

4L-01

POVRCHOVÉ PROJEVY HLUBOKO ULOŽENÉHO LOŽISKA ROPY VE STŘEDNÍCH ČECHÁCH**MICHAL STEJSKAL, VÁCLAV SUCHÝ, JIŘÍ KROUFEK a GUSTAV ŠEBOR***Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
michal.stejskal@vscht.cz*

Letos a v uplynulých letech zazněla na konferencích APROCHEM¹ řada přednášek věnovaných výskytu ropných indicií v Čechách se zaměřením na jejich formy, místa nálezů, dynamiku plyných uhlovodíkových emisí, včetně vlastních experimentálních poznatků a hypotéz o možném původu ropy. Kvalitativně jde o ropné plyny, uhlovodíkové inkluze v horninách, ropné a asfaltické impregnace hornin včetně makronálezů ropy, rozsáhlý výskyt oxidačně a radiačně degradovaných asfaltů aj. Na území Čech přitom nacházíme stopy nejméně dvou „generací“ rop, ta mladší, velmi lehká a nedegradovaná, dodnes aktivně vertikálně migrující, je zatím bez časového určení, po té starší, raně-prvohorní, nám zůstaly zachovány např. silně oxidačně degradované asfalty v dolomitických vápencích Velké Chuchle, anthraxolit v uranových dolech a velmi pravděpodobně také rozsáhlá ložiska jihočeského grafitu. Prvohorní i mladší ropa vertikálně migrovaly na několika ekvidistantních severojižních zónách (plzeňská, pražská a hradecká) až do povrchových hornin. Ropné uhlovodíkové indicie se vyskytují na zhruba 30 km širokých severojižních liniích vedle jiných hlubinných fluid, jako jsou termální vody, helium, neuhlovodíkové zemní plyny a vedle rudonosných a zvláště uranonosných hydrotermálních roztoků, z nichž se vyloučily kovové rudy. Tytéž vertikální migrační cesty využívá i dnes lehká ropa vyplňující např. v Barrandienu dutiny zkamenělin a impregnující i celé bloky hornin ve vápencových lomech u Berouna. Oblast Čech se na specifických severojižních zónách chová jako roponosné území s povrchovými ropnými projevy, které se stále obnovují. Zóny zasahují i do sousedních států, kde se na nich nacházejí těžná ložiska ropy a zemního plynu. Na rozdíl od Moravy, kde se ropa těží i z hloubek kolem 4000 m, bylo území Čech v rámci vrtného uranového průzkumu probádáno jen do hloubek kolem 2000 m a i z této doby jsou publikovány poznatky o výskytu ropných stop a vzácně i ropy ve vrtech. Ložiskový zdroj vertikální migrace ropných uhlovodíků může být tedy uložen spíše hlouběji, nelze však vyloučit ani dálkovou, horizontální migraci uhlovodíků ze vzdálených oblastí. Ropa je totiž velmi lehká a prakticky neobsahuje tmavé asfaltické podíly.

Práce byla podpořena MŠMT ČR v rámci projektu výzkumných záměrů č. MSM 6046137304.

LITERATURA

1. Stejskal M., Kroufek J., Šebor G., Suchý V. a kol.: Výskyt ropných indicií v Čechách, Sborníky z konferencí APROCHEM, Milovy-Sněžné, (2003–2006).

4L-02

VYUŽITÍ KAPALNÝCH BIOPALIV PRO POHON MOTOROVÝCH VOZIDEL**GUSTAV ŠEBOR a JAN POSPÍŠIL***Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Gustav.Sebor@vscht.cz*

V České republice v současné době probíhá intenzivní diskuse o využití kapalných biopaliv jako pohonných hmot v dopravě. Tato diskuse je vedena jak na zákonodárné a exekutivní úrovni, tak i mezi odborníky a motoristy jako koncovými uživateli.

Využití biopaliv v dopravě v EU je v posledních letech věnována intenzivní pozornost. Program zavádění biopaliv je součástí širšího programu využití alternativních paliv, a to nejenom v dopravě, ale také v energetice při výrobě elektrické energie a tepla. K realizaci tohoto programu vedou státy EU zejména tyto důvody:

- rostoucí celková spotřeba energie včetně energie pro dopravu,
- nedostatečné zásoby ropy v zemích EU,
- obava z rostoucí ceny ropy,
- závislost na dovozu tohoto cenného zdroje fosilního uhlíku, zejména ze zemí Středního Východu, která by v roce 2020 mohla dosáhnout až 70 %,
- rostoucí emise zejména skleníkových plynů (GHG) ohrožující klimatické podmínky,
- závazky na snižování emisí skleníkových plynů (GHG) vyplývající z Kjótského protokolu.

U sektoru dopravy se jeho závislost na ropě v zemích EU v současné době pohybuje na úrovni 98 %. Pokud se týká využití biopaliv v dopravě, pro tuto problematiku přijaly Evropský parlament a Evropská rada tzv. Akční plán a dvě směrnice, směrnici 2003/30/EC o podpoře využívání biopaliv a nebo jiných obnovitelných zdrojů v dopravě a směrnici 2003/96/EC týkající se zdanění energetických produktů. Tyto směrnice obsahují regulační a fiskální rámec podpory biopaliv. V akčním plánu je definována strategie pro dosažení plánované 20% náhrady klasických kapalných motorových paliv alternativními palivy do roku 2020.

Směrnice 2003/30/EC ukládá členským zemím zajistit minimální podíl biopaliv a jiných alternativních pohonných hmot na jejich národních trzích a v tomto ohledu stanoví národní indikativní cíle (priority). Jako referenční hodnota pro tyto cíle byla navržena pro rok 2005 hodnota 2 % podílu energetického obsahu (e.o.) automobilového benzínu a motorové nafty spotřebovaných pro dopravní účely v tomto kalendářním roce a v roce 2010 by pak mělo být dosaženo hodnoty podílu 5,75 % (e.o.). Směrnice 2003/30/EC ale nestanovuje, jak má být uvedených cílů dosaženo, tj. nestanovuje kvóty jednotlivých typů biopaliv, zda má být použit jejich plošný přídavek, nebo mají být použita samotná v určitých odvětvích, resp. ve vybraných typech vozidel. Směrnice rovněž ukládá, aby nebylo bráněno volnému obchodování s bioopalivy, což umožňuje použít ke splnění uvedených cílů případně i importovanou zahraniční produkci.

V příspěvku jsou stručně shrnuty způsoby výroby

kapalných biopaliv, které lze využít jako pohonné hmoty v dopravě, dále technické aspekty použití dvou zatím nejrozšířenějších biopaliv, bioethanolu a bionafty, pro tyto účely a jsou uvedeny možnosti jejich využití v dopravě v České republice.

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR v rámci projektu MSM 6046137304.

LITERATURA

1. White Paper „European transport policy for 2010: time to decide“, COM (2001) 370 final, Brusel, 12.9. 2001.
2. Van Thuil E., Roos C. J., Beurskens L. W. M.: „An overview of biofuels technologies, market and policies in Europe“, ECN 7.7449.02.01., Amsterdam, Holandsko, únor 2003.
3. International Energy Agency: „Biofuels for Transport, An International Perspective“, IEA 2004.
4. Tzimas E., Soria A., Peteves S. D.: „The introduction of alternative fuels in the European transport sector, techno – economic barriers and perspectives“, Technical Report EUR 21173, Luxembourg 2004.
5. Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context – EUCAR, CONCAWE and JRC, Well-to-Wheels Report, Version 2a, December 2005.

4L-03

ALTERNATIVNÍ PLYNNÁ PALIVA V DOPRAVĚ

MILAN POSPÍŠIL a GUSTAV ŠEBOR

*Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Milan.Pospisil@vscht.cz*

Plynná paliva představují další typ alternativních pohonných hmot, jejichž využití v dopravě je významně podporováno Evropskou komisí. Evropská komise vypracovala a přijala v r. 2001 program, tzv. Bílou knihu Evropské dopravní politiky, pro využití alternativních pohonných hmot v dopravě a současně i navrhla „balíček opatření“, jehož realizace by měla splnění tohoto programu zajistit. Program předpokládá, že do roku 2020 by mělo být nahrazeno 20 % motorových paliv vyráběných na bázi ropné suroviny alternativními palivy, biopalivy a zemním plynem a vodíkem.

Zemní plyn, ať již stlačený (CNG) či zkapalněný (LPG), by se měl podílet v střednědobém až dlouhodobém horizontu 2 % (r. 2010) resp. 10 % (r. 2020) na celkové spotřebě motorových paliv. Zemní plyn je z hlediska emisí skleníkových plynů výhodnější než současná klasická kapalná motorová paliva a biopaliva. Nezbytným předpokladem pro jeho větší využití je však dostatečně široká nabídka vozů na zemní plyn od výrobců a zejména pak vytvoření potřebné infrastruktury. Jedná se zejména o výstavbu dostatečného množství čerpacích (plnicích) stanic. V březnu letošního roku byla v Praze podepsána „Dohoda o rozšíření zemního plynu jako alternativního paliva v dopravě“, která má vytvořit podmínky pro rozvoj použití stlačeného zemního plynu

v dopravě na smluvním základě, kdy smluvními partnery jsou na jedné straně stát a na straně druhé RWE Transgas a osm regionálních plynárenských distribučních společností. Tato dohoda by měla garantovat vybudování 100 plnicích stanic na CNG v ČR do r. 2020 a finanční podporu plynofikace autobusů MHD.

Využití vodíku jako alternativní pohonné hmoty v dopravě se ve větší míře očekává až v dlouhodobém horizontu, kdy by měl jeho podíl na celkové spotřebě pohonných hmot dosáhnout 2 % (r. 2015) resp. 5 % (r. 2020). Velké ropné společnosti produkující klasická kapalná motorová paliva i výrobci motorových vozidel jsou přesvědčeni, že vodík je palivem budoucnosti. Pro masové využití vodíku v dopravě je ovšem třeba mít k dispozici jeho dostatečný a relativně levný zdroj a vybudovat potřebnou infrastrukturu pro jeho distribuci. Je třeba říci, že vodík není primárním zdrojem energie, ale jejím nosičem pro pohon motorových vozidel. Pro pohon motorových vozidel lze vodík využít dvěma základními způsoby:

- jako palivo ve spalovacích zážehových motorech a to buď samotný, nebo v kombinaci s dalším palivem (methan, benzin),
- jako surovinu pro elektrochemickou oxidaci v palivových článcích generujících elektrickou energii použitou pro pohon motorového vozidla.

Vodík je nejčistším palivem, při jeho spalování vzniká jako vedlejší produkt pouze voda. Z tohoto důvodu je výhodné jej použít přímo jako pohonnou hmotu pro motorová vozidla. Za perspektivní se však považuje především jeho využití v palivových článcích s ohledem na skutečnost, že při generování energie vykazují podstatně větší energetickou účinnost než motory s vnitřním spalováním. Předpokládá se, že palivové články by se mohly stát dominujícím způsobem pohonu motorových vozidel v průběhu příštích 20 až 30 let.

Bioplyn a bioplynové systémy představují energetické zdroje s pozitivními přínosy pro ochranu životního prostředí. Bioplynové systémy ve všech možných uspořádáních pracují jako plně obnovitelné energetické zdroje transformující a využívající solární energii. Základní podmínkou nutnou pro možnost využití bioplynu k pohonu motorových vozidel je dokonalé odstranění všech nežádoucích složek a příměsí tak, aby bioplyn kvalitou odpovídal kvalitě zemního plynu v distribuční síti. Použití surového či částečně vyčištěného bioplynu je možné pouze ve speciálně seřízených spalovacích motorech kogeneračních jednotek za cenu rapidního zkrácení životnosti motoru v důsledku silného korozivního působení spalin na kovové části motoru. Je však třeba poznamenat, že veškeré množství v současnosti vyráběného bioplynu se spotřebovává pro energetické účely a nejsou k dispozici volné kapacity pro výrobu bioplynu s cílem jeho použití k pohonu vozidel. V současnosti navíc není v ČR k dispozici funkční zařízení pro čištění bioplynu na kvalitu zemního plynu potřebnou v případě použití bioplynu jako alternativního paliva pro dopravu.

Směs zkapalněných uhlovodíkových plynů (LPG) je jako pohonná hmoty v dopravě již několik desítek let. Je relativně levný a jeho ekologické přednosti oproti klasickým kapalným palivům jsou jeho nespornou výhodou. Lze jej získat ze dvou zdrojů, a to ze zemního plynu a z ropných. Potenciál ropného LPG je limitován světovými zásobami ropy. Naopak očekávané zvýšení těžby zemního plynu a jeho lepší

zpracování by mělo zvýšit dostupnost LPG z tohoto zdroje. To by mělo vést i k následnému mírnému zvýšení jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě.

V příspěvku jsou diskutovány možnosti využití plyných paliv v dopravě v ČR z pohledu potřebných zdrojů, infrastruktury, vozového parku, dopadů na životní prostředí, ekonomických a legislativních aspektů.

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR v rámci projektu MSM 6046137304.

LITERATURA

1. White Paper „European transport policy for 2010: time to decide“, COM (2001) 370 final, Brusel, 12.9. 2001.
2. <http://www.cng.cz>.
3. A Technical Study on Fuels Technology related to the Auto-Oil II Programme, Final Report, Volume II: Alternative Fuels, December 2000.
4. Tzimas E., Soria A., Peteves S. D.: „The introduction of alternative fuels in the European transport sector, techno – economic barriers and perspectives“, Technical Report EUR 21173, Luxembourg 2004.
5. Well-to-Wheels Analysis of Future Automotive Fuels and Powertrains in the European Context – EUCAR. CONCAWE and JRC, Well-to-Wheels Report, Version 2a, December 2005.

4L-04

NOVÁ GENERACE MOTOROVÝCH OLEJŮ

JAROSLAV ČERNÝ

*Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
jaroslav.cerny@vscht.cz*

Přednáška podává krátký přehled o situaci na trhu motorových olejů a vysvětluje potřebu nové generace motorových olejů, která je spojena s nástupem emisních limitů Euro IV. Dodržování těchto limitů je povinné od roku 2007. Limity Euro IV jsou mnohem přísnější, přibližně na polovičních hodnotách, než předcházející Euro III ve všech kategoriích regulovaných emisí. Přísnější limity Euro IV by měly přispět především ke snížení emitovaného množství pevných částic (sazí) a oxidů dusíku. Účinnější záchyt emisních složek lze provádět díky použití nových typů katalyzátorů a záchytových zařízení: např. SCR katalyzátor, EGR ventil, zařízení na záchyt částic (DPF, CRC).

Úprava výfukových plynů novými katalyzátory a záchytovými filtry vyžaduje také použití nové generace motorových olejů. Účinnost filtrů je velmi citlivá k určitým prvkům (síra, fosfor), které jsou obsaženy v motorovém oleji, a k množství popela ze spáleného paliva a oleje.

Pro správnou funkci výfukových zařízení a pro zachování jejich efektivity a životnosti je proto nutné používat motorové oleje, v nichž je obsah těchto kritických prvků podstatně snížen. Maximální limit obsahu kritických prvků je také obsažen ve všech specifikacích pro nové generace olejů (API, ACEA, JASO a klasifikace výrobců motorů). Oleje splňující tyto nové specifikace se často také označují jako tzv. „low

SAPS“ oleje. Od r. 2005 jsou např. plněny do všech nových automobilů Škoda Octavia a dalších vozů koncernu VW.

Snížení koncentrace kritických prvků vede ke snižování úrovně koncentrace aditiv a neslučuje se tak s dnešními většími nároky na motorový olej. Jedná se především o nutnost snížit obsah detergentů (obsahují kovy a tedy tvoří popel). Detergenty mají za úkol udržet motor v čistotě a jsou nositeli alkalické (neutralizační) rezervy olejů. Díky tomuto trendu se alkalita motorových olejů (TBN) snížila za poslední roky z 10 až 12 mg KOH/g až na 6 mg KOH/g u low SAPS olejů. Dalšími prvky, kterých se dotknou změny formulace olejů, jsou mazivosní přísady a vysokoteplotní antioxidanty (dialkyldithiofosfáty zinku). Vhodné náhrady zatím většinou nejsou k dispozici, při vývoji nových formulací olejů se spoléhá na vhodnou skladbu aditiv a jejich synergické působení.

Bude pravděpodobně nutné zvážit další vývoj v oblasti výměnných intervalů motorových olejů. V současné době se např. nedoporučuje používání nových low SAPS olejů tam, kde to není výslovně nařízeno. Jejich použití by tedy mělo být omezeno pouze na případy, kde je dieselový motor vybaven filtrem pevných částic. Pokud výrobce motoru nabízí volbu mezi low SAPS a běžným olejem, je z hlediska životnosti motoru žádoucí použití běžných motorových olejů.

Tato práce vznikla za podpory projektu Ministerstva dopravy č. 1F44G/038/150.

4L-05

PERSPEKTIVA VYUŽITÍ BITUMENOVÝCH PÍSKŮ A KEROGENNÍCH HORNIN PŘI VÝROBĚ POHONNÝCH HMOT

JOSEF BLAŽEK

*Ústav technologie ropy a petrochemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Josef.Blazek@vscht.cz*

Zásoby extra těžké ropy v zemské kůře se odhadují na 330 Gt (z toho ve Venezuele 324 Gt)¹, zásoby bitumenu v bitumenových píscích na 412 Gt (v Kanadě 261 Gt)¹ a množství syntetické ropy teoreticky získatelné rozkladem organických látek obsažených v kerogenních horninách na 488 Gt (v USA 380 Gt)¹. Tyto zásoby, které výrazně převyšují ověřené těžitelné zásoby ropy (144 Gt)², mají velký strategický význam zejména pro průmyslově vyspělé státy dovážející ropu, protože jejich hlavní část se nachází mimo oblast Středního Východu.

Těžba a přepracování extra těžké ropy a bitumenu na syntetickou ropu jsou investičně i provozně nákladné a spotřebuje se na ně velké množství energie. Vzhledem k současným cenám ropy je zajištěna dostatečná návratnost prostředků investovaných do těžby a zpracování extra těžké ropy a bitumenu, proto se předpokládá³ nárůst těžby z cca 80 Mt v roce 2003 na více než 200 Mt v roce 2013.

Výroba syntetické ropy z kerogenních hornin je ještě nákladnější než její výroba z bitumenových písků. Kerogenní horniny se proto v současné době využívají jen v množství cca 18 Mt/rok, zejména k výrobě syntetické ropy (cca 10 Mt, z toho vyrobeno cca 0,6 Mt syntetické ropy), elektrické ener-

gie a tepla (cca 8 Mt) a v malém množství také k výrobě cementu a jiných stavebních hmot¹. Zpracování kerogenních hornin je ale většinou nerentabilní nebo nesplňuje ekologické standardy vyspělých států. Až se celkové náklady na výrobu syntetické ropy z kerogenních hornin dostanou dlouhodobě pod úroveň ceny konvenční ropy, najde tato syntetická ropa uplatnění na trhu. Vzhledem k nákladům potřebným k výrobě syntetické ropy z kerogenních hornin a k ohromnému zatížení životního prostředí, ke kterému dojde ve spojitosti s touto výrobou, nebude pravděpodobně výroba této ropy nikdy tak velká, aby byla schopna nahradit velkou část současně spotřebovávaného množství ropy.

Práce vznikla za podpory MŠMT ČR v rámci projektu MSM 6046137304.

LITERATURA

1. World Energy Council: *2004 Survey of Energy Resources* (Trinnaman J., Clarke A. ed.), s. 73, 93. Elsevier, London 2004.
2. British Petroleum: *BP Statistical Review of World Energy June 2005*. <http://www.bp.com/statisticalreview>, staženo 12. července 2005.
3. Saniere A., Hénaut I., Argillier J. F.: *Oil Gas Sci. Tech. Rev. IFP* 59, 455 (2004).

4L-06

VYUŽITÍ BIOMASY JAKO OBNOVITELNÉHO ZDROJE ENERGIE

SIARHEI SKOBLJA^a, DANIEL TENKRÁT^a, MARTIN VOSECKÝ^{a,b}, MICHAEL POHOŘELÝ^b, MARTIN LISÝ^c, MAREK BALÁŠ^c a ONDŘEJ PROKEŠ^a

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 2/135, 165 02 Praha 6-Suchbát, ^c Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno
skobljas@vscht.cz

Biomasa bezesporu představuje hlavní zdroj obnovitelné energie současnosti, a to jak v podmínkách České republiky, tak i v celosvětovém měřítku¹. Klíčovou otázkou ovlivňující využití biomasy je na straně jedné její dostupnost a cena, a na straně druhé nedostupnost levné a účinné technologie výroby elektrické energie². Příspěvek se v první řadě věnuje těmto kritickým otázkám a dále uvádí současný stav a diskutuje možné perspektivy budoucího vývoje¹.

Zplyňování a následné použití plynu pro výrobu elektrické energie pomocí moderních postupů s vyšší účinností než u klasických spalovacích cyklů může být, dle autorů, právě tou nejvhodnější technologií. Vyrobený plyn lze mimo jiné použít i pro výrobu náhradních kapalných a plyných syntetických paliv a tím částečně nahradit fosilní zdroje. Avšak pro realizaci těchto plánů je nutno vznikající plyn vyčistit na přísné požadavky jednotlivých technologických postupů, což klade vysoké nároky na vývoj efektivního a levného procesu čištění plynu^{3,4}.

V příspěvku také uvádíme moderní technologie výroby energetického plynu z biomasy a představujeme demonstrač-

ní, poloprovozní a provozní jednotky. Je zde také stručně shrnut současný stav dané problematiky v ČR a ve světě.

Autoři děkují Grantové agentuře České republiky za poskytnutí finanční podpory prostřednictvím grantu č. 104/04/0829 a MŠMT ČR za prostředky poskytnuté v rámci výzkumného záměru MSM6046137304.

LITERATURA

1. Skoblja S.: *Doktorská disertační práce*. VŠCHT Praha 2004.
2. Skoblja S., Malecha J., Koutský B.: *Sborník přednášek konference Chemie energetických oběhů 5* (Jukličková H., ed.) s. 290. VŠCHT, Praha 2004.
3. Hejdová P., Solich M., Vosecký M., Malecha J., Koutský B., Punčochář M., Skoblja S.: *Proceedings of the 7th conference New Trends in Technology System Operation* (Hloh S. ed.) s. 221. Ikaro, Prešov, Slovak Republic 2005.
4. Chrz V., Lisý M., Ochraňa L., Skoblja S.: *Energetika* 56, 60 (2006).

4L-07

ENERGETICKÉ VYUŽITÍ VODÍKU V ČR A VE SVĚTĚ

ONDŘEJ PROKEŠ

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha
ondrej.prokes@vscht.cz

Zdroje energie, které v současnosti masivně čerpáme a využíváme (kapalná, pevná nebo plyná fosilní paliva), představují zásoby vyčerpatelné zdroje energie. Kdy dojde k jejich konečnému vyčerpání, je pouze otázkou času popř. matematické kalkulace.

Energetické využívání fosilních paliv vede k produkci velkého množství škodlivých látek, které nevratně poškozují životní prostředí. Jednou z možných alternativních variant je možno spatřovat ve využití jaderné energie, která je ovšem stále ve větší míře obyvatelstvem méně akceptována. Z tohoto důvodu se svět obrací právě na vodík, ve kterém spatřuje vhodnou alternativu s minimální zátěží životního prostředí ať již při jeho získávání nebo energetickém využití.

Molekula vodíku je nejmenší ze všech existujících molekul, s tím jsou ovšem spojeny i jeho další fyzikálně-chemické vlastnosti. V příspěvku prezentuji právě tyto odlišnosti a srovnávám je s vlastnostmi stávajících fosilních paliv. S odlišnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi vodíku je nutné počítat především při dopravě, skladování nebo konečném využití.

Využití vodíku pro energetické účely je pevně spojeno s problematikou palivových článků. Z tohoto důvodu v příspěvku uvádím rozdělení palivových článků včetně přehledu jejich využití v různých oblastech.

I když jsou palivové články považovány za technologie budoucnosti, již nyní jsou k dispozici první funkční prototypy. Oblast aplikací je možné rozdělit do tří hlavních vývojových směrů. Jedna oblast je zaměřena na dopravu, tzn. auta, autobusy, lodě, ponorky, vzducholodě apod. Druhá oblast využívá

vodík v miniaturních palivových článcích, kde se nahrazují stávající klasické baterie. Jedná se o mobilní telefony, fotoaparáty, kamery, notebooky apod. Třetí oblast využití vodíku v palivových článcích zahrnuje výrobu tepla a elektrické energie. Zde se využívá flexibilního systému zapojení palivového článku tak, že lze dosáhnout modulárního výkonu od několika Wattů až k do oblasti megawattů.

LITERATURA

1. Wasserstoff – Der neue Energieträger: Studie von Deutscher Wasserstoff- und Brennstoffzellen-Verband, 22. März 2004.
2. Weber R. E., Müßig S.: Gas/Erdgas 10/11, 133 (1992).
3. Eisenbeiss G.: Phys. Unserer Zeit 36, 3 (2005).
4. Schmitz G.: Gas/Erdgas 3, 139 (1998).

4L-08

VYUŽITÍ LPG V ČESKÉ REPUBLICE

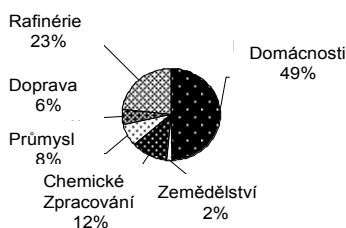
DANIELA ŘÍMANOVÁ a ONDŘEJ PROKEŠ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Fakulta ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Daniela.Rimanova@vscht.cz; Ondrej.Prokes@vscht.cz*

Zkapalněný uhlodíkový plyn představuje moderní a ekologické palivo. Skládá se především z propanu a butanu, přičemž mohou být přítomny i další složky – propen, buteny, penteny atd.

V posledních letech se stále zvyšuje zájem o využívání tohoto paliva. Oblasti použití je možné zhruba rozdělit na hlavní (průmysl, automobilová doprava) a vedlejší (zemědělství, domácnosti, turistika, atd.).

Počátky využívání LPG ve světě spadají do začátků dvacátého století. V automobilové dopravě se začal využívat nejprve v Německu ve 30 letech dvacátého století. V ČR byl LPG pro automobilovou dopravu využíván přibližně od poloviny dvacátého století.



Obr. 1. Procentuální rozdělení využití LPG ve světě v roce 2004

Kromě klasických způsobů využití LPG v různých odvětvích průmyslu se do popředí dostávají i moderní způsoby využití, z nichž lze jmenovat např. vytápění hal pomocí infračervených nebo využívání LPG jako hnacího plynu do sprejů.

Odhaduje se, že do České republiky je dovážen LPG z cca 50 různých zdrojů, proto je složení jednotlivých produktů velmi různorodé. Díky narůstajícímu zájmu o LPG a stále se rozšiřujícím oblastem jeho využívání je nutné znát přesné složení jednotlivých produktů LPG a jejich základní fyzikálně-chemické vlastnosti.

Největším problémem při využívání LPG jsou jeho korozivní vlastnosti. Ke koroznímu poškození na kovových materiálech průmyslových zařízení dochází především vlivem sirných sloučenin obsažených v LPG.

Technologie využívající LPG splňují veškeré technické, bezpečnostní a legislativní zásady a aktivně naplňují principy trvale udržitelného rozvoje. Z tohoto pohledu je LPG předpokládána velká budoucnost.

LITERATURA

1. Kol. autorů: *Plynárenská příručka*. GAS s.r.o, Praha 1997.
2. WLPGA: Statistical review of global LP Gas, 2004.
3. ČSN EN 589: Motorová paliva – LPG – technické požadavky a zkušební metody, Praha 2000.

4L-09

TECHNOLOGIE SUŠENÍ A ČIŠTĚNÍ ZEMNÍHO PLYNU POUŽÍVANÉ V PRŮMYSLVÉM MĚŘÍTKU

KAREL CIAHOTNÝ a ONDŘEJ PROKEŠ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Karel.Ciahotny@vscht.cz, Ondrej.Prokes@vscht.cz*

Zemní plyn je nutné před jeho přepravou v dálkovodech nebo před použitím k některým účelům zbavit nežádoucích látek. Jsou jimi především voda působící problémy s tvorbou hydrátů nebo některé organické látky, jejichž přítomnost v plynu vadí z nejrůznějších důvodů.

Voda se v zemním plynu vyskytuje jako doprovodná složka již v jeho nalezištích, nebo se do plynu dostává při jeho skladování v podzemních zásobnících. Při poklesu teploty plynu na hodnotu rosného bodu může dojít ke kondenzaci vodní páry a následné tvorbě pevných hydrátů zemního plynu, které mohou zcela ucpat přepravní potrubí. Proto se zemní plyn před dopravou v dálkovodech většinou suší.

Pro sušení zemního plynu byly v minulosti vyvinuty absorpční postupy pracující s glykoly (především TEG). Použití těchto sušidel v technické praxi je však spojeno s řadou problémů daných zejména malou teplotní stabilitou glykolu a jeho rozpadem během procesu tepelné regenerace. Proto jsou v poslední době vyvíjeny postupy sušení zemního plynu založené na procesu adsorpce na pevných adsorbentech. Tyto postupy umožňují nejen účinné odstraňování vodní páry ze zemního plynu, ale i dalších nežádoucích látek, jako jsou např. methanol nebo vyšší uhlovodíky.

Dne 16. 03. 2006 byla v Praze podepsána „Dohoda o rozšíření zemního plynu jako alternativního paliva v dopravě“. Účastníky této dohody jsou na jedné straně český stát a na druhé straně zástupci českých plynárenských firem (RWE Transgas a 8 distribučních plynárenských společností). Tato dohoda předpokládá zvýšení podílu zemního plynu na

celkové spotřebě pohonných hmot ze současných několika promile na 10 %, kterých by mělo být dosaženo do roku 2020. Plynárenské společnosti se budou mimo jiné spolupodílet na výstavbě plnicích stanic stlačeného zemního plynu, kterých by mělo být vybudováno do roku 2020 sto. Stát se naopak zavázal, že zemní plyn používaný pro pohon vozidel bude zatížen do roku 2020 pouze minimální spotřební daní dle směrnic EU.

V současné době je v ČR k dispozici pouze 16 plnicích stanic na CNG. Některé plnicí stanice bohužel nebyly z ekonomických důvodů vybaveny zařízením na sušení a čištění zemního plynu, což působí problémy vozidlům používajícím toto nevyčištěné palivo, zejména v zimních měsících. Vznikla tedy velká podnikatelská příležitost na trhu zařízení pro čištění a sušení zemního plynu komprimovaného na velmi vysoký tlak (až 250 bar). Technické řešení této příležitosti je hledáno v rámci výše uvedeného projektu Impuls MPO, na jehož řešení se podílí firma ATEKO a.s. Hradec Králové jako budoucí dodavatel tohoto zařízení a Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha jako realizátor výzkumných prací a spoluřešitel.

Práce vznikla za podpory MPO ČR, projekt č. FI-IM/049.

4L-10

USKLADNĚNÍ ZEMNÍHO PLYNU A VYROVNÁVÁNÍ ODBĚROVÝCH KŘIVEK

MARTIN SOLICH a ONDŘEJ PROKEŠ

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze; Technická 5, 166 28 Praha 6
martin.solich@vscht.cz*

Celková spotřeba zemního plynu v ČR činila v roce 2005 celkem 9562 mil m³. Dodávky zemního plynu do ČR se uskutčily převážně dovozem z Ruska a Norska. Dovoz je doplněn nízkým objemem vnitrostátní těžby, která činí pouze 0,6 % z celkových dodávek¹.

Těžba a doprava zemního plynu je nejehospodárnější, je-li rovnoměrná. Odběratelé však odebírají zemní plyn podle své okamžité potřeby a tedy velmi často nerovnoměrně. Hlavní příčinou nerovnoměrnosti je otopová složka odběru (především v případě maloodběratelů). Nerovnoměrnost odběru se vyjadřuje v časových odběrových cyklech denních, týdenních nebo ročních. Plynárenská soustava je schopna vyrovnat nerovnoměrnost odběru pouze při krátkodobých výkyvech. Pro vyrovnávání sezónních cyklů je nutné v letních měsících uskladnit přebytky plynu, které se naopak v zimním období těží. V České republice se používají k uskladnění výhradně podzemní zásobníky plynu.

Podzemní uskladnění zemního plynu je v současné době považováno již za standardní způsob skladování zemního plynu. Zemní plyn uskladněný v podzemních zásobnících slouží především k vykrytí těch období, kdy kapacita přepravních plynovodů je již nedostatečná a celkový odběr zemního plynu je nutno vykryvat plynem vyskladněným z podzemních zásobníků. Po vytěžení je plyn nutné upravit na smluvní parametry vyžadované odběratelem. U plynu z PZP se jedná především o odstranění vody, sušení, na požadovanou hodnotu

rosného bodu, která činí –7 °C při tlaku 40 bar.

V současnosti existuje velké množství sušících technologií založených na různých principech odstraňování vody z plynu. Základní principy uplatňující se při sušení plynu jsou chlazení, adsorpce a absorpce.

Mezi nejrozšířenější metody sušení plynu je absorpční sušení pomocí triethylenglykolu (TEG). V sušícím zařízení je glykol v protiproudém kontaktu s plynem. Nasycený roztok glykolu je zbavován vody destilací a opětovně použit².

Vlastní proces absorpčního sušení je v současnosti již dostatečně propracován a pozornost je nyní směřována na proces regenerace TEG a na řešení problémů vznikajících při provozu sušících jednotek^{3,4}.

LITERATURA

1. Vyhodnocení dodávek a spotřeb zemního plynu a ostatních plynů v ČR v roce 2005; www.upd.cz.
2. Prokeš O., Tenkrát D., Buryan P.: Plyn I, 11 (2003).
3. Forest R.: Extending glycol life in natural gas dehydration system; International gasresearch conference 1998.
4. Solich M. Prokeš. O.: Plyn, 89–93 (2005).

4L-11

PLYNNÁ PALIVA Z ALTERNATIVNÍCH (OBNOVITELNÝCH) ZDROJŮ A MOŽNOSTI JEJICH PŘEPRAVY A DISTRIBUCE VE STÁVAJÍCÍ PLYNOVODNÍ SÍTI

DANIEL TENKRÁT a ONDŘEJ PROKEŠ

*Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha
daniel.tenkrat@vscht.cz*

Země Střední Evropy, Českou republiku nevyjímaje, jsou více než z 90 % závislé na dovozu zemního plynu. V současné době začíná být kladen stále větší důraz na obnovitelné a alternativní zdroje energie, přičemž jedním z cílů je i snaha o snižování závislosti na dovozu všech energetických surovin.

Plynná paliva z alternativních zdrojů vznikají mnoha různými způsoby, a lze je obecně rozdělit do dvou skupin: na plyny methanové a plyny nemethanové. Do první kategorie je možno zařadit plyny z odplyňování skládek, plyny z důlní degazace a bioplyn vznikající anaerobní digestcí. Mezi nemethanové plyny se řadí plyn ze zplyňování biomasy a případně některých druhů odpadů. Tyto nemethanové plyny mohou být využívány např. pro kogeneraci nebo po vyčištění mohou sloužit jako surovina k výrobě syntetického zemního plynu (SNG) díky vysokému obsahu oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku.

V současné době jsou v běžné praxi využívány plyny z důlní degazace, bioplyny a plyny z odplyňování skládek. V případě zplyňování biomasy se jedná z větší části o pilotní projekty, demonstrační a výzkumné jednotky, a to především z hlediska úpravy kvality vyrobeného plynu. Avšak právě technologiím zplyňování biomasy je přisuzován značný potenciál pro produkci plyných paliv.

Aby tyto plyny mohly být přepravovány plynárenskou soustavou, musí splňovat určité kvalitativní podmínky, které

se však poměrně liší, a to i v rámci EU. V České republice musí být např. splněny podmínky v ČSN 38 6110 a podmínky stanovené provozovatelem plynovodu (RWE Trngas Net).

Tyto požadavky se týkají kromě obsahu vyšších uhlovdíků, sirných sloučenin, obsahu vodní páry a minimální hodnoty Wobeho čísla také celé řady možných nežádoucích příměsí. Praktická realizace přepravy alternativních plynných paliv v plynárenské síti je potom dána použitelností technologií čištění plynů na těchto decentralizovaných zdrojích.

Podmínky pro přepravu alternativních plynů by měly být nastaveny tak, aby zaručovaly bezpečnou a spolehlivou dopravu a zároveň, aby zbytečně nezatěžovaly technicky a ekonomicky producenty těchto paliv.

LITERATURA

- Hofbauer H.: *CHISA 2004*, 22.–26. August 2004, Prague, p. 22–26.
- Tenkrát D., Prokeš O., Skoblja S.: *Conference Bioenergy 2005*; 25.–27. October 2005; Trondheim.

4L-12

VÝZKUM PROCESU PYROLÝZY V A.S.CHEMOPETROL LITVÍNŮV

**TOMÁŠ HERINK, ZDENĚK BĚLOHLAV,
PETR ZÁMOSTNÝ, JAROMÍR LEDERER
a JAN DOSKOČIL**

*CHEMOPETROL, a.s. Litvínov, 436 70 Litvínov-Záluží
tomas.herink@chemopetrol.cz*

Výroba ethylenu a propylenu pyrolýzou je jednoznačně nejvýznamnějším petrochemickým procesem chemického průmyslu. V roce 2004 se vyrobilo ve světě více než 100 mil tun ethylenu. Srovnatelně velký význam pro český chemický průmysl má výroba ethylenu a propylenu instalovaná v Chemopetrolu v Litvínově. Pyrolýza představuje velmi komplexní proces, který na jedné straně širokou paletu uhlovdíků zpracovává a na straně druhé ji produkuje. Základními surovinami pro pyrolýzu jsou rafinérské frakce – plyny, benziny a střední destiláty, speciálně v případě litvínovské pyrolýzy také vakuové frakce z procesů hydrokrakování. Význam tohoto procesu pro výrobu základních petrochemikálií je patrný z tabulky, která uvádí podíl pyrolýzy na celosvětové produkci¹. Obdobný podíl výroby petrochemikálií je i v České republice.

Vzhledem k enormním kapacitám a složitosti vlastního procesu pyrolýzy je trvalým úkolem všech výrobců zlepšovat ekonomiku a efektivitu procesu. Je-li úkolem proces řídit

a dospět k maximalizaci produkce cenných uhlovdíků, je nutné získávat a zpracovávat značné množství informací a využívat všech dostupných prostředků, které současná úroveň techniky nabízí.

Výzkumu procesu pyrolýzy se u nás věnuje trvalá pozornost, a to zejména ve spolupráci specialistů Chemopetrolu a VŠCHT v Praze. Výsledkem dlouhodobé spolupráce je vedle získání mnoha nových teoretických poznatků zejména komplexní přístup k celému procesu, kde základem bylo skloubení a kombinace výsledků průmyslové a laboratorní pyrolýzy a matematických modelů. Z tohoto hlediska lze za určité milníky považovat vývoj metodiky měření výtěžků na pyrolýzních pecích² a vývoj techniky pyrolýzní chromatografie³, která rozšířila možnosti výzkumu na mnoho dalších oblastí, například pro hodnocení surovin pro pyrolýzu technikou laboratorní pyrolýzy, přenos výsledků laboratorní pyrolýzy do průmyslového měřítka⁴ a vývoj několika typů modelů průmyslové pyrolýzy.

Metodou měření výtěžků na pyrolýzních pecích jsou od roku 2000 na ethylenové jednotce prováděny série experimentů zaměřené na získávání informací o výtěžcích pyrolýzy všech základních typů surovin, ověření efektivity různých kopyrolýz, ověření výsledků intenzifikace pyrolýzních pecí a ověření vlivu hlavních provozních parametrů na výtěžky produktů. Získaná data jsou kromě jiného využívána pro vývoj matematického modelu pyrolýzy⁵.

Matematický model litvínovské pyrolýzy je vyvíjen ve spolupráci VŠCHT v Praze a Chemopetrolu již od 2. poloviny 80. let. Během této doby se na jeho vývoji podílela celá řada pracovníků a studentů VŠCHT a zaměstnanců Chemopetrolu. V současné podobě je model pod názvem PYROL schopen simulovat základní vlastnosti všech typů pyrolýzních reaktorů v závislosti na složení surovin, konstrukci reaktorů a základních provozních parametrech. Model pyrolýzních reakcí zahrnuje radikálové reakce a soubor skutečných a formálních molekulárních reakcí. Popis pyrolýzovaných surovin vychází ze složitosti uhlovdíkových směsí. Ethan a LPG jsou popisovány podrobně, u primárních benzinů se používá 150 uhlovdíků, z nichž některé mohou zastupovat i více isomerů. Těžší suroviny jsou charakterizovány souborem uhlovdíků reprezentujících jednotlivé uhlovdíkové skupiny.

Vedle přímých provozních experimentů a matematického modelování a je výzkum ve spolupráci s VŠCHT zaměřen na laboratorní pyrolýzu. K tomuto je využívána technika založená na spojení řízeného pyrolýzního mikroreaktoru a plynové chromatografie. Technikou pyrolýzní chromatografie je na VŠCHT testována a zkoumána řada uhlovdíkových směsí, ať už typických surovin pro pyrolýzu, tj. benzinů, plynových olejů a destilačních zbytků z procesů hydrokrakování nebo zcela nestandardních směsí či individuálních uhlovdíků. Podle laboratorních výtěžků produktů pyrolýzy lze velmi spolehlivě vzájemně porovnávat kvalitu různých surovin z hlediska výtěžků klíčových produktů.

Stručný výčet základních technik předkládá přístup ke komplexnímu využití výsledků dlouhodobého výzkumu pyrolýzy ve spolupráci Chemopetrolu a VŠCHT v Praze. Uvedené nástroje a techniky jsou vhodné především pro hodnocení kvality surovin a optimalizaci provozních podmínek pyrolýzy. Během vývoje se osvědčilo využít a kombinovat všechny možné a dostupné zdroje informací, tj. přímá provozní měření na průmyslových pecích, výsledky testů v laboratorních reak-

Tabulka I

Výroba petrochemikálií a podíl produkovaný pyrolýzou

Petrochemikálie	[Mil t / rok]	Podíl výroby [%]
Ethylen	108	100
Propylen	65	66
1,3-Butadien	9	91
Benzen	40	55 (Evropa)

toru spojené popř. s transformací laboratorních dat do provozních podmínek nebo výsledky simulačních výpočtů matematickým modelem.

LITERATURA

1. AXENS: 6th EMEA Petrochemicals Technology Conference, 2–3 June 2004, Radisson SAS Portman hotel, London.
2. Herink T., Fulín P., Lederer J., Belohlav Z.: Oil Gas J. 99 (28), 50 (2001).
3. Belohlav Z., Zamostný P., Herink T., Svoboda P.: Pyrolysis GC for thermal cracking feedstocks evaluation, Shimadzu News 3, 12 (2004).
4. Bělohlav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zamostný P., Marek J.: Chem. Listy 96, 325 (2002).
5. Belohlav Z., Zamostný P., Herink T.: Chem. Eng. Process 42, 461 (2003).

4L-13

VYUŽITÍ VEDLEJŠÍCH PRODUKTŮ ETHYLENOVÉ JEDNOTKY

JAROMÍR LEDERER^a, TOMÁŠ HERINK^b a PETR FULÍN^b

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem, ^b Chemopetrol a.s., 436 70 Litvínov – Záluží 1
jaromir.lederer@vuanch.cz

Chemopetrol, a.s. Litvínov se v oblasti petrochemie monomerů vedle problematiky výzkumu procesu pyrolýzy¹ intenzivně zabývá možnostmi dalšího zlepšení ekonomiky ethylenové jednotky využitím a zhodnocením komponent obsažených v kapalných pyrolýzních frakcích. V roce 2004 byla úspěšně zahájena výroba naftalenového koncentrátu², finalizováno know-how na výrobu dicyklopentadienu z lehkého pyrolýzního benzínu a dokončeny podklady pro proces na výrobu pyrolýzních smol z pyrolýzního topného oleje. Proces na výrobu technického DCPD rektifikací lehkého pyrolýzního benzínu vyvinul Chemopetrol ve spolupráci s VŠCHT Praha³. Dicyklopentadien je možné v navrhované technologii vyrábět šaržovitě ve dvou variantách kvality:

- A) Izolace 78 až 85% DCPD (DCPD 80), kde hlavní příměsí jsou MeDCPD.
B) Izolace 93 až 95% DCPD (DCPD 94).

V obou případech jsou dále možné dvě subvarianty výroby, a to s dimerací cyklopentadienu (CPD) v lehkém pyrolýzním benzínu nebo bez dimerace CPD. Při zavedení dimerace je možné reálně produkovat až 26 kt DCPD/rok s koncentrací 80 % a asi 20 kt DCPD/rok s koncentrací 94 %. Proces je flexibilně koncipován tak, aby mohl vyrábět v kampaních buď 80% DCPD nebo 93–95% DCPD.

Současný výzkum Chemopetrolu je kromě jiného zaměřen na komplexní propracování možných variant využití chemického potenciálu všech frakcí obsahujících nenasycené aromatické nebo alifatické uhlovodíky, které mohou být perspektivně využity jako suroviny pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic. Dlouhodobým výzkumem bylo prokázáno, že lze z těžkého pyrolýzního benzínu (TPB) účinně koncentrovat

frakci s vysokým obsahem methylstyrenů, vinyltoluenů a indenu. Rovněž bylo prokázáno, že připravené koncentráty jsou velmi dobrou surovinou pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic a vyhovují svými parametry obecně známým komerčním požadavkům výrobců uhlovodíkových pryskyřic. Na základě těchto výsledků výzkumu byla navržena technologie separace C9 frakce z TPB s obsahem více než 50 % využitelných látek tvořících pryskyřice (resin formers).

Z hlediska kvality potenciální suroviny je možné uvažovat buď o jednodušší jednokolonové technologii separaci „resin formers“ z TPB nebo o mnohem výhodnější a flexibilnější dvoukolonové destilaci TPB. Výhodou dvoukolonového systému je možnost vyrobit surovinu oproštěnou od nežádoucího naftalenu a oligomerů, které jsou částečně obsaženy v TPB nebo v něm postupně vznikají.

LITERATURA

1. Herink T., Bělohlav Z., Zamostný P., Doskočil J., Lederer J., Svoboda P.: Chem. Listy 99, 443 (2005).
2. Doskočil J., Malecký M.: „Nová jednotka na výrobu naftalenu. Od výzkumu k realizaci“. *Aprochem*, 20.–22. září 2004, Hotel Devět skal, Milovy – Sněžné n. Moravou.
3. Pašek J., Herink T., Fulín P.: „Výroba technického naftalenu a DCPD z pyrolýzních kondenzátů“, *Aprochem*, 13.–15. října 2003, Hotel Devět skal, Milovy – Sněžné n. Moravou.

4L-14

REAKTIVITA CYKlickÝCH A ACYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ PŘI PYROLÝZE

LUCIE STARKBAUMOVÁ, PETR ZÁMOSTNÝ a ZDENĚK BĚLOHLAV

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Lucie.Starkbaumova@vscht.cz

Reaktivita i selektivita štěpení uhlovodíků při pyrolýze závisí velmi výrazně na jejich struktuře. Reaktivita navíc závisí na tom, zda je pyrolýze vystavena testovaná sloučenina ve směsi nebo samostatně. Studium reaktivity (hodnocené podle konverze) a selektivity štěpení individuálních látek proto může být vhodným nástrojem i pro hodnocení komplexnějších surovin ethylenové pyrolýzy (jako jsou např. benziny a recyklované lehké frakce).

Pro experimenty bylo vybráno několik acyklických a cyklických uhlovodíků. Ke kvantitativní analýze produktů pyrolýzy studovaných látek byla použita laboratorní pyrolýzní plynová chromatografie. Byla sledována pyrolýza individuálních sloučenin za standardních podmínek a kopyrolýza alikvotního množství testované látky ve směsi skupiny vybraných uhlovodíků i ve směsi se standardní surovinou – primárním benzinem, vedená za stejných reakčních podmínek. Závislost reaktivity byla porovnávána z hlediska délky řetězce, velikosti a počtu cyklů, počtu, délky a polohy substituentů a přítomnosti dvojné vazby v molekule uhlovodíku.

Při kopyrolýze směsí vybraných uhlovodíků se díky vyš-

šímu obsahu aktivních radikálů v reakční směsi prohlubovala konverze u uhlovodíků, které při individuální pyrolýze dosahovaly jen velmi malých konverzí. Naopak hodnoty konverze se v těchto směsích oproti dosažené konverzi při individuální pyrolýze snižovaly právě u látek, které zmiňovaných aktivních radikálů produkovaly samostatně větší množství. Kopyrolýza se proto jeví jako vhodná technika právě pro hodnocení chování individuálních sloučenin jak ve směsi s různými surovinami, tak i pro hodnocení jejich reaktivity ve skupině látek s podobnými vlastnostmi.

Práce byla podpořena interním grantem Fakulty chemické technologie VŠCHT Praha, č. 111/08/0016.

4L-15

KATALYTICKÉ PŘEMĚNY NAFTENŮ V ROPNÝCH FRAKČÍCH

DAVID KUBIČKA a JAROMÍR LEDERER

*VÚAnCh, Úsek rafinérského a petrochemického výzkumu, pracoviště Litvinov, 436 70 Litvinov – Záluží 1
david.kubicka@vuanch.cz*

Snižování emisí výfukových plynů a jejich škodlivosti je hlavní hnací silou legislativního procesu v oblasti motorových paliv. Po úspěšném snížení obsahu síry v palivech až na 10 ppm se pozornost obrací na další složky paliv, zejména pak na aromatické uhlovodíky. Důvodem je jejich podíl na tvorbě toxických emisí. Omezování obsahu aromátů v palivech znamená, že je potřeba je nahradit jinými složkami a že musí dojít i ke změnám v procesech, které jsou hlavními zdroji aromátů v palivech – katalytickém reformování a pyrolýze. Protože chemická spotřeba aromatických uhlovodíků je výrazně nižší než přebytek aromátů v surovinách pro výrobu automobilových paliv¹, je nasnadě, že je třeba se zaměřit na přeměnu aromatických frakcí tak, aby je bylo možné využít buď jako složek automobilových paliv, anebo jako surovin pro pyrolýzu.

Jednoznačně nejpřímochařejší cestou k odstranění aromátů je jejich hydrogenace na příslušné nafteny. Avšak ani nasycení veškerých aromátů není mnohdy dostačující, protože dojde např. k poklesu oktanového čísla benzinů, nedostatečnému nárůstu cetanového čísla motorových naft či nedostatečnému

nárůstu výtěžků ethylenu a propylenu při pyrolýze. Nabízí se proto následné zhodnocení decyklizací naftenů, již předchází hydrogenace aromátů, a to buď v samostatném stupni, anebo v jednom stupni spolu s decyklizací.

Otevření naftenického kruhu (decyklizace naftenů) je možné dosáhnout dvěma základními přístupy – selektivním a neselektivním otvíráním kruhu. Při neselektivním otvírání naftenického kruhu je decyklizace naftenu doprovázena štěpením a výsledný produkt tak obsahuje převážně C2–C4 uhlovodíky. Naproti tomu při selektivním otvírání naftenického kruhu dochází pouze k hydrogenolýze jedné vazby mezi uhlíkovými atomy a konečný produkt obsahuje alkaný se stejným počtem uhlíků jako měl výchozí naften².

Aromatická frakce může být upravena pro použití do automobilového benzinu kombinací hydrogenace a decyklizace vzniklých naftenů. Motivace pro takovýto přístup je zřejmá z Tabulky I. Zatímco samotná hydrogenace vede k poklesu oktanového čísla, decyklizací spojenou s isomerací je možné oktanové číslo opět zvýšit. V zájmu dosažení vysokého oktanového čísla je třeba zaručit maximální rozvětvenost výsledného alkanu. Toho lze dosáhnout selektivní hydrogenolýzou vazeb mezi sekundárními (tedy nesubstituovanými) uhlíky naftenického kruhu.

Tabulka II

Složení surovin a výtěžky produktů získané simulačním výpočtem

Surovina	F1, [hm.%]	F2, [hm.%]	F3, [hm.%]
<i>Složení suroviny</i>			
<i>n</i> -Alkany	19,1	19,1	20,8
iso-Alkany	31,6	31,6	53,4
Cyklany	33,6	48,6	25,1
Aromáty	15,5	0,5	0,5
<i>Distribuce produktů</i>			
Plyny	64,1	71,7	75,8
Pyrolýzní benzin	27,0	22,5	19,7
Pyrolýzní oleje	9,0	5,8	4,6

Benzinové frakce s vysokým obsahem aromátů jsou nevhodné pro zpracování na pyrolýze. Důvodem jsou nízké výtěžky olefinů (ethylenu a propylenu) a vysoké výtěžky pyrolýzního benzínu a pyrolýzních olejů. Primární benzin tradičně zpracováván pyrolýzou obsahuje do 6 hm.% aromátů a nepředstavuje závažnější problém. V souvislosti s nadprodukcí aromátů jsou však na pyrolýzu dodávány benziny s obsahem aromátů až 15 hm.%.

Simulační výpočty ukazují (tabulka II), že vyšších výtěžků olefinů z aromatické suroviny (F1) je možné dosáhnout v případě hydrogenace aromátů na nafteny (F2) a dále jejich přeměnou na alkaný (F3). Jak je patrné z tabulky II, snižování obsahu aromatických uhlovodíků vede k výraznému poklesu tvorby nežádoucích vedlejších produktů pyrolýzy (pyrolýzních benzinů a olejů) a k nárůstu tvorby plynných produktů, především ethylenu a propylenu. Trend ve změně složení produktů pozorovaný pro hydrogenaci (F1→F2) je zaznamenán i pro následnou decyklizaci (F2→F3).

Tabulka I

Oktanová čísla C₇ aromátů, naftenů a alkanů³

Sloučenina	OČVM	OČMM
Toluen	120,0	103,5
Methylcyklohexan	74,8	71,1
<i>n</i> -Heptan	0,0	0,0
3-Methylhexan	52,0	55,0
2,2-Dimethylpentan	92,8	95,6
2,4-Dimethylpentan	83,1	83,8
2,2,3-Trimethylbutan	112,1	101,3

Na příkladu výroby motorových paliv bylo ukázáno, že současný trend snižování obsahu aromatických uhlovodíků v palivech vyžaduje jejich přeměnu na látky, které jsou po všech stránkách přijatelné jako složky paliv. V některých případech může být žádoucí doplnit hydrogenaci otevřením naftenického kruhu a dále tak zvýšit oktanové nebo cetanové číslo paliva. Kombinaci hydrogenace a otevření naftenického kruhu je možné uplatnit i ke zhodnocení aromatických benzinových frakcí pro pyrolýzu a dosáhnout tak vyšších výtěžků olefinů a nižších výtěžků méněhodnotných kapalných produktů.

LITERATURA

1. Weitkamp J., Raichle A., Traa Y.: *Appl. Catal.*, A 222, 277 (2001).
2. McVicker G. B., Daage M., Touvelle M. S., Hudson C. W., Klein D. P., Baird Jr. W. C., Cook B. R., Chen J. G., Hantzer S., Vaughan D. E. W., Ellis E. S., Feeley O. C. J.: *Catal.* 210 137 (2002).
3. Guibet J. C.: *Fuels and Engines*. Technip, 1999.

4L-16

PRŮMYSL OVÝ PROCES KATALYTICKÉ DEHYDROGENACE – KINETIKA A MODELOVÁNÍ

JOSEF ŠIMEK, JAROMÍR LEDERER^a, VLADISLAV KRYSTL^b a JIRÍ KOLENA^a

^a VUANCH, Revoluční 1521/84, Ústí nad Labem 400 01,

^b VŠCHT, Technická 5 Praha 6 – Dejvice 166 28

Josef.simek@eurowsupport.nl, jaromir.lederer@vuanch.cz, jiri.kolena@vuanch.cz

Práce byla zaměřena na detailní popis kinetiky přeměn jednotlivých aromatických uhlovodíků C₆ až C₉ popř. nearomatů během hydrodealkylace. Smyslem je prostřednictvím vhodně formulovaného matematického modelu získat takový popis procesu, který bude možné využít pro optimalizaci procesu hydrodealkylace a zajistit tak jeho konkurenceschopnost při zpracování aromatických surovin.

Po zahájení platnosti nové palivářské legislativy od roku 2005 vzniká riziko velkých výkyvů mezi produkcí aromátů a jejich spotřebou. Bude tlak na snižování obsahu aromátů v palivech a jejich přebytky bude nutno zpracovat na petroaromáty.

Hydrodealkylace modelových aromátů byla sledována na třech teplotních hladinách (540, 560 a 580 °C) při konstantním tlaku (5,5 MPa) a molárním poměru vodíku ku surovině rovném 10. Tlakový reaktor o průměru 40 mm byl plněn vždy standardním způsobem – prostor nad vestavbou kolem termojímky (vnější průměr 10 mm, délka od vestavby – 210 mm) byl naplněn karborundem (SiC tj. inertním materiálem pro nekatalytické pokusy) anebo dealkylačním katalyzátorem (H 9430 – oxid chromitý na alumině) do výše 130 mm. Zbýlý volný prostor nad ložem byl vyplněn drátěnou nerezovou výplní Yorkmesh až po horní přírubu reaktoru, která sloužila především pro dispergování nástríku. Množství katalyzátoru činilo vždy 140 g.

Kapalné reakční produkty byly analyzovány pomocí plynové chromatografie. Byly rovněž odebírány a analyzová-

ny plynné reakční produkty.

Cílem experimentů bylo získat údaje pro stanovení kinetických parametrů studovaných reakcí a dále navrhnout matematický model procesu. Zpracování výsledků experimentálních měření ve formě matematického modelu umožňuje v maximální míře zužitkovat experimentálně získané informace o studovaném systému a předpovídat odezvu systému na měnící se hodnoty vstupních veličin a parametrů.

Při matematickém popisu procesu bylo třeba vzít v úvahu, že dealkylace probíhá nejen na povrchu katalyzátoru (katalytická dealkylace), ale také v prostoru mezi jeho částicemi (termická dealkylace).

Cílem celého projektu bylo vytvoření a ověření matematického modelu procesu výroby benzenu katalytickou dealkylací pyrolyzního benzínu. Tento proces s kapacitou cca 190 kt benzenu/rok je instalován v Chemopetrolu Litvínov a je to jediný proces v ČR, který produkuje benzen. Pro konstrukci modelu byly proměřeny kinetické parametry všech významných reakcí, které při katalytické dealkylaci probíhají. Tato data jsou pak výchozími parametry pro model, který jednak popisuje správně známý stav, který je charakteristický pro provozovanou jednotku, jednak umožňuje propočítat možné technologické situace dané změnami ve složení surovin nebo změnami v konfiguraci procesu. Model byl porovnán s provozními daty.

4L-17

ON EXPLANATION THE NON-ADDITIVE HIGH EFFECT OF VERY SMALL POLYETHYLENE OXIDE QUANTITIES ON INCREASED OF PROPERTIES OF FOUNDRY MOULDING MIXTURES

NIKOLA KALOFOROV^a and HAROLD MÄSIAR^b

^a Dôchodca, Heyrovského 13, 841 03 Bratislava, ^b Fakulta špeciálnej techniky, Trenčianska univerzita Alexandra Dubčeka v Trenčíne, Študentská 1, 911 50 Trenčín, Slovenská republika

For explanation the non-additive high effect of very small polyethylene oxide (PEO) quantities on increased permeability and additional change of further technological properties of foundry moulding mixtures, from all causes we wish to take apart the possibility of complex formation. Paired electrons of etheric bonded oxygen atoms of the PEO chain ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)_n are capable of forming a strong hydrogen bond with a number of compounds (including foundry binders) that are capable of accepting electrons, resulting in formation of complex compounds.

During draining of several types of sludge it has been proven that a mixture of small quantities of polyacryl amid and PEO has a higher effect than individual polymers. This synergistic effect results from complex formation among polymers and sludge components, affects as a binder on particles of the sludge.

The non-additive high changes (synergistic effect) in structure and properties of polypropylene were obtained on addition small (0.02–0.2 %wt.) PEO quantities. This fact was explained by formation of “structural” or “superstructural” complexes among the two polymers on the surface of poly-

mere or pigment particles. For a moulding mixture, similar changes of properties of the electron-accepting binder (bentonites, water, polymers, other organic substances – all in the range of 4–10 %wt.) are expected on effect of very small PEO quantities (0.02–0.15 %wt.). Nearby, the well-known binding bridge scheme should include additional bridges between two binders that are formed as a result of strong hydrogen bonds. If PEO effect in very small quantities (in the presence of further binder) then has not the possibility of stoichiometric complex compounds. In that case the resulting complex compounds should be referred to as “structural” or “superstructural”.

The ideas outlined above we wish to spread in further articles published recently on non-additive high effects of very small PEO quantities on technological properties of bentonite foundry moulding mixtures.

4L-19

VPLYV DISTRIBÚCIE POLYESTEROVÝCH FIBRÍL NA VYFARBITEĽNOSŤ ZMESNÝCH PP/PES VLÁKNIEN KLASICKÝM POSTUPOM

EVA BOLHOVÁ^{a*}, ANNA UJHELYIOVÁ^a, KAREN De CLERCK^b a ANTON MARCINČIN^a

^a Oddelenie vlákien a textilu, ÚPM, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, STU Bratislava, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^b Department of Textiles, Ghent University (UGent), Technologiepark 907, 9052 Ghent Belgium
bolhova@cht.stuba.sk

Využitie polypropylénových (PP) vlákien v oblasti odevného a bytového textilu je možné ešte zvýšiť zlepšením niektorých jeho vlastností, najmä vyfarbiteľnosti klasickým postupom z kúpeľa. Oblasť zlepšenia vyfarbiteľnosti PP vlákien z kúpeľa využitím rôznych spôsobov modifikácie je veľmi aktuálna a sledovaná už od začiatku ich výroby. V poslednom období bol prezentovaný spôsob zlepšenia vyfarbiteľnosti PP vlákien z kúpeľa na základe prípravy polymérnych zmesí – prípravou zmesných PP/PES vlákien.

V závislosti od typu použitého PES dochádza pri príprave zmesných PP/PES vlákien k rôznej distribúcii PES v PP matrici v ako aj k zmenám v nadmolekulovej aj morfologickej štruktúre PP matrice^{1,2}. Zmeny zahŕňajú zníženie kryštalinity a orientácie PP vlákna ako aj vznik trojfázového systému, ktorý pozostáva z dvoch fáz čistých polymérov (PP, PES) a tretej fázy – medzifázové rozhranie medzi PP a PES. Keďže sa predpokladá, že disperzné farbivo pri farbení zmesných PP/PES vlákien z kúpeľa difunduje hlavne do PES fázy a amorfných oblastí vlákna, potom zmeny, ku ktorým dochádza vplyvom PES v nadmolekulovej a morfologickej štruktúre PP matrice, majú pri farbení týchto systémov dôležitú úlohu^{1,3}.

Práca sa zaoberá štúdiom penetrácie disperzného farbiva do zmesných PP/PES vlákien modifikovaných rôznymi typmi polyesterov (PET, PTT, PBT). Vlákna boli farbené disperzným farbivom C. I Disperse Red 86 pri teplote 110 °C klasickým vytahovacím postupom pre PET vlákna. Distribúcia farbiva v zmesných PP/PES vláknach bola hodnotená Confo-kálnou laserovou skenovacou mikroskopiou (CLMS), ktorá

Tabuľka I

Percento vyfarbenej plochy zmesných PP/PES vlákien pri teplote farbenia 110°C

Typ PES	% Vyfarbenej plochy z vlákna		
	5 min	15 min	30 min
PET	10,6	13	13,5
PBT	18,04	23,9	28,4
PTT	19,19	31,2	38,2
PET/PBT	9,24	10,1	13,9

využíva na pochopenie penetrácie farbiva do samostatného vlákna (fibrily) priečne rezy farbených vlákien^{5,6}. Na hodnotenie nadmolekulovej štruktúry bola použitá diferenciálna skenovacia kalorimetria (DSC).

Hodnotenie optického profilu zmesných PP/PES vlákien farbených z kúpeľa použitím CLMS poskytlo efektívne monitorovanie penetrácie disperzného farbiva do vlákna ako aj distribúciu vyfarbených PES fibril v jeho vnútri. Typ použitého PES značne vplyva na percento vyfarbenej plochy v závislosti od času farbenia zmesných PP/PES vlákien (tab. I).

Táto práca vznikla za podpory projektu APVV-20-011404 a VEGA 1/2475/05.

LITERATÚRA

1. Bolhová E., Ujhelyiová A., Körmendyová E., Marcinčin A.: Vlákna a textil 3, 75 (2004).
2. Marcinčin A., Andrejková A., Hricová M.: Vlákna a textil (Fibres and Textiles) 12, 57 (2005).
3. Ujhelyiová A., Bolhová E., Oravkinová J., Radovan T., Marcinčin A.: Dyes and Pigments XX, 1, 2005.
4. Marcinčin A., Andrejková A., Aneja A. P., Hricová M.: Polypropylene-Poly(trimethylene terephthalate) polymer blend fibres : 4th Central European Conference 2005, 7-9 September, Liberec, Czech Republic.
5. De Clerck K., Van Oostveldt P., Rahier H., Van Mele B., Westbroek P., Kiekens P.: Polymer 45, 4105 (2004).
6. De Clerck K., Van Oostveldt P., Rahier H., Van Mele B., Westbroek P., Kiekens P.: Polymer 46, 101 (2005).

4L-20

MOŽNOSTI RECYKLACE BINÁRNÍCH SMĚSÍ PA 12 A PP.

VERONIKA DOČKALOVÁ a JAN ŠIMEK*

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Jan.Simek@vscht.cz

V práci byly zkoumány vlastnosti a morfologie směsí PP/PA 12. Směsi byly modifikovány především za účelem zvýšení vrubové houževnatosti. Modifikace byla prováděna kompatibilizátorem na bázi maleinizovaného polypropylenu za účelem zvýšení adheze na mezifázovém rozhraní nemísitelných polymerů. Byla vyzkoušena modifikace kompatibili-

zátoru pomocí kapalného polybutadienu končeného isokyanátovými skupinami. Byly vyhodnoceny mechanické vlastnosti (vrubová houževnatost, pevnost na mezi kluzu, tažnost na mezi kluzu) jak směsí nekompatibilizovaných, tak směsí kompatibilizovaných. Směsi byly též testovány pomocí DMA, DSC, SEM a IČ analýzy.

U směsí PA 12/LBD byla vyhodnocena zpracovatelská bezpečnost ze závislosti kroutícího momentu na čase a také vrubová houževnatost, tahové zkoušky a DMA analýza.

Binární směsi PP/PA 12 jsou heterogenní v celém koncentračním rozsahu. Tato heterogenita je patrná ze snímků SEN lomových ploch. DMA a DSC analýzy ukázaly, že jak amorfni, tak krystalické fáze se vzájemně výrazně neovlivňují, a tak teploty skelného přechodu i teploty tání odpovídají samotným polymerům. Vrbová houževnatost i mechanické vlastnosti (pevnost, tažnost) jsou v porovnání se samotnými polymery nižší. Jedná se tedy o dvoufázový systém.

Použitím komerčně dostupného PP-MA jako modifikátoru pro směs PP/PA 12 došlo k lepšímu rozptýlení fázi na mezifázovém rozhraní díky vytvoření roubovaného kopolymeru PA 12-g-PP-MA. Ačkoli došlo ke zlepšení morfologie těchto směsí, DMA a DSC analýzy potvrdily, že jsou tyto systémy heterogenní. Došlo také ke zlepšení pevnosti a tažnosti těchto směsí. Nárůst vrubové houževnatosti nebyl významný.

Laboratorně připravený PP-MA-LBD také zlepšil mezifázovou adhezi mezi PP a PA 12. Jemnější morfologii směsí ukazují snímky SEM lomových ploch. Amorfni a krystalické fáze se vzájemně významně neovlivňují, a tak teploty skelného přechodu a teploty tání odpovídají samotným polymerům. Byl také zaznamenán nárůst vrubové houževnatosti, pevnosti a tažnosti.

Práce ukázala vhodnost naroubování ohebnějšího polybutadienového řetězce na komerční modifikátor PP-MA za účelem dalšího zlepšení vlastností nemísitelných kompozitů PP/PA 12.

Dále také poukázala na možnost využití LBD jako reaktivního síťovacího činidla pro PA 12. Popsané síťovací reakce vedly ke zlepšení vlastností nesíťovaného PA 12 ve srovnání se sesíťovaným.

Tato práce vznikla za podpory grantu – MŠMT – ČR CEZ – MSM 604 613 7302.

4L-21

VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY KOMBINOVANÉ S LINEÁRNÍMI POLYIMIDY

PETR SYSEL, HANA KOMPERTO VÁ, RADANA ČECHOVÁ, MARTINA TRAXMANDLOVÁ a MARIE FRYČOVÁ

Ústav polymerů, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6
Petr.Sysel@vscht.cz

Aromatické polyimidy jsou ceněny zejména pro svou celkovou odolnost, kterou si zachovávají v širokém teplotním rozmezí (–100 až 200 °C). Využití nacházejí zejména v mikroelektronice, leteckém průmyslu a jako polymerní

membrány¹.

Membrány připravené z lineárních polyimidů vykazují poměrně nízkou propustnost pro plynná média, ale velmi dobrou dělicí schopnost (selektivitu) pro některé směsi plynů. Na základě literárních poznatků se lze domnívat, že ke zlepšení relace mezi propustností a selektivitou by mohlo přispět využití membrán na bázi vysoce větvených polyimidů².

Vysoce větvené polyimidy ale často poskytují produkty s omezenou mechanickou stabilitou. Proto v této práci byla studována možnost ovlivnění mechanických, ale i dalších vlastností vysoce větvených polyimidů jejich kombinací s lineárními polyimidy.

Jako vstupní komponenty byly pro přípravu prekurzorů lineárních polyimidů, polyamidkarboxylových kyselin, použity dianhydridy 4,4'-oxydi(ftalanhydrid) a dianhydrid kyseliny pyromellitové a diaminy 4,4'-oxydi(benzenamin), 2,2-bis[4-(4-aminofenoxy)fenyl]propan a 1,4-bis[1-methyl-1-(4-aminofenyl)ethyl]benzen. Pro přípravu vysoce větvených polyamidkarboxylových kyselin to byly 4,4'-oxydi(ftalanhydrid) nebo 4,4'-(1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2,2-diyl)-di(ftalanhydrid) a trojfunkční 2,4,6-triaminopyrimidin v molárním poměru 1:1.

Lineární a vysoce větvené polyimidové prekurzory byly kombinovány ve formě roztoků v *N*-methyl-2-pyrrolidonu. Vrstva nanesené směsi na podložce byla termicky převedena na finální materiál, finálně 1 h při 230 °C. Materiály, obsahující až 75 hm.% vysoce větvené komponenty, měly charakter tenkých, samonosných filmů. Se zvyšujícím se podílem vysoce větvené komponenty stoupá pevnost a modul v tahu a klesá termooxidační stabilita. U některých kombinovaných materiálů rostou též koeficienty propustnosti pro dusík, kyslík a oxid uhličitý.

Tato práce byla podpořena GA ČR v rámci projektu 203/06/1086 a výzkumným záměrem MSM 6046137302.

LITERATURA

1. de Abajo J., de la Campa J. G., v knize: *Handbook of Polymer Synthesis* (Kricheldorf H. R., Nuyken O., Swift G., ed.), kap. 9 (Polyimides), s. 541. Marcel Dekker, New York 2005.
2. Fang, J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci.* 182, 245 (2001).

4L-22

UV CROSSLINKABLE DERIVATIVES OF PVAL

Summary of a lecture presenting principal results of author's dissertation thesis

PETR DZIK and MICHAL VESELÝ

Fakulta chemická VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
petr@dzik.cz

In our experimental work, we used 2 types of PVAL together with 5 types of modifying agents to prepare modified PVAL bearing lateral photopolymerisable moieties. We expect these photo-cross-polymerisable polymers to be potentially useful for a number of conventional applications (water developable photorezists, hydrophilic gels) as well as the design of "smart" inkjet receiving layers, which could be fixed by radi-

cal UV-curing process.

PVAI was modified by:

- maleic anhydride,
- methacrylic acid,
- glycidyl methacrylate,
- *N*-methacryloyl-*N*-methyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal, and
- methacryloyl-glycidyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal.

All 5 types of modified PVAI were successfully synthesized giving a wide range of samples with varying conversion degree. All samples were susceptible to photochemically induced radical cross-polymerization: upon UV exposure, aqueous solutions were converted into solid elastic gels while dry films were insolubilized. However, PVAI modified by maleic anhydride was prone to bis-ester crosslinking induced by elevated temperatures and therefore was abandoned for further study.

The properties of other modified grades of PVAI were characterised by the following methods:

- the modification process was qualitatively evaluated by FTIR spectrometry,
- the content of photocrosslinkable moieties was determined by UV spectrometry,
- surface properties were characterized by contact angle measurement,
- resist properties were characterised by resist characteristic curves, resist speed was determined and optimal photoinitiator concentration range suggested,
- thermal analysis was used to detect the changes in glass transition of modified PVAI.

We found out that the introduction of lateral moieties featuring activated carbon-carbon double bond generally decreases the polymer's hydrophilicity, making it less soluble in water and increasing the water droplet contact angle. PVAI modified by methacryloyl-glycidyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal is an important exception – amino group effectively compensates the hydrophobic nature of methacrylate endgroup, making modified PVAI more hydrophilic.

As far as the resist properties are concerned, we thoroughly characterised how the resist speed depends on both the concentration of photoinitiator and the conversion degree. From the observed dependancies, it was suggested that the optimal concentration of photoinitiator falls to the range of 2–4 wt.%. Generally, it was shown that the resist speed is very much influenced by the length of the spacer joining the photocrosspolymerisable endgroup to the polymeric backbone. Resist speed increases significantly with the spacer length, i.e. the resist speed depends on the mobility of the reactive endgroup. We also observed interesting relation between the content of residual acetate groups and the resist contrast.

Thermal analysis showed another trend – modification of PVAI leads to a more pronounced glass transition, but without significant influence on transition temperature. It seems that the fraction of amorphous phase increases with modification, which is supported by data from FTIR. Despite the fact that the cross-polymerization was performed in a glassy state, appreciable photochemical speeds were obtained.

Synthesized grades of modified PVAI will be used by collaborating pre- and postgraduate members of our experimental team for further study. We plan to evaluate the possible utilization of these modified grades of PVAI for the design of UV-curable inkjet receptive layers. We also investigate the possible use of UV-crosslinked hydrogel particles as heterogeneous catalyst carriers.

4L-23

LIQUID CHROMATOGRAPHY OF MACROMOLECULES UNDER LIMITING CONDITIONS OF ENTHALPIC INTERACTIONS

DUŠAN BEREK

*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava, Slovakia
dusan.berek@savba.sk*

Liquid chromatographic techniques presently dominate the field of molecular characterization of synthetic polymers. The most widely used is size exclusion chromatography (SEC). Complex polymers play a specific role among synthetic polymeric materials with tailored properties. They possess more than one distribution in their molecular characteristics that is in molar mass, chemical structure or physical architecture. Comprehensive molecular characterization of complex polymers by means of SEC alone is possible only in relatively rare cases when functional dependences among molecular characteristics in the particular sample are known. In order to independently determine two distributions of molecular characteristics, two-dimensional high performance liquid chromatography of polymers (2D-LC) must be applied, in which macromolecules are successively and independently separated according to each characteristic. The problem is separation of complex polymers in the first dimension, in which effect of one characteristic, it is usually polymer molar mass, must be suppressed. At present, two groups of methods are rather widely used in analytical practice of complex polymers, namely liquid chromatography under critical conditions of enthalpic interactions (LC CC) and eluent gradient polymer HPLC (EG HPLC). Both latter methods exhibit important drawbacks and therefore further procedures are being developed for separation of macromolecules independently of their molar mass.

A novel approach will be introduced, which includes a group of methods designated *liquid chromatography under limiting conditions of enthalpic interactions*, LC LC. Similar to LC CC and EG HPLC, LC LC combines entropic (exclusion) retention mechanism with enthalpic (interaction) retention mechanisms to suppress separation of macromolecules according to their molar mass. The principle of LC LC is as follows. The column applied is packed with a porous material. Transport of small molecules through the bed of particles is slow because these permeate all packing pores. On the contrary, polymer species, which are partially or fully excluded from the pores, travel much faster along bed of packing. Appropriate column packing and/or auxiliary small molecules can be chosen so that a slowly moving barrier is created, which selectively decelerates fast transport of certain

kind of macromolecules. Macromolecules of other nature will proceed along column unhindered and thus they are separated from decelerated species. The barrier can be eluent itself and in this case macromolecules are dissolved and injected in a liquid, which promotes their elution. Polymer keeps (slowly) travelling within this elution promoting zone. On the contrary, mobile phase can promote elution of macromolecules but sample will be preceded with a narrow zone of liquid preventing elution of particular polymer species. As result, retained macromolecules will accumulate on the barrier edge while non-retained polymer species will elute unhindered. So far, three retention mechanisms were applied in the LC LC method, namely adsorption, enthalpic partition and phase separation. It is expected that the LC LC approach will be applicable also to other retention mechanisms, for example to those based on ion interactions. As adsorbent, narrow pore silica gel is advantageous column packing for polar polymers. For enthalpic partition of non-polar polymers, alkyl bonded HPLC silica gels can be applied. Small molecules of barriers promote either adsorption or enthalpic partition of macromolecules within active column packing. In the case of phase separation retention mechanism, column packing nature is less important and macromolecules are decelerated by an appropriate nonsolvent. Six resulting procedures are called

1. *LC under limiting conditions of adsorption* (LC LCA, eluent promotes polymer adsorption, sample is injected in a desorli solvent preventing adsorption of sample)
2. *LC under limiting conditions of enthalpic partition* (LC LCP, eluent promotes enthalpic partition of macromolecules, sample is injected in a solvent preventing partition)
3. *LC under limiting conditions of solubility* (LC LCS, eluent is a weak nonsolvent and sample is injected in a thermodynamically good solvent)
4. *LC under limiting conditions of desorption* (LC LCD, eluent prevents adsorption of macromolecules but sample is preceded by a narrow zone of adsorli, which promotes their adsorption)
5. *LC under limiting conditions unpartition* (LC LCU, eluent prevents enthalpic partition of macromolecules but sample is preceded with a narrow zone of liquid promoting their enthalpic partition)
6. *LC under limiting conditions of insolubility* (LC LCI, eluent dissolves sample, which is preceded with a narrow zone of a nonsolvent)

Basic features of all six above procedures will be discussed and their application to separation of synthetic macromolecules differing in their chemical composition will be

presented. Important applications of LC LC methods to discrimination of minor macromolecular components from major polymer matrix will be shown. LC LCD was also successfully applied to separation of poly(methyl methacrylate)s according to their stereoregularity. It is anticipated that LC LC methods will be also applicable to various copolymers and to many biopolymers.

Similar to LC CC and to some EG HPLC, LC LC procedures suppress effect of polymer molar mass. In an optimized LC LC system, macromolecules are eluted irrespectively of their molar mass. Compared to LC CC, LC LC procedures exhibit

- a) increased robustness. Changes in eluent composition as large as dozens of percents do not affect applicability of LC LC to separation of polymer blends
- b) no upper molar mass limit. LC LC was successfully utilized with molar masses as high as 30 million g/mol
- c) full sample recovery in case of LC LCD. This is likely resulting from the system properties. Initially, the LC LCD column is equilibrated with elution promoting liquid. Adsorli zone has not enough time to perturb this equilibrium. Moreover, both attachment and detachment of macromolecules in the course of their adsorption and desorption are very fast processes
- d) lower molar mass limit. Transport rate of oligomer molecules with molar masses of several hundreds of g/mol is similar to transport rate of barrier. In the oligomer region, LC CC is often a method of choice.
- e) important sample zone focusing, especially in case of adsorption retention mechanism. Macromolecules hindered by the adsorptive barriers produce very narrow peaks. This is important for application of LC LC as the first separation step in two-dimensional polymer HPLC. So far known two-dimensional polymer HPLC procedures suffer from extensive sample dilution during the first-dimension separation process.
- f) applicability of some LC LC procedures to discrimination of minor (< 1%) macromolecular components from polymer blends, irrespectively to their molar mass.

In conclusion, the LC LC procedures represent in many applications an important alternative to both LC CC and EG HPLC. Still, the full comprehension of potential and applicability of LC LC methods needs further study.

Support from the grant agencies APVV, project 51-013204 and VEGA, project 2/6016/26 is acknowledged.