

6L-01**ALTERNATIVNÍ SUROVINY PRO CHEMICKÝ PRŮMYSL A VÝROBU PALIV****JAROMÍR LEDERER^a a GUSTAV ŠEBOR^b**

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 1521/84, 400 01 Ústí nad Labem, ^b Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6, jaro-
mír.lederer@vuanch.cz, gustav.sebor@vscht.cz

V současné době se po celém světě diskutuje o stavu zásob surovin pro výrobu pohonných hmot a elektrické energie a tvorbě skleníkových plynů vznikajících při jejich výrobě, resp. použití. Poněkud stranou zůstává problematika dostupnosti a skladby surovin pro výrobu základních petrochemikálií. Dosavadní základní zdroj, ropa, má obdivuhodnou roli – prozatím totiž zabezpečuje fungující rovnováhu mezi výrobou a spotřebou tří základních materiálních potřeb lidstva, energií, pohonných hmot a výrobků organické technologie. Pokud tedy mluvíme o výhledovém nedostatku ropy, musíme nutně hledat jiné zdroje, které ropu nahradí. V této souvislosti je všeobecně přijímán názor, že novým univerzálním surovinovým zdrojem, který bude postupně nahrazovat ubývající zásoby ropy a krýt rostoucí spotřebu uvedených komodit, bude syntézní plyn a z něj vyráběná syntetická ropa a petrochemikálie. Samotný syntézní plyn – směs vodíku a oxidu uhelnatého – je důležitou surovinou již více než jedno století. Reformování zemního plynu parou a kyslíkem je dnes základní výrobou syntézního plynu. Pro tuto základní technologii byla vyvinuta celá řada variant. Ty zahrnují parní reforming methanu (SMR), autotermální reforming (ATR), kombinovaný reforming (CR), tepelný reforming atd. Obdobně jsou k dispozici moderní procesy zplyňování pevných uhlíkatých surovin, především uhlí. Obě cesty jsou důležité, neboť ve světě jsou oblasti s velkými zásobami zemního plynu a/ nebo uhlí.

Dalším aspektem je celosvětový požadavek na výrobu čistých energií a syntetických paliv, jejichž používání povede ke snížení nežádoucích emisí. Pracuje se na koncepci XTP. Tato koncepce rozvíjí a rozšiřuje známé technologie GTL (Gas to Liquids), resp. CTL (Coal to Liquids), ke kterým se nově řadí i technologie BTL (Biomass to Liquids), jejímuž vývoji je ve světě věnována významná pozornost. Budoucnost se tak pojí s historickou technologií Fischer-Tropschovy (FT) syntézy. Tato technologie má zásadní potenciál při výrobě motorových paliv a petrochemikálií, a to jak z fosilních uhlíkatých surovin, tak z obnovitelné biomasy.

V případě chemického průmyslu se předpokládá, že jeho základem bude nadále současná sortimentní skladba produktů založená na olefinové chemii, tedy transformaci ethylenu a propylenu a základních aromátů.

Mezi perspektivní zdroje uhlíkové chemie patří vedle zemního plynu a uhlí i tzv. bitumenové písky a v delší perspektivě i kerogenní horniny. Vzhledem k velkým zásobám bitumenových písků a kerogenu¹, je jednou z cest výroba syntetické ropy z těchto surovin. Logikou tohoto postupu je postupná náhrada klasické ropy těmito zdroji. Způsob zpracování na paliva a petrochemikálie předpokládá využití současných rafinérských technologií.

Z technologií výroby syntézního plynu se uplatňuje pře-

devším parní reformování, u kterého byla ovšem realizována různá zdokonalení týkající se lepší výměny tepla v reformovacím reaktoru s využitím tepla vyráběného syntézního plynu. Tyto systémy nejen zlepšují ekonomiku výroby syntézního plynu, ale současně také významně snižují exhalace oxidů dusíku do atmosféry².

Transformace synplynu na vyšší uhlovodíky se děje především Fischerovou Tropschovou syntézou (FTS) nebo přes methanol. Tradiční FTS využívá syntézní plyn získaný z uhlí. Výroba synplynu se ovšem ve světě realizuje klasicky přes parní reforming nebo parciální oxidaci, a to především ze zemního plynu resp. z ropných frakcí, především pak ropných zbytků. V případě biomasy, analogicky k uhlí, musí být syntézní plyn dosti složitě zbavován nečistot a jeho složení upravováno. Následný krok – FT syntéza – může v principu probíhat na dvou teplotních hladinách: vysokoteplotní (300–350 °C), probíhající v systému plyn-pevná látka a vedoucí zejména k tvorbě alkenů a nízkoteplotní (200–250 °C)³. Následné zpracování primárních FT produktů není nutné, pokud se použijí jako nástržák do klasické pyrolýzy. Jen vysokovroucí podíly se pak musí upravit, a to běžnými postupy. Palivářské aplikace vyžadují procesy pod tlakem vodíku (krakování a izomerizace).

Speciální otázkou je výroba synplynu z biomasy. Této problematice se věnuje celosvětově mimořádná pozornost. Biomasu lze konvertovat na chemikálie buď fermentačními či termochemickými postupy nebo zplyňováním. Zatímco fermentační postupy jsou zjevně pro makrotechnologie málo intenzivní, zplyňování biomasy, jakkoli je dnes zatím ještě technologicky i ekonomicky problematické, je zřejmě surovinovým zdrojem budoucnosti. Jednou z mnohých variant je koncepce propojení nízkoteplotní pyrolýzy biomasy a následného zplyňování získané tzv. „biosuspenze“ (bioslurry gasification)⁴ na syntézní plyn resp. vodík.

LITERATURA

1. Blažek J., Rábl V.: *Základy zpracování a využití ropy, Skripta VŠCHT*, VŠCHT, Praha 2006.
2. Vosloo A.: *Fuel Process. Technol.* 71, 149 (2001).
3. Steynberg A. P., Dry M. E.: *Fischer-Tropsch Technology*, Elsevier B. V., The Netherlands 2004.
4. Dinjus E., Dahmen N., Henrich E.: *DGMK/SCI-Conference „Synthesis Gas Chemistry“, October 4-6, Dresden 2006*. Germany 2006.

6L-02**VÝROBA A UŽITÍ POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ****VRATISLAV DUCHÁČEK**

Ústav polymerů Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Vratislav.Duchacek@vscht.cz

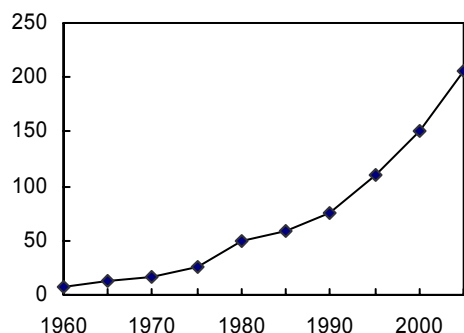
Ve druhé polovině 20. století se polymerní materiály staly hlavním prostředkem usnadňujícím technický pokrok. Co si pod tímto termínem představit? Materiály skládající se z polymerů a přísad.

Polymery můžeme klasifikovat podle jejich původu na přírodní a syntetické, podle jejich vlastností a použití na elas-

tomery, termoplasty a reaktoplasty a také podle jejich chemického složení především na polyolefiny (homopolymery a kopolymery ethenu, propenu a butenu), polyhalogenolefiny (zejména homopolymery a kopolymery vinylchloridu, fluoroplasty a fluoroelastomery), polydiény (homopolymery a kopolymery isoprenu, butadienu a chloroprenu), styrenové plasty, polymery kyselin akrylové, methakrylové a jejich derivátů, polyesterů, polyamidů, polyurethanů, polyetherů, polyacetalů, polyimidů, polyimidazolů, polysulfidů, polysulfonů, fenoplasty, aminoplasty, polyepoxydy (epoxidové pryskyřice) a polysiloxany (silikonové oleje, tmely, kaučuky a pryskyřice).

K přísadám patří zpracovatelské (plastikační, dispergační, homogenizační a vazebná činidla, maziva, pomocné zpracovatelské prostředky a tepelné stabilizátory), antidegradanty (světelné stabilizátory, antioxidanty a antiozonanty), síťovací prostředky (síťovací činidla, aktivátory a urychlovače síťování), přísady významně ovlivňující fyzikální vlastnosti výrobků (plniva, vyztužovačů, změkčovačů, nadouvačů a opticky zjasňujících činidel) a přísady zvláštní (prostředky antistatické, adhezní, snižující hořlavost a brusné, svým způsobem dokonce i výbušniny a paliva).

Pojednat proto o výrobě a použití polymerních materiálů, jak znělo pozvání k této přednášce, není vůbec jednoduché. Napsat výstižný abstrakt v omezeném rozsahu téměř nemožné.



Obr. 1. Světová roční spotřeba polymerů (Mt) v letech 1960 až 2006

Sledujeme-li rozvoj polymerů ve 21. století, můžeme pozorovat kontinuální vývoj v oblasti dobré použitelnosti výrobků a změny způsobené globalizací reprezentovanou specializací a dělbu práce, výstavbou moderních výrobních podniků světového měřítka, které dosahují vynikající struktury nákladů a nahrazují starší kapacity, a restrukturalizaci spojenou se zaměřením na standardní (komoditní, základní) polymerní materiály, jejichž spotřeba vzrůstá nadprůměrně, a ponechává tak jen malý prostor pro drahé, speciální polymery. Obr. 1 ukazuje časový vývoj světové spotřeby polymerů v letech 1960 až 2006, tab. I jejich skladbu¹⁻⁵.

Z ní je zřejmé, že téměř 70 % spotřeby polymerů připadá na pouhé 3 z nich – polyethylen, polypropylen a polyvinylchlorid, i když v prvních dvou případech bychom měli

Tabulka I

Relativní světová spotřeba polymerů (z absolutní spotřeby 205 Mt v roce 2006)

Polymer	Spotřeba [%]
Polyethylen	32
Polypropylen	20
Polyvinylchlorid	16,5
Styrenové plasty	12,0
Polyurethany	5,5
Polyethylentereftalát	5,0
Butadien-styrenový kaučuk	3,6
Přírodní kaučuk	3,1
Polykarbonáty	1,25
Polyamidy	1,25

mluvit spíše o polyethylenech a polypropylenech, neboť pod těmito termíny se v praxi skrývají nejenom různě vyráběné homopolymery, ale dokonce i kopolymery olefinů. Z různorodosti jejich výroby a zpracování se odvíjejí jejich různé vlastnosti a nejrůznější oblasti aplikací. Od spotřebního zboží přes konstrukční prvky až po speciální použití, např. ve zdravotnictví. Proto je jejich spotřeba nejen největší, ale dokonce neustále roste. Proto také jim bude v přednášce věnována hlavní pozornost.

Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MŠMT ČR MSM 62808.

LITERATURA

1. Ramlow G.: *Plastics in the Next Century*. Proceedings of the Round-table Discussion of the ad hoc Group of Experts on the Chemical Industry, pp. 37-62. United Nations, New York and Geneva 1999.
2. Orth P.: *Account at the K 2004 Press Conference, Prague 2004*.
3. Reifenhäuser U.: *Plastics and rubber have changed the world*. Trade Fair News 18/10/2007.
4. <http://www.ibiblio.org/lunarbin/worldpop>, staženo 12.11.2007.
5. <http://www.infoplease.com/ipa/A0762181.html>, staženo 12.11.2007.

6L-03

NOVŠIE A ZJEDNODUŠENÉ PROCESY PRE CHEMICKÝ PRIEMYSEL

VENDELÍN MACHO^a, MILAN OLŠOVSKÝ^a
a LADISLAV KOMORA^b

^a Fakulta priemyselných technológií TnUAD, Ivana Krasku 491/30, 020 01 Púchov, ^b VÚP, a. s., Nábrežná 4, 971 04 Prievidza, SR
macho@fpt.tnuni.sk

Cenné sú procesy oxidácie aromatických i heterocyklických metylderivátov na odpovedajúce karboxylové

kyseliny, ako dimetylbenzénov molekulovým kyslíkom na dikarboxylové aromatické kyseliny alebo metylpyridínov na pyridínkarboxylové kyseliny za miernych podmienok, za katalytického účinku *N*-hydroxyftalimidu s kobaltnatými soľami, ale aj nitrácie alkánov a cykloalkánov na odpovedajúce nitrózozlúčeniny. Potom vinylácie alkanolov na vinylalylétery acetylénom za katalytického účinku superbáz (napr. ROK/DMSO). Potom vysokoselektívne kabonylové redukcie nitro- a nitrózoaromátov oxidom uhoľnatým a vodou na odpovedajúce aminoszlúčeniny, ako aj ich reduktívne karbonylácie na *N*-alkylarylkarbamáty, *N*-alkylaryltiokarbamáty, Schiffove bázy, vrátane cenných antiozonantov a to nielen na klasických katalyzátoroch na báze vzácnych kovov, ale aj síry, resp. karbonylsulfidu a zlúčenin vanádu.

Príprava kopolymérov vinylchloridu s alkénmi iniciovaná súčasne radikálovým iniciátorom a koordinačnými zlúčeninami, umožňujúca pripraviť kopolyméry s viac než 20 hm.% zakopolymerizovaných alkénov. Potom využitie magnezitu, dolomitu, dolomitického vápenca na vysokoselektívnu prípravu a technologicky jednoduchú prípravu čistého MgO, CaO, CaCO₃ a to aj s využitím odpadového Ca(OH)₂ z výroby acetylénu z karbidu vápenatého a ďalších nízkohodnocovaných surovín až odpadov.

LITERATÚRA

1. Macho V., Cingelová J., Brescher R., Štubňa M., Olšovský M.: CHEMagazín 17, 6 (2007).
2. Macho V., Kavala M., Jureček E., Štubňa M., Olšovský M.: CHEMagazín 18, 6 (2008).
3. Jan J. B., Nefedov B. S.: *Sintezy na osnove oksidov ugleroda*. Chimija, Moskva 1987 a tam citované práce.
4. Macho V., Králik M.: Ropa, uhlie, plyn a petrochemia 41, 25 (2001).
5. Macho V., Kavala M., Olšovský M.: *Možnosti využitia oxidu uhoľnatého technickej kvality pre karbonylačné redukcie a reduktívne karbonylácie organických nitro- a nitrózozlúčenín*. APROCHEM 2007. Milovy, 16.–18. 4. 2007.
6. Macho V., Grolmus P., Olšovský M.: *Potenciálne využiteľné procesy a materiály pre chemický priemysel*. APROCHEM 2008. Milovy, 14.–16. 4. 2008.
7. Macho V., Kavala M., Olšovský M.: *Nové procesy a materiály pre chemický priemysel. 59. Zjazd českých a slovenských chemických spoločností. Tatranské Matliare*, 2.–6. 9. 2007.

6L-04

ODSTRAŇOVÁNÍ OXIDŮ DUSÍKU ABSORPČNÍMI METODAMI

LUKÁŠ HORA^a a VLASTIMIL FÍLA^b

^a Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem, ^b Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha lukas.hora@vuanch.cz

Oxidy dusíku (NO_x) jsou jednou ze složek, které se významně podílí na znečišťování životního prostředí. Hlavním zdrojem NO_x jsou především spalovací procesy, které tvoří

cca 90 % celkových emisí. Největší podíl připadá na dopravu, zbytek tvoří spalování paliv pro výrobu elektrické energie a tepla. Chemické výroby jsou zastoupeny v celkové emisí NO_x velmi malou měrou, avšak často se jedná o zdroje s proměnlivou a především o několik řádů vyšší koncentrací NO_x než u zdrojů ostatních.

Jedním z cílů námi řešeného projektu je snižování zbytkových emisí NO_x vznikajících při výrobě dusitanu amonného ve Spolaně a. s. Neratovice, v dílně výrobně provozu Kaprolaktam.

Prvním testovaným způsobem odstraňování NO_x je absorpce do roztoků siřičitanu a hydrogensířičitanu amonného. Produkty absorpce jsou dusík a síran amonný. Absorpce probíhá ve válcové výplňové koloně. Důležitým faktorem ovlivňujícím absorpci je především poměr NO₂/NO_x, který je závislý mimo jiné na obsahu kyslíku v plynu. Čím více NO₂ plyn obsahuje, tím se zvyšuje účinnost absorpce. Vyšší obsah kyslíku pozitivně ovlivňuje obsah NO₂ oxidací NO, na druhé straně způsobuje rychlejší úbytek absorpčního činidla oxidací siřičitanu.

Druhou možností snížení emisí NO_x je optimalizace vlastní výroby dusitanu amonného. Zde se jedná především o modifikaci procesu dooxidace nitróznych plynů a vhodnou úpravu poměru NO₂/NO_x na vstupech do jednotlivých absorpčních kolon. Nežádoucí reakcí je v tomto případě koprodukce dusičnanu amonného, snižující výtěžek dusitanu amonného. Optimalizace výroby dusitanu je řešena pomocí matematického modelování s následným ověřováním výsledků na laboratorní modelové aparatuře.

V rámci projektu byla navržena a postavena laboratorní modelová aparatura pro testování absorpce NO_x v širokém rozsahu parametrů. Aparatura umožňuje připravovat plyn o různé koncentraci NO_x, kyslíku i poměru NO₂/NO_x. Poměr NO/NO₂ je nastavován dobou zdržení směsi NO se vzduchem v oxidátorech. Libovolně lze nastavovat intenzitu zkrápění výplně kolony absorpčním roztokem a díky termostatu s chlazením testovat absorpci NO_x i při (pro absorpci vhodnějších) nižších teplotách.

Tento projekt je řešen s finanční podporou Ministerstva průmyslu a obchodu České republiky, evidenční číslo projektu je FT-TA3/075. Autoři za finanční podporu děkují.

6L-05

VLIV PŘÍSADY DIMETHYLKARBONÁTU NA KVALITU MOTOROVÝCH PALIV

JURAJ KIZLINK

Fakulta chemická VUT, Purkyňova 118., 612 00 Brno kizlink@fch.vutbr.cz

Dimethylkarbonát (DMC) je důležitou látkou používanou pro různé účely. DMC /616-38-6/ lze připravit reakcí oxidu uhličitého s methanolem¹, ale průmyslově se zatím vyrábí oxidační karbonylací methanolu^{2,3}. DMC má t.t. –3 °C, t.v. 90 °C a s methanolem tvoří azeotrop (70 % DMC a 30 % MeOH). DMC je málo toxický, LD₅₀ (oral) min. 9.000 mg kg⁻¹ (potkan), (dermal) min. 6.000 mg kg⁻¹ (králik) a přepravuje se podle ADR/RID pod UN kódem 1161 ve třídě 3. V posled-

ní době je DMC využíván také jako přísada do motorových paliv⁴⁻⁷ pro zlepšení hoření a tím i lepší kvalitu spalín hlavně pro vznětové (diesel) motory^{7,8}, ale také proti „klepání“ zážehových (otto) motorů^{9,10} včetně zlepšení jejich kvality zvýšením hodnoty OČ, potlačuje cyklizaci uhlovodíků vedoucí ke tvorbě polycyklických struktur¹¹ a také se zlepšuje lepší a rovnoměrnější hoření směsi¹². Problematika výroby DMC z CO₂ a methanolu je nyní ve stadiu řešení¹³⁻²⁰.

LITERATURA

1. Yamazaki N., Nakahama S.: Ing. Eng. Chem. Res. Dev. 18, 249 (1979).
2. Romano U., Tesei R., Mauri M. M., Rebora P.: Ing. Eng. Chem. Res. Dev. 19, 396 (1980).
3. Pacheco M. A., Marshall C. L.: Energy Fuels 11, 2 (1997).
4. Akagawa H., Miyamoto T., Harada A.: Soc. Automot. Eng. SP 1999, 1444.
5. Perera S. D., Shaw B. L., Thornton-Pett M.: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1992, 1469.
6. Ogawa H., Nabi M. N., Minami M., Miyamoto N.: Soc. Automot. Eng. SP 2000, 1549.
7. Miyamoto N., Ogawa H., Obata K., Cao G. H.: JSAE Review 19, 154 (1998).
8. Yoshimura M., Yoshi T., Shimizu K.: JP (12) 336, 379 (2000), CA 134, 19 226 (2001).
9. Fang Y., Xiao W., Lu W.: Xiandai Huagong 18, 20 (1998), CA 129, 318 417 (1998).
10. Komiya K.: JP (13) 19,979 (2001), CA 134, 118 215 (2001).
11. Kitagawa H., Murayama T., Tosaka S.: Soc. Automot. Eng. SP 2001, 1632.
12. Zhang G., Huang Z.: Ranshao Kexue Yu Jishu 8, 385 (2002), CA 138, 371 362 (2003).
13. Huang Z., Jiang D.: Ranshao Kexue Yu Jishu 9, 453 (2003), CA 141, 91 515 (2004).
14. Cheung C.S.: 4-th Asia-Pacific Conf., 289, Nanjing (RC) 2003, CA 142, 300 536 (2005).
15. Zhao X., Ren M., Liu Z.: Fuel 84, 2380 (2005), CA 144, 194 869 (2006).
16. Song C., Guo Z.: Ranshao Kexue Yu Jishu 10, 295 (2004), CA 142, 282 479 (2005).
17. Dong S., Song C.: Ranshao Kexue Yu Jishu 11, 350 (2005), CA 144, 375 269 (2005-6).
18. Song C., Dong S.: Ranshao Kexue Yu Jishu 11, 303 (2005), CA 144, 375 267 (2005-6).
19. Lugo L., Comunas M. J. P., Lopez E. R., Garcia J.: Can. J. Chem. 81, 840 (2003).
20. Kizlink J.: CHEMagazín 18, v tisku.

6L-06

NOVÁ METODA CHEMICKÉ RECYKLACE PET LAHVÍ

VÁCLAV VESELÝ^a, JIŘÍ HANIKA^a a BOHUMÍR ČECH^b

^a Ústav chemických procesů AV ČR, v.v.i., Rozvojová 135, 165 02 Praha 6, ^b Katedra energetiky, VŠB-TU, 17. listopadu 15, Ostrava-Poruba
vesely@icpf.cas.cz

PET láhve se třídí a následně se drtí na flakes. Tato drť obsahuje kromě PET i PE, PVC, papír, lepidla, zbytky nápojů a minerální nečistoty. Samotný PET bývá polymerem glykolu s kyselinou tereftalovou a isoftalovou.

Navrhovaná metoda spočívá v krystalizaci PET flejků při teplotě 255 °C. Přitom se volatelní látky odpaří a PVC se rozloží. Vzniklý krystalický PET se drtí na malé částice a pak se podrobí základní hydrolyze při atmosférickém tlaku. Do hydrolyzy se přidává vedle roztoku louhu i glykol. Varem se odstraní voda a vznikne suspenze sodné soli kyseliny tereftalové a glykolu. Suspenze se dělí odstředěním a filtrovaný glykol se vakuově destiluje. Destilační produkt je čistý glykol.

Krystaly se rozpustí ve vodě a roztok se filtruje. Tím se zbaví PE a pených nečistot. Z roztoku se elektrodialýzou oddělí čistá sůl kyseliny tereftalové. Roztok glykolu se vrací do hydrolyzy. Kyseliny tereftalové se sráží minerální kyselinou. Následně se promývá a suší. Filtrát se elektrodialýzou dělí na louh a kyselinu. Louh se vrací do hydrolyzy a kyselina se používá k srážení.

Produktem je kyselina tereftalová a glykol v kvalitě „polymer grade“. Odpadem jsou část promývacích vod, destilační zbytek po regeneraci glykolu a filtrační koláč po filtraci roztoku tereftalátu.

6L-07

ECO-POLYMER MATERIALS FROM PP, POLY(LACTIC ACID) AND BAMBOO FIBRES

ELEONÓRA BENČÍKOVÁ^a, MARTIN JAMBRICH^a, JARMILA BALOGOVÁ^b, RUDOLF RAVAS^c, and JANKA VNENČÁKOVÁ^d

^a Faculty of Industrial Technologies, University of Alexander Dubček in Trenčín, T. Vansovej 1054/45, 020 01 Púchov,

^b Chemosvit-Fibrochem, a.s., Štúrová 101, 059 21 Svit,

^c Faculty of Electrical Engineering and Information Technology, Slovak University of Technology in Bratislava, Ilkovičová 3, 812 19 Bratislava, ^d Research Institute of Chemical Fibres, a.s., Štúrová 2, 059 21 Svit, Slovak Republic
bencikova@fpt.tnuni.sk

Eco-polymer materials represents an important product in the application of fibres destined for clothing, indoor and technical textiles production. Different kinds of clothing are used in direct or indirect contact with human skin. These types of textiles require appropriate utility properties, mainly suitable heat and moisture physiological properties. The blending of synthetic and natural fibres occurs with aim to prefer properties of specific fibres in the blend and at the same time to take advantage of more effective synergetic impact of fibres in the blend.

The contribution deals with the preparation, structure and properties of fibrous materials based on special types of chemical and natural fibres, especially polypropylene, bamboo and cotton fibres. Clothing and habitation are one of the basic social and personal human needs as they offer protection against the caprices of nature (weather) and serve also as a manifestation of personal preferences in terms of type and style of clothes. Clothes, which represent a physiological-like system, should provide good thermal physiological and skin-

sensorial comfort while worn.

REFERENCES

1. Jambrich M., Budzák D., Kochan J., v: *Prednáška na 59. ZCH, ChemZi 1/3 2007 V. Tatry*, s. 256. Bratislava 2007.
2. Balogová J., Vnenčáková J., Jambrich M., Hajduchová E., Pavlíková E., v: *Prednáška na 59. ZCH, ChemZi 1/3 2007 V. Tatry*, s. 256. Bratislava 2007.
3. Murárová A., Jambrich M., Balogová J.: *Vlákna a textil* 11, 3 (2004).
4. Lunt J., Shafer A.: *J. Ind. Textiles* 29, 191 (2000).
5. Ray A., Mondal S., Das S., Ramachandrarao P.: *J. Mater. Sci.* 40, 5249 (2005).

6L-08

VULKANIZAČNÉ ČINIDLO NA BÁZE KOPOLYMÉRNEJ SÍRY PRE NENASÝTENÉ KAUCUKY

MILAN OLŠOVSKÝ^a, ĽUDOVÍT JUREČEK^b, PETER GÁSEK^c a VENDELÍN MACHO^a

^a Fakulta priemyselných technológií TnUAD, I. Krasku 491/30, 020 01 Púchov, ^b VÚP, a. s. Nabrežná 4, 971 04 Prievidza, ^c Continental Matador Rubber, s. r. o., T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, SR
olšovsky@fpt.tnuni.sk

V nadväznosti na prezentované výsledky¹⁻⁶ autori informujú o možnostiach prípravy kopolymérnej až multikomponentnej kopolymérnej síry, pripravenej adíciou až polyadíciou cyklooktámenej síry na nízkomolekulový polybutadién (Krasol LB) so zmesou prevažne nenasýtených karboxylových kyselín z repkového oleja, tiež oligomérov styrénu ako aj organických kyselín (stearovej, olejovej) a tiež pri substitúcii polybutadiénu zmesou dimérov pyrolýznej C₅ frakcie. Najvhodnejší obsah organického podielu v kopolymérnej síre je 10 až 30 hm.% a teplota kopolymerizácie 125 až 150 °C, najvhodnejšia okolo 130 °C. Porovnávajú sa vulkanizačné a spracovateľské charakteristiky gumárenských zmesí (v bočnicových a pätkových zmesiach) a fyzikálno-mechanické vlastnosti vulkanizátov, pripravených s uvedenými kopolymérmi síry, ako aj s komerčnou polymérnou sírou (Síra N). Pri porovnateľnom obsahu síry vulkanizát dosahuje rovnako dobré a v niektorých parametroch (pevnosť, pevnosť po starnutí a modul 300) ešte lepšie fyzikálno-mechanické parametre, ako s uvedenou polymérnou sírou.

Táto práca vznikla za podpory grantu AV 4/2012/2008.

LITERATÚRA

1. Macho V., Olšovský M., Špirk E., Michálek J., Karvaš A., Klabník M., Cibik B., Komora L.: *Vulkanizačné činidlo gumárenských zmesí*. UV SK 4589 (16. 8. 2006).
2. Olšovský M., Štubňa M., Macho V.: *Polymérna, resp. kopolymérna síra*. 56. Sjezd chemických spoločností. Ostrava, 6.-9. 9. 2004.
3. Olšovský M., Štubňa M., Macho V.: *Nové vulkanizačné činidlo na báze multikomponentnej kopolymérnej síry*. 14. medzinárodná konferencia APROCHEM 2005. Milo-

vy, 24.-26. 10. 2005.

4. Krajčík J., Olšovský M., Vajdová J.: *Možnosti náhrady polymérnej síry vo vulkanizačných systémoch*. 55. Zjazd českých a slovenských chemických spoločností. Košice, 8.-12. 9. 2003.
5. Olšovský M., Štubňa M., Gaňa D., Macho V.: *Copolymeric sulfur as vulcanizing agent*. International Conference Polymeric Materials in Automotive. Bratislava, 10.-12. 5. 2005.
6. Olšovský M., Michálek J., Macho V.: *New vulcanizing agent for rubber*. The 5th Youth symposium on experimental solid mechanics. Púchov, 10.-13. 5. 2006.

6L-09

NETRADIČNÉ APLIKÁCIE TLAKOVO-CITLIVÝCH ADHEZÍV

ŠTĚPÁN FLORIÁN, IGOR NOVÁK, ONDREJ ŽIGO a MÁRIA ŠIVOVÁ

Ústav polymérov SAV, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovensko
upolflor@savba.sk

S tlakovo-citlivými adhezívami sa stretávame v bežnom živote takmer na každom kroku. Tieto adhezíva sú aktívnou súčasťou „samolepivých“ etikiet, známok, pásov a obalov. Nachádzajú však uplatnenie aj v iných oblastiach – pri technologických procesoch, v elektrotechnike, doprave, čaluníctve, pri ekologickej ochrane úžitkových a okrasných rastlín alebo pri monitorovaní výskytu určitého druhu hmyzu. Uplatnenie nachádzajú aj v humánnej a veterinárnej medicíne. Pri týchto aplikáciách musia tlakovo-citlivé adhezíva spĺňať určité špecifické požiadavky, ktoré sú „šité“ na mieru¹⁻³. V prípade tlakovo-citlivých adhezív sa vytvára adhézný spoj výhradne v dôsledku fyzikálnej interakcie adhezíva s adherendom. Určujúci vplyv na vlastnosti tlakovo-citlivých adhezív má použitý kaučuk, nízkomolekulové tackifierové živice, resp. lepidlo príslušné, ktoré zásadne ovplyvňujú viskózne vlastnosti adhezív a ich schopnosť zmäčať povrch adherenda. Pre tlakovo-citlivé adhezíva sú najpoužívannejšími polymérmi blokové kopolyméry elastoméru so styrénom, prírodný kaučuk, štatistický butadién-styrénový kaučuk, butylkaučuk alebo polyakryláty, tackifiery, resp. lepidlo príslušné, zmäčovadlá a stabilizátory. Na prípravu tlakovo-citlivých adhezív sa používajú dve základné skupiny tackifierových živíc-deriváty kolofónie a aromatické alebo alifatické uhľovodíkové živice.

Podakovanie Slovenskej Grantovej Agentúre VEGA, grant č. 2/7103/27.

LITERATÚRA

1. Florián Š., Novák I.: *J. Mater. Sci. Lett.* 39, 649 (2004).
2. Satas D.: *Handbook of Pressure-Sensitive Adhesive Technology*, D. Satas (ed.). VNR, New York 2006.
3. Novák I., Florián Š., Pollák V.: *Intern. J. Polym. Mater.* 56, 841 (2007).

6L-10

SPECTRAL AND THERMAL STUDY OF Cu(II) CARBOXYLATES AND THEIR PYRIDINE ADDUCTS

MARIANA PAJTÁŠOVÁ*, SLÁVKA ĽALÍKOVÁ,
DARINA ONDRUŠOVÁ, TATIANA BAZYLÁKOVÁ,
EUGEN JÓNA, and VERONIKA PETRÁŠOVÁ

Faculty of Industrial Technologies, TnU AD, I. Krasku
491/30, 020 01 Púchov, Slovakia
pajtasova@fpt.tnuni.sk

Divalent-metal salts of the higher fatty acids exhibit very interesting thermochemical properties. It was found that all compounds with even number of carbon atoms (n) in the 12–24 range transform to a thermotropic columnar mesophase at about 110–120 °C (ref.^{1–3}). The results of DSC calorimetry, thermogravimetry and vibrational spectroscopy have been used to study the influence of the length of aliphatic chains in the carboxylates studied on the:

- occurrence of a crystalline to liquid-crystalline phase transition;
- transition temperatures and enthalpic changes for this transition and the melting process;
- release of pyridine from the studied $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{py}_2$ complexes [$\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}$, $n=14, 16, 18$].

The compounds $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ and $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{py}_2$ [$\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}$, $n=14, 16, 18$; $\text{py}=\text{pyridine}$] were prepared, analysed and characterized by means of DSC calorimetry, thermogravimetry and infrared spectroscopy. Transition from a crystalline to a liquid crystalline phase after heating was observed for all $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ compounds but only for pyridine complex of Cu(II) tetradecanoate. However, the melting process was observed for all Cu(II) carboxylate complexes with pyridine.

$\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{py}_2$ [$\text{R}=\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{n-2}$, $n=14, 16, 18$] complexes undergo a crystal to liquid crystalline phase transition and melting at much lower temperatures than their $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ analogs. The lower thermal stability of $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4\text{py}_2$ than $\text{Cu}_2(\text{RCO}_2)_4$ could be explained by structural features. The weaker inter-dimer interactions are probably the main reason for significant lowering of thermal characteristics of pyridine compounds. An emission of pyridine after heating begins simultaneously with melting and enthalpic changes for these processes increase in the sequence (according to the number of carbon atoms): $14 < 16 < 18$.

The authors wish to thank the Slovak Grant Agency VEGA No.1/3161/06 and AV grant No. 4/2014/08 for financial support.

REFERENCES

- Burrows H. D., Ellis H. A.: *Thermochim. Acta* 52, 121 (1982).
- Abied H., Guillon D., Skoulios A., Weber P., Giroud-Godquin A. M., Marchon J. C.: *Liq. Crystals* 2, 269 (1987).
- Ibn-Elhaj M., Guillon D., Skoulios A., Giroud-Godquin A. M., Maldivi P.: *Liq. Crystals* 11, 731 (1992).

6L-11

ZÁKLADNÍ LABORATORNÍ METODY PRO STUDIUM HETEROGENNÍCH NEKATALYZOVANÝCH REAKCÍ MEZI KAPALNOU A PEVNOU FÁZÍ

JAN VÍDENSÝ a IVONA SEDLÁŘOVÁ

Ústav anorganické technologie, VŠCHT Praha, Technická 5,
166 28 Praha 6
Jan.Vidensky@vscht.cz

Heterogenní nekatalyzované reakce mezi kapalnou a pevnou fází se v chemickém průmyslu vyskytují velice často. Realizaci případně optimalizaci příslušné technologie vždy předchází studium kinetiky probíhající reakce. Volba vhodné metodiky je pro získání požadovaných dat velmi důležitá. Příspěvek se týká studia reakcí, kde dochází k rozpouštění přírodních surovin minerálními kyselinami, které nachází uplatnění v oblasti výroby průmyslových fosforečných hnojiv a chemických specialit.

K získání potřebných závislostí stupně konverze výchozí pevné látky na čas je možno využít několika rozdílných experimentálních uspořádání. Ve všech případech se pracovalo za izotermních podmínek se souborem monodisperzních zrn zkoumané suroviny. Společným aspektem studovaných reakčních systémů byl vznik pouze kapalných, plynných a/nebo rozpustných produktů. Při reakci tedy docházelo k postupnému zmenšování až úplnému vymizení částic pevné fáze. Níže zmíněné metodiky lze většinou využít i ke sledování průběhu reakcí, kde vznikají i pevné produkty.

Nejjednodušším využitelným experimentálním zařízením je vsádkový izotermní míchaný reaktor laboratorních rozměrů. Ten může pracovat s různým poměrem pevné fáze ku kapalně. Ke sledování průběhu stupně konverze pevné fáze na čas lze využít metod založených na kontinuálním sledování změny vhodné veličiny např. specifické vodivosti, pH atd. nebo využít metod založených na odběru vzorků a přerušení reakce např. gravimetrií. Všechny tyto metody mají své výhody a nevýhody. Kontinuální jsou vhodné pro sledování rychlých reakcí, ostatních je možno využít pro reakce pomalé. Například u gravimetrické metody bylo ověřeno, že pro statisticky významný soubor částic je tato metoda dostatečně přesná. Lze ji s výhodou využít, kdy koncentrace kapalně fáze je použita ve velkém přebytku, takže se tato koncentrace v průběhu reakce téměř nemění. Její nevýhodou je časová náročnost. Tento problém lze řešit u soustav, kde jsou reakční složky v takovém poměru, že v průběhu reakce dochází k měřitelné změně např. specifické vodivosti, pH atd. Kontinuálním sledováním těchto veličin lze tak získat celou reakční izotermu. Pro studium rychlých reakcí lze použít izotermní míchaný polovsádkový reaktor s průběžně snímaným pH nebo specifickou vodivostí roztoku s automatickým doplňováním zreagovaného podílu rozkladné kyseliny. Pro sledování vlivu přenosových jevů na celkovou reakční rychlost lze využít průtočný reaktor s pevným ložem rozpouštěných částí s nastavitelným průtokem kapalně fáze.

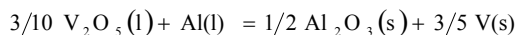
Tato práce vznikla za podpory výzkumného záměru MSM 223100001 a MSM 6046137301.

6L-12**VANÁD AKO NEČISTOTA V ELEKTROLYZÉRI
NA VÝROBU HLINÍKA HALL-HÉROULTOVÝM
PROCESOM****MARIÁN KUCHARÍK a FRANTIŠEK ŠIMKO**

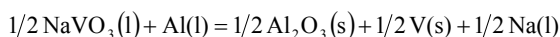
Ústav Anorganickej Chémie SAV, Dúbravská cesta 9, 845 36
Bratislava, SR
uachkuch@savba.sk

Nečistoty sa do procesu elektrolýzy dostávajú z rôznych zdrojov. Hlavným zdrojom sú základné suroviny (základné zložky elektrolytu: Na_3AlF_6 , AlF_3 , Al_2O_3) a grafitové anódy. Ďalším zdrojom nečistôt sú konštrukčné materiály elektrolyzéra ako sú vodiče elektrického prúdu, tkz. niple, (hlavne železo) a obloženie elektrolýznej vane (hlavne kremík)¹. Výstupmi z elektrolýznej cely sú vyrábaný roztavený hliník a plyny. Z elektrolyzéra odchádzajúce plyny obsahujú hlavne oxid uhličitý, oxid uhoľnatý a fluoridové zlúčeniny. Súčasťou odchádzajúceho plynu sú aj tuhé častice hlavne uhlíka, oxidu hlinitého kryolitu, fluoridu hlinitého atď. V odchádzajúcom plyne sa nachádzajú aj zlúčeniny nečistôt².

Vanád patrí medzi nečistoty znižujúce prúdovú účinnosť procesu výroby hliníka. Z tohto dôvodu je zaujímavé študovať vplyv respektíve správanie sa vanádových zlúčenín v procese výroby hliníka. Rovnice (1) a (2) jasne naznačujú, že z termodynamického hľadiska bude roztavený hliník na dne elektrolyzéra veľmi ochotne chemicky reagovať s vanádovými zlúčeninami za vzniku vanádu. Z rovníc (1) a (2) tiež vyplýva, že obsah vanádových zlúčenín v elektrolyte sa bude znižovať v dôsledku ich reakcie z roztaveným hliníkom.



$$\Delta_r G_{1300\text{K},1}^{\text{O}} = -326,0 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta_r G_{1300\text{K},2}^{\text{O}} = -2425 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Táto práca vznikla za podpory agentúry VEGA, č. projektu 2/7077/27.

LITERATÚRA

1. Thonstad J., Fellner P., Haarberg G. M., Hives J., Kvan-de H., Sterten A., v knihe: *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 3. vyd. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 2001.
2. Grjotheim K., Krohn C., Malinovský M., Matiašovský K., Thonstad, J., v knihe: *Aluminium Electrolysis, Fundamentals of the Hall-Héroult Process*, 2. vyd. Aluminium-Verlag, Düsseldorf 1982.