



Středoškolská technika 2018

Setkání a prezentace prací středoškolských studentů na ČVUT

Optimalizace procesu pyrolýzy plastu

Václav Mikulec

Gymnázium Jana Nerudy
Hellichova 3, Praha 1

Poděkování

Tato práce by nikdy nevznikla nebýt osob, které na práci aktivně spolupracovaly a pomáhaly k jejímu rozvoji. Největší dík patří mému profesorovi chemie a konzultantovi v jedné osobě, Jiřímu Vozkovi, který od první myšlenky provázel celý náš výzkum a vším úsilím se snažil o propagaci našeho výzkumu. Mimo něj chci poděkovat externistovi Jakubu Dvořákovi, který je studentem elektrotechniky a konzultoval s námi veškeré elektrotechnické zapojení v aparatuře.

Anotace

Předkládaná studie se zabývá pyrolýzou, a to jak z teoretického, tak praktického hlediska. Tato problematika je v současnosti velmi aktuální, protože zpracování odpadních plastů se stává celosvětovým problémem. Práce navazuje na projekt zpracovaný v roce 2017 a představuje optimalizovanou pyrolýzní aparaturu, kterou jsme z formátu námi vytvořeného konceptu sestrojili. Řešili jsme problematiku účinnosti a produktivity, východiskem pro tyto změny byla aparatura z předešlého výzkumu, která nesplňovala všechny námi určené cíle. Výsledný produkt vytvořený v zkonstruované aparatuře byl podroben testování jak z hlediska účinnosti a praxe, tedy ve spalovacím motoru, tak i z hlediska analýzy jeho jednotlivých složek.

Klíčová slova

Pyrolýza; termický rozklad; recyklace; ekologie; pohonné hmoty

Annotation

The presented study has taken an interest to the pyrolytic process from both theoretical and practical points of view. The problems are very actual nowadays because a treatment of waste plastics becomes to be the global problem. This work is connected to the project worked out in 2017 and it showcases an optimized pyrolytic equipment, which had been former constructed by us. We solved the effectiveness problems and the productivity problems in which case the starting point for a change had been the equipment from the previous research, but which didn't comply fully with our set up aims. The resulting product created now in the constructed equipment was put to testing from point of view both effectiveness and practice too, i.e. by a combustion engine and also from point of view the analysis of particular components.

Keywords

Pyrolysis; thermal decomposition; recyclation; ecology; fuel

Obsah

1. Úvod.....	0
2. Teoretická východiska práce.....	0
2.1. Základní definice termických procesů.....	0
2.1.1. Spalování.....	0
2.1.2. Zplyňování.....	1
2.1.3. Pyrolýza.....	1
2.1.4. Využití pyrolytického procesu.....	2
2.1.5. Depolymerizace plastů.....	3
2.1.6. Historie využití.....	5
2.2. Topné oleje.....	5
2.2.1. Teorie zpracování ropy.....	9
2.2.2. Teorie recyklace topných olejů.....	14
2.2.3. Jednotlivé produkty.....	18
3. Praktická část.....	21
3.1. Úvod do praktické části.....	21
3.2. Konstrukce aparatury.....	21
3.2.1. Skelet aparatury.....	22
3.2.2. Reakční nádoba.....	23
3.2.3. Zahřívací systém.....	25
3.2.4. Chladicí okruhy.....	25
3.2.5. Sběrné a separační systémy.....	27
3.2.5. Elektronika a bezpečnostní prvky.....	28
3.2.6. Možné modifikace.....	30
3.3. Analýza produktu.....	30
3.3.1. Motorový test.....	30
3.3.2. Analýza složení.....	31
4. Závěr.....	31
5. Reference.....	32
5.1. Seznam obrázků.....	32
5.2. Seznam tabulek.....	32
5.3. Seznam rovnic.....	32
6. Bibliografický záznam.....	33

1. Úvod

Světová produkce plastu spolu s nároky na její užití v průmyslovém a potravinářském sektoru v průběhu let značně vzrostla. Také tím přispěla ke ztenčení zatím neobnovitelného zdroje fosilních paliv, tedy ropy. K otázkám zachování životního prostředí se tak i přidalo, jak naložit s nadbytkem odpadních plastů. Kromě rozsáhlých programů na jejich sběr a recyklaci se čím dál častěji přistupuje k metodě pyrolýzy, tedy jejich tepelné přeměny na užitečnější látky v podobě topných olejů. Právě pyrolýzou plastů se tak zaobírá naše práce.

2. Teoretická východiska práce

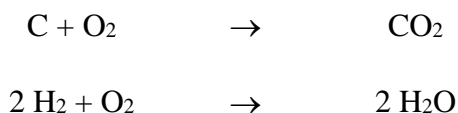
2.1. Základní definice termických procesů

Termický proces je proces, při kterém dochází k překročení meze stability organické látky po teplotním působení. Termické procesy dělíme na oxidativní, které probíhají za přítomnosti kyslíku nebo jiného oxidačního činidla, a reduktivní, které probíhají v jejich absenci. Pro tepelné zpracování odpadů a biomasy se využívají 3 typy termických procesů, z nichž každý představuje jiné výhody a rizika.

2.1.1. Spalování

Nejjednodušším z procesů je spalování, které pro investory představuje minimální riziko a je dlouhodobě celosvětově preferovaným způsobem zpracovávání odpadů a biomasy. Proces nevyžaduje speciální úpravu materiálu ani sníženou vlhkost. Hlavním produktem této reakce (viz Reakční schéma č. 1) je tepelná energie a celková výhřevnost materiálu se zvyšuje s obsahem uhlíku, jehož hoření zabírá až 90 % celkové doby procesu tepelné přeměny. Spalování probíhá za přítomnosti kyslíku (jedná se o proces oxidativní) při teplotách od 800 do 1200 °C podle druhu odpadu. Charakter spalovaného materiálu také určuje množství vzniklých emisí CO, který vzniká při nedokonalém spalování uhlíku a organických látek, zejména při nedostatku kyslíku. Mezi další nežádoucí produkty spalování patří např. oxidy síry a dusíku, organické látky a halogenvodíky, které musí být ve spalovnách ze spalin odstraněny.

Při spalování biomasy částice prochází ohřevem, vypařením vlhkosti, uvolněním prchavé hořlaviny a hořením prchavé hořlaviny než dojde k hoření uhlíku.



Rovnice 1 - Spalování

Reakce při spalování probíhají stechiometricky.

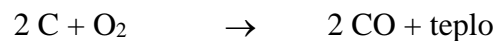
V současné době je spalování prováděno ve dvou koncepcích – spalování na roštu a spalování na fluidní vrstvě. Metoda roštových ohnišť dlouhodobě převažuje a dále se dělí podle počtu ohnišek hoření s tím, že ohniště s jedním ohniskem jsou výhodnější pro materiály s malým

obsahem prchavé hořlaviny, která zvyšuje podíl hoření nad vrstvou paliva, zatímco u ohniště s dvěma ohnisky je tomu naopak. Nejdůležitější součástí roštových ohnišť je rošt, který umožňuje stálý přístup kyslíku ze spodu.

Při spalování ve fluidním kotli je do spalovacího prostoru naháněn vzduch, který částice biomasy vznese a vytvoří tak v kotli disperzní systém. Ve fluidním kotli je plocha, na které mohou být částice okysličovány mnohem vyšší, což výrazně zvedá účinnost spalování. Úprava materiálu pro fluidní kotle je ale velmi komplikovaná a často energeticky náročná, proto je tato koncepce využívá častěji u zdrojů s výkonem v řádech megawattů.¹

2.1.2. Zplyňování

Dalším možným termickým procesem pro zpracování odpadů a biomasy je zplyňování, které na rozdíl od spalování probíhá za podstechiometrického množství kyslíku, tak aby byla reakce vodíku s kyslíkem zcela potlačena a uhlík byl oxidován pouze podle schématu č. 2.



Rovnice 2 – Zplyňování

Proces zplyňování probíhá ve fázích sušení, odplynění prchavých podílů hořlaviny, redukce a oxidace, které se buď postupně, nebo naráz odehrají v určeném typu generátoru.

Zplyňování probíhá při teplotách od 1000 do 1500 °C a užívá se při něm kyslík nebo vzduch s minimálně 90 % obsahem kyslíku, protože přítomnost dusíku při reakci by znehodnotila její hlavní produkt – syntézní plyn směs CO a vodíku, kterou je možné využít k výrobě energie nebo např. k přípravě methanolu. Podle způsobu dodání tepla do reakce se zplyňování dělí na autotermní, kdy teplo je dodáváno spalováním biomasy v reaktoru, a alotermní, kdy je teplo dodáváno z okolí např. předehřátým zplyňovacím médiem.

Speciálním typem zplyňování je zplyňování plazmové, kde je teplo potřebné k procesu dodáno elektrickým obloukem z plazmového hořáku.²

2.1.3. Pyrolýza

Třetím z procesů je pyrolýza, kterou se v této práci budeme nejvíce zabývat. Pyrolýza na rozdíl od výše zmíněných reakcí probíhá zcela bez kyslíku nebo jiných zplyňovacích látek, v prostředí, kde spalování není možné, jedná se tedy o redukční reakci. Proces postupně se zvyšováním teploty prochází fázemi sušení, karbonizace a tvorby plynu a reakce probíhají tak, jak je uvedeno v Tabulce č. 1.

Tabulka 1 - Chemické reakce pyrolytického zpracování

TEPLOTA [°C]	CHEMICKÉ REAKCE
100-200	Termické sušení, fyzikální odštěpení vody
250	Deoxidace, desulfurace, odštěpení vázané vody a CO ₂ , depolymerace, začátek odštěpování H ₂ S
340	Štěpení alifatických uhlovodíků, vznik metanu a jiných alifatických uhlovodíků
380	Karbonizační fáze
400	Štěpení vazeb uhlík-kyslík, uhlík-dusík
400-600	Přeměna bitumenových složek na pyrolýzní olej a dehet
>600	Krakování za vzniku plynných uhlovodíků s krátkým uhlíkovým řetězcem, vznik aromátů podle následujícího schématu: nad 6000°C dimerizace etylenu na buten, dehydrogenace na butadien, dienová reakce s etylenem na cyklohexan, termická aromatizace na benzen a výševroucí aromáty

V první fázi dochází k úplné evaporaci vody z materiálu, což je energeticky velmi náročné. Na 1 kg vody se spotřebuje okolo 2250 kJ.

K fázi karbonizace dochází při teplotách okolo 400 °C. Radikálové skupiny delších řetězců organických látek (např. polysacharidy, plasty, proteiny) se odštěpí za vzniku plynných a kapalných uhlovodíků a pevných uhlíkových struktur.

Ve třetí fázi při teplotách minimálně 500 °C se vzniklé produkty karbonizace dále štěpí a vznikají i stabilní anorganické plyny (vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý) a methan.³

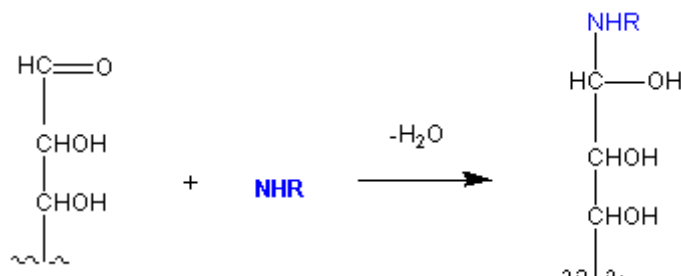
Podmínky pro úspěšný průběh jednotlivých reakcí, stejně jako kvalita a kvantitativní poměr výsledných produktů závisí především na následujících faktorech:

- Chemické složení, velikost částic molekul a obsah vody vstupního materiálu
- Typ reaktoru použitého při procesu
- Provozní podmínky jednotky (tlak, teplota odplynění, doba ohřevu aj.)

2.1.4. Využití pyrolytického procesu

Pyrolytické procesy byly využívány dlouho před jejich samotným objevem a nevědomky se s nimi dodnes setkáváme v každodenním životě. Pyrolýza bývá první chemickou reakcí při hoření pevných organických paliv a některých plastů. Samotné plameny při pálení dřeva jsou způsobeny plyny vzniklými při jeho pyrolýze.

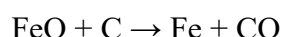
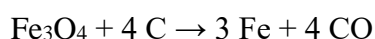
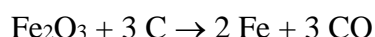
S pyrolýzou se setkáváme i v potravinářství, kde je důležitou součástí Maillardovy reakce (viz Reakční schéma č. 3), jež probíhá mezi cukry a aminokyselinami nebo bílkovinami v potravinách např. při pečení. Díky této reakci získává jídlo specifickou chuť a vůni.



Rovnice 3 - Průběh Maillardovy reakce

V průmyslu se pyrolýza využívá pro výrobu dřevěného uhlí ze dřeva. Dle tradiční metody se nastrádané dřevo zakryje cihlami nebo hlínou a za nepřítomnosti vzduchu přibližně 5 dní hoří. Po kompletní karbonizaci zůstane pouze uhlík a anorganický popel. Podobným procesem se vyrábí i biouhel, který se na rozdíl od uhlí nevyužívá jako palivo a má být aplikován do půd. Mezi jeho nejdůležitější vlastnosti patří zlepšení úrodnosti půdy, snížení množství zemědělského odpadu a produkce energie jako obnovitelný zdroj.

Z nízkosírného černého uhlí lze pyrolýzou při teplotách nad 1000 °C vyrobit koks. Mezi vedlejší produkty patří např. svítiplyn nebo dehet. Samotný koks se pro svou vysokou výhřevnost (29,6 MJ/kg) využívá jako palivo a redukční činidlo mimo jiné při výrobě surového železa. Tuto funkci popisuje Reakční schéma č. 4.



Rovnice 4 - Výroba železa

S pyrolýzou se setkáme i při výrobě karbonových vláken, kdy se v její druhé fázi pro proces zvolený polymer (typicky polyakrylonitril) karbonizuje při teplotě 1500 – 3000 °C.

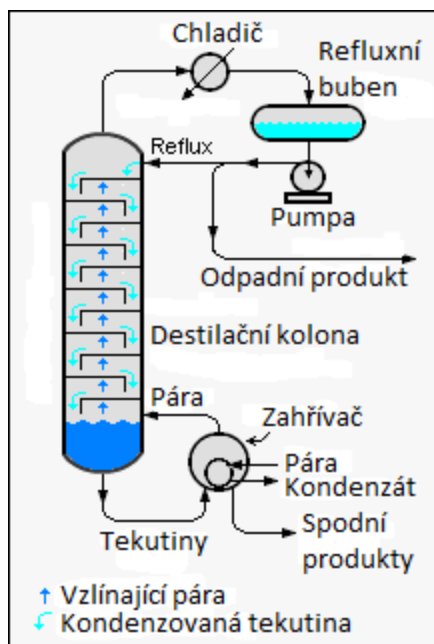
Pyrolýzou biomasy je možné vytvořit palivo podobné běžně využívané naftě, pesticidy nebo adheziva.

2.1.5. Depolymerizace plastů

Termální depolymerizace je proces, využívající pyrolýzu ‚za mokra‘ k přeměně uhlíkatých látek na oleje, plyny a pevný uhlík. Na rozdíl od obecného postupu při pyrolýze se při termální depolymeraci voda z látky neodpařuje, ale naopak se, pokud je třeba, přidává. Voda zjednoduší

proces ohřívání, může přispět do reakcí vodíkem a zároveň není nutné vynakládat značné množství energie na vysušení materiálu.

Materiál je před smícháním s vodou nadrcen a poté se v tlakové nádrži za stálého objemu zahřeje na 250 °C, kde dochází k rozpadu dlouhých molekulových struktur. Po patnácti minutách je směs z nádrže vypuštěna a dochází k adiabatické evaporaci obsažené vody. Před postupem do další fáze procesu jsou odstraněny usazené minerály. Zbylé surové uhlovodíky jsou přesunuty do reaktoru a zahřáty na 500 °C, kde dochází k dalšímu přerušování řetězců. Vzniklé uhlovodíky jsou poté rozříděny pomocí frakční destilace v destilační věži (viz Obr. č. 1). Přibližně 15 % vyprodukované energie je potřeba k pohonu samotného procesu.



Obrázek 1 - Funkce průmyslové destilační věže

Hlavním a nejpodstatnějším produktem termické depolymerace plastů jsou lehké uhlovodíkové oleje s maximálně 18 uhlíky, převážně pak petroleje (22% hmotnosti), alkeny (14%), naftaleny (3%), areny (6%) a sloučeniny se 14 nebo více uhlíky (55%). Během procesu téměř vůbec nevznikají těžké motorové oleje, vosky, asfaltiny ani dehet. Mezi další produkty patří pevné uhlíkové struktury, které se dají dále využít jako hnojiva, topiva nebo v podobě filtru jako aktivní uhlí pro čištění odpadních vod.

Hmotnostní poměr produktů závisí na vstupním materiálu, při užití biomasy a komunálního odpadu je obsah minerálů větší než při užití plastů. Pro přiblížení je přibližný výdej pro různé materiály znázorněn v Tabulce č. 2.

Tabulka 2 - Výdej produktů při termální depolymeraci

MATERIÁL (100 kg)	VÝDEJ
Plastové lahve	70 kg oleje, 16 kg plynu, 6 kg pevných uhlíkových struktur, 8 kg vody
Pneumatiky	44 kg oleje, 10 kg plynu, 42 kg uhlíkových a kovových struktur, 4 kg vody
Kaly z odpadních vod	26 kg oleje, 9 kg plynu, 8 kg uhlíkových struktur a minerálů, 57 kg vody
Nemocniční odpad	65 kg oleje, 10 kg plynu, 5 kg uhlíkových a kovových struktur, 20 kg vody

2.1.6. Historie využití

První známky o využití principu podobnému pyrolýze máme již z doby několika tisíců let před naším letopočtem, kdy se v oblasti amazonského deštného pralesu tento proces využil k výrobě takzvaného biouhle. Biouhel byl již v té době použit místními domorodci ke zlepšení úrodnosti místní chudé půdy. Proces výroby biouhle spočíval v rozžhavení dřeva na vysokou teplotu a následném zakrytí celého ohniště, aby připravili oheň o kyslík. Vysoká teplota v zemi začala trhat řetězce uhlíku v dřevě a za nepřítomnosti kyslíku umožnila přeměnu na biouhel.

V průmyslu se ve své nové, modernější podobě začala pyrolýza používat již v devatenáctém století, v té době hlavně k výrobě dehtů, parafinů a olejů. Tento proces byl původně nazýván nízkoteplotní karbonizace. První větší rozvoj pyrolýzy nastal v první polovině dvacátého století. Například Německo vyrábělo v době druhé světové války pohonné hmoty z uhlí za využití pyrolýzy. I v České republice, konkrétně v Zálužích, se pyrolýza používala při výrobě pohonných hmot z hnědého uhlí. Tento závod probíhal mezi lety 1945 - 1972 a bylo při něm zpracováno celkem 100 milionů tun hnědého uhlí. V té době byl využíván takzvaný dvoustupňový proces. V prvním stupni tohoto procesu se uhlí umístilo do sušících komor, kde se nejdříve přehřívalo a sušilo na teplotu zhruba 200 °C. Poté se uhlí ve druhém stupni uvedlo do kontaktu s karbonizačním plynem, jenž byl předem uveden na teplotu 600 °C. Zbylé produkty se ochlazovaly a byly rozděleny na lehký a těžký dehet a pyrolýzní olej.

V 60. letech se prosadila více k výrobě ropy a její rafinaci, nicméně se pyrolýza na nějakou dobu přestala významněji používat. Až v polovině 90. let se začala pyrolýza znovu rozvíjet kvůli snahám států po celém světě chránit životní prostředí a omezit těžbu fosilních paliv. Díky přeměně odpadů a biomasy na paliva a jejich energetickému využití je pyrolýza v dnešní době často používána.⁴

2.2. Topné oleje

Topné oleje jsou produktem frakční destilace ropy. Zpravidla se vyrábí ale až ze zbytkových frakcí při sekundárním tepelném zpracování ropy, tedy z destilačních zbytků. Široce řečeno to

jsou tekutá paliva spalována v topných kotlích za účelem generace tepla nebo v motorech pro přeměnu na energii. Co se týče spotřeby, zabírají třetí místo na celosvětovém žebříčku po benzínech a naftě jako nejrozšířenějších ropných produktech. Jejich produkce však stále klesá, neboť se přechází ve větší míře ke krakování těžkých ropných frakcí na kvalitní pohonné hmoty. S rozvojem plynofikace, neboli zavádění infrastruktury pro distribuci zemního plynu, se jejich význam ještě zmenšil a nyní tvoří jen malý podíl celkové produkce ropných rafinérií.

Skládají se z dlouhých uhlovodíkových řetězců, konkrétně alkanů, cykloalkanů a aromatických a sirných sloučenin. 01 Vyrábí se několik typů topných olejů, které se liší viskozitou, bodem tuhnutí, hustotou a obsahem síry. Podle hustoty se dělí na těžké (TOT) a extralehké (TOEL); podle obsahu síry potom na nízkosirné, středněsirné a vysokosirné. Topné oleje, u nichž síra tvoří více než 1% hmotnosti, podle emisních limitů pro toxický SO₂ vyžadují odsíření spalin. Dále se dle normy ČSN 65 7991 topné oleje z ropy nesmí mísit s oleji dehtového původu, protože by mohlo dojít k vysrážení tuhých látek.

Těžké topné oleje tvoří směs frakcí s vysokým bodem varu – vroucích nad frakcí plynových olejů – a zbytků. Mají nejvyšší hustotu a také nejvyšší bod vzplanutí a tuhnutí. Jejich teplota hoření dosahuje přibližně 1000 °C. Dříve představovaly mazut, tedy neodpařený zbytek při destilaci ropy. Parametry těžkých topných olejů se měnily v průběhu let tak, aby odpovídaly na ně kladeným požadavkům. Se zlepšováním rafinérských technologií se jednotlivé složky míchaly z různých, hlavně zbytkových, frakcí, aby vyhovovaly jednotlivým spotřebitelům. Rozdíly ve zpracování tak způsobily, že v rámci států se normy pro jejich kvalitu liší. Parametry těžkých topných olejů jsou uvedeny na Obrázku č. 2.

Parametr	Topný olej těžký				
	L	R2	R3	Z	
Hustota/15 °C, kg/m ³	max.	920	1000	inf.	inf.
Bod vzplanutí (PM), °C	min.	66	85	75	70
Destilace, % (V/V):	max.		-	-	-
při 250 °C		65			
při 350 °C		80			
Viskozita, mm ² /s:	max.				
při 40 °C		6 až 20	-	-	-
při 100 °C		-	55	65	75
Bod tekutosti (Pour point), °C	max.	-9	+50	inf.	inf.
Karbonizační zbytek, % (m/m) (CCT)	max.	0,5	15	15	25
Obsah popela, % (m/m)	max.	0,02	0,15	0,20	0,25
Úsady (mechanické nečistoty), % (m/m)	max.	0,1	1,0	1,0	1,0
Obsah vody, % (m/m)	max.	0,2	1,0	1,0	1,0
Výhřevnost ¹⁾ , MJ/kg	inf.	40	38	36	35
Obsah síry, % (m/m):					
málosirný M		≤ 1,0			
vysokosirný ²⁾ V		> 1,0			

Obrázek 2 - Těžké topné oleje

Pojem lehké topné oleje může být zavádějící, neboť se jedná o označení typu těžkého topného oleje, konkrétně TOT/L. V minulosti však došlo k záměrným záměnám v názvech za účelem daňových úniků. Aby se předešlo zneužívání topných olejů pro pohon motorů a daňovým únikům se zamezilo, je zavedena povinnost TOL a TOEL barvit a značkovat podle předpisu 61/2007 Sb.

Extralehké topné oleje (viz Obr. č. 3), dříve nazývány topná nafta, se vyrábějí z petrolejů a plynových olejů. Tato směs primárních i sekundárních hydrogenačně odsířených ropných frakcí vře v rozmezí 150 až 370 °C. Jejich teplota hoření se pohybuje okolo 1200 °C. Vzhledem k nízkému obsahu síry jsou více ekologické a používají se k ústřednímu vytápění i spalování v lokálních topidlech. Zatím neexistuje jednotná evropská norma, která by řídila jejich kvalitu.

Parametr		Topný olej extralehký (TOEL, ETO)
Hustota/15 °C, kg/m ³	max.	865
Destilační zkouška, % (V/V):		
do 250 °C předestiluje	max.	65
do 350 °C předestiluje	min.	85
Kinematická viskozita/40 °C, mm ² /s	max.	6
Bod vzplanutí (PM), °C	min.	56
Bod tekutosti (Pour point), °C	max.	
léto (15. 04. – 30. 09.)		-1
zima (1. 10. – 14. 04.)		-7
Obsah síry, % (m/m)	max.	0,2 *
Karbonizační zbytek, % (m/m) (vztaženo na 10 % destilační zbytek)	max.	0,1
Obsah mechanických nečistot, % (m/m)	max.	0,05
Obsah vody, % (m/m)	max.	0,05
Obsah popela, % (m/m)	max.	0,01
Výhřevnost, MJ/kg	min.	inf. 42

Obrázek 3 - Extralehké topné oleje

Vysokosírné i nízkosírné topné oleje se významně uplatňují jako lodní paliva, přičemž se kategorizují podle hustoty a viskozity. 47% globální produkce topných olejů se soustředí do námořního průmyslu. Nejvíce se cení oleje s nižší hustotou a viskozitou, kterými se dají ředit těžší topné oleje. Opět se k nim vztahují omezení z hlediska ochrany ovzduší o obsahu síry. Vzhledem k rostoucím nárokům na lodní dopravu se očekává jejich zpřísnění a roku 2020 by měl platit limit 0,5 hm. % obsahu síry.⁵

2.2.1. Teorie zpracování ropy

Ropa je tmavá olejovitá hořlavá kapalina, která se skládá primárně z látek plynných (methan, ethan, propan, butan, oxid uhličitý a sulfan), kapalných (alkany, izoalkany, cykloalkany, aromáty a sloučeniny obsahující síru, dusík a kyslík) a pevných (organokovové sloučeniny, tuhé uhlovodíky a asfaltické látky). Vlastnosti ropy ovlivňuje, z jakého organického materiálu pochází a za jakých podmínek se utvářela. Přibližné hmotnostní složení ropy udává Tabulka č. 3.

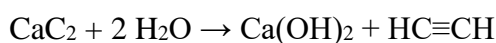
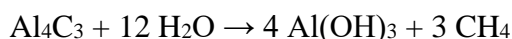
Tabulka 3 - Hmotnostní složení ropy

Uhlík	83 – 85 %
Vodík	10 – 14 %
Dusík	0,1 – 2 %
Kyslík	0,05 – 1,5 %
Síra	0,05 – 6,0 %
Kovy	< 0,1 %

Ropa a ropné výrobky jsou základním palivem v dopravě a také surovinou pro výrobu plastů. Je klíčovým prostředkem v pěstování a výrobě potravin a obecně v každé masové výrobě. Ropou a produkty z ní se zabývá věda petrochemie.

O původu ropy se v průběhu historie vedly dlouhé spekulace. Do současnosti přetrvaly teorie vzniku anorganického a organického.

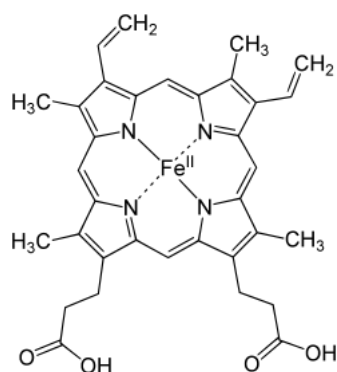
První hypotézy o anorganickém vzniku ropy se začaly objevovat ve 20. letech 20. století. S tehdejšími nedokonalými informacemi o složení ropy tuto teorii rozváděl např. Mendělejev. Vycházel z toho, že jednodušší uhlovodíky vznikají reakcí vody s karbidy některých kovů vzniklých sopečnou činností uvnitř Země, jak i laboratorně prokázal. Kupříkladu můžeme uvést rovnice hydrolytického rozkladu karbidu hliníku (vzniká methan), karbidu vápníku (vzniká ethyn) nebo karbidu hořčíku (methylethyn) zobrazené na Reakčním schématu č. 5.



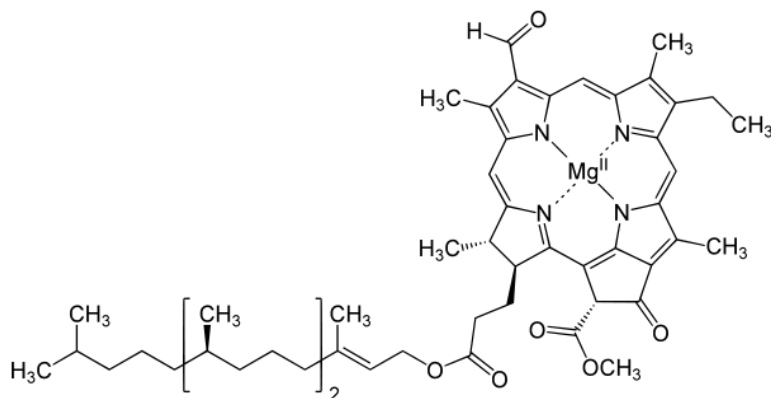
Rovnice 5 - Hydrolytický rozklad karbidů

Jeho teorii podporuje např. nepřetržitý únik methanu ze zemského nitra v některých oblastech nebo uhlovodíky obsažené v oceánských hřbetech. Thomas Gold publikoval hypotézu, že již při formování planety Země se do zemské kůry uzavřelo velké množství methanu, který při podmínkách v této hloubce tvoří složitější látky, které se pak dostávají na povrch, jsou živinami pro termofilní bakterie a stávají se zdrojem ropy a zemního plynu. Existují i další abiotické teorie, nicméně se pro jejich slabiny naprostá většina vědců se přiklání k organické.

Organická teorie zakládá na v moderní době již nepochybných poznatcích, že ropa, kterou těžíme, vznikla z organické hmoty. Teorii podporuje přítomnost sloučenin – např. porfyrin (viz Obr. č. 4), jež mají podobnou strukturu jako sloučeniny obsažené v mikroorganismech – např. chlorofyl (viz Obr. č. 5), dále nálezy zbytků mikroorganismů v ložiscích ropy a mnohonásobně vyšší koncentrace v sedimentech než ve vyvřelinách.



Obrázek 4 - Porfyrin



Obrázek 5 - Chlorofyl

Vznik ropy zapříčinil rozklad mořských organismů, (hlavně plankton, dále řasy a bakterie) které se usazovaly na dně a vytvářely tzv. sapropel. Působením anaerobních bakterií se část odumřelých organismů odbourala na plyny a látky, které voda odplavila, ale část jich prošla různými reakcemi, které vedly k vytvoření vysokomolekulárních nerozpustných sloučenin. Časem došlo během milionů let k jejich nahromadění do vrstev vysokých až stovky metrů, kde podléhají dalším procesům. Jen malá část těchto organických sedimentů se ale přemění na ropu.

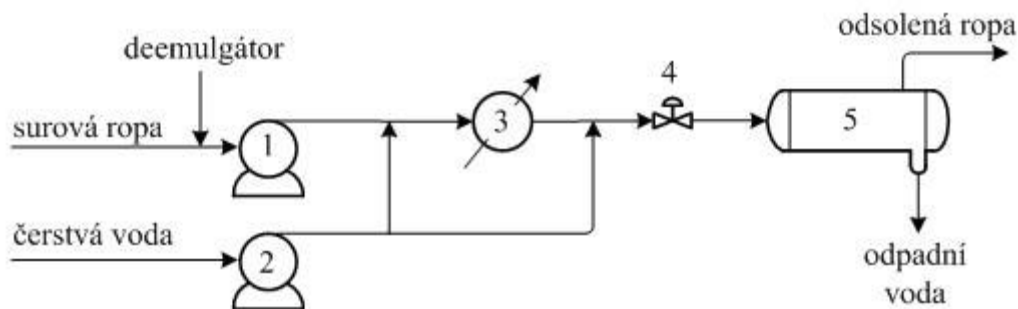
Ropa je směsicí látek s různými body varu – hovoříme o tzv. frakčním složení ropy. Jednotlivé frakce se získávají frakční destilací – s rostoucí délkou uhlíkatých řetězců se při destilaci musí snižovat tlak a některé nelze predestilovat ani za hlubokého vakua. Tabulka č. 4 uvádí jednotlivé frakce, za jaké teploty se destilují a počet uhlíků v řetězci.

Frakce	Teplota varu (°C)	n uhlíků
Uhlovodíkové plyny	< 5	C ₁ – C ₄
Lehký benzín	30 - 85	C ₅ – C ₆
Těžký benzín	85 - 190	C ₇ – C ₁₀
Petrolej	190 - 270	C ₁₁ – C ₁₅
Plynný olej	270 - 370	C ₁₆ – C ₂₂
Vakuové destiláty	370 - 550	C ₂₃ – C ₄₅
Vakuový zbytek	> 550	> C ₄₆

Tabulka 4 - Frakční složení ropy

Ropu nacházíme zpravidla v hloubkách od několika metrů až kilometrů (obvykle 0,6 – 2,4 km) v ropných ložiscích, která kryje nepropustná hornina. Nachází se jak na pevnině, tak i v mělkém a hlubokém moři spolu s vodou a plyny, které ji doprovází. K nálezu ložisek se užívá mnoha různých metod, k extrakci surové ropy pak slouží vrtné soupravy. Po vytěžení se skladuje v nádržích a podstupuje různé úpravy od odstraňování chemických nečistot po odvodňování. Následně se transportuje do rafinérií cisternami či ropovody. Rafinérie jsou závody, ve kterých dochází ke zpracování ropy na ropné produkty.

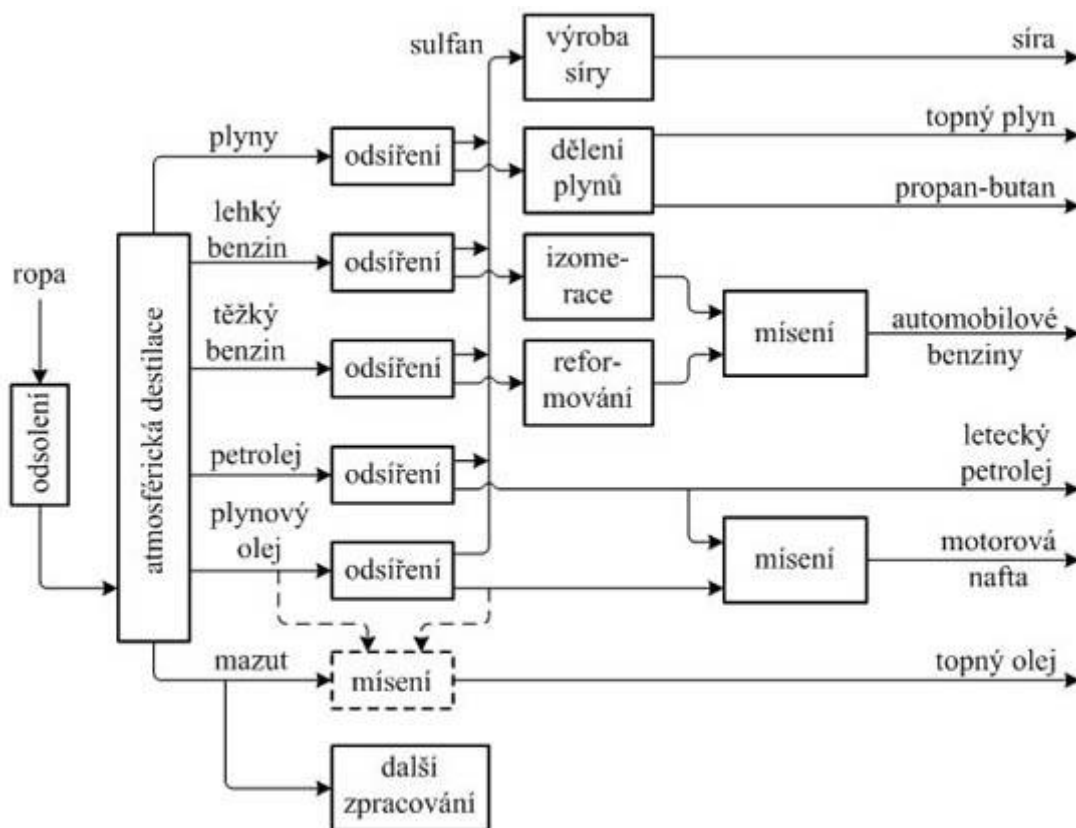
Ropa se nejprve musí odsolit. V místě těžby se sice většina vody a v ní obsažených solí odstraní, přesto se do rafinérií dopraví ropa obsahující obvykle až 0,2% objemu vody. Anorganické soli ve vodě je nutno odebrat, neboť by způsobovaly korozi zařízení zpracovávajících ropu a usazeniny v potrubí, ventilech atd. K odsolení ropy se v současnosti používá elektrostatické odsolování, jehož schéma popisuje Obrázek č. 6. Ropa se ohřeje za zvýšené teploty (90 – 150 °C) a tlaku, čímž se sníží její viskozita, a přidá se k ní voda a deemulgátory, které se poté se solemi oddělí. Elektrické pole pak napomůže odsazení vody.



Obrázek 6 - Odsolování ropy

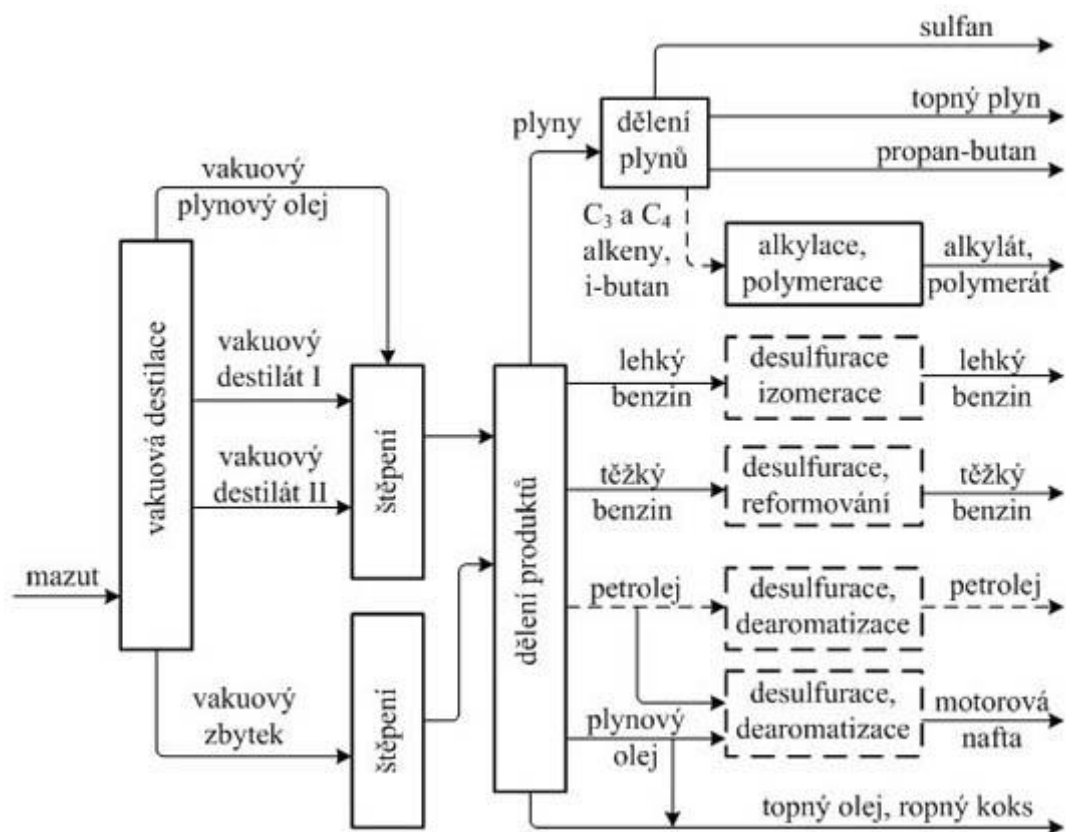
Následně ropa prochází atmosférickou a vakuovou destilací na užší frakce, jež se pak už zpracovávají samostatně v petrochemických závodech.

Při atmosférické destilaci (viz Obr. č. 7) se zpravidla získávají rafinérské plyny, lehký a těžký benzín, petrolej a plynný olej – zbytek se nazývá mazut. Všechny destiláty se nejprve musí zbavit síry pomocí hydrogenační rafinace. Rafinérské plyny jsou rozděleny na metan a ethan (topný plyn) a propan a butan (tvoří hlavní součást paliva LPG). U benzínů se obvykle zvyšuje jejich oktanové číslo a poté se používají jako složka autobenzínů. Petrolej nachází využití jako pohon leteckých motorů nebo vedlejší složka motorové nafty, jejíž hlavní složkou jsou plynné oleje. Mazut podstupuje další zpracování, kdy se buď zředí lehčí frakcí a vznikne těžký topný olej, nebo se dále zpracovává vakuovou destilací.



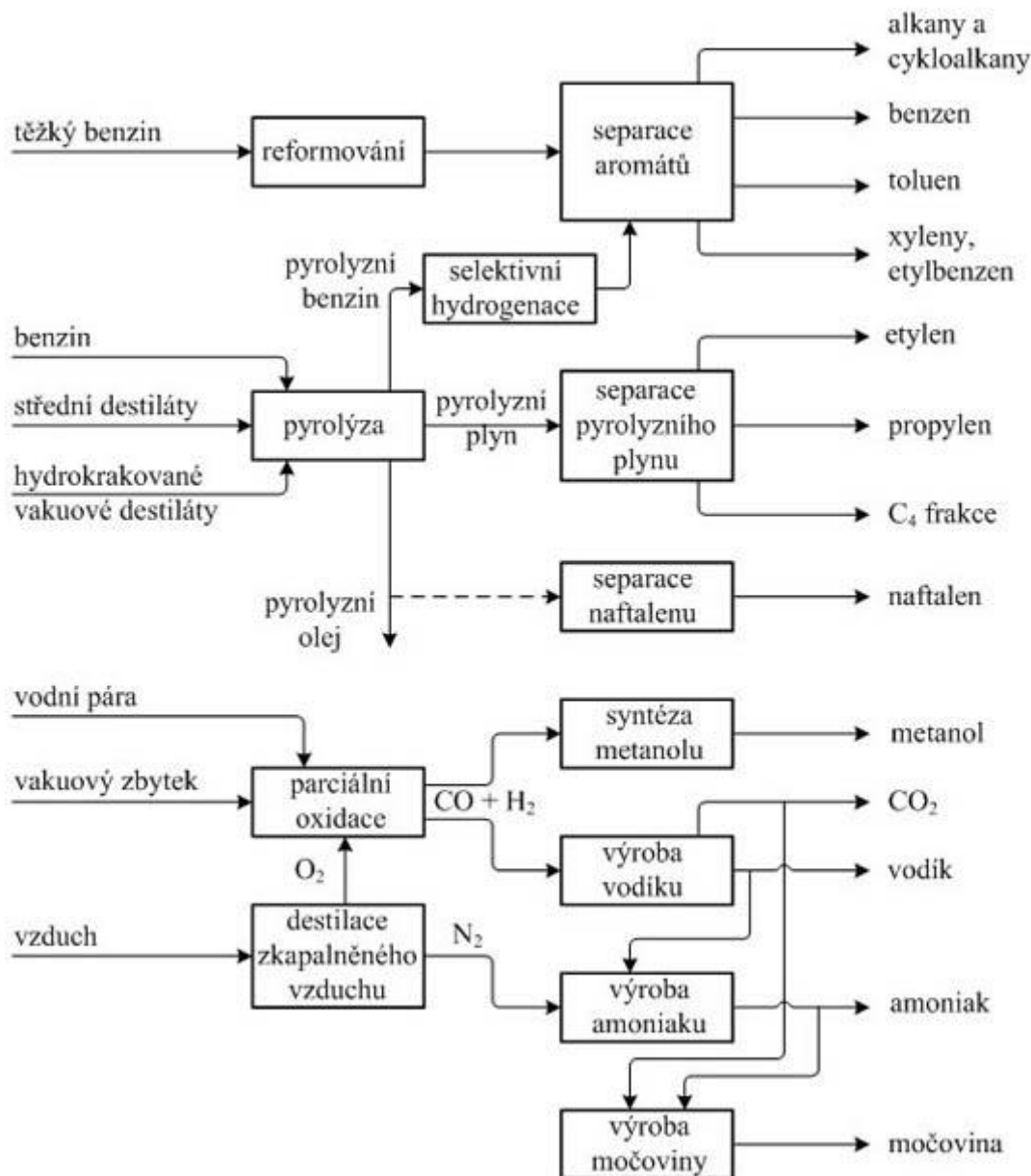
Obrázek 7 - Atmosférická destilace ropy

Zbytek z atmosférické destilace projde destilací vakuovou (viz Obr. č. 8), kterou se dají získat dva i více vakuových destilátů a vakuový zbytek – asfalt. Vakuové destiláty se krakují na nižší frakce pomocí katalytického krakování, případně hydrokrakování. Vakuové zbytky se mohou také štěpit, ale ne všechny rafinérie disponují potřebným vybavením. V tom případě je možno smíchat s lehčí frakcí, parciální oxidací z nich vyrobit vodík nebo použít na výrobu silničních asfaltů. Hlavními produkty štěpení jsou benzin, petrolej a plynný olej. Vedlejšími produkty jsou i plynné uhlovodíky.



Obrázek 8 - Vakuová destilace ropy

Petrochemické závody z rafinérií odebírají potřebné frakce a pokračují s jejich zpracováním, jak ukazuje schéma na Obrázku č. 9. Vyrábějí jak organické, tak anorganické chemikálie – mezi základní produkty patří alkeny, dieny, aromatické sloučeniny, syntézní plyn a vodík. Alkeny s nízkým bodem varu jsou vyráběny především vysokoteplotní pyrolýzou vyhovujících ropných frakcí (benzíny a střední destiláty). Aromatické uhlovodíky jsou izolovány při reformování těžkých benzínů nebo z pyrolýzního benzínu po selektivní hydrogenaci, kdy se odstraní dieny. Z pyrolýzního oleje se izoluje naftalen, ze syntézního plynu pak methanol, amoniak a další. Toto jsou jen základní petrochemikálie, které pak slouží k výrobě dalších látek, jako jsou rozpouštědla, detergenty, textilie, pryskyřice, výbušniny aj.⁶



Obrázek 9 - Širší zpracování ropy

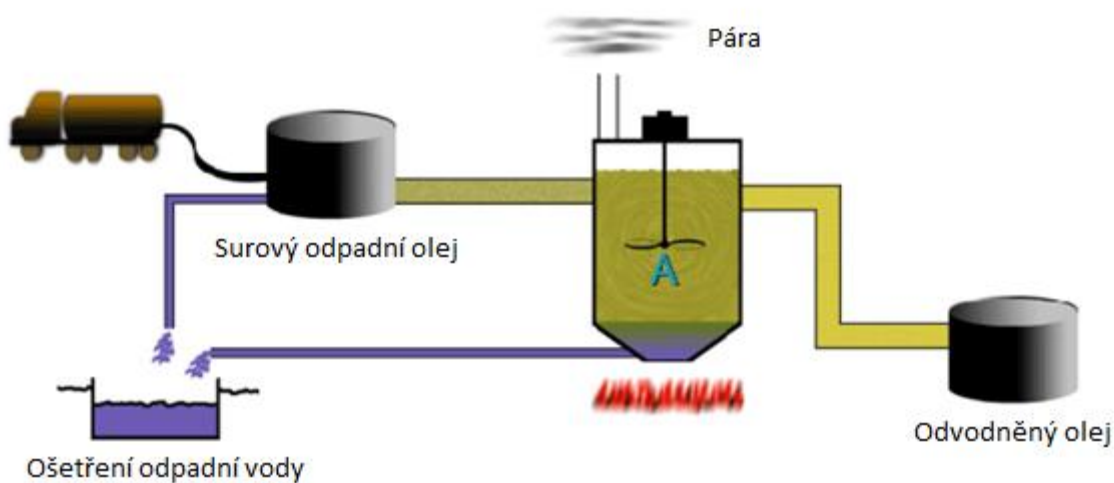
2.2.2. Teorie recyklace topných olejů

Z ekonomických i ekologických důvodů se nutně musely objevit snahy topné oleje recyklovat. Metody a procesy recyklace se stále zdokonalují a obvykle jsou výsledkem mnohaletého výzkumu. Použité palivo se vykupuje, shromažďuje a transportuje do recyklačních zařízení. Tam se přečistí a následně re-rafinuje, aby bylo připraveno k opětovnému použití.

Olej může projít rozličnými ošetřeními a podle toho se recyklovat např. na mazací nebo hydraulický olej, vysokoviskózní minerální olej, různé živcové produkty jako asfalt nebo dehet, aditivum do pohonných hmot či jako průmyslový olej pro tvrzení kovů, pro což se olej nejprve zbaví vody, poté vyfiltruje a demineralizuje.

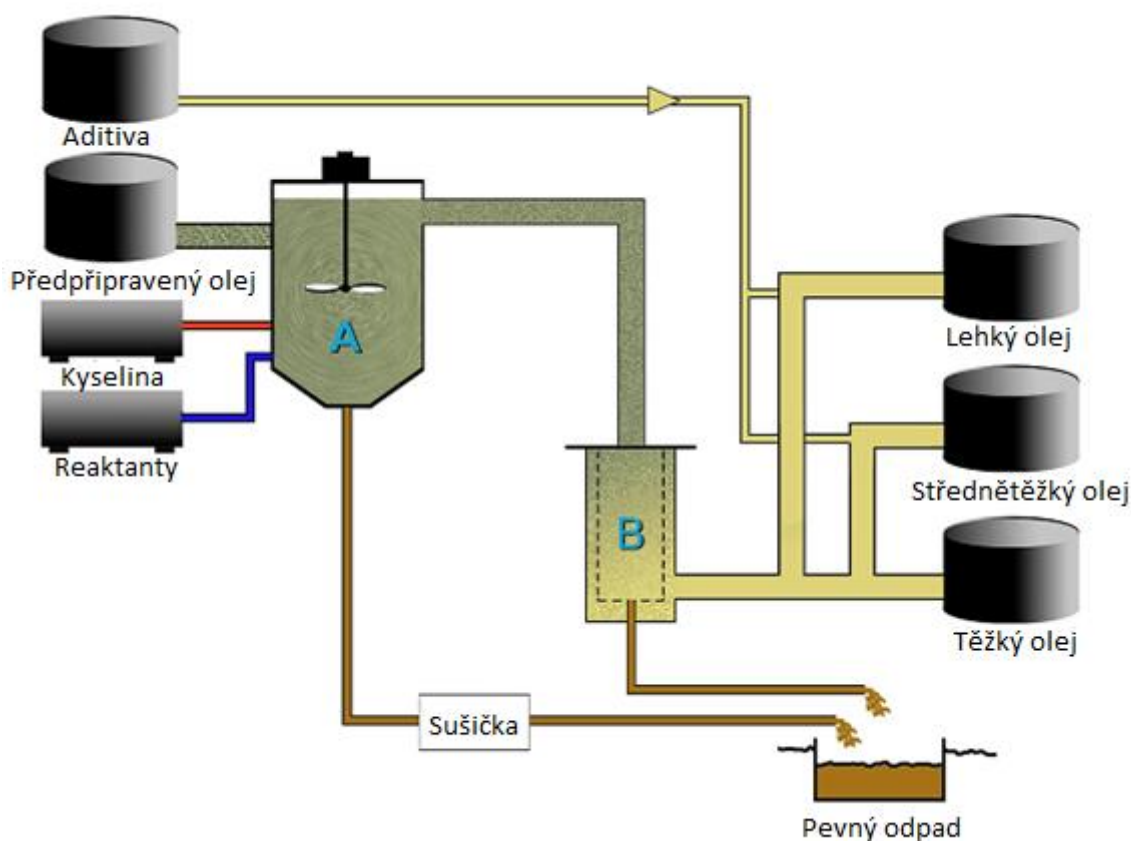
Obzvláště důležité je dbát na šetrné zacházení s vyjetým motorovým olejem, který za chodu motoru zachytává škodlivé nečistoty jako je olovo, kadmium, chrom, arzen, dioxiny, benzen a polycyklická aromatika. Jestliže takový olej nevhodným zacházením kontaminuje životní prostředí, může napáchat rozsáhlé škody. Pokud zasáhne vodní plochu, rozprostře se na jejím povrchu a zabrání slunečnímu záření a kyslíku v pronikání do vody a škodí tak živočichům i rostlinám v ní. Jeden litr oleje dokáže kontaminovat milion litrů vody. Rovněž při nízkoteplotním spalování použitých olejů mohou vznikat škodliviny, jež nás ohrožují při dýchání. Motorový olej se však nemusí nutně recyklovat, neboť je bohatý na uhlík a využívá se např. při tvrzení oceli, kdy se uhlík naváže do jejích svrchních vrstev a ocel se tak ztvrdí a získá lepší brusné vlastnosti.

Samotný průběh recyklace je zahájen odstraněním vody z oleje (viz Obr. č. 10), k čemuž většinou dochází ve velkých usazovacích nádržích. Voda je v olejích přítomna jak volně, tak i vázaně v podobě emulzí, u nichž se musí nejprve rozrušit deemulgátorem. Princip odvodňování zakládá na oddělení vody a použitého oleje v nádrži po určitém čase vlivem různých hustot. Voda z nádrže odkapává ven, je chemicky ošetřena a vypuštěna do odtoku. Proces může být urychlen zahřátím a vypařením vody v nádrži. Dehydratovaný olej takto buď může být využit ve strojírenství, nebo se nadále upravovat (viz níže).



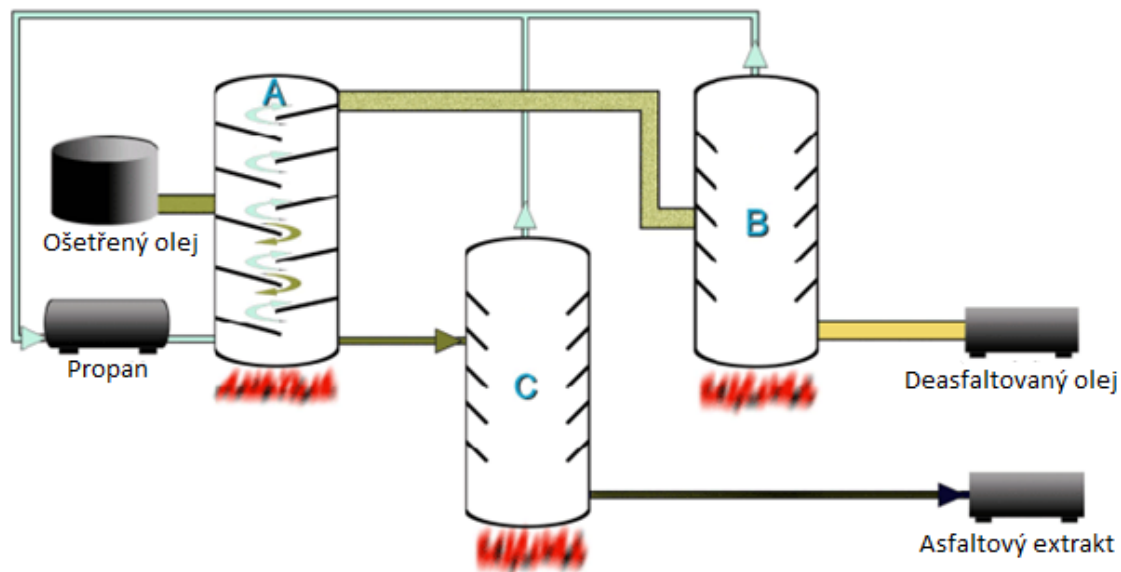
Obrázek 10 - Odvodňování topných olejů

Následujícím zpracováním je olej vyfiltrován a demineralizován (viz Obr. č. 11). To slouží k odstranění anorganických látek a aditiv, aby olej mohl být použit jako čistější průmyslové palivo nebo se mohl re-rafinovat. Nejprve se olej přepraví do reakční nádoby, kde je smíchán s kyselinou sírovou a zahříván na 60 °C. Ke směsi se přidá tenzid, povrchově aktivní látka schopna snížit povrchové napětí, která umožní uvolnění nečistot. Směs se po odstátí rozdělí na olejovitou a vodovou složku. Nečistoty se nahromadí na dně, odkud se po vysušení vody odstraní. Demineralizovaný olej se přefiltruje, aby byl zbaven jemnějších nečistot, a uskladněn. Může se naředit lehčími ropnými produkty, čímž se docílí řady různě těžkých paliv.



Obrázek 11 - Filtrace a demineralizace olejů

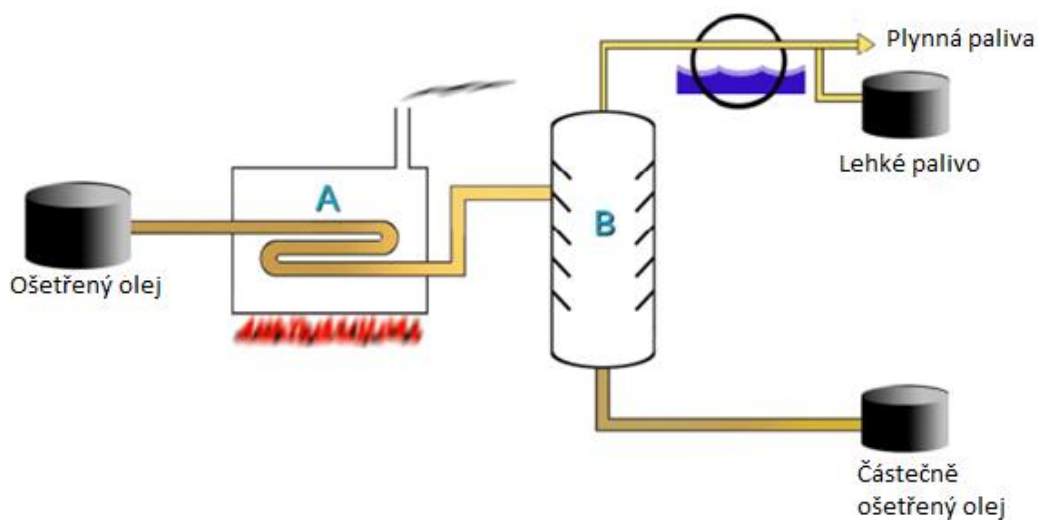
Předtím, než se může přistoupit k re-rafinaci ústící v bezasfaltový mazací olej, je důležitým krokem propanová deasfaltace (viz Obr. č. 12). Tento proces se zakládá na větší rozpustnosti parafinických a naftenických složek oproti kontaminovanému odpadnímu materiálu v proudu propanu. Použitý olej se napouští do nádrže, zatímco zespuje do ní pumpován tekutý propan. Lehčí propan stoupá nádrží vzhůru proti těžšímu oleji, přičemž rozpouští pouze složky s větší rozpustností. Vynese je s sebou z nádrže, zatímco nerozpuštěný odpad se vypustí dnem nádoby. Propan je odpařen a použit znovu. Deasfaltovaný produkt je připraven k další úpravě, odpad je použit na výrobu asfaltových materiálů.



Obrázek 12 - Propanová deasfaltace

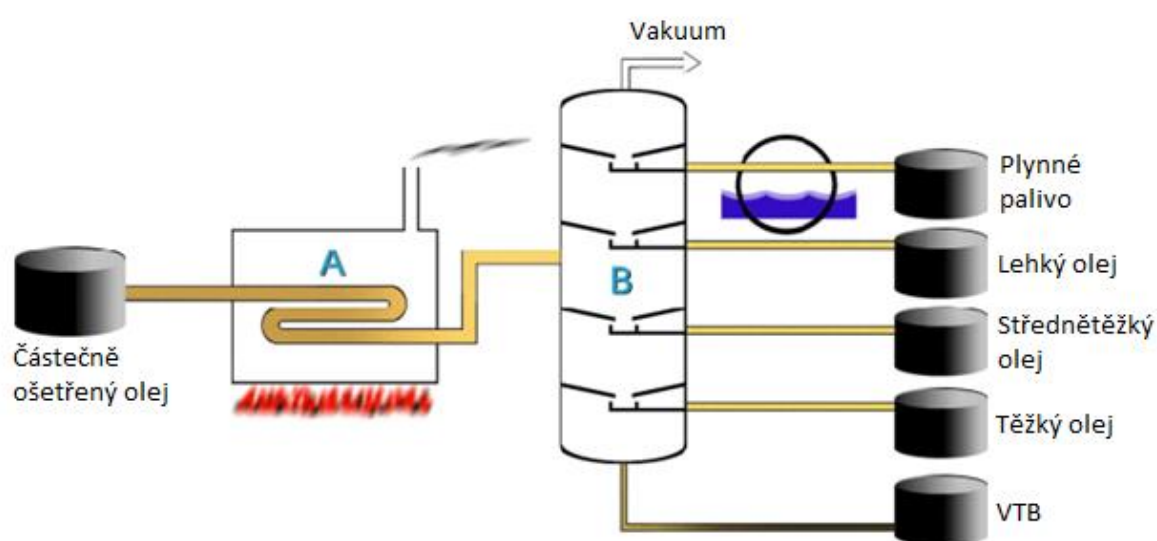
Destilace je dalším důležitým procesem při recyklaci olejů, neboť je pomocí něj možné přetvořit re-rafinovaný olej na olej původní kvality. Rozlišujeme dva typy, atmosférickou a vakuovou. Nevyžaduje bezvodé ani deasfaltované suroviny.

Atmosférická destilace (viz Obr. č. 13) se obvykle pokládá za nezbytný krok před destilací vakuovou. Provádí se za atmosférického tlaku a za teplot dosahujících 300 °C. Jedná se o relativně jednoduchý proces, při kterém se oddělí kapaliny s nižším bodem varu – použitý olej se zahřeje a napustí do destilační nádoby. Uhlovodíky s nižšími body varu se odvádí vrchem, poté některé z nich kondenzují a připravují se z nich lehká paliva. Poté se může přistoupit k vakuové destilaci.



Obrázek 13 - Atmosférická destilace olejů

Vakuová destilace (viz Obr. č. 14) je klíčovým bodem při procesu re-rafinace. Při použití atmosférické destilace tvoří její produkty suroviny pro vakuovou, kde se rozdělí na látky podobných bodů varu, aby se daly lépe kontrolovat jejich vlastnosti při smíchání s jinými oleji. Mezi tyto vlastnosti patří viskozita, teplota vzplanutí a množství zbylého uhlíku. Nejprve se předpřipravený olej zahřeje v peci a jako směs par a kapaliny steče do destilačního válce. Ve válci se udržuje vakuum. Snížením tlaku se tak materiály, které mají běžně bod varu okolo 540 °C, mohou vypařit, aniž by došlo k tepelnému krakování. Nepřetržitě dochází ke kondenzaci některých horkých par, které poté stékají zpět dolů. Podobně se i část kapaliny při styku s parami začne vypařovat. V určitých místech jsou ve válci přistaveny odvody, které umožní požadovaným olejům odtéct podle toho, zdali jde o lehké, střední či těžké. Materiál označovaný jako VTB, který se ani zde nevypaří, odtéká spodem válce. Obsahuje nejtěžší molekuly a nečistoty, které nebyly odebrány při deasfaltaci.⁷



Obrázek 14 - Vakuová destilace olejů

2.2.3. Jednotlivé produkty

Výsledné množství a složení pyrolýzních produktů významně ovlivňuje několik faktorů; a to např. chemické složení, velikost částic a obsah vody vstupní látky, rychlost, jakou pyrolýza probíhá, teplota ohřevu, tlak a další. Těmito produkty jsou pyrolýzní olej, pyrolýzní plyn a pyrolýzní uhlí – jejich poměr závisí na parametrech výše. Obecně platí, že je výhodnější homogenní vstupní materiál než heterogenní, protože se u něj lépe dají určit chemické a fyzikální vlastnosti a tím i lépe předpovědět jeho chování.

Z důvodu redukční atmosféry při pyrolýze se sloučeniny problematických prvků jako je chlor, síra, kyslíkaté a dusíkaté sloučeniny přeměňují na odpovídající sloučeniny s vodíkem a zároveň dochází k redukci tvorby furanů a dioxinů.

Kapalná fáze produktu obsahuje mnoho různých zkondenzovaných uhlovodíků. Vznikající plyny mají obvykle vysokou výhřevnost a skládají se převážně z methanu, oxidu uhelnatého,

oxidu uhličitého a vodíku. Na rozdíl od jiné biomasy mají plasty větší potenciál produkovat velká množství tekutého oleje. Produkty se však liší v závislosti na druhu plasty.

Pyrolýzou mohou vznikat organické sloučeniny, jež mohou být nepříjemné či dokonce nebezpečné obyvatelstvu či životnímu prostředí. Je proto důležité zajistit těsnost celé pyrolýzní jednotky, aby kupříkladu nedošlo k uvolnění jedovatých plynů. Tyto problémy se mohou naskytnout například při zpracovávání PET plastů (polyethylentereftalát), které jsou součástí každodenního života většiny lidí. Jejich pyrolýzou vzniká olej s obsahem kyseliny benzoové, jejíž kyselý charakter způsobuje korozivnost, jež snižuje kvalitu oleje a mohla by tak ucpávat trubky a topné jednotky. Na druhou stranu by PET plasty mohly být vhodnými pro pyrolýzu v případě, kdy by byl plynný výstup preferencí – má velmi dobrou výhřevnost a mohl by sloužit např. k vyhřátí reaktoru na požadovanou teplotu.

V případě pyrolýzy HDPE (vysokohustotního polyethylenu), který obsahuje dlouhé málo rozvětvené uhlovodíkové řetězce způsobující jeho tvrdost a je proto třetím nejužívanějším plastem, byly shledány kladné výsledky. Je schopna vyprodukovat velké množství oleje s malým množstvím usazenin, přičemž produkt má vlastnosti směsi benzínu, petroleje a nafty a splňuje tudíž parametry konvenčního paliva. Sirný podíl ve vzniklém oleji je nižší, a tudíž méně škodlivý životnímu prostředí.

Na rozdíl od HDPE, LDPE (nízkohustotní polyethylen) má více rozvětvené řetězce, což vede k snížení pevnosti, ale tím i k zvýšení tvárnosti. Má výbornou odolnost vůči vodě a je součástí každodenního života mnoha lidí, což z něj dělá druhý nejvyužívanější plast. Při pyrolýze rovněž poskytuje vysoký podíl olejového produktu a jen málo usazenin.

Co se týče pyrolýzy PVC (polyvinylchloridu), plasty s širokým využitím pro jeho ohnivzdornost a všestrannost v průmyslové výrobě, dá se konstatovat, že její provedení je krajně nevhodné. Množství olejného produktu je velmi nízké, zato vzniká mnoho toxických a nebezpečných vedlejších produktů. Lze jmenovat např. kyselinu chlorovodíkovou (HCl), které má korozivní a toxické účinky při zahřátí, nebo chlorobenzen, který znamená hrozbu pro životní prostředí. Aby se tomu předešlo, muselo by PVC nejprve podstoupit dechlorační proces, který je nákladný a pyrolýza by se tak vůbec nevyplatila.

PP (polypropylen) je nasycený polymer s lineárním uhlovodíkovým řetězcem, jenž má dobrou chemickou a teplotní odolnost. S nižší hustotou, ale vyšší tvrdostí, než HDPE je vhodnější v průmyslové výrobě. S jeho rostoucím příspěvkem k znečištění plasty se čím dál častěji přistupuje k jeho pyrolýze. Nabízí poměrně slušný olejový výstup s větším množstvím sedlin, přičemž při zvyšování teploty pak už jen narůstá podíl koksu.

PS (polystyren), neboli polymerovaný styren, je opět jedním z nejužívanějších plastů, buď v jeho pevné podobě, nebo jako pěna pro jeho lehkost a odolnost. Bohužel obvykle nebývá zahrnut v recyklačních programech a přistupuje se k tedy pyrolýze, kde je přeměněn na olej.

Polystyren pro to nevyžaduje tak vysoké teploty jako ostatní plasty a poskytuje dokonce větší podíl oleje ve výstupním produktu. Napomáhá tím tedy v případech, kde je prioritou úspora energie.⁸

3. Praktická část

3.1. Úvod do praktické části

Po domácí vyrobené, primitivní kolony na pyrolýzu plastů se hojně využívají v zemích třetího světa, kde není dostatek pohonných hmot a zároveň zde je velké množství plastu v podobě odpadu. Než jsme se dostali do nynějšího bodu výzkumu, tak jsme pošli třemi fázemi a třemi různými typy aparatur, než jsme konečně dosáhli nejdokonalejší možné konstrukce, počínaje primitivní aparaturou po vzoru aparatur z rozvojových zemích, přes zdokonalenou verzi této aparatury, která byla názorná ale rozhodně ne účinná, až po nynější stav, který je důsledkem veškerého našeho výzkumu. Po zkušenostech z předešlého našeho výzkumu na toto téma jsme vytvořili strohou osnovu nutných modifikací původní aparatury, abychom dosáhli naprosté optimalizaci celého procesu a maximální účinnosti. Nešlo pouze o úpravy, ale i o přidání nových komponentů a automatizace celého procesu.

3.2. Konstrukce aparatury

Cílem bylo dosáhnout optimalizace procesu pyrolýzy počínaje samotnou aparaturou, přes proces čištění až po analýzu samotného produktu. Vzhledem k faktu, že současný projekt se zakládá již na dosavadním výzkumu z roku 2017, tak ihned zprvu byly zřejmé nedostatky stávající aparatury a kompletního procesu. Rozhodli jsme se pro sumarizaci nedostatků a posléze pro přestavbu aparatury do verze 2.1. námi kódově označené P3 (viz Obr. č. 15). Problémem bylo kupříkladu udržení teploty reakční nádoby včetně s tím spojené účinnosti jejího zahřívacího systému. Druhým nedostatkem byl chladič, který se snadno zanášel z důvodu nedokonalé tvarové koncepce a zároveň jsme nad tímto neměli plnou kontrolu, jelikož chlazení proudícím vzduchem nemá natolik vysokou účinnost, aby bylo schopno okamžitě v čase regulovat okamžitou teplotu, při které bude kondenzovat pyrolýzní plyn. Ze samotných komponentů musíme zmínit elektroniku, která monitoruje průběh samotného procesu. Ta musela být také změněna v důsledku vyšších nároků jak na bezpečnost, tak i na výsledný produkt. Poslední fází úprav se stalo zvýšení kompaktnosti a vnější integrity samotného skeletu, ve kterém jsou uloženy všechny komponenty. V následující části je detailně popsán průběh konstrukce aparatury P3 s postupem práce v porovnání s dosavadním výzkumem, průběh chemického čištění produktu, až po jeho proces analýzy včetně testů v praxi.

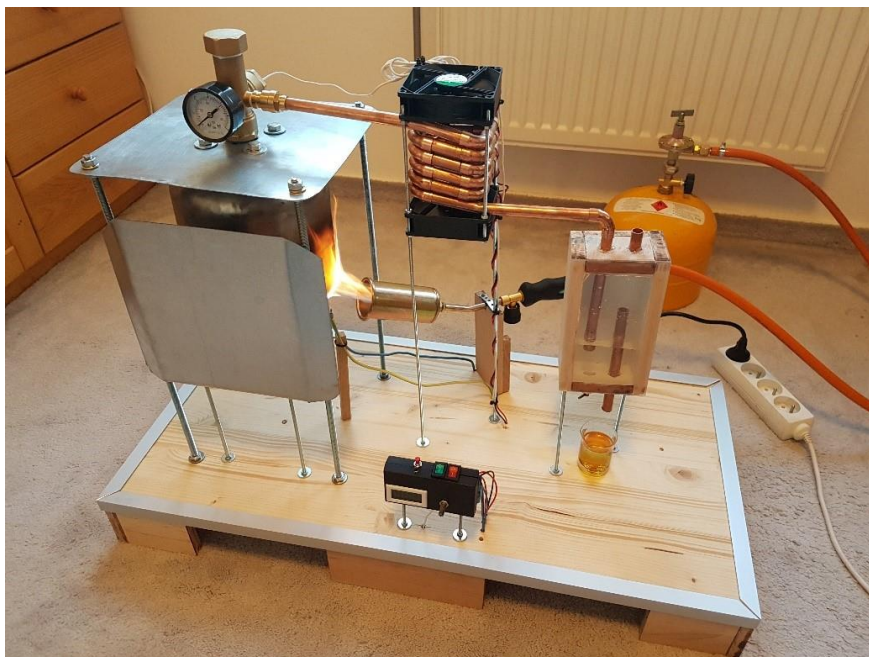


Obrázek 15 - Aparatura P3

3.2.1. Skelet aparatury

Skelet P3 byl pojat mnohem kompaktněji než u verze 2.0, po zkušenosti s nízkou účinností v důsledku tepelných ztrát na reakční nádobě jsme zvolili návrh aparatury, označený jako “barbone”, tedy jen minimum komponentů vyčnívá ze samotného skeletu a vše je uloženo uvnitř ochranné schránky. Pro tento krok minimalizace jsme se rozhodli také z důvodu, že aparatura 2.0 (viz Obr. č. 16) byla velmi neskladná, křehká a vyžadovala neustálý servis. Druhý problém, jemuž čelila aparatura 2.0 bylo šíření tepla od reakčního kotle ke zbytku komponentů, tedy logickým důsledkem docházelo k snížení účinnosti chladiče a poškozování ostatních komponentů vlivem sálavého tepla. Změna spočívá v rozdělení aparatury na dvě části, část reakční a část ve které je uložena elektronika a kondenzační systém. Primárně jsme takto učinili z důvodu předcházení poškození zbytku systému vlivem tepla, ale také toto rozdělení má za důsledek lepší manipulaci s aparaturou z logistického hlediska, vzhledem k tomu, že díky

izolaci v podobě cementových segmentů má reakční kotel přes 10 kilogramů. Dvě části se dají expresně spojit za pomoci k tomu určených konstrukčních modulů.



Obrázek 16 - Aparatura 2.0 2017

Co se týče materiálů, tak jsme se museli vyvarovat hořlavým či teplem lehce poškoditelným materiálům, obzvláště okolo reakční nádoby, kde přímým vystavením dosahují teploty až k 900 °C a sálavým teplem kolem 300 °C, což stačí pro vznícení neošetřeného dřeva. Na izolaci reakční nádoby byly použity betonové segmenty a minerální vata uzavřená v ocelovém skeletu. Kdekoliv, kde bylo použito dřevo, z hlediska lehčí manipulace v porovnání s ocelí, tak bylo řádně ošetřeno několikavrstvým nátěrem zabraňujícím vznícení a jakékoliv degradaci v důsledku vystavení teple. Zpevňující duralové prvky zajišťují odolnost celé aparatury. Pro ovládací a monitorovací plochy byl použit polykarbonát ve spojení s hliníkovým plechem. Dalším konstrukčním modulem, který je nutný zmínit je četné použití šroubovic, díky jejich variabilitě, stejně jako tomu bylo u aparatury 2.0. Prioritou se pro nás stala i přístupnost do interních obvodů celé aparatury z důvodu čištění, oprav či modifikací. To zajišťují odnímatelné panely hned nad čtyřmi nejdůležitějšími obvody (napájecí, kontrolní panel, vzduchovody k radiátoru a přívod plynu k hořáku). Kabeláž po celé aparatuře je nízko-odporový drát, který zajišťuje minimální výchylky na měřícím systému, s tím, že veškerá kabeláž vedená na obnažené části aparatury je ukryta v husích krcích, které zajišťují jak přehledný cable management, tak i dostatečnou mechanickou ochranu proti vnějším vlivům.

3.2.2. Reakční nádoba

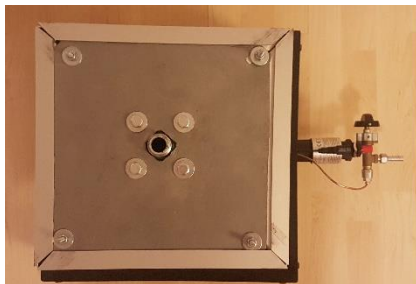
Celý proces začíná v reakčním kotli, kde v důsledku teploty dochází k destabilizaci polymerů a jejich následném rozpadu a uvolnění pyrolýzního plynu, který musí později projít procesem zchlazení a kondenzace na požadovaný tekutý produkt. Nároky na zahřívací nádobu tedy jsou chemická odolnost, jelikož pyrolýzní plyn může mít korozivní vlastnosti, zároveň naprostá vzduchotěsnost, aby nedošlo k úniku jedovatého plynu a jakémukoliv průtoku rozžhavené hořlavé směsi. Tyto parametry nás vedly ke zvolení nerezové oceli označené 440, která je vysoce odolná korozi, má vysokou tvrdost, tedy i tepelná roztažnost není vysoká, navíc tento typ oceli odolává teple bez degradace sebe sama.

Jako dokonalý polotovár se nabízela expanzní nádoba do vodovodních rozvodů o objemu 3 l, tato nádoba splňuje všechny námi požadované nároky včetně materiálu, ze kterého je vyrobena, navíc dokáže ustát tlak až 10-ti barů, tedy v případě závady a ucpaní chladiče kupříkladu nedojde ihned k explozi, ale dostaneme dost času na to udělat všechna opatření abychom tomu předešli. Tuto expanzní nádobu jsme museli upravit, jelikož od výroby na sobě má ochranný nátěr, který je však z akrylové barvy, která by se při vystavení tepla pálila, tedy tato barva byla pomocí rozpouštědel a abrazivního broušení pískem odstraněna. Další úpravou bylo zavaření otvoru na dně nádoby po ventilu a odstranění vnitřního gumového vaku



Obrázek 17- Reakční nádoba 2.0

Nyní bychom byli přibližně na stejné úrovni jako kotle u aparatury 2.0 (viz Obr. 17), ale jak jsem už zmínil, tak docházelo ke ztrátě tepla při zahřívacím procesu a s tím bylo spojeno i nerovnoměrný průběh reakce v kotli a sálající teplo poškozující zbytek aparatury. Toto jsme vyřešili konstrukcí plátování na míru řezanými betonovými segmenty (viz Obr. 18), přičemž tyto segmenty jsou zevnitř navíc izolovány minerální vatou, která poskytuje dokonalou izolaci, a navíc je nehořlavá. Celý tento izolační komplex je uzavřen do ocelového skeletu, který však umožňuje poměrně rychlou výměnu betonových segmentů, které se vlivem tepla opotřebovávají. Výstup z kotle je řešen připojením pětice tvarovky přes přírubu. Tvarovka nám umožňuje pohodlné plnění kotle plastovou drtí, dva výstupy pro teplotní sondu a manometr a finálně pro samotný výstup, kterým proudí zahřátý pyrolyzní plyn dále do chladiče. Samotná tvarovka je opatřena ocelovým krytem, který brání poškození citlivých komponentů jako je teplotní sonda či manometr.



Obrázek 18 - Reakční nádoba P3

3.2.3. Zahřívací systém

Reakční nádoba má vlastní zahřívací systém, který v aparatuře P3 zajišťuje 10 kW propanbutanový plošný hořák, který dokonale pokrývá celé dno reakční nádoby na rozdíl od aparatury 2.0 kde byl problém s bodovostí hořáku a tím způsobené nerovnoměrnosti reakce. Navíc součástí hořáku je automatizované zapalování, které zajišťuje výboj z teslova transformátoru, který je uzavřen v sekci určené pro elektroniku. Mimo automatického zapalování je hořák vybaven i mechanismem zajišťujícím bezpečnost, jelikož pokud nedojde k zapálení puštěného plynu, tak tento mechanismus to indikuje a zavře přívod, aby nedošlo k úniku. Regulace samotného průtoku plynu, a tedy i zahřívacího výkonu je regulováno servomechanismem, který je napojen na termostat v ovládacím panelu, tedy dokážeme udržovat požadovanou teplotu jak na chladiči, tak i v nádobě bez manuálního zásahu do procesu. Aparatura je vybavena vstupem již obsahujícím zpětný ventil a regulátor, tedy je možno k výstupu na přímo napojit propanbutanovou láhev libovolného typu. Vzhledem k tomu, že hořák je v uzavřen v poměrně stísněných podmínkách, tedy se k němu nedostává dostatečné množství okolního kyslíku přirozenou cestou, tak jsme vybavili aparaturu ještě vzduchotechnikou, která přímo navazuje na chladič systém a její výdech je směřován přímo do oblasti hořáku, aby docházelo k čistému spalování a abychom dosáhli maximálního možného zahřívacího výkonu.

3.2.4. Chladič okruhy

Na stejné úrovni důležitosti jako je reakční nádoba je i samotný chladič, přičemž sám chladič se dočkal největších změn oproti verzi 2.0 (viz Obr. 19). Původní chladič z měděného vinutí měl sice relativně vysokou účinnost ale z důvodu toho, že byl chlazen ventilátory, tak nebylo okamžitě možno regulovat teplotu na chladiči a požadované změny měly vždy až několikaminutové zpoždění. Navíc tato konstrukce měla z důvodu velké plochy tendenci se zanášet a bylo velmi složité ho čistit. Původní chladič navíc uchovával kinetické teplo, tedy i po terminaci celého procesu trvalo poměrně dlouho, než se zchladil na pokojovou teplotu, a to mělo v důsledek nasávání kapaliny zpět do okruhu vlivem rozdílu tepla, tedy podtlaku. Z těchto důvodů jsme se rozhodli pro naprosto odlišnou technologii chlazení.

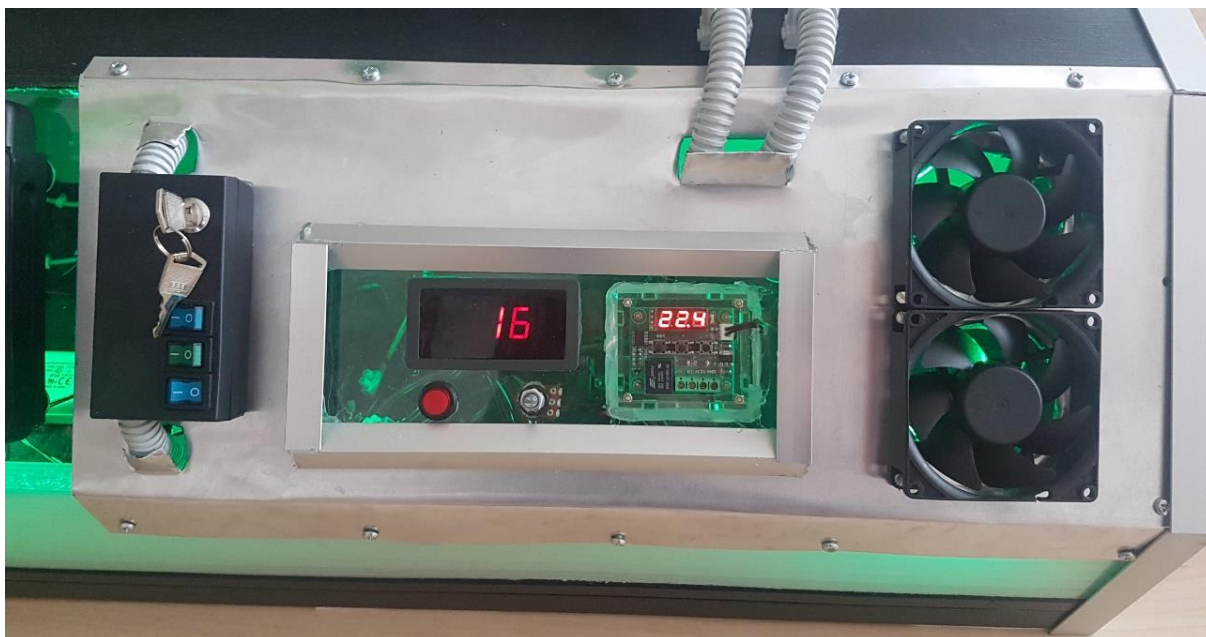


Obrázek 19 - Chladič 2.0

Zvolili jsme vodní chlazení, tedy chlazení kapalinou (viz Obr. 20). Tento typ chlazení dokáže vyřešit všechny zmíněné nedostatky, a navíc je o pár desítek procent účinnější než původní technologie. Samotný chladič jako takový je složen z kondenzační jednotky již je ocelová trubka s vnitřním žebrováním pro zvýšení plochy pro tepelnou výměnu, touto trubkou prochází pyrolýzní plyn, který při cestě tímto segmentem zchladne a přemění se na kapalinu, která pokračuje dále do sběrné jednotky. Aby však mohlo dojít ke zchlazení horkého plynu, tak musí být někde odváděno sebrané teplo, a to zajišťuje primární okruh vodního chlazení. Tedy primární okruh vodního chlazení zajišťuje vnější obal ocelové trubky, jímž je polykarbonátová trubka o průměru 60 mm, do které vede přívod zchlazené chladicí kapaliny v podobě propylenglykolu, přičemž této kapalině při obtékání ocelové trubky předá své teplo a ohřátá kapalina putuje druhým vývodem dále do sekundárního oběhu samotného vodního chlazení. Sekundárním obvodem je myšleno to, že chladicí ohřátá chladicí kapalina nejprve putuje do pumpy, která je napojena na dvě teplotní sondy jak v chladiči, tak i v samotné reakční nádobě. V závislosti na získaných teplotách a nastavení termostatu se automaticky nastavuje průtok pumpy, aby byla držena požadovaná nastavená teplota. Po průtoku pumpou putuje chladicí kapalina do kondenzační nádoby, kde je zbavena bublinek a promísí se, z kondenzační nádoby je pod tlakem hnána do radiátoru, který je opatřen cirkulační vzduchotechnikou, která je též napojena na termostat. Po průchodu radiátorem má chladicí kapalina v ideálním případě dobrou nastavenou pokojovou teplotu a může být hnána zase do primárního tubusu, kde zase převezme teplo z ocelové trubky. To vše se odehrává při průtoku kapaliny až 500 l / hod při nejvyšším výkonu. Mimo automatizovaného nastavování teploty termostatem je i možnost manuálního nastavení celého chladicího systému pomocí potenciometru na ovládacím panelu včetně procentuální vizualizace výkonu na LCD displeji (viz Obr. 21).



Obrázek 20 - Systém vodního chlazení



Obrázek 21 - Ovládací panel

3.2.5 Sběrné a separační systémy

Nedílnou součástí aparatury je i systém pro frakci a čištění produktu, jelikož získaný kondenzát vycházející z chladiče obsahuje nespočet složek včetně nechtěných pevných částic, tedy zkarbonizovaných splodin, které vznikají při nerovnoměrném zahřívání v reakční nádobě, tedy vlastně zjednodušeně řečeno z připálenin po stranách.

Kondenzát putuje z chladiče chemicky odolnou hadicí do první nádoby, která je nazvána nádobou dělicí a jde o primární stádium čištění, v tomto stádiu se pomocí probublávání kondenzátu vodou zbavíme pevných částic, které klesnou pod vodu a zároveň se zbavíme velkého podílu vody v produktu. Nádoba obsahuje jeden vstup pro hadici, která vede přímo z chladiče a 3 další výstupy, s tím, že jeden vrchní výstup je přetlakovým ventilem, kterým uniká vzduch přes uhlíkový filtr, aby nedošlo ke kontaminaci okolního prostředí nez kondenzovaným přebytečným pyrolyzním plynem. Výstup na dně nádoby je pouze manipulačním výstupem, který slouží k napouštění a vypouštění destilované vody po dokončení cyklu a zároveň slouží jako čistící přístupová cesta. Posledním výstupem je výstup pro již hrubě pročištěný produkt, který vede do sekundární nádoby, kde získáváme již finální substanci.

Tato nádoba je konstruována z polykarbonátového tvrzeného skla o tloušťce 4 mm, což zajišťuje jak mechanickou, tak chemickou odolnost. Mimo samotný materiál stěn musel být vhodně i zvolen spojovací materiál, jelikož v této sekci aparatury se samotné komponenty sestávají přímo s produktem, který má podobu rozpouštědla a má tendenci rozkládat konvenční lepidla. Tím pádem jsme zvolili epoxidové transparentní lepidlo, které má odolnost vůči většině rozpouštědel, jediný způsob, jak je ho možnost narušit ve vytvrzené podobě, je leptání kyselinou chlorovodíkovou nebo přímé vystavení žáru.

Při přechodu do sekundární nádoby produkt prochází palivovým filtrem z automobilu Škoda Octavia, jelikož tento filtr má poměrně vysoký průtok a klade minimální odpor, tím pádem není třeba použít čerpadlo. Po průchodu tímto filtrem je substance zbavena veškerých usazenin a nečistot, a může putovat do poslední sběrné nádoby, kde se pouze ukládá získaný produkt a bude stáčen pro následnou manipulaci

3.2.5. Elektronika a bezpečnostní prvky

V předešlých pár odstavcích byly již zmíněny elektronické prvky, jakými jsou teplotní sondy a ovládací panely, tímto jsme se snažili dostat P3 na novou úroveň, úroveň automatizace a maximální bezpečnosti.

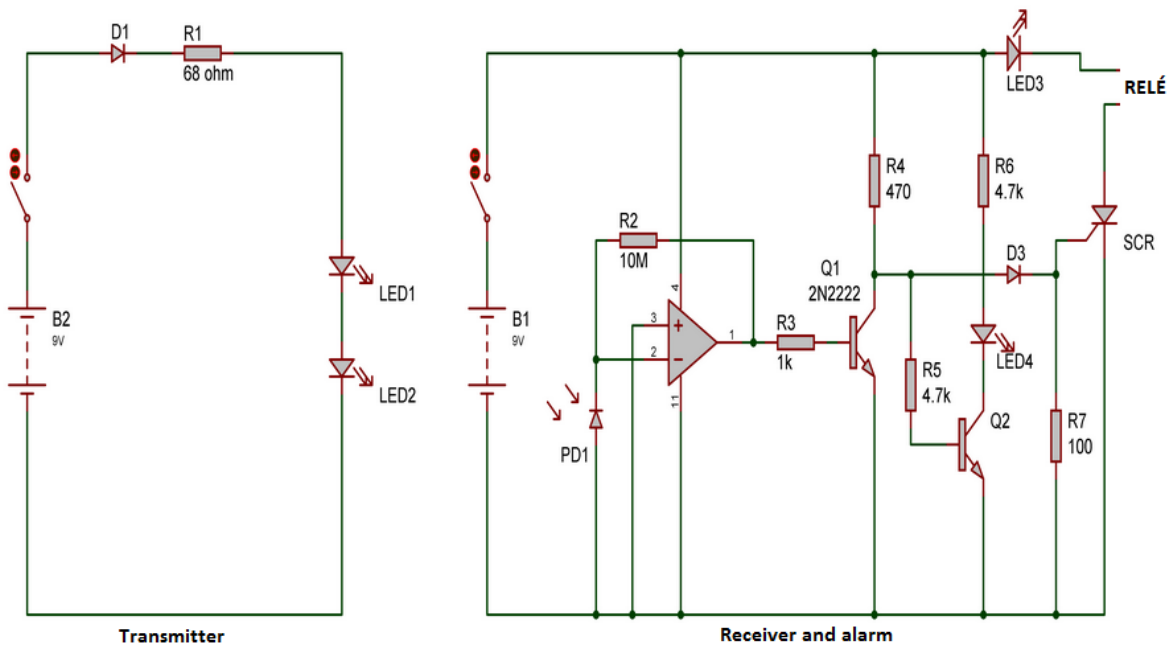
Celá elektronika v aparatuře se dá rozdělit na několik spolu úzce souvisejících okruhů. Prvním z nich je napájecí okruh, který dodává energii vši elektronice v aparatuře a zároveň má dobíjecí funkci pro záložní zdroj. Tento primární okruh zajišťuje spínavý zdroj o výkonu 50 W, což převyšuje celkový příkon všech komponentů, tím pádem můžou všechny okruhy na P3 fungovat zároveň a na plný výkon. Vstupním napětím je 230 V střídavého proudu ze zásuvky a výstupem je 12 V stejnosměrného proudu, který se v aparatuře následně moduluje do požadovaného napětí na komponentech. Díky přítomnosti spínavého zdroje, je možno aparaturu pouze zapojit do zásuvky, a nemusíme se starat o nabití akumulátoru a omezenou životnost. Navíc při procesu pyrolýzy je důležitá bezpečnost, a s tím spojené monitorující systémy, které jsou převážně elektronické a potřebují přísun energie na jejich provoz. Proto jsme se rozhodli do aparatury zabudovat sekundární (záložní) napájecí okruh, který je přes relé napojen na primární zdroj a kdyby došlo k vypnutí primárního zdroje při průběhu procesu, tak se okamžitě začne brát energie z Li-Pol akumulátoru o kapacitě 4000 mAh, akumulátor s takovými parametry dokáže zásobovat energií všechny bezpečnostní komponenty po dobu až několika hodin. Z důvodu omezené kapacity akumulátoru jsme ho nenapojili na chladicí okruh, jelikož chladicí okruh má nejvyšší příkon z celé aparatury, může dosahovat až 42 W při maximální účinnosti, a to by razantně snížilo potenciál akumulátoru jako bezpečnostního prvku. Akumulátor se podle potřeby průběžně nabíjí, tím pádem je vždy připraven na nouzové zapnutí. Přesný popis nouzového režimu je aktivita všech teplotních sond, dvou ze tří monitorujících displejů, aktivita led podsvícení a činnost sekundárního chladicího systému cirkulace vzduchu. V této podobě režimu má aparatura odběr pouhých 8 W.

Každý ze systémů má dvojí ovládání, prvním je manuální ovládání tzn. ovládání přes spínač určený pouze tomuto systému nebo poté komplexnější možnost ovládání přes základní řídicí panel, který se pouze zapne a vše se automaticky nastaví do posledního nastavení uloženého v paměti. Uloženy jsou parametry jako požadovaná teplota na chladiči, tím pádem nastavení termostatu apod. Spínací systém je pojištěn spínačem na klíč, jelikož neodborná manipulace s aparaturou, či její nechtěné zapnutí by mohlo vést k nehodě.

Nyní k monitorovacímu systému sond a čidel. Na P3 jsou celkově 3 měřící prostředky, 2 termistorové sondy a jeden mechanický manometr. Termistorové sondy monitorují teplotu na chladiči (tzn. teplotu chladicího média pohybuující se v rozmezí 20-110 °C), další monitoruje teploty v reakčním kotli, které dosahují až 500 °C. Tyto dvě sondy jsou napojeny na hlavní řídicí čip, který ovládá zahřívání a plní funkci termostatu v závislosti na datech ze sond, v momentu překročení hraničních teplot je čip naprogramován tak, že vypne přívod plynu a zapne oba chladicí okruhy na maximální výkon. Posledním monitoračním prostředkem je mechanický manometr našroubovaný na tvarovce. Při manipulaci s aparaturou je na tento manometr dobře vidět a při normálním průběhu procesu neplní žádnou funkci, ale ve chvíli, kdyby došlo k ucpání chladiče nebo jakéhokoliv vedení v průběhu procesu tak začne narůstat tlak a díky manometru to včas odhalíme a můžeme zabránit nehodě.

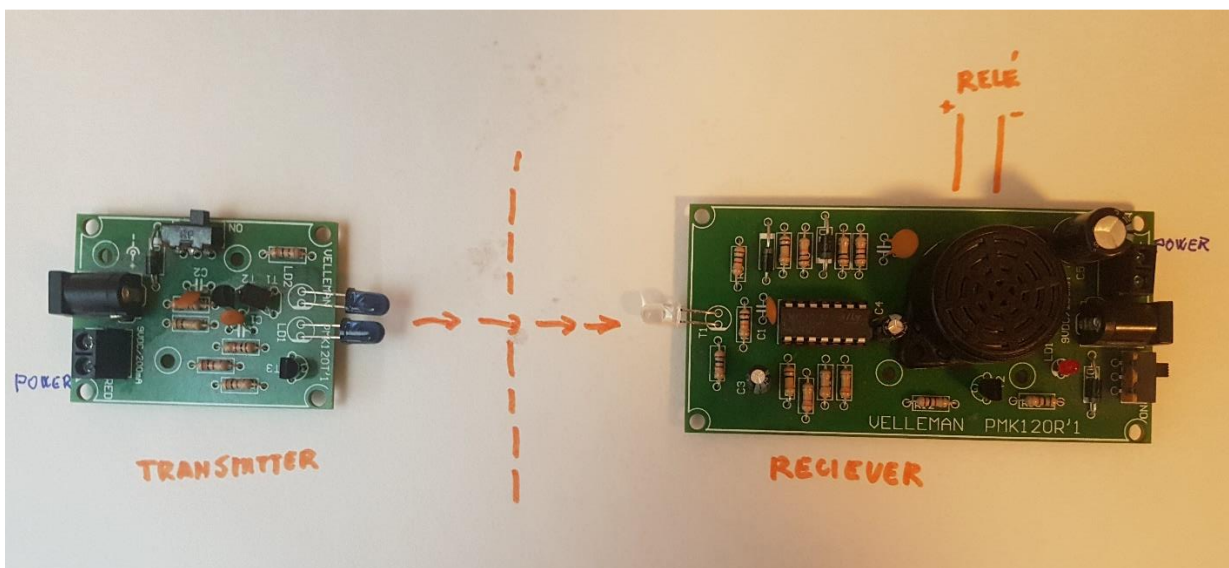
Co se týče majoritního odběru energie v systému P3, tak musíme zmínit pumpu, která zajišťuje průtok chladicího média celým systémem. Pro tento účel má pumpa velmi vysoký průtok až 500 l/h, a abychom dosáhli takového výkonu, tak je uvnitř použit brushless elektromotor o příkonu až 36 W. To není ale stále celý chladicí okruh, v již zmíněných vzduchovodech jsou umístěny 3 větráky, které zajišťují jak ochlazování radiátoru, tak i proudění vzduchu skrz elektroniku a zároveň vhání kyslík k zahřívacímu hořáku. Každý z těchto větráků má

nastavitelné otáčky od 0-3500 ot/min, z toho vyplývá, že jsou všechny také napojeny na termostat a centrální regulaci.



Obrázek 22 - Fotobrána, schéma

V aparatuře jsou zároveň i optické prvky, jeden z nich je spíše vizuální, a to že podsvícení celého ovládacího panelu a druhým je fotobrána (viz Obr. č 22 + Obr. č. 23) umístěná ve sběrné nádobě ve které se hromadí produkt, když hladina nasbíraného produktu překročí rysku, tak se automaticky vypne zahřívání. A zůstane v činnosti chladicí systém, který zamezí zmíněnému jevu, kdy změna teploty zapříčinila nasátí produktu zpět do chladiče vlivem rozdílu tlaku.



Obrázek 23 - Fotobrána

3.2.6. Možné modifikace

Při konstrukci jsme mysleli i na to, aby aparatura nebyla pouze nerozmontovatelný celek. Prakticky každý komponent lze snadno odmontovat a vyměnit za jiný podle potřeb, nebo je možno tento komponent modifikovat, kupříkladu samotná pěticestá tvarovka má zaslepený jeden vstup, do tohoto vstupu se nabízí namontovat další bezpečnostní systém, a tím by byl systém hasící. Tento systém by umožňoval okamžitě terminovat celý probíhající proces přímo v počátku případného vznícení, tedy v reakční nádobě a během jednoho okamžiku po stisku tlačítka. Ve skeletu jsme nechali místo, za prvé z důvodu přístupnosti, ale také z důvodu instalace modulu jako je například práškový hasící přístroj (jakýkoliv typ s kapalinou se nedá použít, jelikož dojde k promísení s hořlavou kapalinou v reakční nádobě, která by se akorát více rozhořela).

Zmíněného místa uvnitř skeletu je tolik, že je možno namontovat i další stádium čištění, tedy další malý ohřívací systém s nádobou pro frakci jednotlivých složek, ale tato možnost je velmi finančně náročná podle propočtů v tomto měřítku, tím pádem zatím je lepší tento krok čištění provádět v laboratoři.

Poslední možnou modifikací je vylepšení elektroniky pomocí Bluetooth modulu, který by se dal zapojit přímo do řídicího čipu Arduino, tento modul by nám dovoľoval komunikaci s jakýmkoliv mobilním zařízením či počítačem a mechanický ovládací panel by nahradila pouhá aplikace. Tento krok jsme nezrealizovali z důvodu, že náš team nezahrnuje žádného programátora a zároveň nejde o funkci podstatně nutnou pro celý proces, jde spíše o estetický prvek multimedializace.

3.3. Analýza produktu

Vzniklý produkt má podobu krátkých uhlíkatých řetězců, s rozličnými substituenty závisujícími na zvoleném vstupním typu plastu. Halogeny jakožto substituenty jsou problematické primárně z hlediska ekologického a bezpečnostního. Jedná se většinou o plynné látky, které nezkondenzují v chladiči a unikají vyrovnávacím ventilem přes filtr. Z tohoto důvodu nejsou pro zpracování významné, dokonce nemají ani požadované vlastnosti. To se však nedá říci o jednoduchých nepolárních řetězcích, které vznikají v majoritní části a tvoří až 90 % našeho produktu dle předpokladů. Tyto substance jsou velmi hořlavé, mají mazivové vlastnosti a jsou dobrými palivy. V analytické části práce se tedy budeme zabývat zmíněnými parametry, tedy výhřevnosti, výkonnosti, vznětlivosti, složení a polarity. Na každý z těchto parametrů jsme vytvořili testovací mechanismus nebo laboratorní důkaz, a v následující části se dozvíte výsledky analýzy produktu z několika cyklů, proces jejich úpravy a proces samotného testování, navíc porovnáme nynější produkt z aparatury P3 s produktem z aparatury 2.0. V roce 2017 jsme byli schopni dokázat pouze hořlavost produktu a vizuálně odhadnout, že jde z majoritní části o víceuhlíkatý řetězec.

3.3.1. Motorový test

Prvním plánovaným testem oproti výzkumu z roku 2017 byl test výkonu spalovacího motoru při použití výstupní tekutiny za aparatury jakožto paliva. V souvislosti s tímto testem nám byla nabídnuta spolupráce s fakultou strojního inženýrství ČVUT, spočívající v poskytnutí několika odlišných motorů na nekonvenční paliva pro otestování toho našeho. Vzhledem k napjatému časovému plánu jsme tuto část ještě nestihli zrealizovat, ale místo toho jsme náš produkt podrobili podobnému testu v amatérských podmínkách.

Tento test spočíval v tom, že jsme námi připravené palivo použili pro provoz dvoutaktového spalovacího motoru. Dvoutakt jsme volili hlavně z důvodu, že konstrukčně obsahuje karburátor, který je tolerantnější k nečistému palivu a dovoluje nám použití startovacího spreje pro zážeh. K tomuto motoru jsme připojili improvizovanou Pronyho brzdu abychom mohli porovnávat jednotlivé směsi. Výsledkem testování bylo, že samotné naše palivo bez použití jakéhokoliv aditiva nebylo schopno ani rozběhnout motor bez použití startovacího spreje. Se startovacím sprejem došlo k rozběhnutí motoru na pár desítek sekund a poté došlo k ucpání palivového vedení. Po pročištění jsme smíchali naši směs v poměru 1:1 se směsí komerčně označovanou jako Natural 95. Tato směs byla už vhodná pro dlouhodobý provoz motoru, během minuty chodu jsme mohli přidávat brzdicí sílu a pozorovat při jaké hodnotě se motor zastaví. K tomuto došlo, když váha na ramen dlouhém 20 cm ukazovala 5kg (tedy 50 N na siloměru), motor měl kolem 500 ot./min., tím pádem z jednoduchého výpočtu vychází, že s tímto palivem měl motor výkon 514 W.

3.3.2. Analýza složení

Praktický test ale nestačí k prosazení našeho paliva jakožto vhodného pro provoz spalovacích motorů, k tomuto je nutná analýza jednotlivých složek. Tuto skutečnost jsme se rozhodli řešit dvěma testy, prvním je spolupráce s VŠChT v Praze, kde nám bude poskytnut infračervený spektrometr, kterým přesně určíme jednotlivé složky. Tato spolupráce je zatím ve stádiu čekání na termín, tedy jsme zatím náš produkt nemohli podrobit takto podrobné analýze.

Do této chvíle jsme výsledný produkt podrobili testu vznětlivosti, který je velmi důležitý pro jeho praktické využití. Měřili jsme dva údaje, a to že bod vzplanutí a teplotu hoření, přičemž námi naměřený bod vzplanutí se pohyboval okolo hodnoty 90 °C a bod hoření nad 1000 °C, tyto hodnoty jsou velmi podobné bezolovnatému benzínu, s tím že teplota vzplanutí je lehce vyšší. Překvapil nás fakt, že se těmito údaji náš produkt spíše podobá benzínu než naftě, čekali jsme mnohem vyšší teplotu vzplanutí. Z tohoto můžeme vyvést závěr, že v našem produktu převažují kratší uhlíkaté řetězce nad delšími. To potvrzuje i nízká viskozita a vysoká tekutost.

4. Závěr

Jako cíl jsme si stanovili pokračovat v našem stávajícím výzkumu z roku 2017 a posunout ho na novou úroveň. Cílem bylo vytvoření aparatury P3, vycházející z modelu 2.0, s tím, že bude schopna účinné produkce pohonných hmot, a nikoliv pouze demonstrační laboratorní produkce jako tomu bylo u 2.0. Tohoto cíle se nám podařilo dosáhnout se zvýšením stávající účinnosti až o 80 %, s tím, že čistota produktu je nesrovnatelná s 2.0. Dokonce aparatura prošla i esteticko-praktickými změnami obzvlášť z hlediska mobility a kompaktnosti. Aparatura 2.0 měla mnoho již zmíněných nedostatků, které bylo nutné v rámci P3 řešit. Největší proměny se dočkala reakční nádoba, a chladič. Obě tyto změny byly míněny z hlediska zvýšení účinnosti a produkce. Velkou změnou prošla také elektronika, takže se aparatura dočkala do jisté míry automatizace a vyšší bezpečnosti. Můžeme konstatovat, že tyto změny, detailně popsané v praktické části, byly úspěšně provedeny s prokazatelnými výsledky. Věříme, že tento způsob recyklace plastů má perspektivu a najde své plné uplatnění ve chvíli, kdy se začnou markantně tenčit zásoby fosilních paliv. V dnešní době je tento způsob finančně velmi prodělečný, ale to je způsobeno lehkou dostupností fosilních paliv, až tomu tak nebude, tak lidstvo bude hledat cestu recyklace těchto pohonných hmot a pyrolýza je jednou z nich. Další fází našeho výzkumu bude uskutečnění spolupráce s ČVUT a VŠChT a podle výsledků se bude odvíjet další postup. Do budoucna bychom chtěli dosáhnout takové čistoty našeho produktu, aby splňoval standardy pro provoz spalovacích motorů a tím pádem abychom mohli prokazatelně prohlásit, že naše aparatura je schopna plnohodnotně recyklovat odpad na pohonné hmoty.

5. Reference

5.1. Seznam obrázků

Obrázek 1 - Funkce průmyslové destilační věže.....	4
Obrázek 2 - Těžké topné oleje.....	7
Obrázek 3 - Extralehké topné oleje.....	8
Obrázek 4 - Porfyrin.....	10
Obrázek 5 - Chlorofyl.....	10
Obrázek 6 - Odsolování ropy.....	11
Obrázek 7 - Atmosférická destilace ropy.....	12
Obrázek 8 - Vakuová destilace ropy.....	13
Obrázek 9 - Širší zpracování ropy.....	14
Obrázek 10 - Odvodňování topných olejů.....	15
Obrázek 11 - Filtrace a demineralizace olejů.....	16
Obrázek 12 - Propanová deasfaltace.....	17
Obrázek 13 - Atmosférická destilace olejů.....	17
Obrázek 14 - Vakuová destilace olejů.....	18
Obrázek 15 - Aparatura P3.....	22
Obrázek 16 - Aparatura 2.0 2017.....	23
Obrázek 17- Reakční nádoba 2.0.....	24
Obrázek 18 - Reakční nádoba P3.....	24
Obrázek 19 - Chladič 2.0.....	25
Obrázek 20 - Systém vodního chlazení.....	26
Obrázek 21 - Ovládací panel.....	27
Obrázek 22 - Fotobrána, schéma.....	29
Obrázek 23 - Fotobrána.....	29

5.2. Seznam tabulek

Tabulka 1 - Chemické reakce pyrolytického zpracování.....	2
Tabulka 2 - Výdej produktů při termální depolymeraci.....	5
Tabulka 3 - Hmotnostní složení ropy.....	9
Tabulka 4 - Frakční složení ropy.....	10

5.3. Seznam rovnic

Reakční schéma č. 1 – Spalování.....	Chyba! Záložka není definována.
Reakční schéma č. 2 – Zplyňování.....	Chyba! Záložka není definována.
Reakční schéma č. 3 – Průběh Maillardovy reakce.....	Chyba! Záložka není definována.
Reakční schéma č. 4 – Výroba železa.....	Chyba! Záložka není definována.
Reakční schéma č. 5 – Hydrolytický rozklad karbidů.....	Chyba! Záložka není definována.

6. Bibliografický záznam

¹ MOTLÍK, Jan, VÁŇA, Jaroslav: Biomasa pro energii (2) Technologie. *Biom.cz* [online]. 2002-02-06 [cit. 2017-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-2-technologie>>. ISSN: 1801-2655.

STUDIE ZAŘÍZENÍ NA PYROLYTICKÝ ROZKLAD ODPADŮ, 2010. Operační program životní prostředí. http://www.opzp2007-2013.cz/soubor-ke-stazeni/36/10821-003_pyrolyza_i.pdf (Získáno Březen 15, 2017).

² Burning of Wood. VTT virtual server. <http://virtual.vtt.fi/virtual/innofirewood/stateoftheart/database/burning/burning.html> (Získáno Březen 15, 2017), VTT it-management, 2007.

Frequently Asked Questions About Biochar, 2017. International Biochar Initiative. <http://www.biochar-international.org/biochar/faqs#question1> (Získáno Březen 12, 2017).

Pyrolysis. Wikipedia [Online]. https://en.wikipedia.org/wiki/Pyrolysis#Occurrence_and_uses (Získáno Březen 13, 2017).

Lemley, B.; Law, T. Anything Into Oil. Discover [Online] 2003. Published Online: May 01, 2003. <http://discovermagazine.com/2003/may/featoil/> (Získáno Březen 14, 2017).

³ Lemley, B.; Law, T. Anything Into Oil. Discover [Online] 2003. Published Online: May 01, 2003. <http://discovermagazine.com/2003/may/featoil/> (Získáno Březen 14, 2017).

⁴ STUDIE ZAŘÍZENÍ NA PYROLYTICKÝ ROZKLAD ODPADŮ, 2010. Operační program životní prostředí. http://www.opzp2007-2013.cz/soubor-ke-stazeni/36/10821-003_pyrolyza_i.pdf (Získáno Březen 15, 2017).

⁵ https://en.wikipedia.org/wiki/Fuel_oil

<http://www.petroleum.cz/vyrobky/topne-oleje.aspx>

http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-619-2/pdf/197.pdf

<http://www.egenergie.com/ropne-produkty/lehky-topny-olej/>

https://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/csn_65_7991.pdf

http://moravskoslezsky.denik.cz/zpravy_region/nejvetsi-udalosti-roku-1993-kauza-lehke-topne-oleje-a-stavba-dalnice-d47-2014083.html

<https://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=61&r=2007>

http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2016_10_666-670.pdf

<http://www.trafigura.com/our-services/oil-petroleum-products/fuel-oil/>

⁶ <https://cs.wikipedia.org/wiki/Ropa>

<http://www.ropa.cz/vyuziti-a-zpracovani-ropy/>

http://www.petroleum.cz/ropa/anorganicky_puvod_ropy.aspx

<http://www.petroleum.cz/ropa/vznik-ropy.aspx>

<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-01.aspx>

<http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-02.aspx>

⁷ https://en.wikipedia.org/wiki/Automotive_oil_recycling

<http://tyrepyrolysisplants.net/heavy-fuel-oil-recycling-plant.html>

<http://www.environment.gov.au/protection/publications/factsheet-why-we-should-recycle-used-motor-oil>

<http://www.environment.gov.au/protection/used-oil-recycling/recycling-your-oil/uses-recycled-oil>

http://www.daiseki.co.jp/english/business/recycle/waste_oil.html

<http://www.petroleum.cz/slovník.aspx?pid=74>

⁸ <http://odpady-online.cz/pyrolyzni-jednotka-pro-plasty-uz-neni-jen-teorii/>

<https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyethylentereftal%C3%A1t>

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0196890416300619>

(Výše zmíněné zdroje získány Březen 17, 2017)

Obrázek 1 - Funkce průmyslové destilační věže -

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/1/13/Continuous_Binary_Fractional_Distillation.PNG

Obrázek 2 - Těžké topné oleje - http://www.petroleum.cz/vyrobky/system/topne_oleje_3.jpg

Obrázek 3 - Extralehké topné oleje -

http://www.petroleum.cz/vyrobky/system/topne_oleje_2.jpg

Obrázek 4 - Porfyrin -

https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/b/be/Heme_b.svg/250px-Heme_b.svg.png

Obrázek 5 - Chlorofyl -

https://en.wikipedia.org/wiki/Chlorophyll#/media/File:Chlorophyll_d_structure.svg

Obrázek 6 - Odsolování ropy -

http://www.petroleum.cz/zpracovani/system/zpracovani_ropy_04_1.jpg

Obrázek 7 - Atmosférická destilace ropy -

http://www.petroleum.cz/zpracovani/system/zpracovani_ropy_01_1.jpg

Obrázek 8 - Vakuová destilace ropy -

http://www.petroleum.cz/zpracovani/system/zpracovani_ropy_02_1.jpg

Obrázek 9 - Širší zpracování ropy-

http://www.petroleum.cz/zpracovani/system/zpracovani_ropy_03_1.jpg

Obrázek 10 - Odvodňování topných olejů -

<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/841adf3e-8e90-439c-a981-b735314b5e79/images/pre-treatment.gif>

Obrázek 11 - Filtrace a demineralizace olejů -

<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/841adf3e-8e90-439c-a981-b735314b5e79/images/filtering.gif>

Obrázek 12 - Propanová deasfaltace -

<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/841adf3e-8e90-439c-a981-b735314b5e79/images/propane.gif>

Obrázek 13 - Atmosférická destilace olejů -

<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/841adf3e-8e90-439c-a981-b735314b5e79/images/distillation.gif>

Obrázek 14 - Vakuová destilace olejů -

<http://www.environment.gov.au/system/files/pages/841adf3e-8e90-439c-a981-b735314b5e79/images/vacuum.gif>

Rovnice 1 - Spalování

MOTLÍK, Jan, VÁŇA, Jaroslav: Biomasa pro energii (2) Technologie. Biom.cz [online]. 2002-02-06 [cit. 2017-03-11]. Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/biomasa-pro-energii-2-technologie>>. ISSN: 1801-2655.

Rovnice 2 – Zplyňování

STUDIE ZAŘÍZENÍ NA PYROLYTICKÝ ROZKLAD ODPADŮ, 2010. Operační program životní prostředí. http://www.opzp2007-2013.cz/soubor-ke-stazeni/36/10821-003_pyrolyza_i.pdf (Získáno Březen 15, 2017).

Rovnice 3 - Průběh Maillardovy reakce

Maillard´Reaction. Wayback Machine.

https://web.archive.org/web/20041029235215/http://www.agsci.ubc.ca/courses/fnh/410/colour/3_82.htm (Získáno Březen 13, 2017), z originálu http://www.agsci.ubc.ca/courses/fnh/410/colour/3_82.htm.

Rovnice 4 - Výroba železa

Wertime, T. A. The Coming of the Ages of Steel; The University of Chicago Press, 1961.

Tabulka 1 - Chemické reakce pyrolytického zpracování

Anděl, M. Pyrolytické zpracování odpadů. Bakalářská práce, České vysoké učení technické v Praze, 2016

Tabulka 2 - Výdej produktů při termální depolymeraci

Lemley, B.; Law, T. Anything Into Oil. Discover [Online] 2003. Published Online: May 01, 2003. <http://discovermagazine.com/2003/may/featoil/> (Získáno Březen 14, 2017).

Adams, T. N.; Appel, B. S.; Samson, P. J.; Roberts, M. J. Converting Turkey Offal Into Bio-Derived Hydrocarbon Oil With The Cwt Thermal Process. Wordpress.

https://ergosphere.files.wordpress.com/2007/04/cwt_genconflasvegas3_3_04.pdf (Získáno Březen 15, 2017).