 - Procentuální složení plynu.....	60
Tabulka 9 - Čtrnáctidenní produkce odpadních plastů tří brněnských domácností (v kusech)	61

