

Paliva z plastového odpadu

Martin Juras

Bakalářská práce
2021

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Martin Juras**
Osobní číslo: **T18552**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Materiálové inženýrství**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Paliva z plastového odpadu**

Zásady pro vypracování

Jednou z možností, jak nakládat s plastovým odpadem, je výroba paliva pomocí pyrolýzy. Při pyrolýze dochází působením vysoké teploty při absenci kyslíku k rozložení dlouhých polymerních řetězců na oligomery a monomery. Jedná se o radikálový proces vedoucí ke vzniku stabilních sloučenin jako parafiny, isoparafiny, olefiny, naftaleny a aromatické sloučeniny. Těkavé uhlovodíky lze kondenzovat na kapalné palivo, ty nezkapalnitelné pak mohou sloužit jako plynné palivo. Vzniklé produkty však obsahují také nečistoty, zejména popel, snižující jejich kvalitu a nejsou vhodné k přímému použití. Cílem této rešeršní bakalářské práce je shromáždit informace o současných možnostech v této oblasti a nastínit trendy.

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- R. Thahir, A. Altway, S. R. Juliastutietal. Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column. Energy Reports 5 (2019) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.egy.2018.1>
- S. Anuar, D. Shafferina, F. Abnisa, W. M. A. WanDaud, M. K. Aroua. A review on pyrolysis of plastic wastes. Energy Convers. Manag. 115 (2016) 308–326. <http://dx.doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- J. Scheirs, W. Kaminsky (Eds.). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics: Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels. 2006, John Wiley & Sons, Ltd, Canada, ISBN: 978-0-470-02152-1.

Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **31. prosince 2020**
Termín odevzdání bakalářské práce: **21. května 2021**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 19. února 2021

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická náhrada do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

BACHERLOR'S THESIS AUTHOR'S DECLARATION

I take cognizance of the fact that:

- my Bachelor's thesis will be stored in electronic form in the university information system and will be available for viewing;
- my Bachelor's thesis fully adheres to the Act No. 121/2000 Coll. on Copyright and Related Rights and on Amendments to Certain Acts (Copyright Act), as amended, in particular to § 35 Paragraph 3;
- in accordance with § 60 Paragraph 1 of the Copyright Act, Tomas Bata University in Zlín is entitled to conclude a licence agreement on the utilisation of a school work within the scope of § 12 Paragraph 4 of the Copyright Act;
- in accordance with § 60 Paragraph 2 and 3 of the Copyright Act, I may use my work – Bachelor's thesis – or grant the licence for the utilisation thereof to another party only with prior written consent by Tomas Bata University in Zlín, which is in such a case entitled to claim from me an appropriate contribution to the reimbursement of the costs incurred by Tomas Bata University in Zlín due to the creation of the work (up to the full amount of this cost);
- if a software was provided for the preparation of the Bachelor's thesis by Tomas Bata University in Zlín or by other entities only for study and research purposes (i.e. for non-commercial use), the results of the Bachelor's thesis cannot be used for commercial purposes;
- if the output of the Bachelor's thesis is a software product, the source codes and/or the files of which the project is comprised are considered as an inseparable part of the thesis. Failure to submit this part may be a reason for failure to defend the thesis.

I declare

- that the Bachelor's thesis has been solely the result of my own work and that I have cited all the sources I had used. In case of publication of the results, I will be listed as a co-author.
- that the submitted version of the Bachelor's thesis and the version uploaded in electronic form in the IS/STAG system are identical in terms of their content.

In Zlín on:

Name and surname of student:

.....
Signature of student

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá možnostmi zpracovávání plastového odpadu pomocí metod pyrolýzy a zplyňování. Výsledkem těchto metod jsou pyrolýzní produkty, které mají své uplatnění např. v automobilovém průmyslu a dalších odvětvích. Pyrolýzu, tedy tepelný rozklad polymeru bez přístupu kyslíku, ovlivňuje řada faktorů. Samotný průběh i konečné produkty pyrolýzy tak ovlivňuje např. vstupní surovina, teplota, přítomnost katalyzátorů nebo zvolený typ reaktoru. Pro výrobu alternativního paliva pyrolýzou se nejčastěji využívají odpadní polyolefiny z důvodu dostupnosti a snadného zpracování. V závěru této práce je uveden praktický příklad jednotky OPTIMUS, která využívá pyrolýzní metody v České republice.

Klíčová slova: pyrolýza, plastový odpad, alternativní palivo, recyklace

ABSTRACT

This bachelor thesis deals with possibility of processing plastic waste using the method of pyrolysis and gasification. The resulting products of pyrolysis find application, for example, in the automotive industry and other industries. Pyrolysis is the thermal decomposition of a polymer without access to oxygen and is affected by a number of factors. The course itself and the final products of pyrolysis are thus influenced by, for example, the feedstock, temperature, the presence of catalysts or the selected type of reactor. Waste polyolefins are often used for the production of alternative fuels by pyrolysis due to their availability and ease of processing. At the end of this work a practical example of the Optimus unit in Czech Republic is described.

Keywords: pyrolysis, plastic waste, alternative fuel, recycling

Poděkování

Touto formou bych rád poděkoval vedoucí mé bakalářské práce paní Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za její pečlivé vedení práce, vstřícnost a ochotu.

Dále děkuji Martinu Hodanovi za zveřejnění informací k jednotce Optimus.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD.....	10
1 POLYMERY.....	12
1.1 POLYETYLENY.....	12
1.2 POLYPROPYLEN.....	14
1.3 POLYVINYLCHLORID.....	15
1.4 POLYETYLENTEREFTATÁL.....	16
1.5 POLYAMIDY.....	17
1.5.1 Polyamid 6.....	17
1.5.2 Polyamid 6,6.....	18
1.6 POLYSTYREN.....	18
2 RECYKLACE.....	19
2.1 MATERIÁLOVÁ RECYKLACE.....	19
2.1.1 Primární recyklace.....	19
2.1.2 Sekundární recyklace.....	19
2.2 CHEMICKÁ RECYKLACE.....	19
2.3 ENERGETICKÁ RECYKLACE.....	19
3 PYROLÝZA.....	20
3.1 HISTORIE PYROLÝZY.....	21
3.2 METODY PYROLÝZY PLASTŮ.....	21
3.2.1 Tepelné krakování.....	22
3.2.2 Katalytické krakování.....	22
3.2.3 Katalytické reformování.....	22
3.3 RYCHLOST PYROLÝZY.....	22
3.3.1 Rychlá pyrolýza.....	23
3.3.2 Pomalá pyrolýza.....	23
3.3.3 Flash pyrolýza.....	23
3.4 SPECIÁLNÍ PYROLÝZNÍ METODY.....	24
3.4.1 Hydropyrolýza.....	24
3.4.2 Plazmová pyrolýza.....	24
3.4.3 Mikrovlnná pyrolýza.....	25
3.5 PYROLÝZNÍ REAKTORY.....	26
3.5.1 Reaktor s pevným ložem.....	26
3.5.2 Reaktor s rotační pecí.....	27
3.5.3 Reaktor s fluidním ložem.....	28
3.5.4 Abláční (pánvový) reaktor.....	29
3.6 PRODUKTY PYROLÝZY PLASTOVÉHO ODPADU.....	30
3.6.1 Pyrolýzní polokoks.....	30

3.6.2	Pyrolýzní olej	30
3.6.3	Pyrolýzní plyn	30
4	ZPLYŇOVÁNÍ	31
5	JEDNOTKA OPTIMUS	32
	ZÁVĚR	34
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	35
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	35
	SEZNAM OBRÁZKŮ	39
	SEZNAM TABULEK	40

ÚVOD

Komoditní plasty se vyznačují výhodnými vlastnostmi jako nízká hmotnost, snadné zpracování, dobré mechanické a bariérové vlastnosti a další. Díky tomu jsou vhodné na výrobu obalů jak na potraviny, tak i např. na drogistické zboží či kosmetiku. Plastový obal je lehký, při jeho výrobě a zpracování se spotřebovává málo energie, chrání zabalené zboží a v případě potravin může značně prodloužit jejich trvanlivost a zabránit jejich plýtvání. V důsledku tohoto masivního používání plastů v obalovém průmyslu vzniká také velké množství odpadů.

V současné době se hledá optimální řešení pro eliminaci plastového odpadu. Nejedná se jen o plastový odpad v přírodě, což je problémem hlavně zemí třetího světa, ale také o vhodné využití sesbíraného použitého plastu smysluplným způsobem. V úvahu je potřeba vzít jak ekonomickou, tak i ekologickou stranu problému. Plastový odpad je cennou surovinou s velkým potenciálem. Jednou z možností, které se značně věnuje i legislativa, je posílení materiálové recyklace a přidávání plastového recyklátu do nových výrobků [1]. V současné době je ovšem problémem nedostatek kvalitního recyklátu na trhu. Obaly se vyrábějí z různých druhů plastů a mnohdy obsahují řadu aditiv, které znesnadňují recyklaci a znehodnocují recyklát. Jedná se zejména o pigmenty.

Kromě materiálové recyklace je možné využít plastového odpadu pro výrobu energie spalováním. Plast obecně se vyznačuje vysokou výhřevností a je tedy cenným zdrojem energie. Problémem při spalování by mohly být toxické plyny uvolňované z některých druhů plastů (PVC). V této souvislosti je velmi žádoucí modernizace spaloven a zvýšení efektivity při zachytávání těchto zplodin. Při spalování se také uvolňuje oxid uhličitý, tedy skleníkový plyn.

Další možností, jak zpracovat odpadní plast, je chemická recyklace pyrolýzou. Pyrolýza je známá již z období několika století před Kristem. Tehdy byla využívána pro získávání dřevěného uhlí. Jedná se vlastně o termický rozklad molekul bez přístupu vzduchu. V 19. století se pyrolýzy začalo využívat i k výrobě olejů. Později, během druhé světové války byla využívána k výrobě pohonných hmot.

V současné době je možné využít pyrolýzu, případně v kombinaci s pomocnými látkami, k chemické recyklaci plastů, tedy k výrobě monomerů či alternativního paliva. V případě výroby alternativního paliva se tepelným rozkladem získává pyrolýzní olej, pyrolýzní plyn a uhlíkový zbytek. Tato cesta se zdá být výhodnou, avšak je potřeba brát

v úvahu energetickou náročnost procesu, aby výroba tepla potřebného pro pyrolýzu nebyla ekologicky a ekonomicky náročnější než prosté spalování.

1 POLYMERY

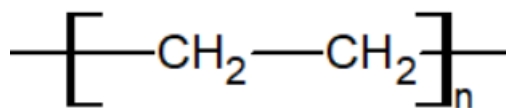
Polymery jsou přírodní či syntetické makromolekulární látky, které se vyrábějí z nízkomolekulárních sloučenin, tzv. monomerů. Množství monomeru, které se při polymerační reakci začlení do polymeru, je velké (řádově tisíce). Polymer se pak skládá ze stále se opakujících jednotky, meru, vycházející z monomeru. Polymery můžeme rozdělit na přírodní a syntetické, neboli uměle vytvořené.

Co se týče struktury, tak polymery nemusí obsahovat pouze monomery jednoho typu. Tyto polymery, které obsahují ve své struktuře více různých monomerů se nazývají kopolymery. Ty se vyrábějí za účelem zlepšení vlastností daného materiálu.

Přírodními polymery jsou např. pevné části všech rostlin, obsahující zejména celulózu nebo lignin. Mezi syntetické polymery se řadí např. polyetylen a polypropylen (polyolefiny), polystyren, polyvinylchlorid atd. [2] [3]

1.1 Polyetyleny

Polyetylen (PE) je semikrystalický polymer obsahující ve své struktuře pouze atomy uhlíku a vodíku (Obrázek 1). Existuje celá řada různých typů polyetyleny, zejména se však rozdělují na základě hustoty. Nízkohustotní typ (LDPE) se vyrábí radikálovou polymerací, má rozvětvené polymerní řetězce a vyznačuje se výbornými zpracovatelskými vlastnostmi. Vysokohustotní typ (HDPE) se vyrábí iontovým mechanismem s využitím Ziegler-Nattových či Metalocenových katalyzátorů a je tvořen lineárními řetězci s minimem větvení. Tento typ má obecně lepší mechanické vlastnosti [4].



Obrázek 1: Sumární vzorec polyetyleny

Pyrolyzní zpracovávání polyetyleny a i dalších plastů je ovlivňováno průběhem tepelné degradace, přítomností katalyzátorů, typem reaktoru, tlakem, časem setrvání v reaktoru a dalšími faktory. Využívají se typově dvě metody, a to metoda tepelného a katalytického krakování [5]. Srovnáním těchto dvou metod v případě HDPE se zabýval Lee a kol. [6]. Při tepelném krakování při teplotě 430 °C vznikají hlavně aromatické parafinové sloučeniny a v menší míře olefinové složky.

Pro lepší výtěžek se využívá katalytického krakování, které používá v procesu katalyzátory, jako jsou: zeolity, oxid hlinitý, oxid křemičitý nebo katalyzátor FCC (fluid catalytic cracking) obsahující oxid hlinitý i oxid křemičitý v určitém poměru a s definovanou morfologií. Při stejné teplotě katalytického krakování, kdy jako katalyzátor byl použit FCC katalyzátor, se primárně (až z 80 %) získají olefinové produkty s vyšším oktanovým číslem. Získává se tedy zejména lehčí ropný produkt v kapalné fázi (Tabulka 1) [6].

Tabulka 1: Obsah produktů po tepelné či katalytické degradaci odpadního HDPE při teplotě 430 °C [6]

Typ pyrolýzy	Plyn (%)	Kapalina (%)	Zbytek (%)
Tepelná pyrolýza	20	75,5	4,5
Katalytická pyrolýza	19,4	79,7	0,9

Seo a kol. [6] ve své studii srovnávali různé katalyzátory krakování, viz. Tabulka 2. Je vidět, že složení získaného produktu značně závisí na typu použitého katalyzátoru. Za katalytické pyrolýzy při použití katalyzátorů oxidu hlinitého nebo zeolitu je možné dosáhnout přibližně stejného procentuálního výsledku kapaliny, jako při termickém krakování. Složení kapalné fáze však bude jiné. Použitý katalyzátor má také značný vliv na konečné složení kapalného produktu pyrolýzy.

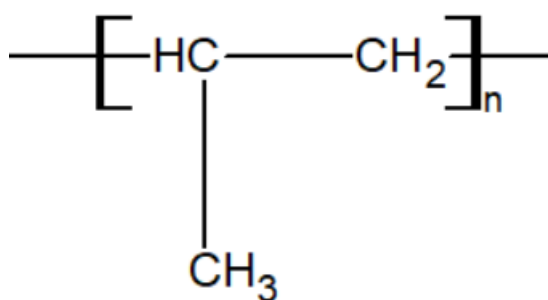
Tabulka 2: Obsah produktů po tepelné či katalytické degradaci odpadního HDPE při teplotě 430 °C a složení vzniklé kapalné fáze [6]

Typ pyrolýzy	Výnosy produktů			Složení kapalné fáze		
	Kapalina (%)	Plyn (%)	Pevný zbytek (%)	C6–C12	C13–C23	>C24
Termické krakování	84	13	3	56,55	37,79	5,66
ZSM-5 (prášek)	35	63,5	1,5	99,92	0,08	0
Zeolit Y (prášek)	71,5	27	1,5	96,99	3,01	0
Zeolit	81	17,5	1,5	86,07	11,59	2,34
Modernit	78,5	18,5	3	71,06	28,67	0,27
Oxid křemičitý (prášek)	78	21	1	91,31	8,69	0
Oxid hlinitý (prášek)	82	15,9	2,1	53,02	43,27	3,71

Při použití katalyzátoru ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), což je hlinitokřemičitanový zeolit, je dosaženo nejvyššího procentuálního zastoupení plynné fáze oproti ostatním katalyzátorům. Z tabulky je patrné, že za použití zeolitů a oxidu křemičitého se získá největší procentuální zastoupení uhlovodíků v rozsahu C6–C12. [7]

1.2 Polypropylen

Polypropylen (PP) je stejně jako polyetylen semikrystalický polymer a rovněž se skládá pouze z atomů uhlíku a vodíku (Obrázek 2). Na rozdíl od polyetyleny však obsahuje boční metylenový substituent, který představuje prostorovou překážku. Z tohoto důvodu se vyrábí iontovou komplexně-koordinační polymerací, kdy se získá stereoregulární polymer se schopností krystalizace. V praxi se vyrábí zejména izotaktický PP. [4]



Obrázek 2: Sumární vzorec polypropylenu

Společně s polyetylenem se řadí do skupiny takzvaných polyolefinů. Polyolefiny mají velmi podobné vlastnosti. Tepelná degradace polypropylenu může být velmi komplexní, a to zejména z důvodu lokace bočního substituentu a distribuce molární hmotnosti [8] [9]. V Tabulce 3 jsou uvedeny procentuální obsahy výsledných produktů získaných při pyrolýze v reaktoru s fluidním ložem [10]. Tabulka 4 pak ukazuje složení plynné fáze po rychlé pyrolýze polypropylenu [10].

Tabulka 3: Hmotnostní bilance polypropylenu zpracovaného pomocí rychlé pyrolýzy v reaktoru s fluidním ložem při tlaku 1 atmosféry [10]

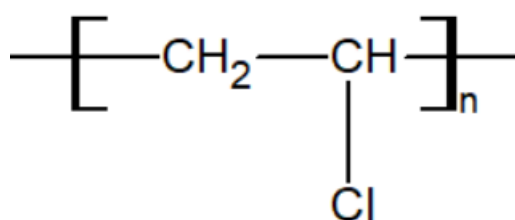
Parametry		Hmotnostní bilance		
T (°C)	m (g)	plyn (%)	kapalina (%)	pevný zbytek (%)
510	3	6,3	93,7	0
550	3	6,5	69,8	23,7
740	3	49,6	48,8	1,6
760	3	51,4	46,9	1,7

Tabulka 4: Složení plynné fáze po rychlé pyrolýze polypropylenu [10]

T (°C)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₆ (%)	C ₂ H ₄ (%)	C ₃ H ₈ (%)	C ₃ H ₆ (%)	C ₄ H ₁₀ (%)	C ₄ H ₈ (%)
550	3,7	6,8	6,9	22,8	10,3	16,6	4	30
740	1,4	56,9	8,1	28	0,2	7,5	0,8	0,8

1.3 Polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid (PVC) obsahuje kromě uhlíku a vodíku ve své struktuře i chlor (Obrázek 3). Vyrábí se radikálovou polymerací, nejčastěji v suspenzi. Obsahuje jen velmi malé krystalické oblasti. [4] Množství chloru v PVC dosahuje až 57 hmotnostních procent.



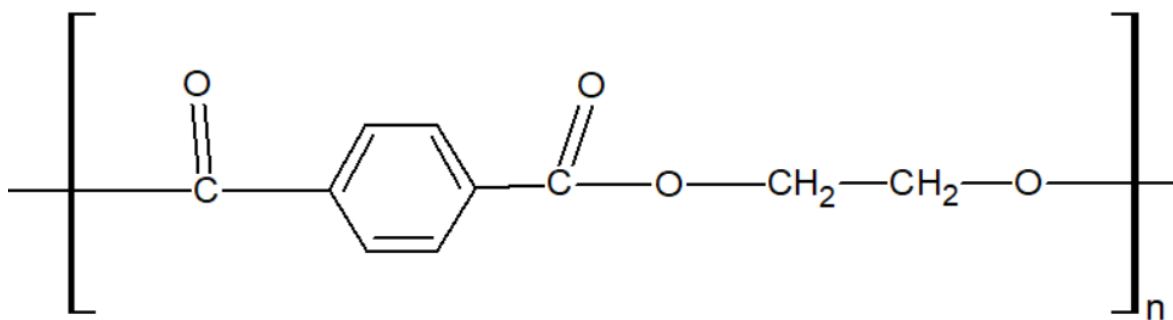
Obrázek 3: Sumární vzorec polyvinylchloridu

Při pyrolýze PVC se uvolňuje kyselina chlorovodíková, která působí korozivně a toxicky. Přítomnost PVC v pyrolýzním oleji je nevhodná, tudíž se v praxi pyrolýza PVC využívá jen v omezeném měřítku [11]. Pokud vstupní suroviny obsahují 1–3 % PVC, tak přítomnost chloridů v pyrolýzním oleji činí 5 000–10 000 ppm. Obsah HCl se snižuje pomocí metody vstřikování hydroxidu vápenatého. Tento proces probíhá už v samotném reaktoru, kde se přidává hydroxid vápenatý ke vstupnímu materiálu.

Je důležité, aby obsah HCl ve výsledném pyrolýzním oleji byl co nejmenší, aby nedocházelo ke korozi motoru. Řádově by množství chloridů v pyrolýzním oleji nemělo přesáhnout hodnotu 10 ppm. Pak je možné využívat pyrolýzní olej i z PVC. Největším problémem jsou vysoké náklady na neutralizaci kyseliny chlorovodíkové, která vzniká díky tepelnému krakování. [10]

1.4 Polyetylentereftalát

Polyetylentereftalát (PET) je pomalu krystalizující polymer, může se tedy nacházet jak v krystalickém, tak i amorfním stavu (Obrázek 4). Vyrábí se polykondenzací kyseliny tereftalové (případně jejího dimetylésteru) s etylenglykolem. [4]



Obrázek 4: Sumární vzorec polyetylentereftalátu

PET se dá za použití vhodných metod zcela chemicky rozložit až na základní monomery. Mezi vhodné způsoby jeho depolymerace patří metanolýza, glykolýza, hydrolyza či aminolýza. Nejjednodušší a také nejstarší metodou z nich je glykolýza. Je to metoda katalytické pyrolýzy. Probíhá za teplot od 180 do 250 °C s přebytkem glykolu ve třech fázích: oligomery, dimery a monomery. Glykol proniká do polymeru, kde způsobí botnání. Poté reaguje s esterovou vazbou a degraduje PET. Velmi důležité jsou zde podmínky, při kterých reakce probíhá. Jedná se o teplotu, reakční dobu, druhu katalyzátoru a další. Díky této metodě vznikají jak monomery, tak i oligomerní produkty a polyoly. Produkty následně mohou být využity ještě pro syntézu nenasycených polyesterů, polyuretanů, epoxidových pryskyřic atd. [12] [13]

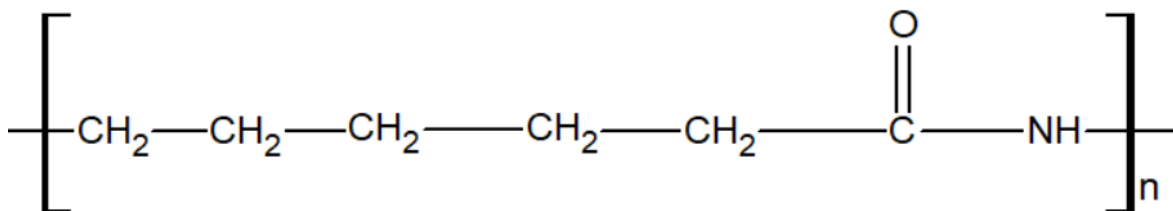
1.5 Polyamidy

Polyamidy (PA) jsou skupina polymerů, které ve svých řetězcích obsahují amidovou vazbu CONH. Vyrábějí se zejména polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin. Mezi nejdůležitější polyamidy se řadí PA 6, PA 6,6 a PA 6,10. Tyto polymery tvoří vodíkové můstky a jsou semikrystalické. [4]

1.5.1 Polyamid 6

Polyamid 6 (PA 6) se vyrábí hydrolytickou polykondenzací z ϵ -kaprolaktamu, případně iontovou polymerací (Obrázek 5). Tento polymer je možné rozložit na základní monomer ϵ -kaprolaktam katalytickou pyrolýzou při teplotách mezi 410 a 490 °C. Výsledným produktem je pyrolýzní olej obsahující dusík, malé množství alkanů, alkennitrily a další sloučeniny. [10]

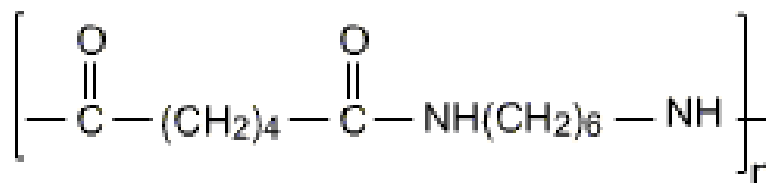
[14]



Obrázek 5: Sumární vzorec polyamidu 6

1.5.2 Polyamid 6,6

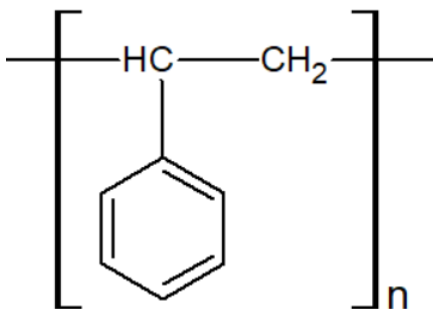
Polyamid 6,6 (PA 6,6) se vyrábí polykondenzací kyseliny adipové a hexametylendiaminu (Obrázek 6). Při pyrolýze za podobných teplot jako v případě PA 6 vznikají po přeskupení amidové skupiny produkty hexandinitril, N-5-hexenyl-1-kyanopentanamid a ϵ -kaprolaktam. Pyrolýzní olej kromě toho obsahuje navíc alkandieny, cykloalkeny, cyklopentanon, hexandinitril a i alkylaminy. [10]



Obrázek 6: Sumární vzorec polyamidu 6,6 [4]

1.6 Polystyren

Polystyren (PS) je amorfní polymer, který se vyrábí radikálovou polymerací ze styrenu, nejčastěji v suspenzi (Obrázek 7). [4] Polystyren je jeden z dalších polymerů, který je schopen degradovat na monomer. Hlavním produktem při využití pyrolýzy je kapalina, které se dá získat až z 99,7 %. Kapalným produktem bývá většinou styren, dále pak toluen, difenyletan, propan a další aromatické sloučeniny. Plynná složka se zde nachází pouze v omezeném množství. V této složce se nachází eten, etan, metan a propan. Obsah plynné části se zvyšuje s poklesem teploty daného procesu, a také zkrácováním doby pyrolýzy. [15] [10]



Obrázek 7: Sumární vzorec polystyrenu

2 RECYKLACE

Slovo recyklace vyjadřuje obnovu či opětovné využití všeho, co je již bráno jako odpad a už neslouží svému účelu. Recyklovat se dá prakticky každý výrobek i materiál. [16]

Recyklace se dá rozdělit na recyklaci chemickou, materiálovou a energetickou. [13]

2.1 Materiálová recyklace

Materiálová recyklace v podstatě odpovídá primární a sekundární recyklaci. [16]

2.1.1 Primární recyklace

O primární recyklaci se jedná tehdy, když daný materiál ani výrobek není nijak měněn. To znamená, že použitý výrobek se bez jakékoliv mechanické či chemické úpravy používá dál buď ke stejnému, nebo i jinému účelu. Příkladem primární recyklace je opakované použití PET láhve, mikrotenového sáčku aj. Primární recyklace by se dala popsat jako využití z druhé ruky. [16]

2.1.2 Sekundární recyklace

Sekundární recyklace je taková, že použitý výrobek je mechanicky upraven za účelem opětovného využití, přičemž velmi často nemá stejné využití jako předtím. Příkladem mohou být textilní vlákna vyrobená z použitých PET lahví. [16]

2.2 Chemická recyklace

Kromě materiálové recyklace je možnost využívat zpětně odpadní plasty i chemickou cestou. Jedná se vlastně o terciální recyklaci. Ta je ovšem finančně náročnější, ale na druhou stranu poskytuje dostatečně čistý produkt ve formě monomerů, ze kterých je možné vyrobit nový polymer. Touto recyklací je možnost získávat také jiné petrochemické sloučeniny než monomery. Mezi typické metody chemické recyklace patří pyrolýza, zplyňování, kapalinou katalyzované krakování a hydrokrakování. [13]

2.3 Energetická recyklace

Energetická recyklace spočívá ve využití plastového odpadu jako paliva pro získání tepelné (elektrické) energie. Plasty obecně mají vysokou výhřevnost a při kontrolovaném spalování je tento způsob recyklace velmi efektivní. [4] [17]

3 PYROLÝZA

Pyrolýza nebo také termolýza je označována jako metoda, která je založena na termickém molekulárním rozkladu organického materiálu. Jedná se o jednu z neúčinnějších metod pro ušetření ropných produktů. Hlavním účelem je zpětné zpracování odpadu, tedy forma recyklace (Obrázek 8). Základním principem této metody je rozpad vysokomolekulárních látek na látky nízkomolekulární. Jedná se tedy o tepelnou degradaci, kterou lze popsat jako depolymeraci. V průběhu depolymerace jsou přerušovány primární vazby mezi uhlíky v hlavním řetězci polymeru a uvolňují se monomery. Ne u každého polymeru dochází k depolymeraci, v některých případech se uvolňují jiné sloučeniny, příkladem může být tepelná degradace polyvinylchloridu.

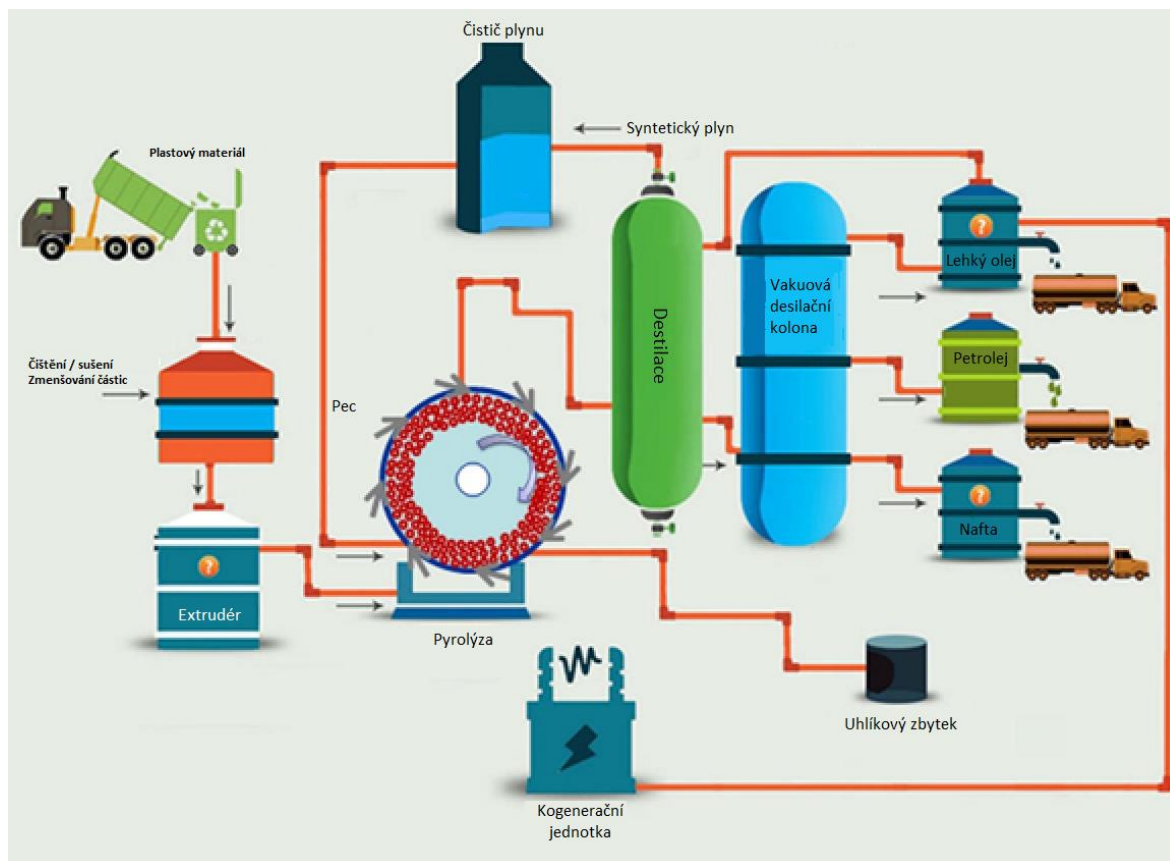
Pyrolýza probíhá za nepřístupu vzduchu či kyslíku (materiál nehoří). Teplota, na kterou se daný materiál zahřívá, se pohybuje přibližně v rozmezí 150 až 1 000 °C. Na základě rozdílu teplot se pyrolýza dělí do tří skupin:

- nízkoteplotní do 500 °C;
- středněteplotní od 500 do 800 °C;
- vysokoteplotní nad 800 °C.

Jedná se o endotermní proces, spotřebovává se tedy teplo. Pyrolýzu je dále možné rozdělit podle rychlosti ohřevu daného materiálu na rychlou a pomalou.

Pyrolýzou vznikají tři produkty: pyrolýzní polokoks, pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn. Vlastnosti těchto produktů jsou ovlivněny jak teplotou, délkou ohřevu, tak i tlakem, ale i vlastnostmi používaných katalyzátorů.[10] [18]

Na základě složení plastového materiálu, který je přiváděn do pyrolýzní kolony, je zastoupen určitý podíl každé složky, tedy plynné, kapalné a pevné. V praxi jsou pro pyrolýzu nejvíce využívány reaktory s fluidním ložem, vsádkové reaktory a šnekové reaktory. [6]



Obrázek 8: Koloběh zpracování plastového odpadu od samotného sběru až po výsledný produkt pyrolýzy [13]

3.1 Historie pyrolýzy

Slovo pyrolýza pochází z řeckých dvou slov a to pyros – oheň a lýsis – uvolňovat. Historicky se dá začátek používání tohoto procesu zařadit až několik století před Krista. Tehdy byla využívána metoda pomalé pyrolýzy, která probíhala v takzvaných milířích. Milíř je již od starověku využíván pro výrobu dřevěného uhlí. Jedná se o dřevěnou pyramidu, která je utěsněna hlínou. V objektu se nacházejí otvory, aby dovnitř proudil vzduch na rozhoření. Průběh této pyrolýzy trval několik desítek hodin až několik dní. [19]

3.2 Metody pyrolýzy plastů

Existují tři metody pyrolýzy plastů, a to tepelné krakování, katalytické krakování a katalytické reformování. Všechny tyto metody mají svůj vlastní charakteristický proces. [10]

3.2.1 Tepelné krakování

Tepelné krakování je nejjednodušší z výše zmíněných metod. Stejně jako ostatní se využívá pro zpracování odpadních plastů. Principem metody je rozklad polymeru v důsledku překonávání aktivační energie. Produktem jsou převážně kapalné frakce, složené hlavně z uhlovodíků o špatné kvalitě. Tyto frakce obsahují velké množství olefinů. Většina produktů z polyetyleny jsou alkany. [10]

3.2.2 Katalytické krakování

V průběhu katalytického krakování dochází k několika reakcím, a to např. štěpení řetězce, přenos vodíku či kondenzace. Tento proces je také ovlivněn tlakem a teplotou, navíc však ještě přítomnými katalyzátory, jako jsou oxid křemičitý či oxid hlinitý. Nicméně tyto katalyzátory nejsou již zpětně recyklovatelné. Tato metoda je velmi rychlá, a také citlivá na čistotu vstupního materiálu z důvodu výsledného produktu. [10]

3.2.3 Katalytické reformování

Katalytické reformování je principiálně stejné jako katalytické krakování. Rovněž se využívají katalyzátory, čímž se zvýší produkce i kvalita produktu. Na rozdíl od katalytického krakování jsou však katalyzátory zpětně recyklovatelné. Díky tomu má z uvedených tří metod největší využití v praxi. [10]

3.3 Rychlost pyrolýzy

Pyrolýzu je možné klasifikovat také na základě rychlosti ohřevu a rozdílu teplot na rychlou, pomalou a flash pyrolýzu. [20]

3.3.1 Rychlá pyrolýza

Při rychlé pyrolýze je hlavním účelem získat co největší množství kapalné fáze. Dochází při ní k prudkému ohřevu daného materiálu rychlostí 450 až 1 000 °C za minutu. Nejčastěji se využívá rozsah teplot 450–600 °C, za kterých proces probíhá. Teplota se musí pečlivě kontrolovat. Kromě toho se nesmí dlouho zdržovat plynná fáze v reaktoru z důvodu ochlazení a následné kondenzace par a aerosolů, které by mohly následně podléhat dalším reakcím. Mezi produkty se řadí aerosoly, zkapalnitelné plyny a nezkapalnitelné plyny v poměru 60–75 hm. %, tuhé zbytky 15–25 hm. % a plyny 10–20 hm. %. Aby se dosáhlo co největšího množství produktu, je nutné materiál nadrtit. [20] [21]

3.3.2 Pomalá pyrolýza

Pomalá pyrolýza neboli karbonizace je metoda, která již byla v minulosti využívána za účelem získání dřevěného uhlí. Je prakticky nejjednodušší a zároveň neekonomičtější ze zmíněných metod. Tato technologie funguje na principu pomalého ohřívání materiálu bez přítomnosti kyslíku. Probíhá při teplotách okolo 450 °C. Rychlost zvyšování teploty se pohybuje přibližně mezi 5 a 7 °C/min. Probíhá v řádu hodin až několika dní. Produkty této metody jsou pyrolýzní plyn, pyrolýzní olej a koks.

Výhodou této metody je, že reaktory, které jsou využívány pro pomalou pyrolýzu, jsou levné a jsou schopny zpracovávat různé druhy materiálů. Materiál je nutné nechat dlouhou dobu v reaktoru. Největším výtěžkem této metody je pevný produkt. Nejvíce se pomalá pyrolýza uplatňuje u válcových pecí. [20]

3.3.3 Flash pyrolýza

Flash neboli blesková pyrolýza je nejrychlejší metodou. Proces probíhá při teplotách 900–1 300 °C a doba zdržení vstupního materiálu je řádově několik desetin až jednotek vteřin. Tudíž rychlost ohřevu vstupního materiálu je přibližně 1 000 °C/s. Je nutné, aby velikost částic zde byla co nejmenší z důvodu krátkého pobytí materiálu uvnitř reaktoru. Tato metoda může využívat reaktory s fluidním ložem, rotační kuželové reaktory, ablační reaktory a další. [22] [23] Primárním produktem je zde pyrolýzní olej. Zbytkový pyrolýzní plyn a pevný zůstatek se následně využívají na teplo, které zahřívá reaktor. [24]

3.4 Speciální pyrolýzní metody

Mezi speciální metody pyrolýzy se řadí zejména hydropyrolýza, plazmová pyrolýza a mikrovlnná pyrolýza. [20]

3.4.1 Hydropyrolýza

Hydropyrolýza probíhá ve dvou krocích, a to hydrokrakování a pyrolýza. Jedná se o katalytickou termochemickou přeměnu organického materiálu na výstupní produkt, kterým je primárně kapalný olej. Reaktor je složen z fluidního lože, které obsahuje katalyzátor. Proces probíhá za teplot mezi 400 a 500 °C za tlaku 15 až 35 atmosfér. Jedná se tedy o metodu rychlé pyrolýzy, kdy se v reaktoru uvolňují těkavé složky. V daném čase, kdy se vstupní materiál nachází v plynné fázi, reaguje s molekulami vodíku a daným katalyzátorem. Probíhá tedy deoxygenace a atomy vodíku jsou díky následné dehydrataci obsaženy ve zbytkové vodě.

Kromě toho zde probíhá i dekarboxylace a dekarboxylace, což jsou procesy oddělující CO a CO₂. Všechny tyto reakce jsou exotermické. Výsledný produkt má malý obsah kyslíku a číslo kyselosti menší než 1. [13]

3.4.2 Plazmová pyrolýza

Plazmová pyrolýza je jednou z nejmodernějších zpracovatelských technologií, která využívá plazmatického výboje ke zpracování plastového odpadu. Metoda tedy využívá plazma, což je vodivé médium, které obsahuje zhruba stejný počet jak elektronů, tak i protonů. Vzniká při ionizaci atomů v plynu. Někdy bývá označováno i jako čtvrté skupenství. Díky teplu, které vzniká plazmatem, je možné bezpečně zpracovat prakticky všechny druhy odpadu, ať už je to biomedicínský odpad, plastový odpad, průmyslové toxické nebezpečné odpady atd. [25] [26] [27]

V praxi probíhá plazmová pyrolýza tak, že se do násypky nasype odpad, který je již předem upraven podle určeného kritéria (vysušení materiálu, či rozdrčení na malé částice). Dále pak tato směs putuje do plazmového reaktoru, který obsahuje grafitové elektrody, mezi kterými prochází proud, a navíc je k nim přiváděn plazmový plyn. Plazmovým plynem může být argon, dusík nebo vzduch. Zde je tedy materiál zplyňován při teplotě od 2 000 do 10 000 °C. Veškerý materiál nelze zplynit, je tedy nutná vitifikace (zeskelnění). Jedná se tuhé zbytek.

Mezi elektrodami dochází k rozložení jak organické, tak i anorganické části na plynnou a kapalnou složku. Výrazně převažující složkou je v tomto případě plynná část, která se označuje jako „syngas“ či syntézní plyn. Syngas obsahuje převážně vodík, oxid uhelnatý a v omezeném množství může také obsahovat oxid siřičitý, chlorovodík a vodní páru. Tento výsledný syntézní plyn je velmi hořlavý, a proto se využívá pro výrobu tepla a elektřiny. [25] [28]

3.4.3 Mikrovlnná pyrolýza

Mikrovlnná pyrolýza využívá pro svůj ohřev mikrovlnné záření na frekvencích 915 MHz až 2,45 GHz, což odpovídá vlnovým délkám v řádu desítek cm. Nejčastěji se využívá pro zpracování odpadů, jako jsou plasty, kávové slupky, odpadní kaly atd. Do některých materiálů, kterými mikrovlnné záření prochází, či jej absorbují velmi špatně, jsou přidávány receptory, které jsou schopny absorbovat mikrovlnné záření. Zde se jako receptor využívá částicový uhlík. Materiál tedy přijme záření, tím získá potřebnou teplotu k zahájení pyrolýzy.

Mezi hlavní produkty mikrovlnné pyrolýzy se řadí těkavé produkty (pyrolýzní oleje), či nezkondenzovatelné plynné frakce (pyrolýzní plyny). Proces mikrovlnné pyrolýzy byl např. použit u vysokohustotního polyetyleny a při použití uhlíkového míchaného lože se při teplotě 600 °C získalo až 80 % oleje, přičemž nevznikl žádný pevný zbytek (Tabulka 5). Zpracovávání ojetých pneumatik či čistírenských kalů již není tak výhodné pro získávání oleje či plynů. Vzniká totiž velké množství pevných zbytků. [29]

Tabulka 5: Složení produktu v hmotnostních procentech po mikrovlnné pyrolýze [29]

Druh odpadu	Plyny	Olej	Pevné zbytky
Odpadní motorový olej pro automobily	8	85	7
Plastový odpad (HDPE)	19–21	79–81	0
Čistírenské kaly	36–63	2–8	30–60
Ojeté pneumatiky	10	50	40

3.5 Pyrolýzní reaktory

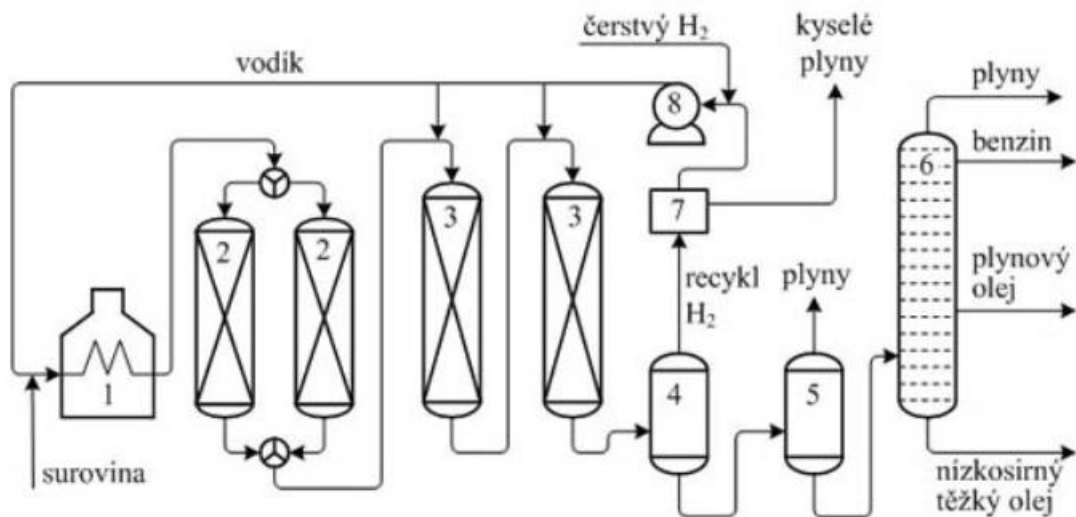
Nejdůležitější částí celé pyrolýzní kolony je její reaktor. Pyrolýzní reaktor je jednotka, kde probíhá samotná pyrolýza. Do reaktoru přes násypku přichází materiál a ten se ohřívá. Existuje mnoho typů reaktorů, mezi nejdůležitější patří:

- rotační kuželový reaktor;
- reaktor s pevným ložem;
- reaktor s fluidním ložem;
- ablační reaktor.

Typově jich ale existuje mnohem více. Většina těchto reaktorů pracuje za atmosférického tlaku. [30]

3.5.1 Reaktor s pevným ložem

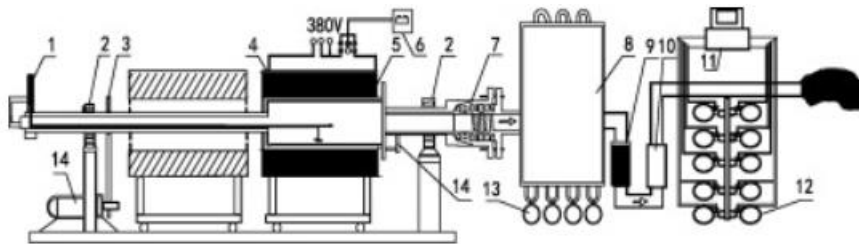
Reaktor s pevným ložem je konstrukčně nejjednodušší (Obrázek 9). Je charakteristický pomalou výhřevností, což vede k nízkému součiniteli prostupu tepla. Díky pomalé výhřevnosti je tudíž rozměrově větší materiál nerovnoměrně ohříván. Reaktory s pevným ložem se využívají hlavně pro stanovení podmínek, které ovlivňují samotný proces pyrolýzy, tedy pro stanovení metodiky pyrolýzy. [12]



Obrázek 9: Schéma reaktoru s pevným ložem (1 – pec, 2 – ochranné reaktory, 3 – hydrokrakovací reaktory, 4 – vysokotlaký separátor, 5 – nízkotlaký separátor, 6 – frakční kolona, 7 – vypírka kyselých plynů, 8 – vodíkový kompresor) [31]

3.5.2 Reaktor s rotační pecí

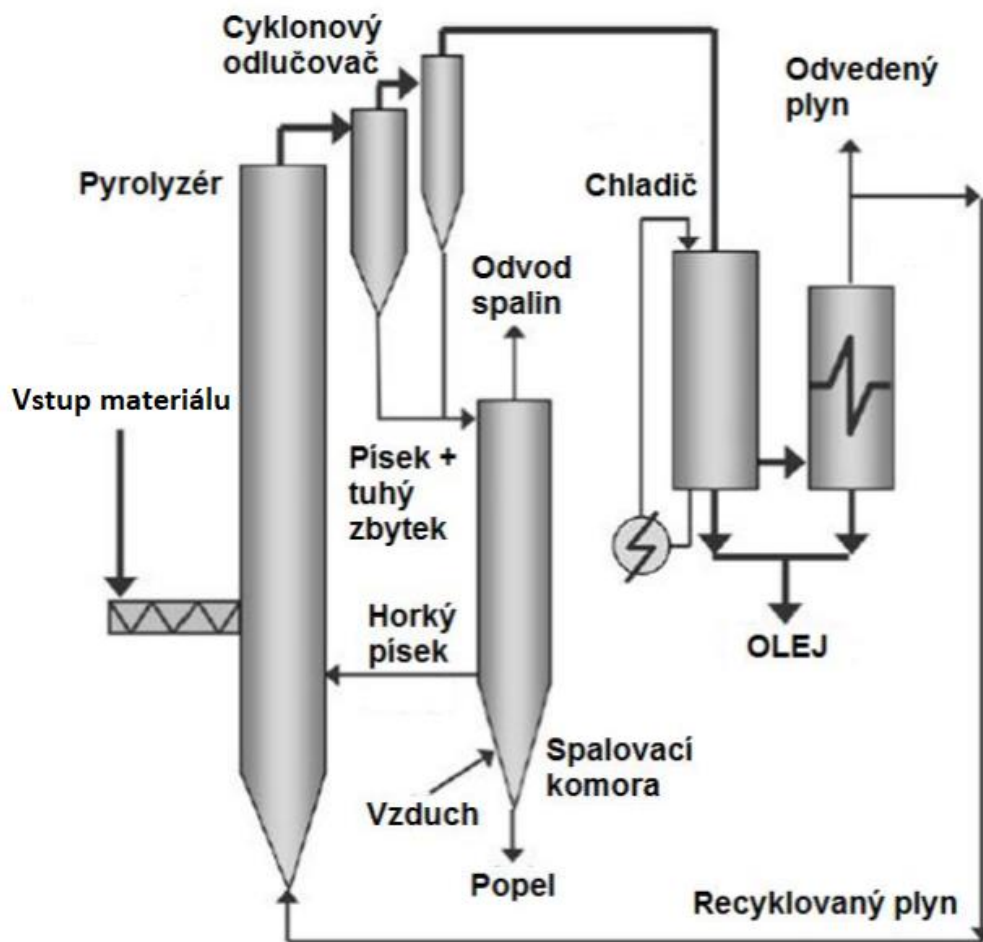
Ve srovnání s reaktorem s pevným ložem je reaktor s rotačním ložem (Obrázek 10) účinnější z hlediska vyšší výhřevnosti zpracovávaného materiálu. Rychlost ohřevu nedosahuje vyšší teploty než 100 °C za minutu. Díky rotaci a náklonu pece dochází k rovnoměrnému promíchávání a prohřívání. Tento reaktor tedy využívá k prostupu tepla svoji stěnu, která přenáší teplo do materiálu. Materiál se v peci může zdržovat hodinu, ale klidně i déle. Zahřívání rotační pece probíhá elektricky nebo spalováním pyrolýzních plynů. [12]



Obrázek 10: Schéma reaktoru s rotační pecí (1 – teploměr, 2 – ložiska, 3 – stupňový převod, 4 – elektrická pec, 5 – rotační pec, 6 – teplotní regulátor, 7 – těsnění, 8 – dvoustupňový kondenzátor, 9 – filtr, 10 – akumulární průtokoměr, 11 – počítač, 12 – zařízení pro odběr vzorků plynu, 13 – plnicí a vypouštěcí otvor, 14 – nastavování rychlosti stroje) [12]

3.5.3 Reaktor s fluidním ložem

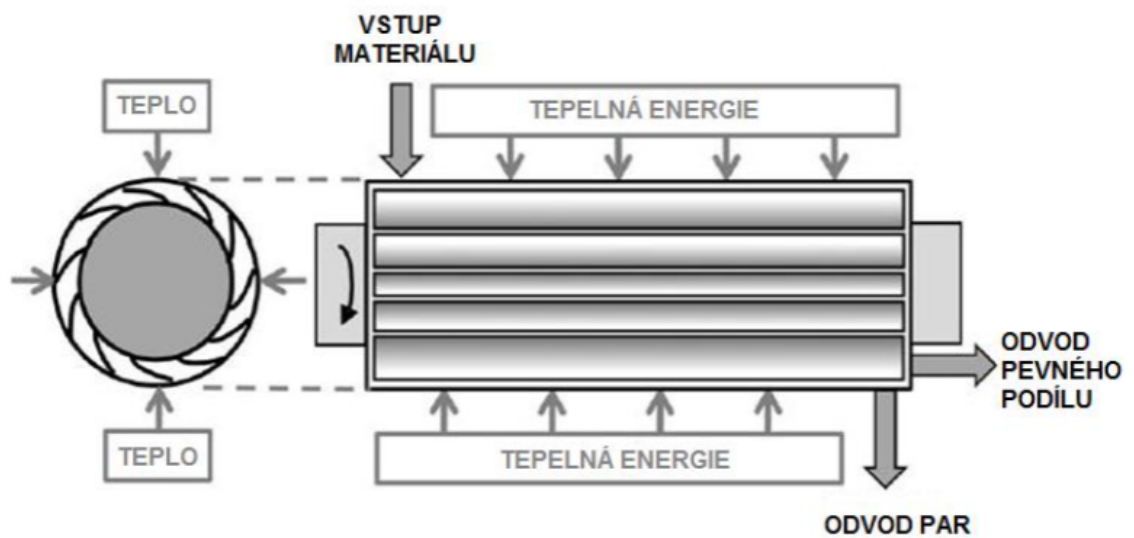
Reaktor s fluidním ložem (Obrázek 11) se vyznačuje rychlou výhřevností a dobrými míchacími poměry. Tento reaktor se využívá hlavně pro rychlou či bleskovou pyrolýzu. Dále nachází uplatnění při delším zdržení materiálu v reaktoru pro zkoumání sekundárního štěpení dehtu. Ve srovnání s ostatními reaktory má velké výhody při zpracování polymerů, např. dobrý přenos tepla. Důležité však je vybrat správné fluidizační činidlo (plyn). [12]



Obrázek 11: Schéma reaktoru s fluidním ložem [20]

3.5.4 Abláční (pánvový) reaktor

Metoda využívající ablačního reaktoru (Obrázek 12) se nazývá ablační pyrolýza. Ta využívá ke zpracování materiálu rychlou pyrolýzu. Veškeré předchozí reaktory nutně potřebovaly, aby velikost částic byla z důvodu ohřevu co nejmenší. V případě ablačního reaktoru tomu tak není. Abláční reaktor využívá tepla, které přenáší stěny reaktoru, tak jako reaktor s rotační pecí. [30]



Obrázek 12: Schéma ablačního reaktoru [20]

3.6 Produkty pyrolýzy plastového odpadu

Mezi produkty pyrolýzy plastového odpadu patří pyrolýzní polokoks, pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn. Kvalita těchto produktů závisí zejména na typu vstupního materiálu a jeho kvalitě. Kromě toho i na velikosti částic daného materiálu, pórovitosti, technologii, kterou je vstupní materiál či směs zpracovávána, na teplotě a dalších podmínkách. [20] [6]

3.6.1 Pyrolýzní polokoks

Pyrolýzní polokoks je zpravidla vedlejším produktem pyrolýzy. Polokoks je tvořen většinou uhlíkem, který je možné využít do gumárenských směsí pro výrobu pneumatik. [20]

3.6.2 Pyrolýzní olej

Pyrolýzní olej je hlavním produktem pyrolýzy. Jedná se o směs mnoha látek jako jsou např. fenolové sloučeniny, organické kyseliny a další. Pyrolýzní olej je možné využívat jako palivo pro dieselové motory, jako topný olej pro výrobu elektřiny nebo tepla v spalovnách. [20] [32]

3.6.3 Pyrolýzní plyn

Stejně jako pyrolýzní polokoks je i pyrolýzní plyn vedlejším produktem pyrolýzy. Po přečištění je možno jej využívat pro získávání jak tepelné, tak i elektrické energie. [20] [32]

4 ZPLYŇOVÁNÍ

Zplyňování spočívá v termochemické přeměně materiálu. Pro zplyňování je možné využívat jak biomasu, tak i plastový odpad. V první řadě probíhá pyrolýza a poté až začíná samotné zplyňování. Produktem zplyňování je syntézní nebo také syntetický plyn, který obsahuje složky H_2 , CO , méně pak CO_2 , H_2O , CH_4 , vyšší uhlovodíky a N_2 . Při zplyňování biomasy a plastového odpadu dohromady se dosahuje vyššího množství vodíku, přičemž se snižuje obsah CO .

Vzniklý syngas je možné využívat pro spalování, nebo je možné jej použít do paliv či na výrobu chemikálií. Jeho nevýhodou je však obsah dusíku, který snižuje výhřevnost. Zplyňování probíhá od teploty $500\text{ }^\circ\text{C}$ a výše při tlacích od atmosférického do 33 bar. Jako média se pro zplyňování využívá stlačený vzduch, kyslík, pára, nebo kombinace těchto plynů. [33] [34]

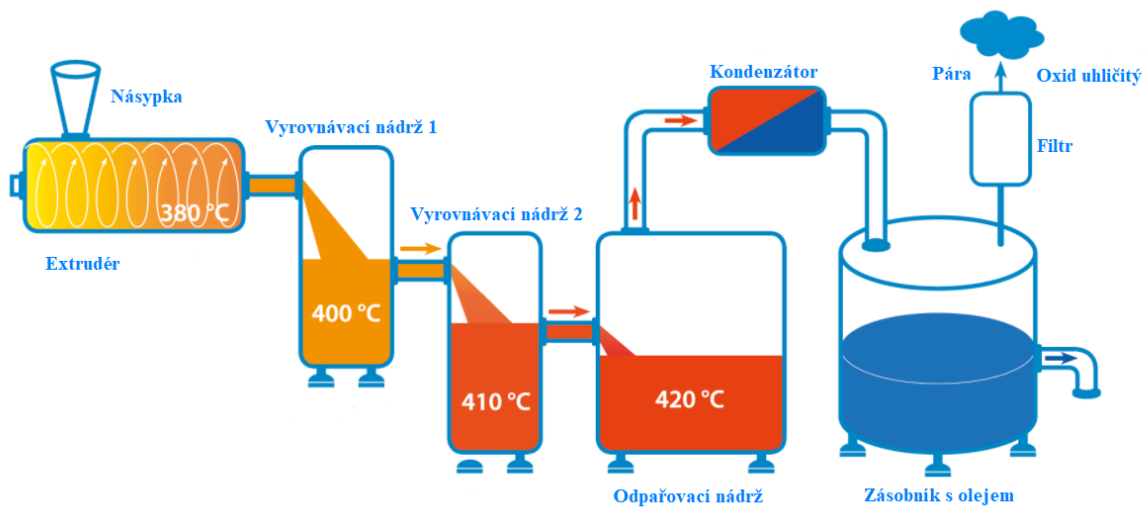
5 JEDNOTKA OPTIMUS

Jednotka OPTIMUS (Obrázek 13) vznikla v České republice za účelem recyklace plastového odpadu již v roce 2010. V tomto roce byla jednotka schopna laboratorně zpracovat přibližně 2 kg odpadu za den. Po pár letech po uvedení do provozu se tato jednotka rozšířila a zvýšila svoji účinnost až na 1 200 kg za den. OPTIMUS je navržen na kontinuální proces. V této jednotce je využita metoda tepelného krakování, tedy bez použití katalyzátorů. Proces má téměř nulové emise a nejsou produkovány žádné toxické zbytky.

Pyrolýza probíhá v rozmezí teplot od 300 do 420 °C. Jedná se tedy o nízkoteplotní pyrolýzu. OPTIMUS je schopen zpracovávat materiál jak směsný, tak i samostatný. Nezpracovává však veškerý materiál, pouze polyetylen (jak vysokohustotní, tak i nízkohustotní), polypropylen a polystyren. PET jednotka OPTIMUS nezpracovává z důvodu vyšší teploty odpařování a tání, dále nezpracovává PVC z důvodu obsahu chlóru, který je nežádoucí, jak pro technologii, tak i pro výsledný produkt. Další plasty se nepoužívají, většinou z ekonomického důvodu. Vstupní odpadový materiál pochází ze žlutých kontejnerů, ze kterých se následně odpad dotřídí na požadovanou čistotu (minimálně 95 ppm) a pošle do procesu zpracování. Zde se materiál zahřívá na požadovanou teplotu a převádí na výsledný produkt.

Produktem pyrolýzy je minerální/pyrolýzní olej. Tento olej lze bez úprav použít jako palivo pro kogenerační jednotky, či do větších dieselových motorů, nebo generátorů. Dieselové motory však bývají upraveny tak, že obsahují přídatnou nádrž na naftu. Automaticky se přepíná mezi oběma nádržemi, kdy je primárně čerpán vyprodukovaný olej a jednou za přibližně 20 minut se přepne nádrž na diesel, který pročistí trysky. Olej je sám o sobě dosti viskózní, ale na druhou stranu velmi čistý, tudíž toto přepínání se využívá spíše preventivně pro udržení průchodnosti trysek. Olejové frakce je možné využívat i v petrochemickém průmyslu, ale až po jejich následné destilaci. První tato destilační část bude přidělena do jednotky OPTIMUS v září roku 2021.

Co se týče energetické bilance, tak na zpracování 1 kg odpadového materiálu je potřeba energie 1 kWh, aby se získal 1 l pyrolýzního oleje. Již dnes je známo, že energetická bilance se časem zlepší. Velký zájem o tyto produkty jeví rafinérské a petrochemické společnosti, zpracovatelé plastových odpadů a další. Kromě pyrolýzního oleje se získává v menší míře i pyrolýzní plyn a pevný uhlík. Uhlík se následně využívá například ve stavebnictví. Pyrolýzní plyn nachází uplatnění ve výrobě tepla či elektrické energie.



Obrázek 13: Konstrukce jednotky OPTIMUS [32]

ZÁVĚR

Jednou z možností nakládání s plastovým odpadem je chemická recyklace pyrolýzou za vzniku alternativního paliva, pyrolýzního oleje. Vedlejším produktem pak je pyrolýzní plyn a pyrolýzní polokoks – většinou uhlík. Efektivita získání oleje je vždy závislá na vstupním plastovém odpadu, na zvoleném typu pyrolýzy, podmínkách a typu reaktoru. Obecně jsou pro výrobu pyrolýzního oleje nejvhodnější polyolefiny a polystyren.

Existuje řada pyrolýzních postupů, lišících se zejména rychlostí ohřevu, pyrolýzní teplotou, použitím katalyzátorů či plynným médiem. Výběr konkrétní metody se přizpůsobuje vstupnímu materiálu a požadovanému výslednému produktu. Lze využít také speciálních metod pyrolýzy, např. plazmové. Pro různé typy pyrolýzy pak slouží řada reaktorů, lišících se ve své konstrukci.

Kromě klasické pyrolýzy je možné také zpracování plastového odpadu zplyňováním, které se provádí za vyšších teplot a získává se tzv. syngas, tedy syntetický plyn nacházející uplatnění např. při výrobě různých chemikálií.

V praxi je také představena pyrolýzní jednotka OPTIMUS, která se nachází v České republice a zpracovává odpad z polyetyleny, polypropylenu a polystyreny.

Pyrolýza se jeví jako vhodný způsob recyklace plastového odpadu, za předpokladu vysoké efektivity procesu a kvality konečného produktu, tedy pyrolýzního oleje.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Biodegradability of Plastics in the Open Environment Group of Chief Scientific Advisors, European Commission, Directorate-General for Research and Innovation, Unit 03 – Chief Scientific Advisors – SAM, EGE. European commission-1049, Brussels, 2020. https://ec.europa.eu/info/sites/default/files/research_and_innovation/groups/sam/ec_rtd_sam-biodegradability-of-plastics.pdf
- [2] Polymer. *Britannica* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polymer>
- [3] Monomery a polymery v chemii. *ThoughtCo* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.thoughtco.com/monomers-and-polymers-intro-608928>
- [4] NAVRÁTILOVÁ, Jana. Makromolekulární chemie 2: *Fakulta technologická UTB* [online]. 2020 [cit. 2021-5-18].
- [5] Zhao, D., Wang, X., Miller, J. B., Huber, G. W. (2020). The chemistry and kinetics of polyethylene pyrolysis: A process to produce fFuels and chemicals. *ChemSusChem*, 13(7), 1764–1774. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903434>
- [6] Kumar, S., Panda, A. K., & Singh, R. K. (2011). A review on tertiary recycling of high-density polyethylene to fuel. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(11), 893–910. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2011.05.005>
- [7] Polyethylen. *Britannica* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyethylene>
- [8] Harmon, R. E., SriBala, G., Broadbelt, L. J., Burnham, A. K. (2021). Insight into Polyethylene and Polypropylene Pyrolysis: Global and Mechanistic Models. *Energy Fuels*, 35(8), 6765–6775. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00342>
- [9] Park, Ch., Lee, J. (2021). Pyrolysis of polypropylene for production of fuel-range products: Effect of molecular weight of polypropylene. *International Journal of Energy Research*, <https://doi.org/10.1002/er.6635>
- [10] Khatri, A. (2015). Feedstock Recycling and Pyrolysis of Waste Plastics. *Converting Waste Plastics into Diesel and Other Fuels*, 3(9SE), . <https://doi.org/10.29121/granthaalayah.v3.i9se.2015.3108>
- [11] Peng Ch., et al (2021). Low temperature co-pyrolysis of food waste with PVC-derived char: *Products distributions, char properties and mechanism of bio-oil upgrading*. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2020.119670>

- [12] Chen, D., Yin, L., Wang, H., & He, P. (2014). Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, 34(12), 2466–2486. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>
- [13] Ragaert, K., Delva, L., & Geem, K. Van. (2017). Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste. *Waste Management*, 69, 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>
- [14] Luo, W., et al. (2020). Co-pyrolysis characteristics of different reworked synthetic polymer types. *Journal of the Energy Institute*, 93, 2232–237. <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.06.005>
- [15] Nguyen, Q. V. et al. (2021). Co-pyrolysis of coffee-grounds and waste polystyrene foam: Synergistic effect and product characteristics analysis, *Fuel*, 292, 120375. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120375>
- [16] *Typy recyklací: RecycleBro* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://recyclebro.com/what-are-the-3-types-of-recycling/>
- [17] Energetické využití odpadu. *samosebou* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.samosebou.cz/slovník/energeticke-vyuziti-odpadu-evo/>
- [18] Pyrolýza biomasy: *USDA* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.ars.usda.gov/northeast-area/wyndmoor-pa/eastern-regional-research-center/docs/biomass-pyrolysis-research-1/what-is-pyrolysis/>
- [19] HRUŠKA, Daniel. Využití pyrolýzy pro získání kapalných paliv. 2018. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
- [20] TRÁVNÍČEK, Petr. Technologie zpracování biomasy za účelem energetického využití. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2015. ISBN 9788075092069
- [21] Rychlá pyrolýza. *Biomass technology group* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>
- [22] Principy pyrolýzy [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://www.eagri.org/eagri50/AENG352/lec10.pdf>
- [23] Flash pyrolýza [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://shoalMrs.com/flash-pyrolysis/>
- [24] ADAMEC, Tomáš. Pyrolýza směsných odpadních materiálů. 2019. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava, Hornicko-geologická fakulta.
- [25] Morrin, S., Lettieri, P., Chapman, C. et al. (2012). Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation. *Waste Management*, 32(4), 676–684. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.08.020>

- [26] *Plazmová pyrolýza zdravotnického odpadu: VinIT* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://vinit.com.vn/en/plasma-pyrolysis-of-medical-waste/>
- [27] Plasma. *Britannica* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/plasma-state-of-matter>
- [28] *Plazmové zplyňování odpadů - princip a využití: oenergetice* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/elektrina/plazmove-zplynovani-odpadu-princip-a-vyuziti>
- [29] Lam, S. S., Chase, A. H. (2012). A review on waste to energy processes using microwave pyrolysis. *Energies*, 5(10), 4209–4232. <https://doi.org/10.3390/en5104209>
- [30] MOLEK, Tomáš. *Analýza využití plazmového zplyňování odpadů v ČR*. 2017. Diplomová práce. České vysoké učení technické v Praze, Fakulta elektrotechnická.
- [31] Hydrokrakování destilačních zbytků v reaktorech s pevným ložem. *Petroleum.cz* [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-16.aspx>
- [32] OPTIMUS [online]. [cit. 2021-5-18]. Dostupné z: <https://www.optimus-recycling.cz/>
- [33] Chen, D., Yin, L., Wang, H., & He, P. (2014). Pyrolysis technologies for municipal solid waste: A review. *Waste Management*, 34(12), 2466–2486. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>
- [34] Brems, A., Dewil, R., Baeyens, J., Zhang, R., (2013). Gasification of plastic waste as waste-to-energy or waste-to-syngas recovery route. 5(6), 695–704. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.004>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE Polyethylen

HDPE Vysokohustotní polyethylen

LDPE Nízkohustotní polyethylen

PP Polypropylen

PVC Polyvinylchlorid

PET Polyethylentereftalát

PA Polyamid

PA 6 Polyamid 6

PA 66 Polyamid 66

PS Polystyren

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Sumární vzorec polyetylenu.....	12
Obrázek 2: Sumární vzorec polypropylenu	14
Obrázek 3: Sumární vzorec polyvinylchloridu	15
Obrázek 4: Sumární vzorec polyethyltereftalátu	16
Obrázek 5: Sumární vzorec polyamidu 6	17
Obrázek 6: Sumární vzorec polyamidu 6,6 [4].....	18
Obrázek 7: Sumární vzorec polystyrenu.....	18
Obrázek 8: Celkový průběh zpracování plastového odpadu až po produkt[13].....	21
Obrázek 9: Schéma reaktoru s pevným ložem [31].....	26
Obrázek 10: Schéma reaktoru s rotační pecí [12].....	27
Obrázek 11: Schéma reaktoru s fluidním ložem [20].....	28
Obrázek 12: Schéma ablačního reaktoru [20].....	29
Obrázek 13: Konstrukce jednotky OPTIMUS [32]	33

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Obsah produktů po tepelné či katalytické degradaci odpadního HDPE při teplotě 430 °C [6].....	13
Tabulka 2: Obsah produktů po tepelné či katalytické degradaci odpadního HDPE při teplotě 430 °C a složení vzniklé kapalné fáze [6].....	13
Tabulka 3: Hmotnostní bilance polypropylenu zpracovaného pomocí rychlé pyrolýzy v reaktoru s fluidním ložem při tlaku 1 atmosféry [10].....	15
Tabulka 4: Složení plynné fáze po rychlé pyrolýze polypropylenu [10].....	15
Tabulka 5: Složení produktu v hmotnostních procentech po mikrovlnné pyrolýze [29]	25