



 **SPOLCHEMIE**



Asociace českých chemických společností
Asociácia slovenských chemických a farmaceutických spoločností
Spolek pro chemickou a hutní výrobu a.s.
Univerzita J. E. Purkyně v Ústí nad Labem

58. Sjezd chemických společností

Paliva, petrochemie, polymery

4.–8. září 2006, Ústí nad Labem

Toto speciální číslo Chemických listů vzniklo díky finanční podpoře společností



Česká rafinářská, a.s., Litvínov



NORDIGAS, a.s., Praha

USKLADNĚNÍ ZEMNÍHO PLYNU A VYROVNÁVÁNÍ ODBĚROVÝCH ŠPIČEK

MARTIN SOLICH a ONDŘEJ PROKEŠ

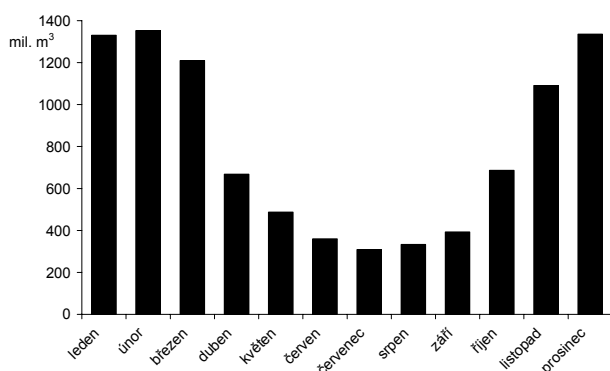
Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
martin.solich@vscht.cz

Klíčová slova: zemní plyn, uskladnění, odběrový diagram, podzemní zásobník plynu

Zemní plyn je cenná chemická surovina a významný zdroj energie. Spotřeba zemního plynu v ČR je téměř sto procentně závislá na dovozu ze zahraničí. Dodávky zemního plynu do ČR se uskutečňují dovozem soustavou tranzitních plynovodů z Ruska a Norska. Tímto plynovodním systémem je rovněž přepravován zemní plyn ze zemí ruské federace do západní Evropy. Celkový nákup (dovoz) zemního plynu pro potřeby ČR dosáhl v roce 2005 objemu 9358 mil m³. Dovoz je doplněn nízkým objemem vnitrostátní těžby, která zahrnuje povrchovou degazaci na Ostravsku a těžbu na jižní a severní Moravě. Tuzemské dodávky činily v minulém roce 60,8 mil m³, tj. 0,6 % z celkových dodávek¹.

Spotřeba zemního plynu

Odběr zemního plynu z plynárenské sítě je nerovnoměrný a závisí na mnoha faktorech, např. na teplotě ovzduší, na podmínkách odběru v podnicích, na charakteru spotřeby v domácnostech. Nerovnoměrnost odběru se pro-



Obr. 1. Měsíční spotřeby zemního plynu (ZP) v mil m³ v roce 2005; přepočtený objem plynu v milionech m³ při teplotě 15 °C a tlaku 101,325 kPa (cit.¹)

jevuje v odběrových diagramech (cyklech) v průběhu dne, týdne a roku. Díky stále silící otopové složce je celkový odběr zemního plynu v České republice silně závislý na vývoji klimatických podmínek. Na obr. 1 jsou uvedeny měsíční spotřeby plynu v roce 2005, kdy celková spotřeba zemního plynu dosáhla výše 9562 mil m³. Na celosvětové spotřebě se v roce 2005 Česká republika podílela 0,34 % (cit.^{1,2}).

Krytí odběrových špiček

Odběratelé odebírají zemní plyn podle své okamžité potřeby a tedy velmi často nerovnoměrně. Vzhledem k výraznému podílu otopové složky na celkové spotřebě zemního plynu podléhá jeho spotřeba značným sezónním výkyvům. Avšak těžba a doprava zemního plynu je nejhospodárnější, je-li rovnoměrná. Vyrovnávání nerovnoměrnosti mezi spotřebou plynu a jeho dodávkami je možné třemi způsoby:

- přizpůsobení zdrojů potřebám,
- přizpůsobení spotřeby dodávkám,
- uskladnění letních přebytků plynu³.

Přizpůsobení zdrojů potřebám bylo používáno v počátcích plynárenství, kdy odběratelé byli zásobováni svítíplynem vyráběným v městských plynárnách, jejichž výkon bylo možno v určitém rozsahu měnit. Tehdy k vyrovnávání okamžité spotřeby a okamžité výroby sloužily klasické plynojemy. Velikost plynojemu se s rostoucí spotřebou zvětšovala. Největší suchý plynojem na světě disponoval objemem 600 000 m³, ovšem i objem největších suchých plynojemů je při současných objemech těžby a spotřeby zanedbatelný⁴.

Přizpůsobení spotřeby dodávkám není obecně použitelné, zcela je vyloučeno v kategorii středoodběratelů a maloodběratelů. Naproti tomu u velkoodběratelů průmyslového charakteru je možno smluvně zajistit tzv. přerušitelný odběr. Na základě smluv je možno za definovaných podmínek přerušit tomuto odběrateli dodávku plynu a takto získané množství použít pro maloodběratele a středoodběratele⁴.

Nejrozšířenější a nejvhodnější variantou vyrovnávání sezónních cyklů je uskladnění letních přebytků plynu, které se v zimním období použijí k vyrovnání rozdílů mezi spotřebou a dovozem. Obecně platí, že země s obdobnou strukturou spotřeby a pokrytí zdrojů (tzn. dominantní podíl importu zemního plynu) jako má Česká republika, musí uskladnit cca 20 až 25 % celkové roční spotřeby⁴.

Skladování zemního plynu

Přebytky zemního plynu lze uskládat mnoha různými způsoby. Mezi nejčastější možnosti skladování patří:

- a) uskladnění zemního plynu v plynné formě
 - klasické plynojemy (pouze lokální význam)
 - podzemní zásobníky kavernové
 - podzemní zásobníky v porézních strukturách
 - využití akumulace v tranzitním plynovodu
- b) uskladnění zemního plynu ve zkapalněné formě
 - kryogenní skladování
 - rozpouštění v rozpouštědle (propan, butan)
- c) uskladnění zemního plynu v chemicky transformované formě
 - methanol³

Některé způsoby jsou technicky překonané nebo nevyhovují současným požadavkům, z tohoto důvodu se dále budeme zabývat pouze těmi perspektivními.

Akumulační kapacita plynovodů

V distribuční síti jsou dodávky plynu v průběhu dne prakticky rovnoměrné, ale spotřeba po trase plynovodu kolísá podle odběrového diagramu. Okamžité vyrovnání mezi dodávkou a odběrem je možno zajistit vlastní akumulační schopností vysokotlakého nebo velmivysokotlakého plynovodu. Plynárenská soustava v zásadě představuje tlakovou nádobu velkého objemu, ve které lze snížením nebo zvýšením tlaku akumulovat značná množství plynu. Nutno ovšem poznamenat, že plynovodní soustava je primárně určena pro přepravu plynu a akumulační kapacitu plynovodů lze využít pouze k vyrovnání krátkodobých odběrových špiček³.

Kryogenní skladování

Zemní plyn (tvořený z cca 98 obj.% methanem) je možné zkapalnit při teplotě $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ a normálním tlaku. Kapalný zemní plyn zaujímá asi 600krát menší objem než methan v plynném stavu za normálních podmínek. Této skutečnosti je využíváno k dopravě a skladování zemního plynu především pro:

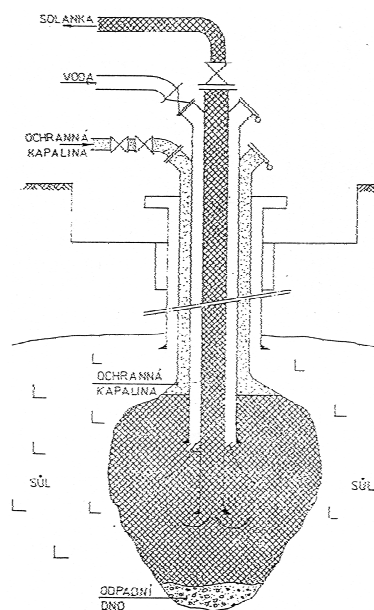
- transkontinentální dopravu tankery,
- pro krytí špičkových potřeb,
- zásobování satelitních stanic³.

Předpokládá se, že se stále zvyšující se spotřebou zemního plynu bude doprava a skladování zkapalněného zemního plynu dále v budoucnu narůstat.

Podzemní uskladňování plynu

Kavernové zásobníky

Kavernové zásobníky (uměle vytvořené dutiny) jsou vhodné pro vyrovnávání krátkodobých odběrových nerovností (týdenní odběrový diagram), protože u těchto typů zásobníků je doba potřebná pro změnu provozního režimu



Obr. 2. Princip vytváření solné kaverny⁴

(vtlačení – těžba) relativně krátká. Kapacitu zásobníku lze pak využít několikrát během roku.

Solné kaverny představují uměle vyloužené prostory v solných ložiscích. Solné kaverny byly původně vyvinuty pro uskladňování zkapalněných uhlovodíkových plynů (LPG), protože solná struktura je dokonale nepropustná pro plyn. V současné době jsou rovněž rozsáhle používány k uskladnění zemního plynu. K vytvoření efektivní kaverny pro skladování zemního plynu v solném ložisku musí ložisko soli splňovat určité předpoklady:

- mít dostatečnou mocnost,
- být uloženo v hloubce do 2 000 m,
- uložené soli by měly mít dostatečně stejnorodé vlastnosti³.

Na obr. 2 je ve zjednodušeném a schematickém pohledu zobrazen princip loužení solné kaverny. Kaverna se vytváří tak, že nejprve dochází k navrtání vhodného ložiska solných usazenin přibližně do hloubky plánovaného dna kaverny. Následně je do vrtu vtlačena voda, která rozpouští sůl a stejným vrtem je vznikající solanka odčerpávána. Vhodného tvaru kaverny je dosahováno regulací čerpané tekutiny⁴.

Kaverny ve skalních masivech většinou tvoří síť chodeb, která vznikla opuštěním důlního díla nebo byla pro tento účel vybudována. Nejdůležitější pro provoz je dokonalé utěsnění kaverny, což se v praxi řeší několika způsoby. Prvním možným způsobem je opatření kaverny vnitřním těsnícím materiálem (např. plechy z korozivzdorné oceli). Druhou možností je hydrodynamické těsnění, kdy jsou případné pukliny a propustné horniny nad kavernou těsněny vodou, která je vtlačena do vodních injektážních

štol umístěných nad kavernami. Tyto kaverny jsou většinou používány pro uskladnění LPG či stlačeného vzduchu. Technologie skladování zemního plynu v kavernách skalních masivů je poměrně nová^{3,4}.

Podzemní zásobníky v porézních strukturách

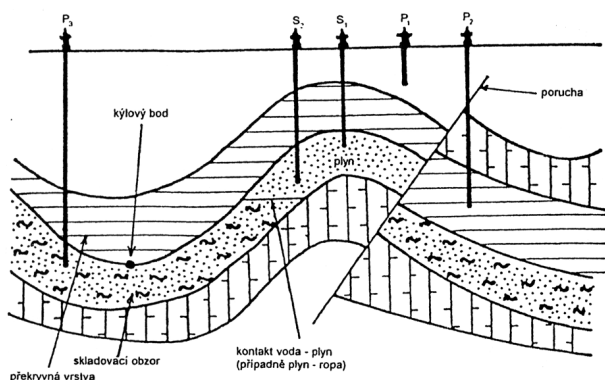
Nezbytným předpokladem pro vybudování zásobníku v porézních strukturách je existence vhodné geologické vrstvy. Skladovací vrstva musí být dobře propustná pro skladovaný plyn, dále musí být překryta nepropustnou vrstvou a mít dostatečný objem. V podstatě se musí jednat o typ tzv. geologické pasti (strukturní, stratigrafické nebo litologické). Na obr. 3 je schéma porézního zásobníku, jenž vznikl ve strukturní pasti. Během těžebního cyklu je plyn z ložiska těžen těžebními sondami (S). Stejnými sondami je plyn do ložiska vtlačěn při zatlačecím cyklu. Součástí zásobníku jsou rovněž pozorovací sondy (P), které monitorují, zda nedochází k úniku plynu mimo prostor zásobníku³.

Zásobníky v porézních strukturách lze dělit na ty, jenž využívají bývalá ložiska zemního plynu popř. ropy nebo na tzv. aquiferové, vytvořené v původně zavodněných vrstvách písků a pískovců. Vlastní skladovací prostor je vytvořen vytěsněním vody z prostoru uskladnění plynu^{3,5}.

Skladování zemního plynu v ČR

V České republice se používají k uskladnění zemního plynu výhradně podzemní zásobníky plynu (PZP). Společnost RWE Transgas Net s.r.o. provozuje v současné době pět porézních zásobníků a jeden kavernový.

PZP Lobodice je jediným aquiferovým a současně i prvním zásobníkem na území České republiky. Nachází se cca 13 km jihozápadně od Přerova. PZP Lobodice sloužil v letech 1965 až 1990 ke skladování svítiplynu, v roce 1990 začala jeho konverze na zemní plyn. Jedná se



Obr. 3. Schéma porézního zásobníku s pozorovacími (P) a provozními (S) sondami³

o aquiferový zásobník vytvořený v původně zvodnělé struktuře artézského systému. Se skladovací kapacitou 110 mil m³ je nejmenším porézním podzemním zásobníkem v České republice^{5,6}.

PZP Tvrdonice se nachází na jihovýchodní Moravě nedaleko Břeclavi. Jedná se o první podzemní zásobník plynu využívající ke skladování zemního plynu primární ložiska ropy a zemního plynu, které byly částečně odtěženy^{5,6}.

PZP Štramberk se nachází v okrese Nový Jičín, je vybudován z bývalého ložiska zemního plynu Příbor-jih. Ložisko bylo objeveno v šedesátých letech dvacátého století při provádění uhelného průzkumu. V letech 1965 až 1975 se prováděla primární těžba ložiska Příbor-jih^{5,6}.

PZP Třanovice se nachází na severní Moravě, jihozápadně od města Český Těšín. Zásobník je vybudován v prostorách bývalého ložiska plynu, na kterém se těžilo od roku 1949. Celé ložisko se skládá ze čtyř samostatných celků – Nového pole, Západního pole, Čočky a Starého pole. Výstavba PZP byla zahájena v roce 1994 a pro účely uskladnění zemního plynu jsou v současnosti využívány obzory Nové pole, Západní pole a Čočky^{5,6}.

PZP Dolní Dunajovice se nachází severozápadně od města Mikulov. Se skladovací kapacitou 700 mil m³ je největším podzemním zásobníkem plynu v ČR. Zásobník je vybudován v částečně vytěženém ložisku zemního plynu, které bylo objeveno v 70. letech 20. století. Již během primární těžby zemního plynu bylo rozhodnuto, že po odtěžení cca 50 % zásob bude ve struktuře ložiska vybudován podzemní zásobník plynu^{5,6}. V současné době jsou budovány nové sondy s cílem podstatně zvýšit jeho kapacitu.

PZP Háje se nachází cca 70 km jihozápadně od Prahy u Příbrami. Jedná se o kavernový zásobník, jenž byl navržen pro krytí tzv. superšpiček pro Prahu a přilehlou oblast Středočeského kraje. Volba kavernového zásobníku vyplynula z geologické situace Středočeského kraje, kde nejsou k dispozici klasické porézní zásobníkové struktury. První výzkumné práce byly zahájeny již v roce 1979. Výstavba zásobníku byla započata v roce 1991. Zásobník je tvořen sítí propojených chodeb, které byly raženy ze stávajícího důlního pole uranových dolů do prostoru středočeského plutonu bez staré hornické činnosti v hloubce 950 m. Zásobník s plánovanou kapacitou 60 mil m³ byl uveden do provozu v roce 1998 (cit. ^{5,6}).

Úpravy vytěženého plynu

Zemní plyn je v ložisku podzemního zásobníku zpravidla v kontaktu s ložiskovou vodou. Během skladování se zemní plyn nasatí vodní parou. Její koncentrace v zemním plynu závisí na teplotě a tlaku v ložisku. Přítomnost vodní páry v plynu je nežádoucí z několika důvodů. Nebezpečí vyššího obsahu vodní páry v přepravovaném plynu spočívá v možnosti její kondenzace při poklesu teploty. Kapalná voda zmenšuje průtočný průřez potrubí, rozpouštějí se v ní korozivní plyny (CO₂, H₂S) a za vhodných podmínek mů-

že docházek ke vzniku hydrátů.

Spolehlivá distribuce a bezpečné použití zemního plynu vyžaduje, aby i při teplotách pod 0 °C, a to v celém tlakovém rozsahu, nedocházelo k vylučování kapalných podílů (nejen vodní páry, ale i vyšších uhlovodíků). Zemní plyn je nutno sušit na hodnotu rosného bodu, která leží pod nejnižší možnou teplotou v potrubí i armaturách. Proto s rozvojem distribuce zemního plynu, byly zdokonalovány i technologie sušení zemního plynu. V současnosti existuje velké množství sušících technologií založených na různých principech odstraňování vody z plynu. Základní procesy, které se uplatňují při sušení plynu, jsou:

- chlazení,
- adsorpce,
- absorpce⁷.

Volba pro použití dané sušící metody je závislá na požadavcích pro kvalitu plynu za sušící jednotkou a pracovních podmínkách. Po zhodnocení všech nákladů spojených s procesem sušení lze dojít k závěru, že z technického i ekonomického hlediska je nejvýhodnější na podzemních zásobnících plynu použít absorpční sušení s roztokem triethylenglykolu. Je však nutné zdůraznit, že v České republice jsou provozovány na všech podzemních zásobnících pouze absorpční sušící jednotky, které používají jako sušící médium z bezpečnostních, technických a ekonomických důvodů výhradně a pouze triethylenglykol⁸.

Závěr

Většina odběratelů odebírá zemní plyn podle své okamžité potřeby a tedy velmi často nerovnoměrně. Nerovnoměrnost odběru závisí na mnoha faktorech, z nichž největší význam má v České republice stále sílící otopová složka. Největší spotřeba zemního plynu je v chladných zimních měsících, naopak v létě je spotřeba minimální.

Pro vyrovnávání sezónních výkyvů je nutné v letních měsících uskladnit přebytky plynu, které se naopak v zemním období spotřebují. Obecně platí, že země s obdobnou strukturou spotřeby zemního plynu a pokrytí vlastními zdroji plynných fosilních paliv jako má Česká republika, musí uskladnit objem zemního plynu odpovídá-

jící cca 20 až 25 % celkové roční spotřeby.

K nejrozšířenějšímu způsobu skladování velkých množství plynu patří podzemní uskladnění. Pro podzemní uskladňování plynů se v praxi využívá několika hlavních typů zásobníků, mezi které patří kavernové zásobníky v solných ložiscích či skalních masivech, zásobníky vytvořené ze starých důlních děl a zásobníky v porézních strukturách.

V České republice se používají k uskladnění zemního plynu výhradně podzemní zásobníky plynu, které provozují společnosti RWE Transgas Net a MND Hodonín.

LITERATURA

1. http://www.upd.cz/upd_soubory/zpravy_soubory/rok2005.doc, staženo 7. 8. 2006.
2. <http://www.eia.doe.gov/emeu/international/gasconsumption.html>, staženo 7. 8. 2006.
3. Koutský B.: *Uskladňování plynů*. Studijní text ČŽV oboru Plynárenství. VŠCHT, Praha 2001.
4. Plachý S.: *Podzemní skladování plynů*. Brno 2003.
5. Svoboda A. (ed): *Plynárenská příručka*. Praha 1997.
6. http://www.rwe-transgas.cz/transgas.cz/kapacita/zasobniky_plynu/, staženo 21. 8. 2006.
7. Solich M., Prokeš O.: *New Trends in Technology System Operation* (Hloch S. ed.), str. 243. Prešov 2005.
8. Solich M., Prokeš. O.: Plyn 85, 89 (2005).

M. Solich and O. Prokeš (*Institute of Chemical Technology Prague, Prague*): **Natural Gas Storage and Fluctuation of Consumption**

The demand for the natural gas depends on the weather, because the natural gas is used for the heating in the winter. A transport of the natural gas from long-distances is efficient only in case the supply is constant. An underground storage of the natural gas is used for levelling of differences between supply and demand of the natural gas. In underground environment, the gas is stored either in porous reservoirs or in cavities build in salt formation or rock.

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*

Klíčová slova: zemní plyn, sušení, čištění, absorpce, adsorpce

Úvod

Zemní plyn po vytěžení z ložiska obsahuje některé nežádoucí příměsi, které způsobují komplikace při jeho dálkové přepravě či v některých případech jeho následného použití. Mezi tyto nežádoucí příměsi patří především voda, methanol a vyšší uhlovodíky.

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 většího suší.

Methanol se v ložiscích zemního plynu nevyskytuje. Je však někdy přidáván do zemního plynu již na těžebních sondách jako inhibitor tvorby hydrátů, zejména v období s nízkými venkovními teplotami. Jeho odstraňování ze zemního plynu je nutné v případech, používá-li se plyn k chemickým účelům, např. získávání vyšších uhlovodíků.

Vyšší uhlovodíky jsou obvykle přirozenou součástí zemního plynu, někdy se však do plynu dostávají také při jeho skladování v podzemních zásobnících, které jsou vytvořeny ve vytěženém ropném ložisku nebo v zásobnících, které se dříve používaly k jiným účelům (např. skladování svítiplynu) a jsou znečištěny vyššími uhlovodíky.

Metody sušení a čištění zemního plynu

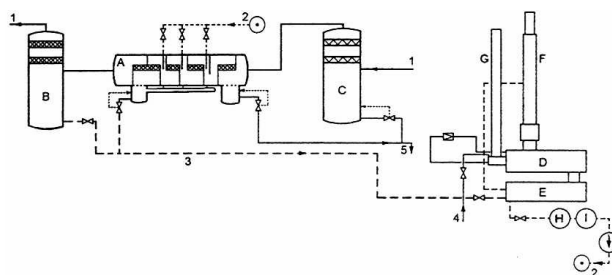
Pro sušení zemního plynu se dají použít jak metody pracující na principu absorpce vodní páry ve vhodném činidle (např. vodné roztoky hygroskopických látek, jako jsou chlorid lithný nebo chlorid vápenatý, nebo prací kapaliny na bázi ethylenglykolů), tak metody pracující na principu adsorpce vodní páry na vhodných adsorbentech (silikagel, molekulová síta). Do provozní plynárenské praxe byly v minulosti zavedeny především absorpční postu-

py pracující s ethylenglykoly (hlavně TEG). Použití těchto sušidel v technické praxi je však spojeno s řadou problémů daných zejména malou teplotní stabilitou ethylenglykolu a jeho rozpadem během procesu tepelné regenerace. Proto jsou v poslední době vyvíjeny a již byly v mnoha případech také provozně úspěšně aplikovány 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.

Absorpční postupy sušení

Tyto postupy jsou aplikovány především na podzemních zásobnících plynu a dále na některých těžebních ložiscích plynu nebo některých předávacích stanicích. Jako prací roztoky se používají triethylenglykol nebo někdy diethylenglykol. Technologie umožňuje vysušení zemního plynu až na teplotu rosného bodu minus 30 °C. V provozních podmínkách se většinou plyn suší na vyšší teploty rosného bodu, obvykle kolem minus 5 až minus 10 °C. Sušení plynu probíhá v rozstřikovacích, výplňových nebo patrových kolonách s protiproudem plynu a absorpční kapaliny. Roztok použitého ethylenglykolu je následně zbavován vody destilací a poté opětovně používán k sušení. Klasické uspořádání technologie absorpčního sušení zemního plynu pomocí ethylenglykolů¹ je znázorněno na obr. 1.

Triethylenglykol použitý k sušení plynu obsahuje obvykle 1–5 % zbytkového obsahu vody. Tento zbytkový obsah vody v glykolu ovlivňuje účinnost sušení plynu. Při zbytkovém obsahu vody 2–4 % je maximálně dosažitelný rosný bod vysušeného plynu minus 20 °C. Je-li potřeba plyn sušit ještě na nižší teploty rosného bodu, je zapotřebí používat glykol se zbytkovým obsahem vody do 1 %.



Obr. 1. Absorpční technologie sušení zemního plynu; A – sušící kolona, B – odlučovač glykolu, C – odlučovač lehkých uhlovodíků, D – kotel, E – zásobník glykolu, F – destilační kolona, G – komín, H – chladič, I – průtokoměr; 1 – sušený plyn, 2 – regenerovaný glykol, 3 – glykol k regeneraci, 4 – zemní plyn pro otop, 5 – lehké uhlovodíky

Regenerace triethylenglykolu nasyceného vodou se provádí destilací za sníženého tlaku při teplotách kolem 190–200 °C. Je-li zapotřebí dosáhnout nízkého zbytkového obsahu vody v regenerovaném triethylenglykolu, provádí se následně odhánění zbytkového podílu vody pomocí zahřátého suchého zemního plynu.

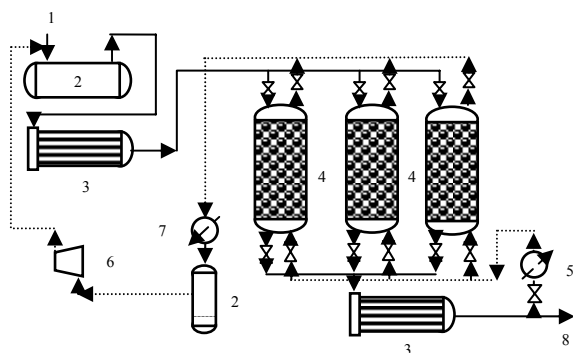
Některá technologická uspořádání sušicího procesu pracují s dvoustupňovým sušením plynu s oddělenými okruhy sušící kapaliny v prvním a druhém stupni. Druhý stupeň používá sušící kapalinu s nízkým zbytkovým obsahem vody po regeneraci¹.

Nevýhodou sušících postupů používajících ethylenglykoly jsou pění sušící kapaliny, částečný tepelný rozklad ethylenglykolu v procesu destilace a korozivní účinky produktů tohoto rozkladu na zařízení. Dochází také k únosu ethylenglykolu do proudu sušeného plynu i do proudu brýdových par z regenerace sušící kapaliny. Proto musí být sušící kapalina pravidelně vyměňována nebo čištěna speciálními metodami.

Adsorpční postupy sušení

Problémy s rozkladem sušící kapaliny a korozivními účinky rozkladných produktů na sušící zařízení vedou k hledání nových způsobů sušení zemního plynu. Nově se v posledních letech začínají v provozních podmínkách objevovat také technologie sušení pracující na principu adsorpce vodní páry a dalších nežádoucích složek plynu na vhodném polárním adsorbentu (silikagel, molekulové síto). Provozní rozšíření těchto metod sušení plynu bylo umožněno mimo jiné také zahájením průmyslové výroby nových typů adsorpčních materiálů vhodných pro sušení a čištění zemního plynu. Schématické znázornění adsorpční technologie sušení zemního plynu² je na obr. 2.

Plyn přicházející k sušení vstupuje za vysokého tlaku (až 8 MPa) nejdříve do oddělovače kondenzátu, ve kterém se odlučují kapičky vody, lehké uhlovodíky a další látky.



Obr. 2. Adsorpční technologie sušení zemního plynu; 1 – vstup vlhkého plynu, 2 – oddělovač kondenzátu, 3 – prachový filtr, 4 – adsorbéry, 5 – předehříváč regeneračního plynu, 6 – kompresor regeneračního plynu, 7 – chladič plynu z regenerace, 8 – výstup vysušeného plynu

Následně je plyn v keramickém filtru zbavován pevných částic (především prach z přepravního potrubí) a poté již veden do sušících adsorbérů naplněných vhodným adsorbentem. Používá se více adsorbérů zařazených vedle sebe, z nichž některé se nacházejí ve fázi adsorpce a jiné ve fázi regenerace adsorbentu nebo jeho chlazení. Adsorbéry jsou navrženy tak, že adsorpční perioda trvá několik hodin (obvykle 10–20 h). Pracuje-li současně více adsorbérů ve fázi adsorpce, bývá obvykle jejich adsorpční cyklus navzájem časově posunut. V průběhu adsorpčního cyklu dochází k postupnému sycení adsorbentu vodní parou a ostatními složkami zachycovanými ze zemního plynu a koncentrace vodní páry na výstupu z adsorbéru postupně stoupá. V počáteční fázi adsorpčního cyklu je obvykle dosahováno rosného bodu plynu nižšího než minus 60 °C, ke konci adsorpčního cyklu může rosný bod vystoupit až na hodnoty kolem 0 °C. Překročí-li rosný bod plynu vystupujícího z adsorbéru maximální přípustnou hodnotu, adsorpce se přeruší a sušený plyn se zavede do jiného adsorbéru. Adsorbent nasycený vodou se regeneruje přímo v adsorpčním zařízení zahřátím na teploty v rozmezí 200–250 °C. Regenerace adsorbentu se provádí za nižšího tlaku, než je tlak plynu během adsorpce (při regeneraci se tlak plynu snižuje obvykle na polovinu až třetinu ve srovnání s adsorpčním tlakem, tedy zhruba 2–3,5 MPa). Pro zahřátí adsorbentu na požadovanou regenerační teplotu se používá zemní plyn předehřátý spaliny na vysokou teplotu. Plyn vystupující z adsorbéru s regenerovaným adsorbentem je následně chlazen (dochází ke kondenzaci desorbované vody), prochází oddělovačem kondenzátu a po kompresi na původní tlak je vracen na začátek sušicího zařízení.

Dosavadní zkušenosti ze sušících zařízení zemního plynu pracujících na principu adsorpce ukazují, že tato zařízení jsou sice investičně podstatně náročnější, než zařízení pracující na principu absorpce, jejich provoz je však méně problematický (zatím se ojediněle objevují problémy s nižší mechanickou pevností adsorbentu v adsorbérech velkých rozměrů) a je možné za srovnatelných provozních nákladů účinnější sušení plynu.

V poslední době technologie adsorpčního sušení zemního plynu našla uplatnění při sušení plynu používaného jako palivo pro motorová vozidla (CNG). Zemní plyn tankovaný do vozidel se stlačuje na 20–25 MPa. Kompresí plynu se zvýší rosný bod vodní páry i vyšších uhlovodíků, které jsou v plynu obsaženy a hrozí jejich kondenzace, zejména v období s nízkými venkovními teplotami. Proto je komprimovaný plyn sušen a čištěn za použití adsorpční technologie. Protože se jedná o malé objemy čištěného plynu, je použití této technologie velmi výhodné (z důvodu malých objemů adsorpčních zařízení v tomto případě nejsou investiční nároky na zařízení tak vysoké). Většina sušících zařízení používaných pro sušení zemního plynu tankovaného do motorových vozidel pracuje bez regenerace nasyceného adsorbentu (po nasycení se provádí jeho výměna za nový); na trhu však jsou i zařízení s integrovanou regenerací adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení.

Výzkum problematiky sušení plynu na VŠCHT Praha

Výzkumné aktivity Ústavu plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT Praha v oblasti sušení zemního plynu jsou v současné době zaměřeny jednak na optimalizaci provozu absorpčních sušicích zařízení pracujících na podzemních zásobnících plynu v ČR, jednak na vývoj nové technologie adsorpčního sušení plynu použitelné pro sušení zemního plynu tankovaného do motorových vozidel. V lednu letošního roku byla v Praze podepsána „Dohoda o rozšíření zemního plynu jako alternativního paliva v dopravě“³. 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 jedno sto do roku 2020. Stát se naopak zavázal, že zemní plyn používaný pro pohon vozidel bude zatížen do roku 2020 pouze minimální spotřební daní dle směrnice EU.

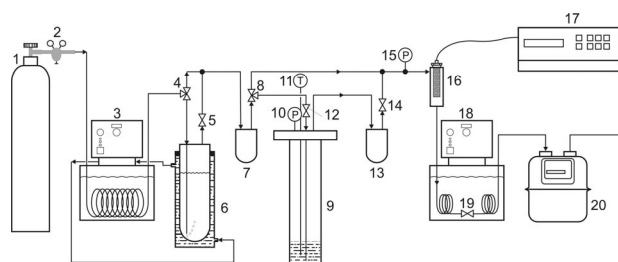
V současné době je v ČR k dispozici pouze 16 plnicích stanic na CNG. Některé plnicí stanice bohužel nebyly z ekonomických důvodů vybaveny zařízením na sušení a čištění zemního plynu, což působí problémy vozidlům používajícím toto nevyčištěné palivo, zejména v zimních měsících. Vznikla tedy velká podnikatelská příležitost na trhu zařízení pro čištění a sušení zemního plynu komprimovaného na velmi vysoký tlak (až 25 MPa). Technické řešení této příležitosti je hledáno v rámci výzkumných aktivit ústavu ve spolupráci s firmou ATEKO a.s. Hradec Králové (budoucí dodavatel sušicích zařízení).

Optimalizace technologie absorpčního sušení zemního plynu

Výzkumné práce prováděné v této oblasti jsou zaměřeny především na sledování účinnosti sušení plynu při použití různých absorpčních roztoků. Pozornost je dále věnována také možnostem omezení tepelného rozkladu ethylenglykolů používaných jako sušidel hledáním šetrnějších možností ohřevu glykolů během jejich regenerace. Jsou zkoušeny také různé postupy čištění sušicích kapalin znečištěných produkty jejich tepelného rozkladu a dalšími cizorodými látkami obsaženými v plynu.

Laboratorní tlaková aparatura použitá ke sledování účinnosti absorpčního sušení plynu za zvýšeného tlaku za použití různých sušidel je znázorněna na obr. 3.

Testování různých ethylenglykolů při tlakovém sušení na této aparatuře bylo prováděno tzv. vsádkovým způsobem (bez regenerace sušící kapaliny). Během jednotlivých testů byla sledována účinnost sušení plynu při použití jednotlivých sušicích kapalin (monoethylenglykol – MEG, diethylenglykol – DEG, triethylenglykol – TEG, tetraethylenglykol – TREG) v závislosti na objemu prošlého plynu a stupni saturace sušící kapaliny vodou za shodných experimentálních podmínek. Výsledky testů znázorňuje obr. 4.



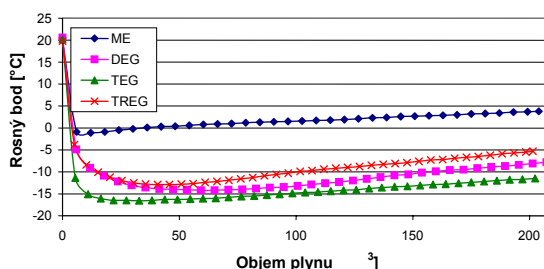
Obr. 3. Laboratorní aparatura pro sledování účinnosti sušení zemního plynu za použití různých sušidel; 1 – tlak. láhev s plynem, 2 – regulátor tlaku plynu, 3, 18 – vodní termostaty, 4, 5, 8, 12, 14 – ventily, 6 – saturátor, 7, 13 – odlučovače kapek, 9 – absorbér, 10, 15 – manometry, 11 – termočlánek pro měření teploty, 16, 17 – měření vlhkosti plynu, 19 – škrtkový ventil, 20 – plynoměr

Laboratorní testy prokázaly nejlepší účinnost sušení plynu při použití triethylenglykolu, který se také v praxi nejčastěji používá. Tlak plynu při sušení prakticky neovlivňuje účinnost sušení, tedy dosažitelný nejnižší rosný bod plynu. Stejně tak záměna zemního plynu za dusík nepřinesla žádné změny účinnosti sušení plynu.

Vývoj technologie adsorpčního sušení zemního plynu

Výzkumné aktivity v této oblasti jsou zaměřeny na vývoj nové technologie současného sušení a čištění zemního plynu používaného pro tankování do motorových vozidel. Výzkumné práce probíhají v rámci řešení grantového projektu MPO Impuls (projekt č. FI-IM/049), jehož řešitelem je firma ATEKO a.s. Hradec Králové. Technologie, která je v rámci projektu vyvíjena, by měla umožnit nejen účinné sušení zemního plynu komprimovaného na tlak 25 MPa (na rosný bod pod mínus 25 °C), ale také účinné odstranění vyšších uhlovodíků z plynu a odstranění dalších látek (např. par methanolu), které by mohly po kompresi plynu na výše uvedený tlak za nízkých teplot okolí z plynu kondenzovat.

Cílem řešení projektu MPO je vyvinout a vyrobit zařízení pro současné sušení a čištění zemního plynu tankovaného do motorových vozidel, které by umožňovalo



Obr. 4. Účinnost sušení zemního plynu při použití různých sušidel za tlaku 1 MPa

regeneraci nasyceného adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení. Výkonově by čistící zařízení mělo odpovídat potřebám připravovaných plnicích stanic (průtok čistěného plynu do $250 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$). Úkolem VŠCHT Praha při řešení projektu je vybrat na základě laboratorních testů vhodný adsorpční materiál zaručující účinnou sorpci vodní páry, methanolu a vyšších uhlovodíků ze zemního plynu za vysokého tlaku, co nejvyšší sorpční kapacitu adsorbentu pro odstraňované látky a možnost účinné regenerace nasyceného adsorbentu přímo v adsorpčním zařízení zvýšením teploty. Firma ATEKO zajišťuje vývoj strojní části zařízení (konstrukce adsorbéru, systém regenerace a následného chlazení adsorbentu, řízení procesu).

Výběr vhodného adsorpčního materiálu splňujícího výše uvedené požadavky vycházel z nabídky komerčně vyráběných adsorpčních materiálů. Pro sorpci vodní páry a methanolu jsou vhodné polární adsorbenty na bázi silikagelu či zeolitických molekulových sít, naopak nepolární vyšší uhlovodíky se lépe sorbují na nepolárních adsorbentech typu aktivního uhlí. S ohledem na tyto skutečnosti byly k testování vybrány následující adsorbenty: syntetický zeolit Baylith, směsný adsorbent silikagel + akt. uhlí Envisorb B+, široceporézní silikagel KC Trockenperlen H, molekulové síto 13 X a molekulové síto 5 Å. Dodavatelé a základní vlastnosti těchto adsorbentů (BET-povrch a objem ads. pórů stanovené na základě adsorpce dusíku při 77 K) uvádí tabulka I.

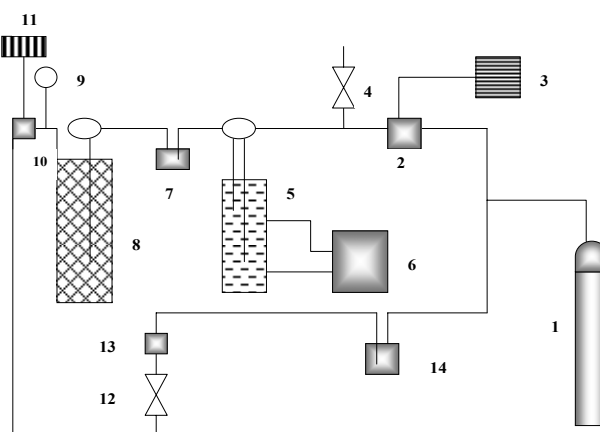
Laboratorní testy vybraných adsorbentů na odstraňování vodní páry a dalších látek z komprimovaného plynu probíhaly na tlakové aparatuře schématicky znázorněné na obr. 5.

Na dané aparatuře byla sledována adsorpce vodní páry a methanolu z plynu (methan) za zvýšeného tlaku (do 4 MPa). Pro jednotlivé adsorbenty byla sledována účinnost adsorpce vodní páry (resp. par methanolu) a byly proměřeny průnikové křivky těchto látek za různých experimentálních podmínek. Z nich pak bylo vypočteno adsorbované množství vody (methanolu) pro jednotlivé konkrétní případy. Výpočty byly kontrolovány sledováním hmotnostního přírůstku adsorbentů během adsorpce. Příklad získaných výsledků uvádí tabulka II.

Tabulka I

Adsorbenty použité k testování, jejich dodavatelé a základní vlastnosti

Adsorbent	Dodavatel	BET-povrch [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$]	Objem ads. pórů [ml g^{-1}]
Baylith	Bayer	8	0,033
Envisorb B+	Engelhard	725	0,804
KC-Trockenperlen	Engelhard	596	0,401
Mol. síto 13 X	Sigma-Aldrich	485	0,340
Mol. síto 5 Å	Axens	449	0,264



Obr. 5. Laboratorní aparatura pro testování adsorbentů; 1 – tlaková láhev s methanem, 2 – booster, 3 – kompresor (stlačený vzduch pro pohon boosteru), 4 – ventil, 5 – saturátor plynu, 6 – vodní termostat, 7 – lapač kapek, 8 – adsorbér s adsorbentem, 9 – tlakoměr, 10, 11 – sonda a přístroj pro měření vlhkosti plynu, 12 – ventil pro regulaci průtoku plynu, 13 – tlakový rotametr, 14 – tlumič pulsů

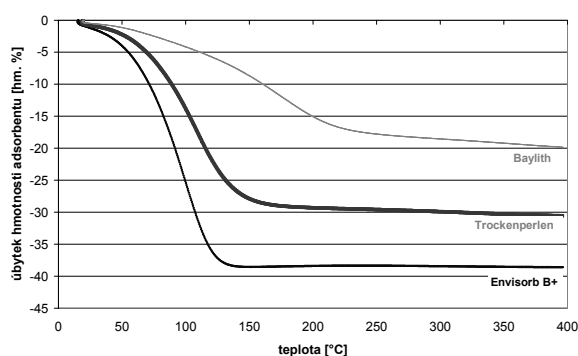
Tabulka II

Adsorpční kapacity testovaných adsorbentů^a pro vodu a methanol při nasycení do rovnovážného stavu

Adsorbent	Adsorpční kapacita pro adsorptiv [hm. %]	
	voda	methanol
Baylith	13,8	–
Envisorb B+	17,3	33,0
KC-Trockenperlen	25,3	34,7
Mol. síto 13 X	14,3	15,6
Mol. síto 5 Å	16,6	–

^a Podmínky testů: laboratorní teplota, průtok plynu $4,9 \text{ Nm}^3 \text{ h}^{-1}$, tlak plynu 1 MPa, koncentrace vodní páry $1,6 \text{ g Nm}^{-3}$, koncentrace methanolu 19 g Nm^{-3} , objem adsorbentu 30 cm^3 , hmotnost adsorbentu dle sypané hmotnosti cca 15 až 25 g

U adsorbentů nasycených vodou byla následně s použitím termováh sledována účinnost desorpce vody v závislosti na teplotě při zahřívání adsorbentů na vyšší teploty. Příklad desorpčních charakteristik pro některé z adsorbentů je uveden na obr. 6.



Obr. 6. Příklad desorpčních charakteristik pro desorpci vody z vybraných adsorbentů

Závěr

Pro sušení zemního plynu za vysokého tlaku se v provozní praxi uplatňují hlavně technologie pracující na principu absorpce vody v sušicích kapalinách na bázi ethylenglykolů. Pracují však s řadou provozních problémů, jako jsou nadměrné pění sušící kapaliny, její tepelný rozklad během regenerace a korozní účinky produktů vzniklých tímto rozkladem na sušící zařízení. Proto se do provozní praxe nově začínají zavádět technologie pracující na principu adsorpce na vhodných adsorbentech. Tyto technologie, které byly vybudovány např. na podzemním zásobníku plynu Kirchheilingen v Německu, nebo v závodě Sosnogorsk na zpracování zemního plynu v Rusku, jsou sice investičně mnohem náročnější, jejich

provoz však probíhá bez větších potíží. Je dosahováno lepšího vysušení plynu a současného odstranění dalších látek z plynu, které mohou za určitých podmínek kondenzovat. Užití adsorpční technologie čištění plynu se začíná uplatňovat v širokém měřítku při čištění plynu komprimovaného na velmi vysoký tlak používaného pro pohon motorových vozidel.

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

LITERATURA

1. Prokeš P., Tenkrát D., Buryan P.: Plyn 3, 53 (2003).
2. Projektová dokumentace „Zařízení na sušení zemního plynu Sosnogorsk“; ŠKODA JS a.s. (2006).
3. Tománek J.: Plyn 4, 76 (2006).

K. Ciahotný and O. Prokeš (*Department of Gas, Coke and Air Protection, ICT, Prague*): **Technologies for Natural Gas Drying and Purification used in Industrial Scale**

In the paper there are described technologies of natural gas drying commonly used in an industrial scale. There are compared the advantages and difficulties of different technologies using absorption of water steam from gas in ethylenglycole or its adsorption on suitable adsorbents. Some results of research activities of Department of Gas, Coke and Air Protection ICT Prague on this field are following presented.

VYUŽITÍ LPG V ČESKÉ REPUBLICE

DANIELA ŘÍMANOVÁ a ONDŘEJ PROKEŠ

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

Klíčová slova: liquified petroleum gas (LPG), odsíření, zkapalněné uhlovodíkové plyny

Zkapalněné uhlovodíkové plyny

Zkapalněný uhlovodíkový plyn (liquified petroleum gas – LPG) představuje moderní a ekologické palivo. Skládá se především z propanu a butanu, přičemž mohou být přítomny i další složky – propen, buteny, penteny atd. LPG se získává především separací z ropy nebo zemního plynu a jako vedlejší produkt z rafinérských a petrochemických výrob. Zkapalněné uhlovodíkové plyny mají řadu specifických vlastností, které je nutno brát v úvahu při jejich použití.

Vlastnosti LPG (např. výhřevnost, spalné teplo, Wobeho číslo) závisí na složení směsi a čistotě produktu a liší se podle podílu propanu, butanu a nenasycených uhlovodíků. Výsledné parametry směsi jsou pak závislé na poměru jednotlivých složek. Zkapalněné uhlovodíkové plyny se dají snadno zkapalnit buď stlačením, ochlazením nebo kombinací obou dějů. V kapalném stavu zmenšují svůj objem cca 260x.

Z fyzikálně-chemického hlediska je možné zkapalněný uhlovodíkový plyn charakterizovat jako bezbarvou, snadno těkající kapalinu specifického zápachu. Je hořlavý, výbušný a nejedovatý¹.

Z hlediska klasifikace topných plynů patří zkapalněné uhlovodíkové plyny ke skupině vysoce výhřevných plynů.

Historie použití zkapalněných uhlovodíkových plynů

Poprvé byl LPG vyroben v roce 1904 v Augsburgu termickým štěpením olejů za nepřítomnosti vzduchu. Za opravdový počátek získávání LPG je považován rok 1910, kdy byl v rafinériích USA získáván z vypařovaných plynů ve skladovacích nádržích benzínu. Vypařované plyny byly z nádrží odstraňovány a snadno zkapalněny. Organizovaný prodej LPG byl v USA zahájen v roce 1920.

První použití v českých zemích je úzce spojeno s vybudováním závodu na zpracování severočeského hnědého uhlí nízkotepelnou karbonizací a využitím produktů tohoto procesu pro výrobu syntetických paliv. Zkapalněné

uhlovodíkové plyny zde odpadaly jako vedlejší produkt ve vysokotlakém hydrogenačním procesu produktů nízkotlaké karbonizace hnědého uhlí. Pro účely distribuce LPG vznikly první plnárny do přepravních obalů přímo ve výrobním závodě v Záluží u Mostu.

Na počátku se LPG používal pro pohon motorových vozidel, řezání kovů plamenem, svařování a v úzkém rozsahu i pro malý okruh zájemců v domácnostech².

Oblast použití zkapalněných uhlovodíkových plynů

Od počátků používání LPG docházelo k postupnému rozšiřování a zdokonalování oblastí a způsobů jeho využití. Produkce a spotřeba LPG se plynule zvětšovala. V posledních letech je stále větší zájem o toto palivo a nacházejí se stále nové možnosti využití.

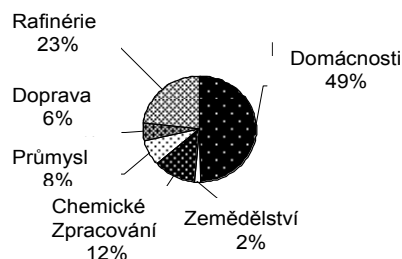
Oblasti využití se dají zhruba rozdělit na hlavní (specifická odvětví průmyslu, automobilová doprava) a doplňkové (zemědělství, domácnosti, turistika, zábava, sport apod.).

Velké použití mají zkapalněné uhlovodíkové plyny i jejich složky v chemickém, speciálně petrochemickém průmyslu. Lze z nich např. termickým krakováním vyrábět ethylen, nenasycené uhlovodíky, acetylen, vodík nebo syntézní plyny. Všechny uvedené látky jsou důležitými meziprodukty při výrobě chemikálií.

Po smíšení zkapalněných uhlovodíkových plynů se vzduchem lze tento plyn použít pro krytí špičkových odběrů v plynárenském systému.

Další zajímavé použití zkapalněných uhlovodíkových plynů je při výrobě aerosolově balených přípravků. Nahrazují zde dříve běžně používané chlorované uhlovodíky (freony), které mají negativní vliv na životní prostředí.

Mezi moderní způsoby využití patří také vytápění hal pomocí infrazářičů – tzv. infratechnologie. S jejich pomocí se dají vytápět pouze jednotlivé části hal, což znamená velkou úsporu energie.



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

Tabulka I
Porovnání spotřeby LPG ve světě a v ČR za rok 2004

Statistika za rok 2004	Spotřeba LPG ve světě [tis.t rok ⁻¹]	Spotřeba LPG ve světě [%]	Spotřeba LPG v ČR [tis.t rok ⁻¹]	Spotřeba LPG v ČR [%]
Domácnosti	106 553	50,1	109	38,2
Zemědělství	3 683	1,7	4	1,4
Průmysl	25 799	12,1	84	29,5
Doprava	17 175	8,1	88	30,9
Rafinérie	11 870	5,6	0	0
Chem.zpracování	47 584	22,4	0	0

Produkce a spotřeba LPG ve světě a v ČR

Celková spotřeba LPG ve světě se za posledních deset let zvýšila o 2,4 % na 212 mil t rok⁻¹. V České republice se spotřeba LPG zvýšila dokonce o 15,9 % na 285 t rok⁻¹ (cit.³).

Produkce LPG ve světě se za posledních deset let zvýšila o 2,6 % na 217 tis. t rok⁻¹. V České republice se produkce zvýšila o 19,0 % na 213 tis. t rok⁻¹. Spotřeba LPG v České republice výrazně převyšuje výrobu (viz tabulka II).

Tabulka II
Dostupnost LPG na trhu v České republice v roce 2004

LPG v ČR	Produkce	Import	Export	Spotřeba
[tis. tun]	213	124	51	285

Využití LPG v České republice

Automobilová doprava

První vozidla na LPG byla postavena v Německu ve 30. letech minulého století. V České republice byl LPG pro automobilovou dopravu využíván přibližně od poloviny dvacátého století.

LPG je jedním z nejlépe využívaných alternativních paliv pro pohon motorových vozidel. Využívá se pro po-

hon osobních automobilů, autobusů, nákladních automobilů a dalších užitkových vozidel. Mezi největší výhody patří mnohem nižší emise oxidu uhelnatého, polyaromatických sloučenin, oxidů dusíku apod. Porovnání vzniku škodlivých látek při použití LPG místo benzínu a nafty je uvedeno v tabulce III (cit.⁴). Další nezanedbatelnou výhodou je nižší cenová náročnost.

Složení LPG se může pohybovat v širokém rozmezí, od 100 % propanu během celého roku, do 100 % butanu v období od 1. 6. do 30. 9. Rozdílné složení LPG se projeví ve výhřevnosti paliva a v jeho antidetonační odolnosti. Výhřevnost *n*-butanu je o 14 % vyšší než výhřevnost propanu. Propan má oktanové číslo (vyjádřené jako OČVM) 112, *n*-butan pouze 94,5. Technické požadavky a metody zkoušení pro LPG využívaný jako pohon do motorových vozidel jsou uvedeny v normě ČSN EN 589 a jednotlivé parametry jsou důsledně kontrolovány Českou obchodní inspekcí.

Počet automobilů využívajících pro pohon LPG každým rokem výrazně přibývá. V roce 2004 bylo v ČR 170 000 vozidel na LPG. Jeho spotřeba v automobilovém průmyslu dosáhla 88 tisíc tun, což je 31 % z celkové spotřeby LPG v České republice. Síť čerpacích stanic s možností čerpání LPG se rozrostla na cca 500. Přitom LPG tvoří v absolutní většině případů pouze určitou alternativu k benzínu, takže se zvyšuje akční rádius vozidla často až na dvojnásobek.

V České republice je využívání LPG pro pohon osobních automobilů hodně rozšířené. To je dáno zejména možností levné přestavby starších automobilů. Mezi nejčastěji přestavované typy vozidel patří hlavně Škoda Forman a Škoda 120, dále např. Opel Astra nebo Renault Clio.

Kombinované využití LPG systémů

Významnou výhodou LPG systémů jsou jejich mnohostranné možnosti využití, kdy lze použití systému vzájemně skládat a kombinovat. Mezi nejčastěji používané kombinované systémy patří zejména:

- vytápění objektu, vaření a vytápění skleníků s tvorbou CO₂,
- vytápění odchovny kuřat (krůt, selat) infrazářiči, příprava teplé vody a zpracovatelská technologie.

Tabulka III
Srovnání produkce škodlivých emisí u LPG, benzínu a nafty

Srovnání s benzínem	Srovnání s naftou
–75 % méně CO	–60 % méně CO
–40 % méně NO _x	–90 % méně NO _x
–87 % méně ozonu	–70 % méně ozonu
–85 % méně uhlovodíků	–90 % méně prachových částic
–10 % méně CO ₂	

Toto kombinované použití LPG znamená významné snížení celkové energetické spotřeby oproti samostatnému použití jednotlivých druhů energií pro každý proces. Tím dochází ke snížení provozních nákladů.

Kogenerace

LPG se často používá pro spojenou výrobu tepla a elektřiny. V posledních letech se v ČR rozmáhá tato kogenerace zejména v zemědělských objektech.

Průmysl

Zkapalněný uhlovodíkový plyn má v průmyslu široké uplatnění, používá se k vytápění hal, dílen, skladů, k sušení nátěrů, papíru, barev; k tavení, pájení, svařování, k rozmrazování, pečení, chlazení, velkokapacitní vaření apod. Také k těmto účelům se nachází na trhu velké množství spotřebičů.

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.

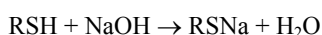
Největším problémem pro využití LPG představují jeho korozivní vlastnosti. Ke korozivnímu poškození na kovových materiálech průmyslových zařízení dochází především vlivem sírných sloučenin obsažených v LPG. Obsah sírných látek lze v LPG analyzovat plynovou chromatografií s vhodným detektorem (nejčastěji FPD – plameno-fotometrický detektor)⁷. Vzhledem k velkému množství produktů LPG na českém trhu je možné předcházet korozivním problémům LPG tím, že se vybere produkt s malým obsahem sírných sloučenin nebo je nutné sírné sloučeniny ze zkapalněného plynu odstranit.

Odsíření zkapalněných uhlovodíkových plynů

Ze sírných sloučenin jsou nejreaktivnější a v LPG nejčastěji zastoupeny merkaptany a sulfan, proto se pozornost věnuje především této skupině látek. V současné době se sírné sloučeniny z frakcí sloužících pro výrobu LPG odstraňují hlavně hydrogenační rafinací. Ostatní procesy se využívají pouze v malém měřítku a většinou pouze tam, kde by byl proces hydrogenační rafinace neefektivní a neekonomický.

Louhová rafinace

Merkaptany se vyznačují kyselé reaktivním vodíkem, který se během procesu louhové rafinace neutralizuje vhodnou chemikálií (KOH, NaOH, Na₂CO₃), přičemž merkaptany přejdou na příslušné merkaptidy podle rovnice:



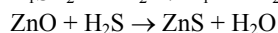
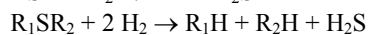
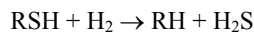
Vzniklé merkaptidy se rozpouštějí v alkalické vrstvě, která se oddělí od vrstvy uhlovodíkové. Pro zlepšení

rozpuštěnosti merkaptidů v louhu se přidávají ještě např. alkylfenoly. Spolu s merkaptany probíhá i odstranění sulfanu ve formě sodných solí.

Hydrogenační odsíření

Úplné odsíření uhlovodíkových plynů je možné hydrogenací v přítomnosti vhodných katalyzátorů, přičemž nejčastěji se používají katalyzátory na bázi kobalt-nikl nebo nikl-molybden. Tato metoda je univerzální a vhodná pro odstranění širokého spektra sírných sloučenin.

Proces hydrogendesulfurace je dvojstupňový. V prvním stupni se LPG smísí s recyklovaným procesním vodíkem a zahřeje. Tato směs je poté proháněna přes kobalt-molybdenové katalytické lože v odsířovacím reaktoru. Síra v organických formách se mění na hydrogensíran, které následně reagují na loži oxidu zinečnatého. Celý proces probíhá podle reakcí:

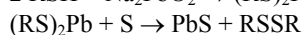
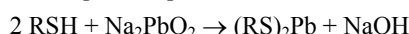


Účinnost celého procesu je takřka stoprocentní a takto vyčištěný LPG představuje surovinu vysoké kvality pro špičkové zdroje (např. palivové články).

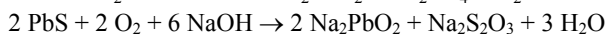
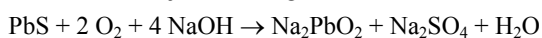
Slazení (oxidace)

Slazení je obecný název pro proces, který je založený na principu oxidace merkaptanů na nekorozivní sulfidy. Přeměnou merkaptanů se odstraní jejich kyselý zápach, a proto se pro tento proces používá název „slazení“. Obsah síry v LPG se procesem slazení nesníží, pouze dojde ke změně aktivní formy sírných sloučenin na formu sloučenin, které jsou méně aktivní. Pro slazení se používá několik postupů, z nichž nejznámější je tzv. doktorování „doktor test“, kde se používá roztok olovnatanu sodného.

Proces probíhá podle reakcí:



a následně je roztok regenerován:



Proces Girbotol

Proces Girbotol pracuje na principu extrakce mono-, di- nebo triethanolaminem. Je vhodný pro zkapalněné uhlovodíkové plyny s velkým obsahem H₂S, přičemž během procesu dojde k odstranění i oxidu uhličitého a elementární síry. Vlastní proces Girbotol neodstraňuje merkaptany, a proto bývá doplněn ještě o proces louhové rafinace. Nejčastěji se k extrakci používá 15–30 % vodný roztok diethanolaminu, přičemž vlastní extrakce se provádí za zvýšené teploty (310 až 330 K) a zvýšeného tlaku (3 MPa).

Proces Merox

Proces Merox představuje kombinovaný proces zahrnující současně extrakci a oxidaci sirných sloučenin. Z uhlovodíkových plynů jsou merkaptany odstraňovány propíráním roztokem koncentrovaných alkálií za zvýšeného tlaku (0,7 MPa). Proces probíhá v katalytickém reaktoru, kde probíhá současně extrakce sirných sloučenin a zároveň jejich oxidace. Uhlovodíkový plyn je přiváděn do roztoku shora, přičemž ze spodní části kolony je odebírána vodní fáze a zahřívána na teplotu 50 °C. K tomuto proudu je přiváděn vzduch a proud je veden do oxidační části reaktoru. Vzniklý merkaptid (NaSR) je v reaktoru převeden na disulfid, který zůstává nerozpuštěn v alkalickém roztoku. Produkt oxidace je veden do separátoru, kde je oddělen nezreagovaný vzduch, disulfidová frakce nerozpuštěná v alkalickém roztoku a alkalický vodní roztok. Vyčerpaný odpadní proud vzduchu je veden do spalovacího zařízení nebo do některé procesní pece a regenerovaný alkalický roztok je vrácen do extrakční kolony.

Závěr

LPG je ve světě využíván již od počátku dvacátého století. Původně vznikal jako vedlejší produkt při vysokoteplotní karbonizaci hnědého uhlí. Dnes se převážně vyrábí z ropy nebo zemního plynu. Spotřeba LPG každým rokem výrazně stoupá, nacházejí se stále nové možnosti využití ať už v průmyslu nebo ve zcela nových oblastech.

V České republice se LPG vyrábí a používá od 30. let dvacátého století. Zpočátku byl využíván zejména pro pohon motorových vozidel, postupně se však začal používat i v různých odvětvích průmyslu a částečně i v oblastech neplynofikovaných zemním plynem. V poslední době je LPG využíván i v dosud netradičních oborech, jako jsou např. infratechnologie, kogenerace apod.

Spotřeba LPG v ČR se v posledních letech neustále zvyšuje a poptávku již není možné uspokojovat pouze z vlastních zdrojů. V roce 2004 bylo v ČR vyrobeno

213 tis. tun LPG a spotřebováno 285 tis. tun.

Obsah sirných sloučenin v LPG je prostřednictvím norem a předpisů neustále snižován. Z tohoto důvodu je v tomto příspěvku dané problematice věnována velká pozornost, přičemž nejčastěji se k odstranění všech sirných sloučenin používá proces louhové extrakce.

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. Koutský B.: *Zkapalněné uhlovodíkové plyny*. Skripta VŠCHT, Praha 2002.
2. *Plynárenská příručka*. GAS s.r.o, Praha 1997.
3. WLPGA: Statistical review of global LP Gas, 2005.
4. <http://www.lpg-business.co.uk/lpg-news/news-original/back-to-school.htm>; staženo 25. 08. 2006
5. Kultová J.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2003.
6. ČSN EN 589: *Motorová paliva – LPG – technické požadavky a zkušební metody*. Praha 2000.
7. Firor R. L.: Volatile sulphur in natural gas, refinery gas and liquified petroleum gas, USA, 2001, <http://www.agilent.com>

D. Římanová and O. Prokeš (*Institute of Chemical Technology Prague, Prague*): **Utilisation of LPG in the Czech Republic**

Liquified petroleum gas (LPG) is modern and ecological fuel. LPG is very important for energy supply of industry. The consumption of LPG in the Czech Republic is 285 thousand ton. The consumption in the Czech Republic significantly overrun the production of LPG and this deficiency has to be imported. The main problem in utilization of LPG is corrosive effect of sulphur compounds. These compounds have to be eliminated during the production. The main methods for eliminated sulphur compounds are alkaline refining, hydrogen desulphurization, process Girbotol and process Merox.

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

DANIEL TENKRÁT a ONDŘEJ PROKEŠ

*Vysoká škola chemicko-technologická v Praze,
Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší,
Technická 5, 166 28 Praha
daniel.tenkrat@vscht.cz*

Klíčová slova: bioplyn, plyn ze zplyňování, zemní plyn, čištění plynu, kvalita plynu, plynovod, distribuce plynu

Úvod

Země střední Evropy, Českou republiku nevyjímaje, jsou více než z 90 % závislé na dovozu zemního plynu. V současné době začíná být v EU 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 spadají plyny získávané např. z odplyňování skládek, plyny z důlní degazace a bioplyn vznikající anaerobní fermentací. Mezi nemethanové plyny se řadí plyny ze zplyňování biomasy a případně některých druhů odpadů. Tyto nemethanové plyny mohou být využívány pro otápění pecí, pro pohon kogeneračních jednotek nebo po vyčištění mohou sloužit jako surovina k výrobě syntetického zemního plynu (SNG) díky vysokému obsahu oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého a vodíku pomocí methanizačních reakcí.

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.

Zemní plyn je považován za energetickou surovinu příznivou pro životní prostředí (v porovnání s ostatními fosilními palivy). I přesto je v určitých nadčasových kalkulacích zemnímu plynu přisuzována pozice pouze určitého přechodového stupně k využití vodíku. V souvislosti se zvyšováním podílu obnovitelných zdrojů energie na celkové spotřebě energií je v Evropě vyvíjen tlak na provozovatele tranzitních a distribučních soustav, aby přepravovali i určitý podíl plynu z těchto alternativních zdrojů. Přičemž právě pro tato paliva je na rozdíl od těžby zemního plynu charakteristická decentralizovaná výroba v zařízení men-

ších výkonů (řádově desítky až tisíce $\text{m}^3 \text{h}^{-1}$) a především rozdílná kvalita těchto paliv. I přesto však mohou tato paliva hrát v budoucnu velmi významnou roli.

Plyny z alternativních a obnovitelných zdrojů

Plynných paliv z obnovitelných zdrojů (či alternativních zdrojů) existuje celá škála a tyto plyny se liší nejen způsobem svého vzniku, složením, ale i stupněm, v jakém jsou v současnosti využívány. Např. plyn z důlní degazace (tzv. karbonský plyn), ač svým původem fosilní palivo, považujeme za alternativní palivo, které se svými vlastnostmi jen nepatrně liší od zemního plynu. Proto je toto palivo jako jedno z mála v hojné míře využíváno k zásobování, a to zejména průmyslového sektoru v ostravsko-karvinském regionu. Firma OKD DPB Paskov, která zajišťuje těžbu plynu, nejprve využívala kapacity plynovodů Severomoravské plynárenské, ale v současnosti již provozuje vlastní síť plynovodů.

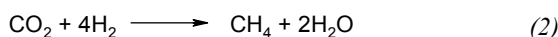
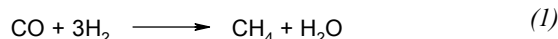
Skládkový plyn, získávaný z odplyňování skládek, který obsahuje vysoké procento methanu, je také považován spíše za alternativní palivo než za palivo z obnovitelného zdroje. A to především z toho důvodu, že odplyňování skládek je spíše druhotným opatřením pro snižování emisí skleníkových plynů, než cílená produkce tohoto plynu. Nehledě na skutečnost, že je využito pouze určité procento vznikajícího plynu. Z tohoto hlediska by měl být primárně snižován obsah biologicky rozložitelného odpadu deponovaného na skládkách, který by měl být využit jiným způsobem (kompostování, příp. spalování). Produkce těchto plynů na skládkách obvykle postačuje pro pohon kogeneračních jednotek, které zajišťují energetické potřeby pro provoz daného zařízení.

Vůbec největší potenciál je přikládán procesům zpracování biomasy a biologicky rozložitelných odpadů z domácností, podnikatelské sféry i z průmyslu pomocí anaerobní fermentace a termických procesů (zplyňování).

Proces výroby bioplynu anaerobní fermentací je v současnosti v ČR využíván ve více než desítkách zemědělských závodů, kde je jako substrátu využíváno kejdy, slámatého hnoje a různých zbytků ze zemědělské výroby. Veškerá produkce plynu je zde opět využívána v kogeneračních jednotkách. V poslední době se však objevují snahy o využití bioplynu např. pro pohon motorových vozidel. Mezi producenty bioplynu patří rovněž provozovatelé čistíren odpadních vod (ČOV), kde plyn vzniká vyhníváním čistírenských kalů. Tento plyn je pak používán opět pro krytí energetických potřeb stanice. Nevýhodou bioplynu je poměrně široké rozmezí koncentrací jednotlivých složek (methanu, oxidu uhličitého, dusíku a sulfanu) z různých typů substrátu a různých zařízení, kdy např. obsah methanu může kolísat v rozmezí od 40 do 75

obj.%. Příklad složení bioplynu (přepočtený na suchý plyn) ze stanice zpracovávající hnůj a zbytky zemědělské výroby je uveden v tabulce I.

Do popředí zájmu se v posledních letech dostávají technologie zplyňování biomasy, případně některých druhů odpadu. Ačkoli plyn ze zplyňování obsahuje jen malé množství methanu (viz tabulka II), mohl by být v budoucnosti využíván pro výrobu náhradního zemního plynu. Po vyčištění od dehtu a především od sirných sloučenin může být v plynu zvyšován obsah methanu v tzv. methanizačním kroku, při kterém dochází podle těchto dvou základních reakcí:



ke konverzi oxidu uhelnatého a uhlíčitého na methan. Tyto reakce jsou katalyzovány kovy VII. skupiny, přičemž běžně používaný je především nikl^{1,2}.

Metody úpravy a čištění

Zatímco u plynu ze zplyňování biomasy a odpadu jsou procesy čištění a úpravy surového plynu pro vřazení methanizační jednotky (výroba náhradního zemního plynu) stále ve fázi výzkumu a vývoje, jsou v případě plynů z anaerobní fermentace využitelné již odzkoušené a komerčně dostupné technologie. Právě díky této skutečnosti

Tabulka I

Příklad složení bioplynu (substrát - zemědělské zbytky)

Složka	Složení plynu [obj.%]
CO ₂	34,2
CH ₄	63,5
N ₂	2,2
H ₂ S	0,1

Tabulka II

Závislost složení plynu na typu zplyňovacího média

Složka	Složení plynu [obj.%] v závislosti na zplyňovacím médiu				
	vzduch	O ₂	O ₂ + H ₂ O	H ₂ O	H ₂
H ₂	8–16	10–25	28–40	35–40	34,8
CO	10–18	40–60	15–25	25–30	4,3
CO ₂	12–16	15–30	20–40	20–25	10,1
CH ₄	2–6	<3	5–8	9–11	50,2
N ₂	45–60	<1	<1	<1	<1
C _x H _y	0,5–2	<0,5	<2	<5	–
Dehet (g m ⁻³)	1–100	<20	<0,5	<20	–
Qi (MJ m ⁻³)	4–7	9–12	10–14	10–16	>22

by se mohlo objevit využití plynů z fermentace jako přísavky k zemnímu plynu již v blízké budoucnosti i v České republice.

I přes skutečnost, že bioplyn může obsahovat vysoké procento methanu, obsahuje i řadu dalších složek, které je třeba z plynu odstranit. Jedná se především o sloučeniny síry (sulfán), které způsobují korozi a mohou způsobovat problémy při další úpravě plynu (např. deaktivace katalyzátorů). Existuje celá řada způsobů pro odstraňování sirných sloučenin, mimo jiné lze využít klasický způsob odsiřování, pomocí tzv. plynárenské hmoty, či aktivní uhlí. Pro velké jednotky by v úvahu přicházely také biologické filtry a mokré způsoby odsiřování. Oba tyto způsoby však vyžadují výrazně vyšší investiční náklady.

Dalším důležitým krokem je zvýšení koncentrace methanu v plynu odstraněním CO₂. K tomu je možné využít metodu PSA (Pressure Swing Absorption), případně vodní, glykolovou nebo ethanolaminovou pračku. Technologie založené na vypírání pomocí absorpčních roztoků jsou však použitelné až pro velké jednotky, a to opět kvůli vysokým investičním nákladům.

Voda patří také k nežádoucím příměsím a především plyny vznikající fermentací bývají nasycené vodní parou za podmínek jejich vzniku. Vodu je třeba odstraňovat především kvůli problémům s korozi a problémům, které může způsobovat při dopravě plynu. Rovněž některé technologie čištění mohou vyžadovat plyn zbavený vlhkosti. Pro snižování obsahu vody lze opět použít několik metod. Příkladem může být stlačení plynu s následným chlazením a odstraňováním kondenzátu, případně využití adsorpčních postupů sušení např. pomocí silikagelu.

Produkováný plyn musí být rovněž prostý prachu, mlhy a kompresorového oleje, proto musí být vřazen za čištění také filtr. Další nežádoucí složky (amoniak, siloxany) bývají dostatečně odstraněny použitím výše zmíněných postupů pro odstraňování hlavních nežádoucích komponent.

Posledním krokem na cestě plynu do plynárenské sítě je odorizace za předpokladu, že dochází k vyskladňování plynu do místní sítě, kde je již plyn odorizovaný.

Požadavky na kvalitu plynů pro přepravu

Potenciál biomasy je silně závislý na její ceně, přičemž je obecně známo, že majoritní složkou nákladů představují náklady na dopravu. Proto je cílem minimalizace těchto nákladů, a to především decentralizovaným zpracováním biomasy a výrobou plyných, případně kapalných paliv v lokalitách, kde je dostatek suroviny. Doprava samotného paliva je pak z ekonomického hlediska daleko příznivější. Tomuto uspořádání pak velmi pozitivně nahrává i hustá síť plynovodů v České republice, kterou by bylo možné využít pro přepravu a distribuci vyrobených 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. Tyto požadavky se týkají kromě obsahu vyšších uhlovodíků, sir-

Tabulka III
Srovnání požadavků na kvalitu zemního plynu

Parametr	Jednotka	EASEE gas	ČSN 386110 + RPPS	DVGW G 261	OVGW G 31
W ₁	kWh m ⁻³	13,6–15,81	12,7–14,5	10,5–15,7	13,3–15,7
H _s	kWh m ⁻³	–	min. 9,3	8,4–13,1	10,7–12,8
d	m ³ m ⁻³	0,555–0,7	–	0,55–0,7	0,55–0,65
S _{celk}	mg m ⁻³	30	20	150/30	150/30/10
H ₂ S + COS (jako S)	mg m ⁻³	<5	<7	<5	<10
RSH (jako S)	mg m ⁻³	<6	–	<16/6	<6
O ₂	mol. %	<0,01	–	<3 (0,5)	<0,5
CO ₂	mol. %	<2,5	–	–	<2
H ₂ O DP	°C	–8 při 70 bar	–7 při 39 bar	max. teplota zeminy při provoz. podmínkách	–8 při 40 bar
HC DP	°C	–2 při 1–70 bar	–	–	0 při provoz. podmínkách
CH ₄	mol. %	–	min. 85	–	–
N ₂	mol. %	–	–	–	<5
NH ₃	mg m ⁻³	–	–	–	<0
H ₂	mol. %	–	–	–	<4

RPPS – Řád provozovatele přepravní soustavy; W₁ – Wobeho číslo; H_s – spalné teplo; d – relativní hustota; S_{celk} – obsah celkové síry; H₂O DP – rosný bod vody; HC DP – rosný bod uhlovodíků

ných sloučenin, obsahu vodní páry a minimální hodnoty Wobeho čísla také celé řady možných nežádoucích příměsí.

Požadavky na kvalitu přepravovaného zemního plynu jsou poměrně přísné a jejich aplikace na alternativní plyná paliva je velmi těžko realizovatelná. V tabulce III jsou porovnány požadavky na kvalitu zemního plynu platné v Německu (DVGW G 261), Rakousku (OVGW G 31), České republice a požadavky EASEE-gas, která sjednocuje pravidla (požadavky na kvalitu zemního plynu) při přeshraničních předávkách plynu.

Pro připojení dodavatele plynu k tranzitnímu plynovodu v České republice musí být např. splněny podmínky uváděné v dnes již zastaralé normě ČSN 38 6110 a podmínky stanovené v Řádu provozovatele přepravní soustavy (RWE Trangas Net). Tyto podmínky jsou však pro připojení k místní distribuční síti nevhodné. První obrat v této situaci nastal vydáním technického pravidla TPG G 902 02 (cit.³) v roce 2006, které určuje požadavky na vlastnosti a složení plyných paliv s vysokým obsahem methanu, která jsou dodávána distribuční sítí konečným zákazníkům (která ovšem neplatí pro provozovatele přepravní soustavy). V řadě evropských zemí se v současnosti rozbíhají projekty, jejichž cílem je připravit technické a legislativní podmínky pro vyskladňování bioplynu a alternativních paliv do stávající plynovodní sítě. Značný náskok v této oblasti má Švýcarsko, kde v současnosti funguje řada bioplynových stanic, které dodávají plyn do nízkotlaké rozvo-

dové sítě⁴. Švýcarská norma SVGW G 13 stanovující podmínky na kvalitu těchto plynů zde rozlišuje dvě kvalitativní kategorie plynů. Plyn pro tzv. neomezené dodávky a plyn pro omezené dodávky, na který jsou kladeny nižší nároky. V tabulce IV jsou porovnány některé požadavky této normy s požadavky uváděnými v TPG G 902 02.

Praktická realizace přepravy alternativních plyných paliv v plynárenské síti je potom dána použitelností technologií čištění plynů na těchto decentralizovaných zdrojích.

Závěr

Podle směrnice 55/2003/ES a většiny energetických zákonů platných v evropských zemích musí jednotlivé státy garantovat přístup do plynárenských tranzitních a distribučních soustav. I když je Česká republika právoplatným členem Evropské unie, není možné v současnosti využít plyny vyrobené termickými nebo fermentačními procesy jako přísadek do plynárenského systému. Pro jejich využití existují dvě bariéry. První legislativní, neboť současné předpisy nepovažují tyto plyny za plyná paliva v kvalitě zemního plynu a tudíž je nelze přimíchávat, dopravovat nebo distribuovat společně se zemním plynem. V této oblasti je třeba vytvořit rámcové požadavky na kvalitu těchto plynů.

Druhá překážka je pak rázu technického, kde jediným

Tabulka IV
Srovnání požadavků TPG G90202 a SVGW G13

Parametr	Jednotka	TPG G 902 02	SVGW G13 „neomezený“	SVGW G13 „omezený“
CH ₄	mol. %	min. 85,0	min. 96,0	min. 50,0
DP H ₂ O	°C	max. teplota zeminy	max. 60% ^a	max. 60% ^a
DP HC	°C	max. teplota zeminy	–	–
Obsah ethanu	mol. %	max. 7,0	–	–
C ₃	mol. %	max. 3,0	–	–
C ₄	mol. %	max. 2,0	–	–
C ₅ a vyšší	mol. %	max. 0,5	–	–
O ₂	mol. %	max. 0,5	max. 0,5	max. 0,5
CO ₂	mol. %	max. 5,0	max. 6,0	max. 6,0
N ₂	mol. %	max. 10,0	–	–
Inerty (N ₂ a CO ₂)	mol. %	max. 10,0	–	–
H ₂	mol. %	max. 2,0	max. 5,0	max. 5,0
S _{celk}	mg m ⁻³	max. 30,0	–	–
R-SH (bez odorantů)	mg m ⁻³	max. 5,0	–	–
COS (bez odorantů)	mg m ⁻³	max. 5,0	–	–
H ₂ S (bez odorantů)	mg m ⁻³	max. 6,0	max. 5,0	max. 5,0
W	kWh m ⁻³	12,7–14,5	–	–
Hs	kWh m ⁻³	9,4–11,8	min. 9,67	–
d	–	0,56–0,70	–	–
Mlha, prach	–	prostý	prostý	prostý

^a Relativní vlhkost plynu za provozní teploty a tlaku v plynovodu

problematickým místem není jen samotné čištění a úprava surového plynu. Další významnou překážkou budou především u menších producentů vysoké investiční náklady na vybavení analytickými přístroji. Každé předávací místo do plynovodní sítě musí být vybaveno kontinuálním měřením hlavních složek plynu (za účelem stanovení spalného tepla), dále kontinuálním měření obsahu vody a analyzátoři na stanovení obsahu sírných sloučenin. Další investice si vyžádá nutná odorizace tohoto plynu.

LITERATURA

- Hofbauer H.: Biomass gasification – a promising route for the future, Proc. 16th Conf. CHISA 2004, 22–26 August 2004, Prague.
- Skoblja S.: *Doktorská disertační práce*. VŠCHT, Praha 2003.
- TPG G 902 02, Jakost a zkoušení plyných paliv s vysokým obsahem methanu, GAS s.r.o., 2006.
- Seifert M.: Biogas als Treibstoff. GWF Gas Erdgas, 147 (2006).

D. Tenkrát and O. Prokeš (*Institute of Chemical Technology Prague, Department of Gas, Coke and Air Protection, Prague*): **Gaseous Fuels from Alternative and Renewable Sources – the Possibility of Transport in the Natural Gas Grid**

Gaseous fuels from alternative or renewable sources can be produced by different manners. However, the main disadvantage of these gases is their fluctuating composition and properties in comparison with the natural gas. Nevertheless there is a possibility to use the existing natural gas grid for transport and distribution of these gases. But these gases have to fulfill several conditions. The main technical and legislative obstacles for utilization of gases from thermal and fermentation processes in the Czech Republic are given in this paper.

VYUŽITÍ BIOMASY JAKO OBNOVITELNÉHO ZDROJE ENERGIE

**SIARHEI SKOBLIA^a, DANIEL TENKRÁT^a,
MARTIN VOSECKÝ^{a,b}, MICHAEL POHOŘELÝ^b,
MARTIN LISÝ^c, MAREK BALAŠ^c, ONDŘEJ
PROKEŠ^a**

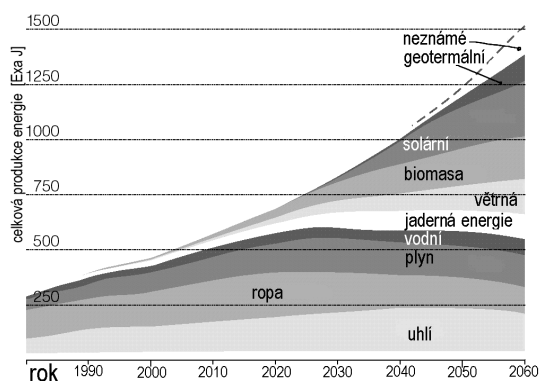
^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha, ^b Ústav chemických procesů AV ČR, Rozvojová 2/135 165 02 Praha 6-Suchbát, ^c Vysoké učení technické v Brně, Technická 2896/2, 616 69 Brno
skobljas@vscht.cz

Klíčová slova: výroba energie, cena biomasy, technologie výroby energie, zplyňování biomasy

Úvod

Rozvoj lidské civilizace během posledních sta let probíhal velmi rychlým tempem a byl vždy spojen s produkcí a spotřebou energie. Vývoj a aplikace moderních technologií a inovační činnost v průmyslové výrobě umožnily dosáhnout zvýšení celkové účinnosti výroby a snížení měrné spotřeby energie. Požadavky na množství energie v celosvětovém měřítku přesto stále stoupají a budou stoupat i nadále. Hlavní příčinou je rostoucí populace planety Země, stoupající životní úroveň a s ní i kvalita života.

Dosavadní vývoj ukazuje na stálou převahu fosilních paliv mezi základními zdroji energie (cca 70 %). Prognózy budoucího vývoje produkce energie se liší v odhadech celkového množství, avšak shodují se v tom, že očekávaný nárůst nemůže být dosažen pouhým zvýšením spotřeby



Obr. 1. Vývoj celosvětové produkce energie; (1 ExaJ = 10¹⁸ J = 23,885 Mtoe, energetický obsah 1Mtoe „megatuny ropného ekvivalentu je definován jako 41,868 Petajoulů (1 PJ=10¹⁵ J), cit. 1)

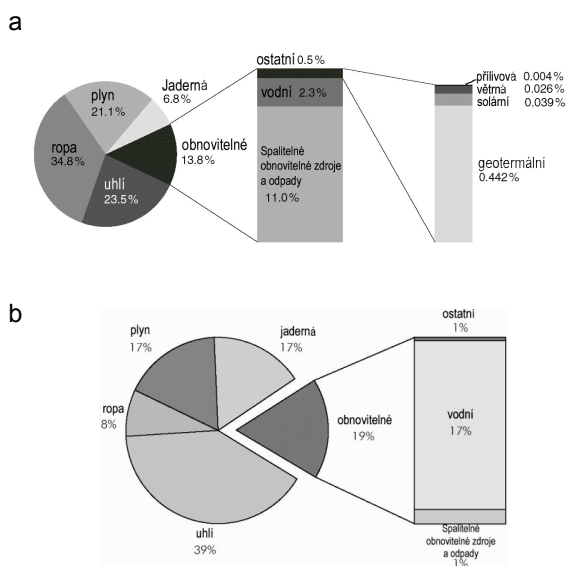
fosilních paliv. Část odborníků se přiklání k optimistickému názoru, že v perspektivě 40 až 50 let lze fosilní paliva částečně nahradit obnovitelnými zdroji energie (OZE). Tato koncepce je podrobně diskutována v tzv. „Bílé knize“, ve které je uveden odhad celosvětové produkce primární energie (obr. 1, cit. 1). Už v roce 2020 by mohlo 20 % celosvětové produkce elektrické energie pocházet z OZE a v roce 2050 celých 50 %. Zda jsou tyto prognózy pravdivé, ukáže jen čas.

Mezi hlavní formy OZE patří: bioenergie, geotermální energie, vodní energie, větrná a sluneční energie. Energie produkovaná různými způsoby z biomasy je nazývána „bioenergií“. V důsledku své geografické polohy Česká republika má nízký potenciál vodní, větrné a sluneční energie, proto hlavním zdrojem OZE je v ČR bioenergie zastoupená hlavně biomasou.

Využití obnovitelných zdrojů energie

Stupeň současného využití jednotlivých druhů OZE v celosvětové produkci energie je odlišný. V roce 2000 tak činila celková výroba primární energie 9958 Mtoe (obr. 2, cit. 2).

Podíl jednotlivých druhů OZE na celosvětové produkci elektrické energie v roce 2000 byl odlišný. Jak je vidět, energie obsažená v biomase se převážně využívala pro výrobu tepla (11 %) a jen z 1 % se podílela na výrobě



Obr. 2. Podíl OZE na celosvětové produkci energie v roce 2000; a – primární, b – elektrická²

elektrické energie. Podíl OZE na celkové produkci energie v ČR byl v roce 2002 cca 1,9 %, což bylo pod celosvětovým a celoevropským průměrem. Podíl OZE v EU ve stejném období byl 6 % a měl by v roce 2010 dosáhnout 11 %, hlavním zdrojem je energie biomasy a hydroenergie. V souladu se Směrnicí 2001/77/ES se ČR zavázala do roku 2010 zvýšit podíl OZE ve výrobě elektrické energie na 8 % a do roku 2030 na 20 %. Biomasa se v podmínkách ČR stává hlavním zdrojem pro splnění těchto závazků. Z výše uvedených údajů lze odvodit tyto závěry:

- biomasa je málo využívána pro výrobu elektrické energie a právě zde se skrývá její značný potenciál,
- nízký podíl ve výrobě elektrické energie ukazuje na existenci objektivních překážek omezujících výrobu elektrické energie ve větším měřítku.

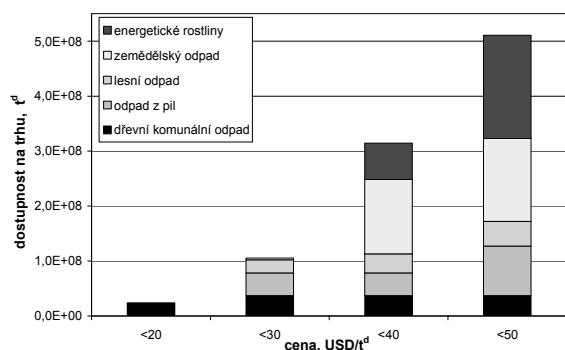
Zjištění těchto překážek a definice problémů spojených s jejich překonáním je hlavním klíčem vedoucím k úspěšné aplikaci biomasy ve výrobě elektrické energie. Hlavní problémy lze shrnout do dvou základních skupin:

- odlišné vlastnosti biomasy, mezi které patří nízká plošná hustota zdrojů biomasy, problematická dostupnost, vysoké náklady spojené se skladováním, manipulací a dopravou, které zvyšují cenu biopaliv,
- využití obrovského potenciálu biomasy znemožňuje nedostupnost levných technologií vhodných pro efektivní a decentralizovanou výrobu elektrické energie.

Analýze a optimalizaci těchto problémů jsou věnované následující kapitoly této práce.

Cena a dostupnost biomasy

V ČR je k dispozici cca 16 mil m³ dřevní hmoty⁴, 2 mil tun slámy a cca 1 mil tun řepkové slámy. Potenciál energetických plodin se odhaduje na 40 mil tun (cit.³). Jako palivo je využíváno hlavně dřevo z lesních porostů a odpady z dřevozpracovatelského průmyslu ve formě pilin a štěpků⁵. Intenzivní využívání zbytkového dřeva se projevilo v ČR jeho rostoucí spotřebou a to z 0,9 mil tun v roce 1996 na 1,5 mil tun v roce 1999. Je však zřejmé, že dnes tento potenciál je již skoro vyčerpán. Teoretický po-



Obr. 3. Dostupnost biomasy v USA v závislosti na ceně; (r. 1999)⁵

tenciál energetické biomasy pěstované v ČR lze vypočítat ze střední roční výnosnosti pěstovaných plodin a velikosti volné půdy. V ČR leží ladem asi 0,5 mil hektarů půdy. Pro naplnění cíle roku 2010 by stačilo využít asi polovinu této plochy. V horizontu 30 let lze využít až 1,5 mil hektarů, tj. asi 35 % podílu zemědělské půdy v ČR. Současný ekonomický potenciál energetické biomasy (r. 2004) se odhaduje na 2738 tis. tun, dostupný na 9037 tis. tun, technický na 18 348 kt a teoretický až na 27 385 kt (cit.⁴).

Praktická využitelnost tohoto obrovského potenciálu je zásadním způsobem ovlivněna dostupností biomasy a hlavně její cenou. Odpady ze zemědělství a odpadní dřevo ze zpracovatelského průmyslu a lesního hospodářství jsou levné, ale jejich množství jsou omezená. Jejich potenciál je dnes zpravidla vyčerpán, a proto další zvýšení poptávky automaticky vede ke zvýšení ceny. Odhad ceny pěstované biomasy uvádí rozsáhlá studie provedená v USA (obr. 3, cit.⁵). Cenu ovlivňuje jak stav současného využití daného druhu biomasy, tak i náklady spojené s produkcí (pěstování, sklizeň, úprava před použitím a skladování). Proto zdroje biomasy jsou rozděleny do několika kategorií. K levným (<30 USD t⁻¹) patří nevyužitá a málo hodnotné materiály: městský dřevní odpad, odpady z lesního hospodářství (mrtvé stromy, zbytky po těžbě, nekvalitní dřevo) a dřevařský odpad nevyužitý k jiným účelům. Na jejich ceně se podílí hlavně náklady spojené s manipulací (těžba, sběr a doprava). Vyšší cena dřevařského odpadu je způsobena jeho současným využitím ve výrobě celulosy a jiných dřevních materiálů. Zemědělským odpadem je rostlinná hmota vznikající při pěstování obilnin (zejména pšenice a kukuřice). Do kategorie energetických rostlin jsou zařazeny rychle rostoucí dřeviny (RRD) a traviny (RRT). Právě tyto dvě skupiny jsou vhod-

Tabulka I
Vybrané energetické rostliny a jejich srovnání s fosilními palivy⁶

Druh rostliny	Cena [t ^{d-1}]	Výnosy [t ^d ha ⁻¹]
Hybridní topol (<i>Populus</i>)	32,9/42,3 USD (U) ^b 2200 Kč (C)	15(U) ^a
Vrba (<i>Salix</i>)	31,7/43,9 USD (U) ^b 1800–2200 Kč (C)	12(U) 4–5(S)
Proso prutnaté (<i>Panicum virgatum</i>)	30/40 ² USD (U)	10(U) 7,1 (C)
Šťovík energetický (<i>Rumex patientia</i>)	900–1500 Kč (C)	21 (C)
Hnědé uhlí	1000–1200 Kč (C) ^d	
Černé uhlí	2400–3600 Kč (C)	

^a Průměrná dlouhodobě pozorovaná hodnota pro USA (U), Českou republiku (C), Švédsko (S), ^b extenzivní pěstování v divoké přírodě/intenzivní zemědělství, ^c pátý rok po výsadbě, ^d cena nezahrnuje dovoz a DPH

nými kandidáty na navýšení produkce biopaliv. Ceny biopaliv dostupných v EU a ČR jsou v důsledku jiných hospodářských podmínek poněkud vyšší, přesto i zde jsou pozorované podobné trendy v jejich vývoji⁶.

Cena biomasy závisí na výnosnosti pěstovaných plodin, která je ovlivněna klimatickými podmínkami i způsobem pěstování, a proto se údaje uváděné v literatuře často liší. Cena pěstované biomasy je kalkulována na základě teoretických výpočtů, protože praktické zkušenosti velkokapacitního pěstování energetických rostlin v ČR zatím nejsou dostatečné. Vybrané údaje o výnosech nejperspektivnějších energetických rostlin a orientační ceny jsou shrnuty v tabulce I a jsou vyšší než u fosilních paliv. Cena elektrické energie produkované prostřednictvím dnes známých technologií bude potom vyšší ve srovnání s fosilními palivy. Využití biopaliv za určitých podmínek však může být přijatelné zejména kvůli strategickým a ekologickým aspektům, případně může být i zvýhodněno aplikací vhodných dotací a bonusů. V budoucnu lze očekávat další nárůst ceny fosilních paliv, naopak pěstování RRD ve velkém je schopno postupně snížit jejich výrobní cenu. Kladným příkladem využití biomasy je rozvoj evropského trhu s palivovými peletami a briketami na bázi biomasy. Jejich ceny jsou vyšší než u výrobků z fosilních paliv, přesto zájem o jejich využití v lokálních topeništích stoupá, zvláště ve státech EU. Cena pelet v roce 2003 se pohybovala mezi 110 (ČR) až 210 (Švédsko) EUR/t a celková kapacita trhu dosáhla 3 mil tun (cit.⁷).

Výroba energie z biomasy

Jak bylo zmíněno výše, obrovský potenciál biomasy (obr. 2) je málo využit pro produkci elektrické energie. Kritickou otázkou použití biomasy ve velkých zdrojích je nízká plošná hustota zdrojů biomasy. Hlavní objektivní překážkou je nedostupnost vhodných technologií pro decentralizovanou výrobu elektrické energie z biomasy. Produkce elektrické energie pomocí parní turbíny je v malých zařízeních neekonomická vzhledem k relativně vysokým investičním nákladům. Proto spalování v malých a středních zdrojích je zpravidla omezeno pouze na výrobu tepla. Vyrobené teplo sice lze transformovat pomocí Stirlingova motoru nebo plynové turbíny s uzavřeným cyklem na mechanickou práci, avšak pořizovací cena a účinnost těchto zařízení v současnosti není pro praktické uplatnění přijatelná.

Klasické spalování v kombinaci s parní turbínou u velkých jednotek nemůže dosáhnout účinnosti srovnatelné se spalováním fosilních paliv vzhledem k nižším teplotám v kotli a menšímu přehřátí vodní páry na teplosměnných plochách. Vysoký obsah alkalických kovů v kombinaci s přítomností chloridů u některých druhů biomasy znamená zvýšené nebezpečí tvorby úsad, které vedou ke korozi v ohništi a na teplosměnných plochách. Vysoký obsah prchavé hořlaviny vyžaduje speciální úpravu spalovacího prostoru a seřízení primárního a sekundárního vzduchu. Nevhodné podmínky spalovacího procesu mo-

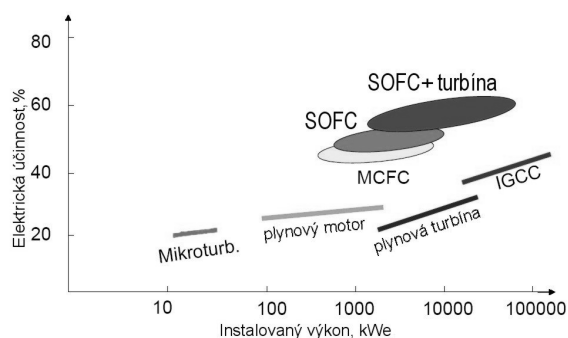
Tabulka II
Přehled technologií vhodných pro výrobu elektrické energie z biomasy^{3,6}

Technologie	Stav vývoje ^a	Výkon [MW _e]	η _e [%]
Parní stroj	K	0,2–2,0	10–12
Parní turbína	K	0,5–240	15–40
Organický Rankinův cyklus	D,K	0,3–1,5	10–12
Šroubový parní stroj	D	0,02–1,0	10–12
Stirlingův motor ^b	D	<0,1	18–25
Pl. turbína s uzavřeným cyklem ^c	V	0,1–240	18–30
Spalovací motor	D	0,1–2,0	27–31
Spalovací plynová turbína	K	0,1–240	18–30
Mikroturbína	V	<0,1	15–25
Paroplynový cyklus (IGCC)	D	>10	40–55
Palivový článek	V	0,02–2,0	25–40
	D	0,3–30 ^c	40–60

^a Stav vývoje: V – výzkum a vývoj, D – demonstrační jednotky, K – konečné využívání, ^b lze využít různých zdrojů tepla, ^c vysokoteplotní palivové články MCFC typu

hou vést ke zvýšení emisí některých škodlivin (CO, uhlovodíky, polyaromatické uhlovodíky). Biomasa je přesto často spoluspalována s uhlím, kdy při obsahu do 20 hm.% příznivě ovlivňuje emise a snižuje obsah síry ve spalinách. Přehled dnes známých technologických postupů vhodných pro výrobu elektrické energie z biomasy je uveden v tabulce II. V první části jsou uvedeny pouze spalovací technologie, v druhé části tabulky pak technologie využívající plyná paliva. Větší možnosti se otevírají v případě transformace energie biomasy do jiné, lépe využitelné formy, tj. kapalných nebo plyných paliv. Procesy termochemické konverze (pyrolýza, zplyňování) patří mezi hlavní postupy tvorby plyných a kapalných paliv.

Pyrolýza je endotermický rozklad organických látek na nízkomolekulární sloučeniny a uhlíkatý zbytek a provádí se za nepřítomnosti vzduchu. Z biomasy se uvolňuje prchavá hořlavina (až 80 % původní hmoty) tvořená směsí primárních produktů pyrolýzy, převážně termicky labilních kyslíkatých látek. Po jejich rychlém ochlazení vzniká tzv. pyrolýzní olej o výhřevnosti 20–25 MJ kg⁻¹, který představuje viskózní, páchnoucí a nestabilní emulzi obsahující 75–80 % polárních organických látek a vodu. Olej je vhodný jak pro spalování, tak i pro další výrobu ušlech-



Obr. 4. Účinnost produkce elektrické z biomasy po jejím zplyňování pomocí moderních postupů; MCFC – PČ s roztaveným uhlíčitánem, SOFC – PČ s pevným elektrolytem, IGCC – kombinovaný paroplynový cyklus⁸

tilých kapalných paliv.

Zplyňování, neboli termochemická konverze pevného paliva, je vhodným zdrojem hořlavého plynu, použitelného pro spalování v plynových motorech, spalovacích turbínách napojených na elektrické generátory a palivových článcích (PČ) přímo vyrábějících elektrickou energii. Použití PČ umožňuje zvýšit účinnost výroby elektrické energie nad hodnotu limitovanou Carnotovým cyklem (obr. 4), což se jeví nejperspektivnějším směrem výroby elektrické energie u středních a malých zdrojů.

Složení plynu produkovaného zplyňováním značně závisí na typu generátoru, použitím zplyňovacím médiu (kyslík, oxid uhličitý, vodní pára, případně vodík), a vlastnostech biomasy. K nežádoucím komponentám plynu patří výševroucí pyrolyzní produkty, souhrnně nazývané dehty, jemné prachové částice, sloučeniny chlóru, síry a alkalické kovy. Nároky na čistotu plynu jsou uvedeny v tabulce III a stoupají v řadě od spalovacích motorů přes turbíny až k extrémně nízkým hodnotám potřebným pro bezproblé-

Tabulka III

Provozní požadavky na obsah nežádoucích látek v plynu pro různá technologická zařízení^{6,8}

Sloučenina	Surový plyn	Spalovací motor	Spalovací turbína	Palivové články ^a
Dehet, mg m ⁻³	0,1–10	<100 (50)	<5	< 1
Prach, mg m ⁻³	1–10	<5	<1	< 0,1
H ₂ S, ppm	20–200	n.d.	<1	< 0,10 ^b
HCl, ppm	<100	n.d.	<0,5	< 0,10 ^c
Na,K,Li, ppm ^e	30–100	n.d.	<1	n.d.
NH ₃ ^d , mg m ⁻³	600–6000	–	–	n.d.

^a PČ typu SOFC a MCFC, ^b celková síra, ^c celkový chlor, ^d zvyšuje emise NO_x, ^e uveden hmotnostní obsah, n.d. – hodnota není limitována

mový provoz palivových článků. Otázka efektivního a levného čištění je „Achillovou patou“ zplyňování biomasy a produkce elektrické energie.

Obsah nežádoucích látek lze sice snížit volbou vhodného typu reaktoru a optimalizací provozních podmínek. Bohužel, kvalita produkovaného plynu po jeho odprášení bude v optimálním případě jen stěží vyhovovat nárokům spalovacích motorů nebo spalovacích turbín. Proto pro bezproblémové použití vysokoúčinných zařízení pro výrobu elektrické energie je nutné za plynový generátor zařadit systém čištění. Procesy založené na ochlazení produkovaného plynu a následném vypírání/absorpci nežádoucích látek jsou dostatečně účinné, bohužel také značně zvyšují celkovou cenu zařízení, snižují účinnost výroby elektrické energie a samy produkují nebezpečné pevné a kapalné odpady. Zajímavou alternativou je použití čisticích procesů, schopných odstranit prach a dehet a případně další nečistoty za vyšších teplot, srovnatelných s teplotou plynu vystupujícího ze zplyňovacího reaktoru, což umožňuje zachování tepelné energii a přímé využití horkého plynu ve vysokoteplotních PČ a turbínách. Vysokoteplotní procesy jsou založeny na postupném odstraňování jednotlivých nežádoucích složek prostřednictvím primární optimalizace chodu generátoru vedoucí ke snížení produkce nežádoucích látek, dále pomocí následné vysokoteplotní filtrace plynu, adsorpce sloučenin síry a chlóru a pomocí katalytického odstraňování dehtu na niklových katalyzátorech. Vysokoteplotní proces má univerzální povahu a je vhodný i pro čištění středně výhřevného plynu vznikajícího zplyňováním biomasy vodní parou a kyslíkem, což umožňuje použití daného plynu pro výrobu náhradních plyných a kapalných paliv^{6,9,10}.

Závěr

Biomasa je v podmínkách ČR hlavním alternativním zdrojem energie. Nízká plošná hustota dostupnosti biomasy a lokální charakter ji dělá vhodným zdrojem pro výrobu energie v malých a středních zařízeních. Bohužel, vyšší cena biomasy a nedostupnost technologií vhodných pro výrobu energie v malých a středních zdrojích dělá tento potenciál stále nevyužitým. Transformace energie obsažené v biomase prostřednictvím zplyňování a následného vysokoteplotního čištění je technologií vhodnou pro využití obrovského potenciálu biomasy jak pro přímou výrobu elektrické energie v malých a středních zdrojích, tak i pro další výrobu náhradních plyných a kapalných paliv.

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. Aitken W. D.: *Transitioning to a Renewable Energy Future*. ISES, Freiburg 2003.
2. Renewables in Global Energy Supply, IEA Fact Sheet, IEA, 2002.
3. Noskiewič P., Kaminský J.: *Reálné možnosti obnovitelných zdrojů v České republice*. VŠB Ostrava, VEC 2004.
4. Informace o potenciálu obnovitelných zdrojů v ČR, dokument MŽP ČR, 2006.
5. Walsh M. J.: *Biomass Feedstock Availability in the United States: 1999 State Level Analysis*. ORNL, Oak Ridge 2000.
6. Skoblja S.: *Doktorská disertační práce*. VŠCHT, Praha 2004.
7. Alakangas E.: The European bioenergy markets and trade of biofuels, Nordic Bioenergy Conf., October 2005, Trondheim, Norsko.
8. Hofbauer H.: Proceedings of 16th International Congress of Chemical and Process Engineering, CHISA 2004, August 2004, Prague, s. 1207. Praha 2004.
9. Hejdová P.: Proceedings of 7th Conference New Trends in Technology System Operation, (Hloch S., ed.), Přerov, říjen 2005, s. 221. Přerov 2005.
10. Maršák J., Skoblja S.: Chem. Listy 96, 813 (2002).

S. Skoblja^a, D. Tenkrát^a, M. Vosecký^{a,b}, M. Pohořelý^b, M. Lisý^c, M. Balaš^c, and O. Prokeš^a (^a Dept. of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague, ^b Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, ^c Dept. of Power Engineering, Brno University of Technology):
Using of Biomass Like a Renewable Energy Source

Biomass surely represents the main RES in present time both in the Czech Republic and in the whole world. The key topics of its practical utilization are from one side its availability and price, and from the other unavailability of cheap and effective technology of electric energy production. This contribution deals first of all these critical questions, describes present situation and last but not least discusses prospects of future development. Biomass gasification with following utilization of produced gas for electricity production via modern processes with higher efficiency in comparison with classical combustion cycles can be according to us the most suitable technology for this aim. Produced gas can be used among others for production of liquid and gaseous synthetic fuels, which can be used as substitute of fossil fuels. The development of an effective and low-cost cleaning process is therefore the basic task of present time.

ALTERNATIVNÍ PLYNNÁ PALIVA V DOPRAVĚ

MILAN POSPÍŠIL^a, GUSTAV ŠEBOR^a, DANIEL MAXA^a a JAN ŽÁKOVEC^b

^a Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 164 28 Praha 6, ^b Pražská plynárenská, a.s., U Plynárny 500, 145 08 Praha 4

Milan.Pospisil@vscht.cz, Jan.Zakovec@ppas.cz

Klíčová slova: alternativní plynná paliva, LPG, CNG, LNG, vodík, palivové články, motorová paliva

LPG

Jako LPG^{1–3} (Liquefied Petroleum Gases) byly původně označovány zkapalněné ropné plyny C2–C5, v současné době je tak označována směs propan-butan získaná jejich zpracováním.

Zkapalněné ropné plyny lze získat ze dvou zdrojů, a to ze zemního plynu (zhruba 60 % celkové bilance LPG) a z ropných rafinerií (zhruba 40 % celkové bilance LPG), a to z primárního i sekundárního zpracování ropy. Potenciál ropného LPG je sice limitován světovými zásobami ropy, avšak předpokládá se zvýšení produkce LPG ze zemního plynu v souvislosti s jeho očekávaným rostoucím využitím. S tím související zvýšení těžby zemního plynu a jeho lepšího zpracování by mělo zvýšit dostupnost LPG a následně i jeho využití jako pohonné hmoty v dopravě.

Z fyzikálně-chemického hlediska je možno zkapalněné uhlovodíkové plyny charakterizovat jako bezbarvou, extrémně těkající hořlavou a výbušnou kapalinu, specifického zápachu s bodem vzplanutí pod 0 °C. LPG zkapalněním zmenšuje svůj objem cca 260×, uchovává se pod tlakem v tlakových nádobách. Energetický obsah LPG lze vyjádřit ve formě ekvivalentního množství ostatních paliv resp. elektrické energie: 1 kg LPG = 1,14 kg motorové nafty = 1,3 m³ zemního plynu = 10,8 kWh el. energie. Páry LPG jsou až dvojnásobně těžší než vzduch, mohou se proto kumulovat v níže položených místech s rizikem vzniku požáru (tvorba výbušné směsi). LPG může rovněž akumulovat statickou elektřinu s nebezpečím vzniku elektrického výboje. LPG není toxický, avšak páry LPG mohou působit narkoticky, způsobovat bolesti hlavy, žaludeční nevolnost, podráždění očí a dýchacích cest. Při expanzi kapalného LPG do prostoru s atmosférickým tlakem dochází v důsledku odpařování k silnému ochlazení kapaliny (až na teploty okolo –45 °C), proto při styku zkapalněného plynu s pokožkou hrozí vznik omrzlin.

Pro pohon motorových vozidel provozovaných na

pozemních komunikacích v ČR je dovoleno používat pouze palivo v kvalitě odpovídající normě ČSN EN 589:2004. Důležitým kvalitativním parametrem LPG pro pohon vozidel je odolnost vůči detonačnímu spalování vyjádřená jako oktanové číslo stanovené tzv. motorovou metodou (OČMM). Pokud je LPG složeno pouze z nasycených uhlovodíků, vždy s velkou rezervou splňuje požadavek na minimální hodnotu OČMM 89 jednotek. Jsou-li však v LPG přítomny nenasycené uhlovodíky (nejvíce pravděpodobně jsou buteny) v množství 35 hm %, a vyšším, pak hodnota oktanového čísla spolehlivě klesne pod min. hodnotu 89 jednotek a palivo již normě nebude vyhovovat. Dalším parametrem, který je značně ovlivněn složením, je tlak par. Pro bezproblémové použití LPG zejména v zimních měsících je důležité, aby v plynové soustavě vozidla byl dostatečný přetlak pro zajištění kontinuální dodávky paliva z nádrže do regulačního a dávkovacího členu v motorovém prostoru. Pro použití LPG jako motorového paliva musí být zajištěna podstatně vyšší čistota plynu než je obvyklé pro použití LPG jako topného plynu pro průmysl nebo domácnosti. Technologie výroby LPG jako pohonné hmoty pro spalovací motory musí především zajistit, aby obsah těžko odpařitelných látek (vyšších uhlovodíků), obsah sirných sloučenin a elementární síry byl co nejnižší. Poslední úpravou normy ČSN EN 589 vydanou v r. 2004 se snížil maximální obsah síry na hodnotu stejnou jako v případě klasických kapalných motorových paliv, tj. 50 mg kg⁻¹. Ani tato redukce obsahu síry v palivu však není s ohledem na zajištění spolehlivosti provozu vozidel poháněných LPG dostatečná. Poslední návrhy evropské asociace LPG (AEGPL) usilují o další výraznější snížení znečišťujících složek v LPG až na 10 mg kg⁻¹ v případě obsahu síry i těžko odpařitelných podílů. Lze s určitostí předpokládat, že současná evropská norma EN 589 bude v budoucnu revidována a dále zpřísněna.

Tabulka I
Vývoj bilance zdrojů a spotřeby LPG v ČR v období 2003 až 2005

Parametr	Množství LPG [kt rok ⁻¹]		
	2003	2004	2005
Tuzemské zdroje	179	213	227
Dovoz do ČR	115	140	127
Vývoz z ČR	47	68	95
Spotřeba v petrochemii	73	110	106
Tuzemský volný trh	174	175	153
Spotřeba v sektoru dopravy		88	

Zdroje LPG připadající v úvahu v podmínkách ČR zahrnují jednak produkci tuzemských rafinérských a petrochemických výroby a dále dovozy ze zahraničí. Vývoj bilance zdrojů LPG v ČR v posledních třech letech shrnuje tabulka I (zdroj ČSÚ). Největší podíl na dovozech LPG do ČR připadá na SRN (cca 30 %), Kazachstán (cca 20 %) a Rusko (cca 15 %). Situace se příliš nezmění ani v budoucnosti, nelze totiž předpokládat zvyšování množství ropy zpracovávané v českých rafinériích.

LPG lze použít v pístových spalovacích motorech, které pracují jak vznětovým, tak zážehovým způsobem. Nejrozšířenější případy realizace plynových pístových spalovacích motorů představují plynové zážehové motory. Jsou zpravidla vytvořeny jednoduchými přestavbami původně pouze benzinových motorů, jako dvoupalivových systémů s přepínáním mezi benzinem a LPG, nebo vznikají složitější rekonstrukcí motorů původně naftových (tj. vznětových) na jednopalivové plynové zážehové motory. Obecně lze konstatovat, že rekonstrukce vznětového motoru na plynový zážehový je složitější než převedení zážehového motoru z provozu na benzin na provoz na plyn. Kvalitní palivový systém plynového motoru (elektronicky řízené vícebodové sekvenční nebo kontinuální vstřikování plyného či kapalného LPG) umožňuje využít předností LPG při tvorbě směsi a následně při jejím hoření ve válci motoru s významným snížením emisí. Při správném seřízení mají plynové zážehové motory proti motorům spalujícím klasická kapalná motorová paliva nižší výfukové emise ve všech dnes sledovaných složkách vlivem výhodnějších vlastností plyného paliva především z hlediska tvorby lepší homogenity směsi – v takových případech lze tedy o LPG hovořit jako o ekologickém palivu.

LPG představuje nejvíce rozšířené alternativní plyné motorové palivo. V současnosti je na celém světě v provozu více než 10 mil vozidel s plynovou zástavbou, které ročně spotřebují 16–17 mil t LPG. Sektor dopravy se podílí zhruba 8 % na celosvětové spotřebě LPG (210 mil t v r. 2004). Světová LPG asociace (WLPGA) předpokládá, že v r. 2010 celková spotřeba LPG dále vzroste až na 250 mil t. Spotřebitelům je k dispozici funkční síť čerpacích stanic (41 000 ČS). Mezi země s největší spotřebou LPG v sektoru dopravy patří Jižní Korea, za ní s odstupem následují Japonsko, Mexiko, Austrálie, Polsko, Turecko a Itálie. Nejvíce vozidel s LPG pohonem je registrováno v Jižní Koreji (1,8 mil), v Evropě pak v Turecku (1,3 mil), Polsku (1,2 mil) a Itálii (1,2 mil). Lze tedy konstatovat, že v Evropě je LPG poměrně oblíbeným palivem. Evropa (Eurasie) se podílí zhruba 40 % na celkově spotřebovaném množství LPG pro účely dopravy, na celkovém počtu provozovaných vozidel se pak podílí dokonce 50 %. Mezi vozidly s LPG zástavbou v Evropě sice zcela jednoznačně dominují osobní automobily (>99 %), ale LPG našlo uplatnění i jako ekologické palivo pro pohon autobusů MHD. V r. 2001 bylo v 12 evropských zemích provozováno 1400 autobusů poháněných LPG. Největší zkušenosti s provozem městských autobusů s LPG zástavbou má bezesporu dopravní podnik ve Vídni. V současnosti je zde každodenně využíváno bez větších problémů zhruba

450 autobusů.

Česká republika patří k zemím s dlouhou tradicí používání LPG jako paliva pro pohon motorových vozidel. Spotřeba LPG v dopravě v ČR je v posledním desetiletí poměrně stabilní, osciluje v rozmezí 80–90 kt ročně. LPG jako palivo je v ČR zvýhodněno nižší sazbou spotřební daně. V ČR existuje velmi kvalitní infrastruktura čerpacích stanic LPG (cca 780 ČS), jedna z vůbec nejhustších v Evropě, s dojezdovou vzdáleností nepřesahující 10 km. Odhaduje se, že v tuzemsku je provozováno okolo 170 až 200 tis. vozidel s LPG zástavbou, prakticky výhradně v kategorii osobních automobilů a lehkých užitkových vozidel. Pohon LPG v největší míře využívají vozidla staršího data výroby – Š 120, Š Favorit a Š Felicia. Nutno konstatovat, že přestavby i těchto starších vozidel, které často nejsou vybaveny katalytickým konvertorem výfukových plynů, jsou z hlediska pozitivních dopadů na životní prostředí velmi žádoucí. Česká republika v minulosti patřila k vůdčím evropským zemím v problematice přestaveb diesellových autobusových motorů na pohon plynými palivy, včetně LPG. V období do roku 1999 bylo v ČR plynofikováno celkem 89 autobusů MHD. Tyto autobusy jsou nasazeny ke každodennímu provozu na linkách MHD v městech Most a Litvínov (roční proběh všech autobusů v obou provozovnách je cca 3,6 mil km). Výroba plynových autobusů s LPG motory v ČR však již skončila.

Zemní plyn

Celkové světové zásoby zemního plynu^{1,3–5}, odhadované na $5,11 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$, mají životnost až 200 let. Prokázané zásoby zemního plynu, které jsou ekonomicky těžitelné při současné technické úrovni, dosáhly na konci dvacátého století objemu $1,64 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$ a vydrží při současné těžbě asi do roku 2060. Zhruba 72 % těchto zásob se nachází na pevnině a 28 % v mořských šelfech (mělčinách). Pravděpodobné zásoby (dosahují $3,47 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$) jsou zásoby objevené na ložiscích vykazujících velmi vysokou pravděpodobnost, že budou vytěžitelné za ekonomických a technických podmínek podobných těm, které jsou u prověřených zásob. Tato ložiska však nejsou dosud technicky vybavena. Přesun objemu zásob z této do první uvedené kategorie v důsledku pokračujícího osvojování ložisek je důvodem stále se zvyšujícího objemu prokazatelných zásob zemního plynu a jejich životnosti. Pro Evropu i Českou republiku je příznivé geografické rozdělení obou kategorií zásob. Potenciální zásoby jsou tzv. nekonvenční zdroje. Mezi tyto zdroje patří především pevné hydráty tvořené 20 % methanu s některými vyššími uhlovodíky (ethan, propan) a 80 % vody za podmínek vysokých tlaků a nízkých teplot. Hydráty se nacházejí v zemské kůře pod dnem oceánů. Tyto velmi významné zásoby jsou již dlouho známy, problémem je však jejich těžba. V současné době se předpokládá, že zásoby zemního plynu v podobě hydrátů činí cca $2,1 \cdot 10^{16} \text{ m}^3$, přičemž jejich zásoby jenom na severní polokouli jsou několikanásobně vyšší než

v současné době těžitelné zásoby zemního plynu v ropných ložiscích na celém světě.

V současné době se ve světě asi 80 % zemního plynu přepravuje plynovody, zbytek tankery jako zkvalněný plyn. Od zdrojů je zemní plyn přepravován dálkovými a tranzitními plynovody. Evropská soustava těchto plynovodů měří více než půl milionu kilometrů. Z tranzitního plynovodu se zemní plyn přepravuje systémem dálkových – velmi vysokotlakých (nad 4 MPa) a vysokotlakých (do 4 MPa), a tzv. distribučních – středotlakých (do 400 kPa) a nízkotlakých (do 5 kPa) plynovodů distribučních společností ke spotřebitelům. Zemní plyn z plynovodní sítě se v plnicích stanicích zemního plynu pomocí kompresoru stlačuje na tlak 20–30 MPa. Stlačený zemní plyn CNG (Compressed Natural Gas) je skladován v tlakových zásobnících a následně plněn do vozidel.

Česká republika nemá žádná významná ložiska zemního plynu. Hlavními dodavateli zemního plynu do České republiky jsou Rusko (cca 75 %) a Norsko. V současné době je složení zemních plynů dodávaných od obou hlavních dodavatelů prakticky shodné (i s ohledem na možnost výměny realizovaných dodávek v rámci tranzitních systémů). Garance dodávek vyplývá z dlouhodobého charakteru jednotlivých dovozních kontraktů. Roční spotřeba zemního plynu v ČR se v posledních letech stabilizovala okolo hranice $9,5 \cdot 10^{11} \text{ m}^3$.

Zemní plyn může být používán jako alternativní motorové palivo v klasických benzinových i vznětových motorech. Palivo ve vozidle je uskladněno v zásobnících, konstruovaných buď pro stlačený zemní plyn na vysoký tlak (CNG) nebo pro zkvalněný zemní plyn (LNG, Liquefied Natural Gas). Kromě speciálních zásobníků je dále zapotřebí vstřikovací systém plynu, obdobný jako v případě LPG. Kromě možnosti přestavovat existující benzinová vozidla jsou na trhu již vozidla speciálně vyráběná s pohonem na zemní plyn (Fiat, Opel). Je nesporným faktem, že v obou případech, jak CNG, tak LNG, se jedná o osvědčené technologie, obě mají své výhody a nevýhody. Mezi hlavní výhody LNG oproti CNG patří – větší hustota energie (zvýšení dojezdu vozidla na srovnatelnou úroveň s klasickými pohonnými hmotami), menší objem a hmotnost nádrže pro uskladnění stejného množství plynu, krátká doba plnění srovnatelná s klasickými palivy. Naopak mezi hlavní nevýhody použití LNG pro pohon motorových vozidel patří – nutnost uchovávání plynu za velmi nízkých teplot ($-160 \text{ }^\circ\text{C}$), samovolný odpar z nádrže při delší odstavce vozidla, složitější a nákladnější technologie zástavby, jiná technologie plnění vozidel a nová rizika při tankování.

Důvodem malého rozšíření LNG v sektoru dopravy je především rozdílná ekonomika přípravy CNG a LNG, a z toho vyplývající cena obou produktů. Zatímco příprava CNG je při již existující husté síti plynovodů relativně jednoduchá, představuje výroba kapalného LNG a jeho infrastruktura složitější technický problém. Problémem zkvalňovacího procesu není jen jeho složitost a energetická náročnost, která se pohybuje od $0,2$ – $1,0 \text{ kWh m}^{-3}$, ale rovněž i velká investiční náročnost. Je-li

zkvalněný zemní plyn dopravován do Evropy, musí jeho cena (včetně nákladů na jeho zkvalnění) odpovídat ceně plynu dopravovaného dálkovými plynovody. Projekty použití LNG v dopravě lze proto najít pouze v místech jejich velkých distribučních terminálů (Španělsko, Benelux). V roce 2010 díky rozšíření kapacit stávajících zásobníků a vybudování nových terminálů by evropské terminály měly být schopné zajistit dodávku $1,70 \cdot 10^{11} \text{ m}^3 \text{ rok}^{-1}$. V České republice není v současnosti k dispozici žádný zkvalněný zemní plyn, pro případná vozidla využívající LNG by tedy bylo nutné zkvalněný zemní plyn dovézt nebo v České republice vyrobit. V omezeném množství je možný dovoz LNG z Polska z nově vybudované zkvalňovací stanice Odolanow (kapacita 50 tun LNG/den). V současnosti se jedná o nejbližší zdroj LNG pro Českou republiku a potenciální zdroj LNG pro případné české pilotní LNG projekty. V krátkém a střednědobém časovém horizontu se použití LNG v ČR nejeví jako vhodný krok, a to neohledě na názor odborníků, že dnes je již zkvalňování a opětovné zplyňování suroviny nákladově i energeticky srovnatelné s dálkovou přepravou plynu potrubím.

Pokud se má uplatnit zemní plyn v segmentu dopravy, zdá se být na českém trhu racionální používat již rozpracovanou technologii CNG a postupným zahušťováním sítě stanic CNG vytvořit dostatečnou rozvětvenou infrastrukturu, která je nezbytnou podmínkou dalšího rozvoje zemního plynu v dopravě. Ostatně tuto cestu rozvoje zemního plynu v dopravě (CNG, nikoli LNG) již realizuje převážná většina evropských zemí.

Ve světě je zemní plyn pro účely dopravy používán již více než 10 let. Na konci roku 2005 jezdilo ve světě na CNG 4,64 mil vozidel ve více než 60 zemích. Největší rozšíření zemní plyn nalezl v Argentině (1,5 mil vozidel), Brazílii (1,0 mil vozidel) a Pákistánu (0,7 mil vozidel). Počet plnicích stanic se blíží 9 tisícům (z toho 36 LNG stanic). Roční celosvětová spotřeba zemního plynu pro pohon vozidel je zhruba $1,2 \cdot 10^{10} \text{ m}^3$. Koncem roku 2005 v Evropě využívalo zemní plyn jako pohonnou hmotu necelých 560 tis. vozidel, z toho nejvíce v Itálii (380 tis.), na Ukrajině (67 tis.) a v Rusku (41 tis.). Počet CNG plnicích stanic přesáhl 2 tisíce.

Ve světě v současnosti jezdí na LNG cca 1500 vozidel, z toho 1300 v USA a pouze 130 v Evropě. V provozu je celkem 36 LNG stanic, z toho 28 v USA a 8 v Evropě (Velká Británie, Španělsko, Německo). Zkvalněný zemní plyn pronikl i do železniční (USA, SRN) a lodní (LNG trajekt Glutra v Norsku) dopravy.

V České republice se zemní plyn jako pohonná hmotu začal uplatňovat již od roku 1981. Počátkem 90. let proto patřila Česká republika v plynofikaci dopravy na přední místa ve světě. Poté došlo ke zpomalení slibně se rozvíjejícího programu plynofikace dopravy a před ČR se dostaly a dostávají další evropské země, které s plynofikací dopravy začínaly daleko později. V současné době zemní plyn jako pohonnou hmotu používá cca 350 vozidel, z toho je přibližně 150 osobních a dodávkových vozidel (především distribuční plynárenské společnosti) a 150 autobusů, a to jak městských (Havířov, Frýdek Místek, Prostějov), tak

i meziměstských (ČSAD Bus Ústí nad Labem). Největší provozovatelé plynových vozidel jsou Pražská plynárenská, a.s. (více než 70 vozidel), ČSAD Bus Ústí n/Labem (52 CNG autobusů) a Dopravní podnik Havířov (42 CNG autobusů). V provozu je celkem 10 veřejných plnicích stanic (dvě v Praze a po jedné v Plzni, Liberci, Českých Budějovicích, Hradci Králové, Horní Suché, Frýdku Místku, Prostějově a Znojmě). Roční prodej CNG v České republice se pohybuje mezi 2 a 3 mil m³.

V březnu 2006 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.

Vodík

Vodík^{1,6} je nejčastěji se vyskytujícím prvkem nejen na zemi, ale i v celém vesmíru. Pouze 1 hm.% z celkového množství na zemi se vyskytujícího vodíku však představuje plyný vodík. Prakticky nevyčerpatelné jsou zásoby vodíku ve vodě, významně je zastoupen i ve fosilních palivech. Za perspektivní surovinu pro výrobu vodíku je považována rovněž biomasa. Velké ropné společnosti produkují 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 pro pohon motorových vozidel, ale jejím nosičem.

Z vody se vodík vyrábí elektrolýzou, v případě fosilních paliv pak parním reformováním a parciální oxidací zemního plynu, parciální oxidací ropných zbytků a nebo zplyňováním uhlí. Elektrolýza vody představuje klasickou prověřenou technologii výroby vodíku, kterou lze realizovat také při použití elektrické energie vyrobené z obnovitelných zdrojů, tj. s využitím solární nebo větrné energie, případně energie vodních zdrojů. Tyto nové způsoby výroby vodíku jsou však zatím většinou ve fázi výzkumu a vývoje. Z hlediska složení uhlovodíkových surovin je pro výrobu vodíku nevhodnější zemní plyn, neboť hlavní složka – methan – obsahuje ze všech uhlovodíků nejvíce vodíku (25 hm.%). Výrobní náklady vodíku (tj. náklady na surovinu a provozní náklady) ze zemního plynu také vycházejí nejnižší. Ve srovnání s tím jsou výrobní náklady vodíku z uhlí, resp. z kapalných ropných frakcí větší, a to o cca 30 %, resp. 36–38 %.

Ekonomika různých výrob vodíku není stejná. Na 1 kWh energie ve vyrobeném plyném vodíku se při elektrolýze vody spotřebuje 1,5 kWh elektrické energie, kdežto

při parním reformování zemního plynu jen 1,4 kWh chemické energie zemního plynu. Cena elektrolytického vodíku je proto také čtyřikrát vyšší než cena vodíku vyrobeného chemicky. Z ekonomického hlediska je v současné době za nevhodnější způsob výroby vodíku považováno parní reformování zemního plynu, tímto způsobem se vyrábí 90 % z celkového množství vyráběného vodíku. Parním reformováním zemního plynu, podobně jako parciální oxidací ropných zbytků, zemního plynu a nebo uhlí se vyrobí syntézní plyn, obsahující jako hlavní složky vodík a CO, z něho je pak následným čištěním vyroben vodík.

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 palivové články 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 20–30 let.

Ve světě a Evropě je problematika využití vodíku jako pohonné hmoty v dopravě stále ještě ve fázi demonstračních projektů. Ve vybraných lokalitách jsou stavěny vodíkové čerpací stanice, u kterých je vždy provozováno několik motorových vozidel (např. letiště Mnichov, Barcelona, Malmö, Island). Cílem těchto demonstračních projektů je získání prvních zkušeností s používáním vodíku v každodenní praxi a ověření ekonomiky používání vodíku jako pohonné hmoty. Firma Linde v roce 2005 prezentovala svou vizi „Evropské vodíkové dálnice“ – dálničního okruhu procházejícího hlavními centry vývoje a výroby automobilů v Německu. Více počítá s instalací čerpací stanice vodíku na každých 50 km dálnice. Na celkové trase zhruba 1800 km, která by spojovala německá města Berlín, Lipsko, Mnichov, Stuttgart a Kolín nad Rýnem, by mělo být do r. 2020 nově vybudováno 35 nových čerpacích stanic na vodík, náklady se pohybují okolo 30 mil EUR.

Problematika využití vodíku jako pohonné hmoty v dopravě je v ČR teprve na počátku. MPO ČR iniciovalo založení „České vodíkové technologické platformy“ se záměrem popularizovat vodíkové hospodářství a dostat ho tak do podvědomí veřejnosti. V ČR je první vláštvozkou připravovaný projekt, v jehož rámci by měl začít jezdit v Neratovicích na jedné z linek od roku 2008 autobus (Nerabus) poháněný elektrickou energií produkovanou palivovým článkem (100 kW) používajícím plyný vodík.

Tato práce vznikla v rámci výzkumného záměru MŠMT ČR 6046137304.

LITERATURA

1. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě, Výzkumná zpráva pro MD ČR, VŠCHT, Praha 2006.
2. Statistical Review of Global LP Gas 2005, World LP Gas Association, Paris 2006.
3. Český statistický úřad – www.czso.cz.
4. ENGVA European Natural Gas Vehicle Association – www.engva.org.
5. Internetový server „Jezdím na zemní plyn“ – www.cng.cz.

6. Hemmes K.: Bio-H₂ Application Potential of Biomass Related Hydrogen Production Technologies to the Dutch Energy Infrastructure of 2020–2050, NOVEM B.V., Utrecht, Netherlands, Alpril 2003.

M. Pospíšil^a, G. Šebor^a, D. Maxa^a, and J. Žákovec^b
(^a VŠCHT Prague, ^b Pražská plynárenská, a.s., Prague):
Alternative Gaseous Fuels for Transport

The paper summarizes current state of the utilisation of alternative gaseous fuels – LPG, CNG, LNG and hydrogen – in the transport sector in the world as well as in the Czech Republic. Surveys of main gaseous fuel sources and vehicle technologies together with basic statistical data concerning fuel consumption and operating vehicle numbers are also introduced.

VYUŽITÍ KAPALNÝCH BIOPALIV PRO POHON MOTOROVÝCH VOZIDEL

GUSTAV ŠEBOR, MILAN POSPÍŠIL a DANIEL MAXA

*Ústav technologie ropy a petrochemie, VŠCHT Praha, Technická 5, 166 28 Praha 6
Gustav.Sebor@vscht.cz*

Klíčová slova: kapalná biopaliva, výroba, vlastnosti, využití v dopravě

Úvod

Termínem biopaliva jsou míněna kapalná a plynná biopaliva vyrobená z biomasy. Biomasa je definována jako biodegradabilní podíl produktů, odpadů a zbytků ze zemědělské výroby (rostlinného i živočišného původu), dřevařského průmyslu a příbuzných odvětví, a dále je jí také biodegradabilní podíl průmyslových a komunálních odpadů. V České republice v současné době probíhá intenzivní diskuse o využití kapalných biopaliv jako pohonných hmot v dopravě. Tato diskuse je vedena jak na úrovni zákonodárné a exekutivní, 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 důvody¹:

- 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 ohrožující klimatické podmínky a závazky na jejich snížení vyplývající z Kjótského protokolu.

V sektoru dopravy se jeho závislost na ropě v zemích EU v současné době pohybuje na úrovni 98 % (cit.¹). Pokud se týká využití biopaliv v dopravě, pro tuto problematiku přijaly Evropský parlament a Evropská rada tzv. Akční plán² 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 plánu² 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 paliv 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 použity samotná v určitých odvětvích, resp. ve vybraných typech vozidel. Směrnice rovněž ukládá, aby nebylo bráněno volnému obchodování s biopalivy, což umožňuje použít ke splnění cílů i importovanou zahraniční produkci.

Kapalná biopaliva a způsoby jejich výroby

Z biopaliv se na komerční bázi ve světě uplatnily zatím pouze ze zemědělských plodin vyráběná bionafta, bioethanol a na bázi bioethanolu vyráběný ETBE.

Bioethanol

Pokud se týká bioethanolu, klasický kvasný neboli fermentační způsob jeho výroby ze zemědělských plodin, obilovin, kukuřice, brambor, cukrové řepy a cukrové třtiny, založený na působení enzymů (bílkovinných katalyzátorů) mikrobiální buňky (většinou buněk některých kvasinek) v procesu, kterému se říká lihové kvašení, je propracován a nelze již očekávat jeho zásadní inovaci^{3–5}. Za perspektivní je považována výroba bioethanolu z lignocelulózových surovin. Dosud probíhá intenzivní výzkum a vývoj tohoto procesu a to hlavně v USA (NREL – National Renewable Energy Laboratory), který je zaměřen především na snížení nákladů a zvýšení jeho účinnosti. Komerční využití se předpokládá v horizontu cca 10–15 let^{4–6}. Největším problémem palivářské aplikace bioethanolu bude vždy jeho cena, která je určována trhem s motorovými palivy a rozpočtovými pravidly státu. Výrobní cenu bioethanolu samozřejmě ovlivňuje výrobní kapacita jednotky, 50–80 % se na ní podílí cena výchozí suroviny, 25 % představují fixní náklady a asi 10 % náklady na energii. Velmi důležité je zhodnocení odpadů z výroby bioethanolu, které může jeho cenu snížit o 15–25 %.

Bionafta

Výroba bionafty (methylestery mastných kyselin – FAME) představuje prověřenou a dobře zvládnutou technologii, která je úspěšně provozována ve velkokapacitním měřítku již řadu let a předpokládá se, že již nedozná zásadních změn. Její podstatou je transesterifikace v surovině přítomných esterů mastných kyselin a glycerolu, triglyceridů, realizovaná v přítomnosti vhodného katalyzátoru. Jako suroviny pro její výrobu jsou používány rostlinný olej získaný z olejnatých rostlin (sója, řepka olejná, slunečnice), nebo živočišný tuk (např. hovězí lůj, drůbeží a vepřové sádlo, rybí tuk) a methanol. Dále lze jako suroviny použít i upotřebené fritovací oleje a nebo živočišné tuky. V současné době je 80 % světové roční produkce realizováno na bázi řepkového oleje⁵. Ve stávajících výrobních methylesterů mastných kyselin (MEŘO) lze vyrábět také EEŘO, tj. ethylestery řepkového oleje náhradou methanolu při transesterifikaci triglyceridů bioethanolem. Ve světě byly v poslední době s kladným výsledkem ověřovány možnosti této náhrady, je však ještě třeba optimalizovat reakční podmínky této technologie^{7,8}.

Jako palivo ve vznětových motorech lze teoreticky použít přímo i čistý rostlinný olej, problémem jsou ale jeho špatné vlastnosti (vysoká viskozita, špatná termická a hydrolytická stabilita a cetanové číslo jen 33–43 jednotek). Problémy byly zjištěny i při dlouhodobějším používání jeho směsi s motorovou naftou. Problémy související s horší kvalitou rostlinného oleje řeší právě jeho transesterifikace.

Další typy kapalných biopaliv

Dalšími typy kapalných biopaliv, uvažovanými ve střednědobém, resp. dlouhodobém časovém horizontu, jsou syntetická paliva vyráběná přímou a nebo nepřímou konverzí biomasy^{4,5,9}. Tyto postupy jsou považovány za perspektivní a v posledních letech jsou předmětem intenzivní výzkumné činnosti. Mezi přímé postupy konverze biomasy patří mžiková pyrolýza lignocelulosové biomasy, dále hydrotermické zpracování biomasy obsažené v komunálních a zemědělských odpadech označované jako HTU (Hydro Thermal Upgrading), jehož produktem je tzv. "bioropa" (biocrude) a dále také hydrogenační rafinace, resp. hydrokrakování rostlinných olejů^{4,9}. Nepřímý postup konverze biomasy na kapalná paliva označovaný BTL (Biomass to Liquids) zahrnuje v prvním kroku výrobu syntézního plynu a jeho čištění. Vyčištěný plyn lze pak následně použít pro výrobu syntetické ropy, resp. motorových paliv, především motorové nafty, a dále také methanolu a dimethyletheru Fischer-Tropschovu syntézou^{4,9}. Methanol může být použit jako palivo v zážehových motorech a dimethylether ve vznětových motorech.

Technické aspekty použití bioethanolu a bionafty jako pohonných hmot v dopravě

Fyzikálně-chemické vlastnosti

Využití bioethanolu v dopravě lze realizovat formou jeho přímého přidavku do automobilového benzínu, nebo přidavku ethyl-terc.-butyletheru (ETBE), k jehož výrobě je bioethanol použit. V upravených vozidlech může být jako pohonná hmota použit i samotný bioethanol. Podle EN 228 může automobilový benzin obsahovat max. 5 obj.% ethanolu, resp. 15 obj.% ETBE a obsah kyslíku může být max. 2,7 hm.%.

Ethanol má ve srovnání s benzinem větší oktanové číslo a výrazně menší tlak par^{4,10}. Velkým problémem je jeho chování ve směsi s benzinem. S přítomnými uhlovodíky totiž vytváří azeotropní směs s nižším bodem varu a tedy s větším tlakem nasycených par než má samotný benzin. Aby byly splněny požadavky na limitní tlak par, musí být v benzinovém poolu zmenšen podíl těkavých složek.

Problém představuje také přítomnost i malého množství vody, která má za následek, že směs ethanol-benzin se rozdělí na dvě fáze, přičemž ethanol přechází do vodné fáze, čímž dojde ke zhoršení kvality paliva^{4,10}.

Větší hustota ethanolu ve srovnání s benzinem nemůže kompenzovat jeho výrazně menší energetický obsah na jednotku objemu, který odpovídá cca 2/3 energetického obsahu benzínu. To se pochopitelně promítá do větší spotřeby tohoto paliva, resp. jeho směsi s benzinem.

ETBE je žádanou komponentou automobilových benzinů. Ve srovnání s benzinem vykazuje menší tlak par a má větší oktanové číslo a ve srovnání s alkoholy se s benzinem lépe mísí a vzniklá směs je stabilní⁴. Jeho vysoké oktanové číslo umožňuje reformulaci benzínu, tj. snížení obsahu aromátů. Přítomnost etheru v benzinu pak podporuje jeho dokonalejší spalování, což vede ke snížení emisí uhlovodíků a CO.

Kvalita vyrobené bionafty musí splňovat požadavky normy ČSN EN 14214. Je ovlivněna především složením mastných kyselin, resp. jejich triglyceridů v původní surovině. Pro kvalitu je dále nezbytné, aby transesterifikace triglyceridů proběhla pokud možno úplně, jinak v reakční směsi zůstávají nezreagované tri-, di- a monoglyceridy. Splnění max. přípustného obsahu celkového glycerolu ve vyrobené bionaftě (0,25 hm.%) vyžaduje minimálně 98% transesterifikaci¹¹. Přítomnost volného glycerolu má za následek jeho usazování ve skladovacích nádržích, tvorbu viskózních směsí, které mohou ucpávat palivové filtry a způsobit problémy při spalování paliva v motoru.

Dalším problémem z hlediska kvality bionafty je přítomná voda a sedimenty. Voda může být přítomna buď rozpuštěná, nebo ve formě suspendovaných kapiček. Zatímco bionafta je ve vodě nerozpustná, voda se v bionaftě rozpouští ve větší míře než v klasické minerální naftě.

Bionafta může obsahovat až 1500 ppm rozpuštěné vody, zatímco povoleno je maximálně 500 ppm. Problémem je i suspendovaná voda přispívající ke korozi vstřikovacích jednotek. Voda také přispívá k růstu mikroorganismů, které podporují tvorbu kyselých kalů ucpávajících palivové filtry. Sedimenty, které jsou tvořeny rzi a částicemi prachu a/nebo produkty oxidace paliva, představují stejný problém jako kyselé kalý¹¹.

Velmi důležitá je skladovací stabilita bionafty, tj. její odolnost vůči chemickým změnám při jejím dlouhodobém skladování, kterou významně ovlivňuje složení methyless-terů mastných kyselin¹¹.

Vliv na skladování a distribuci

Bionafta a v menší míře i její směsi s klasickou motorovou naftou se vyznačují horší odolností vůči změnám při déle trvajícím skladování. Důsledkem těchto změn je vznik úsad. Situace se ještě více zkomplikuje, pokud se do systému dostane voda. Ta pak napomáhá růstu mikrobů, které podporují tvorbu kyselých kalů ucpávajících palivové filtry stejně jako vzniklé úsady¹¹. Z toho vyplývá, že toto palivo nelze dlouhodobě skladovat a není vhodné ho přepravovat potrubními systémy. Jeho cesta ke konečnému uživateli, motoristovi, by měla proběhnout po jeho výrobě pokud možno co nejdříve a nejkratší cestou. V úvahu přicházejí dvě varianty distribuce tohoto paliva, a to doprava vyrobeného paliva přímo z terminálu výrobce do maloobchodní sítě nebo doprava obou složek paliva, FAME i motorové nafty, odděleně distribuční společností, kde je palivo z obou složek namícháno a následně dopraveno do maloobchodní sítě. K podobným problémům jako při déletrvajícím skladování paliva ve skladovacích nádržích může dojít i u déle odstaveného vozidla, které má toto palivo v nádrži a v palivovém systému.

U bioethanolu je situace ještě podstatně komplikovanější. Ve skladovacích ani přepravních systémech nesmí být žádná voda. Jak již bylo zmíněno, i malé množství vody má totiž za následek, že směs ethanol-benzin se rozdělí na dvě fáze, přičemž ethanol přechází do vodné fáze, čímž dojde ke zhoršení kvality paliva^{4,10}. Ethanol při tom funguje jako kosolvent, který napomáhá přechodu malých množství vody do směsi ethanol-benzin. Voda se shromažďuje u dna přepravních systémů, skladovacích nádrží a palivových systémů vozidel. Voda obvykle obsahuje částice rzi a dalších pevných nečistot. Tyto jednorázové nepředstavují vážný problém. Nicméně opakovaným používáním směsi ethanol-benzin se jejich množství v systému zvětšuje a je pak příčinou opakujících se problémů s ucpáváním filtrů a systémů dávkování paliva¹⁰.

Aby se zabránilo uvedeným problémům s vodou, je nutné vyloučit dopravu paliva potrubními přepravními systémy. Optimální postup distribuce je tedy opět doprava vyrobeného paliva přímo z terminálu výrobce do maloobchodní sítě. Nebo se distribuční společnosti dopraví obě složky, bioethanol i benzin, odděleně a ta pak palivo namíchá a následně je toto palivo dopraveno do maloobchodní sítě. Při tomto míchání je však situace odlišná, než při

míchání FAME a motorové nafty. Jak bylo řečeno výše, bioethanol a benzin mají rozdílné vlastnosti, především tlak par a oktanové číslo. Proto benzin dodávaný distribuční společností musí mít „zvláštní specifikaci“, jinými slovy musí mít takové vlastnosti, aby po jeho smíchání s bioethanolem vyrobené palivo splňovalo požadavky normy.

Vliv na provoz motorových vozidel

V posledních 10 letech byla prezentována celá řada studií zaměřených na hodnocení zkušeností získaných při používání bioethanolu a bionafty jako pohonných hmot v motorových vozidlech. Vyhodnocení dopadů na pohonné jednotky je nutné hledat především u výrobců pohonných jednotek, resp. motorových vozidel, jejichž stanovisko je v tomto rozhodující a promítá se do základních předpisů o možnosti provozování motorových vozidel s biopalivy, garancí apod.

V poslední době je pozornost zaměřována¹² na benziny obsahující 10 a 15 obj.% bioethanolu – tzv. směsi E 10 a E 15 – a používání lihobenzinové směsi E 85, resp. směsi obsahující do 85 obj.% bioethanolu v tzv. Fuel Flexible Vehicles – FFVs. Norma na kvalitu směsi E 85 byla v tomto roce přijata i v České republice (ČSN 65 6512).

Pokud se týká bionafty (FAME), její používání ve vznětových motorech je stálým předmětem celosvětové diskuse. Vyhodnocení praktických zkušeností používání FAME jednoznačně potvrdilo, že rozhodnutí o možnosti používání FAME a směsné motorové nafty (30 obj.% FAME) pro pohon vznětového motoru ovlivňuje především vstřikovací čerpadlo. Projevují se nežádoucí vlivy na těsnicí materiály a ve srovnání s klasickou motorovou naftou se při nízkých teplotách značně zvýší viskozita na téměř hraniční hodnotu pro provoz vstřikovacích čerpadel. Pro běžná vstřikovací čerpadla starých motorů, pokud jsou vybavena relativně odolným těsněním, jejich výrobci povolují naftu s obsahem FAME maximálně 10 obj.%, nezařučují však životnost čerpadel. Novodobě vstřikovací systémy pracují s vysokým vstřikovacím tlakem a recirkulací silně zahřátého paliva (Common rail, Pumpe und Düse). Toto zahřátí paliva má za následek vznik termooxidačních produktů vedoucích k poruchám v systému. Vzhledem k horší stlačitelnosti FAME je obtížné dosáhnout předepsaných vysokých vstřikovacích tlaků. Odstraňování poruch způsobených zalepováním funkčních dílů čerpadel je velmi obtížné pro špatnou rozpustnost úsad a znamená to obvykle provést nákladnou výměnu celého vstřikovacího systému. Tyto problémy nastávají i u směsi FAME s klasickou motorovou naftou.

Zásadním příspěvkem k problematice případného zvýšení obsahu bioethanolu, resp. bionafty na 10 obj.% je stanovisko Evropského sdružení výrobců motorových vozidel (ACEA), které v květnu 2005 v odpovědi na dotaz Evropské komise týkající se návrhu změny směrnice EU pro motorová paliva uvedlo¹³:

– Při obsahu bioethanolu a bionafty do 5 obj.% je nutno

revidovat EC směrnici tak, aby množství biopaliva ve směsích bylo průběžně monitorováno.

- ACEA principiálně neoponuje ověření nových předpisů pro přidavek bioethanolu a bionafty do 10 obj.%. Upozorňuje ale, že jejich současné výrobní kapacity v Evropě jsou zatím nedostatečné i pro dosažení jejich 5% obj. podílu ve všech palivech. Podle asociace není proto vhodné zavádění nové specifikace jako plošného standardu, pokud by zatím byl omezen jen na několik členských zemí.
- Musí pokračovat výroba a prodej motorových paliv dle 98/70/EC pro současný vozový park.

Možnosti využití bioethanolu a bionafty v dopravě v České republice

Bioethanol

Bioethanol se používal jako pohonná hmota v dopravě přechodně již v bývalém Československu a to ve 30. letech minulého století. Jeho využití pro tyto účely bylo dokonce legislativně upraveno. V současné době se bioethanol v dopravě v České republice nevyužívá. Změnu tohoto stavu by mělo přinést usnesení vlády ČR č. 833 ze dne 6. 8. 2003, kterým byl schválen program „Podpora výroby bioethanolu pro jeho přimíchávání do automobilových benzinů a motorové nafty, pro záměnu methanolu při výrobě methylesteru řepkového oleje a MTBE a jako alternativního paliva s podporou jeho uplatnění na tuzemském trhu“ Zmíněným usnesením bylo uloženo ministru zemědělství zajistit realizaci tohoto programu a vytvořit podmínky pro výrobu potřebného množství bioethanolu od 1. 1. 2007.

V České republice se předpokládala výstavba lihovarů pro výrobu bioethanolu určeného pro míchání do motorových paliv. Celková roční výrobní kapacita těchto lihovarů měla činit 2 mil. hl, tj. 160 kt bioethanolu, surovinou pro jeho výrobu měla být hustě setá pšenice. Výběrové řízení na výstavbu těchto lihovarů v rámci uvedené kvóty však bylo zrušeno (viz nařízení vlády č. 66, z 2. února 2005), a současně Ministerstvo zemědělství připustilo, že využití cukrové řepy jako suroviny pro výrobu bioethanolu představuje možnost, jak zmírnit dopad evropské reformy na zemědělce a výrobce cukru. Mezitím již byla zahájena výstavba dvou prvních lihovarů. Prvním by měl být lihovar ve Vrdech (roční kapacita cca 700 tis. hl) a druhý v Dobrušce (cca 800 tis. hl); v obou lihovarech by měla být zahájena výroba koncem roku 2006. V různé fázi rozpracování jsou pak další lihovarské kapacity. Zdá se tedy, že bioethanolu pro dopravu by měl být dostatek.

Původně plánovaná roční domácí produkce bioethanolu 2 mil hl by umožnila využití současné maximální výrobní kapacity ETBE, cca 80 kt rok⁻¹, České rafinářské, a.s., v rafinérii v Kralupech n/Vlt. a současně by byl k dispozici potřebný objem pro plošný přídavek 5 obj.% bioethanolu (v souladu s platnou normou pro kvalitu automobilových benzinů ČSN EN 228) do automobilových benzinů při

jejich předpokládané roční spotřebě 2100–2500 kt v období let 2005–2010 (cit.¹²). Výroba 2 mil hl bioethanolu by produkovala cca 175 kt lihových výpalků. I když jsou tyto výpalky dobrým krmivem, uplatnění tak velkého množství nemusí být zcela bezproblémové.

Výroba uvedeného množství ETBE spotřebuje 450 tis. hl bioethanolu a 43 kt isobutenu, což představuje maximální množství této uhlovodíkové suroviny, které lze v současné době zajistit z domácích zdrojů. Zbylých 1,55 mil hl bioethanolu by bylo k dispozici pro jeho přímé mísení do benzínu¹². Maximální možné zpracování bioethanolu ve formě ETBE lze jednoznačně doporučit, použití této komponenty automobilových benzinů je zcela bezproblémové, benziny s obsahem ETBE jsou plně kompatibilní s produktovodním systémem společnosti ČEPRO, a.s. a lze je dlouhodobě skladovat. Výrobu a míchání této komponenty v celém vyráběném objemu benzinů je schopna plně zajistit společnost Česká rafinářská, a.s., výroba je technicky zvládnutelná.

Z hlediska maximální spotřeby biosložek se však jeví nejvýhodnější výroba benzinů, které mimo bioethanol obsahují rovněž ETBE v koncentraci doložené tak, aby nebyla překročena zatím platná limitní hranice pro obsah kyslíku 2,7 hm.%. Při maximálním přípustném obsahu ethanolu v benzínu 5 obj.% může palivo obsahovat až 5,5 obj.% ETBE. Plošný přídavek ETBE, resp. bioethanolu v uvedeném množství odpovídá v přepočtu na energetický obsah zhruba 0,3–0,4 %, resp. 1,1 % e.o. očekávané roční hrubé spotřeby motorových paliv. Celkově by tak bylo možné s využitím bioethanolu v automobilových benzinech pokrýt zatím maximálně cca 1,5 % e.o. celkové spotřeby motorových paliv¹².

Tato varianta však může být nevýhodná pro rafinérii. Přínos této kombinace biosložek k oktanovému číslu výsledné směsi si pravděpodobně vyžádá snížení obsahu vysokooktanové aromatické frakce z katalytického reformování, pro kterou prakticky není žádné jiné uplatnění. V bilanci benzinového poolu budou rovněž přebývat lehké uhlovodíkové podíly, jejichž zastoupení bude nutno v benzinech snížit z důvodu vysokého tlaku par. I tyto složky bude obtížné ekonomicky uplatnit. Pro Českou rafinářskou, a.s. dále varianta plošného přídavku ETBE do všech vyráběných benzinů znamená nutnost transportu velkých objemů této komponenty z rafinérie Kralupy do rafinérie Litvínov.

Zavedení benzinů obsahujících bioethanol bude vyžadovat změny v oblasti přepravy a distribuce. Pro tyto benziny není v rámci EU povoleno dlouhodobé skladování ve státních hmotných rezervách (SHR), které je prováděno prostřednictvím společnosti ČEPRO, a.s. Produkty pro SHR jsou v rámci systému společnosti ČEPRO, a.s. dodávány společně s ostatními palivy potrubní cestou. Veškeré potrubní dodávky benzínu v systému společnosti ČEPRO, a.s., z tuzemska i zahraničí, bude nutno realizovat bez přídavku bioethanolu a tento dodávat odděleně. Pro uvolňování a distribuci paliv již společnost ČEPRO, a.s. získala status daňových skladů a dále bude muset vybavit tyto sklady i potřebným technologickým zařízením pro přída-

vek a míchání biosložek a kontrolu kvality paliv. I Česká rafinářská, a.s., dodávající část vyráběného benzinu přímo z vlastních terminálů do distribuční sítě, bude muset instalovat technologické zařízení umožňující přidávání a mísení biopaliv přímo ve výrobním proudu.

Bionafta

Základní indikativní cíl, tj. náhradu 2 % e.o. klasických kapalných motorových paliv biopalivy, je v podmínkách ČR možné splnit s využitím pouze MEŘO ve formě jeho přídavku do běžných motorových naft (do 5 obj.%) a směsných naft (30 obj.%) a nebo jako čisté bionafty. Pro období 2006–2007 by postačilo pro tyto účely 150 kt rok⁻¹ MEŘO, v období 2007–2010 pak 170 kt rok⁻¹ (cit.¹²). Toto množství MEŘO by mělo být možné zajistit z tuzemských zdrojů. Lze konstatovat, že výroba motorových naft s přídavkem MEŘO je méně problematická a v ČR schůdnější než výroba benzinů s přídavkem bioethanolu.

Lze doporučit, aby maximální možné množství MEŘO bylo spotřebováno ve formě směsné nafty s 30 obj. % biosložky nebo i čisté bionafty v oddělené distribuční síti v sektoru zemědělské a lesní výroby, popř. v sektoru stavebnictví¹². Jedná se o sektory s poměrně velkou spotřebou motorové nafty, které by měly být schopny spotřebovat větší objemy směsné nafty a bionafty (250–300 kt rok⁻¹) bez větších technických problémů¹². Podle posledních informací však Ministerstvo zemědělství použití čisté bionafty ve svém sektoru zatím odmítlo.

Pokud se týká výroby MEŘO, ta je v ČR značně roztržštěná. Zajišťuje ji zhruba 16 subjektů, z nichž většina má velmi malou výrobní kapacitu. Celková roční výrobní kapacita MEŘO, 190 kt, není zatím plně využívána. V roce 2005 bylo vyrobeno 118 kt bionafty, prakticky celá produkce, 115 kt, ale byla exportována. U malých jednotek je ke zvažení větší energetická náročnost výroby a její horší ekonomika. Dále také není zcela jasné, do jaké míry jednotlivé výroby budou schopny trvale plnit jakostní parametry dle ČSN EN 14214. Splnění těchto parametrů je základní podmínkou pro použití MEŘO k míchání do motorové nafty.

Minimální indikativní cíl spotřeby biopaliv v r. 2010 ve výši 5,75 % e.o. celkové spotřeby motorových paliv by bylo možné čistě teoreticky zajistit vymícháním či přímou spotřebou 300–410 kt MEŘO a současně 1,9–2,2 mil hl bioethanolu¹². Indikativní cíl pro r. 2010 tedy vyvolává výrazný tlak na intenzifikaci produkce MEŘO, počínaje vypěstováním řepky, navýšením výrobních kapacit esteru, zhodnocením výrazně většího množství vedlejších produktů (glycerinu) a ve finále i vyřešením technických aspektů spojených s manipulací s velkými objemy surovin při přepravě a míchání.

Důležitou úlohu při využívání biopaliv jako pohonných hmot v dopravě má legislativa. V členských zemích EU jsou biopaliva různým způsobem podporována, např. v SRN zhruba 50% dotací na výstupu lihovarů a/nebo nulovou spotřební daní, pokud je palivo dodáno na domácí

trh. Forma podpory využití biopaliv v dopravě byla v poslední době předmětem intenzivní diskuse i v České republice. Nakonec česká vláda v září 2006 rozhodla program využití biopaliv v dopravě realizovat bez jakékoliv podpory, což může způsobit problémy. Problémem je i nevyhovující legislativa, která byla zatím vytvářena zcela nekoordinovaně a bez potřebné návaznosti. Odrážely se v ní mnohdy zcela protichůdné názory jednotlivých zainteresovaných oborů. Legislativa není vůbec připravena na ostrý start programu využití biopaliv v dopravě od 1. ledna 2007. Již dnes se hovoří o posunu tohoto termínu zhruba do poloviny příštího roku. Na potřebných legislativních změnách budou muset spolupracovat všechna zainteresovaná ministerstva. Klíčovou roli by mělo hrát Ministerstvo životního prostředí, nejdůležitějších úprav totiž dozná zákon o ochraně ovzduší. Ministerstvo zemědělství bude muset změnit vyhlášku o lihu, Ministerstvo financí zákon o spotřební dani a v neposlední řadě bude muset být připraven i prováděcí předpis definující způsob přimíchávání biopaliv.

Jinak lze předpokládat, že další vývoj v oblasti biopaliv v EU bude značně závislý především na přístupu členských zemí s rozhodujícím vlivem. Pokud budou biopaliva v těchto zemích ve větší míře zavedena, bude pravděpodobně tlak na jejich větší využití i v ostatních členských zemích. Není rovněž vyloučeno, že pokud se členské země dobrovolně v dostatečné míře nezaváží k naplňování směrnice 2003/30/ES, bude se Evropská komise pravděpodobně snažit o zavedení povinných, nikoliv pouze indikativních cílů.

Tato práce vznikla za podpory grantu MŠMT ČR č. MSM 6046137304.

LITERATURA

1. White Paper „European transport policy for 2010: time to decide“, COM (2001) 370 final, Brusel, 12. 9. 2001.
2. Proposal for a Directive of the European Parliament and of the Council on the use of biofuels for transport and proposal for a Council Directive – amending Directive 92/81/EEC with regard to the possibility of applying a reduced rate of excise duty on certain mineral oils containing biofuels and on biofuels“ COM (2001) 547 final, Brusel, 7.11. 2001.
3. Kosaric N., v knize: *Biotechnology*, 2. vyd. (Rehm H. J., Reed G., Pühler A., Stadler P., ed.), Vol. 6, s. 123. VCH Publisher, Weinheim 1996.
4. Van Thuil E., Roos C. J., Beurskens L. W. M.: „An overview of biofuels technologies, market and policy in Europe“, ECN 7.7449.02.01., Amsterdam, únor 2003.
5. Bundesministerium für Verbraucherschutz, Ernährung und Landwirtschaft, Innovation in the production of bioethanol and their implications for energy and greenhouse gas balances, bilanční zpráva, Münster 2005.

6. International Energy Agency: Biofuels for Transport, An International Perspective, s. 33 (2004).
7. Warabi Y., Kusdiana D., Saka S.: Bioresource Technol. 91, 283 (2004).
8. Zagonel G. F., Penalta-Zamora P. G., Ramos L. P.: Production of ethyl esters from crude soybean oil: Optimization of reaction yields using 2 experimental design and development of a new analytical strategy for reaction control, *5th International Biomass Conference, Orlando, USA, 17. – 21. 9. 2004.*
9. Van Thuil E., Van Ree R., de Lange T.J.: „Biofuel production chains“, Utrecht University, Report NNES-2001-00619, Utrecht University, Holandsko prosinec 2003.
10. National Academy of Science, Report of the Committee to review the R&D strategy for biomass derived ethanol and biodiesel transportation fuels, National Academy Press, Washington 2003.
11. Van Gerpen J.: Biodiesel production and fuel quality, www.uidaho.edu/bioenergy/biodiesel/Ed/publication/01.pdf.
12. Šebor G., Pospíšil M., Žákovec J.: Technicko-ekonomická analýza vhodných alternativních paliv v dopravě, výzkumná zpráva vypracovaná pro MD ČR, VŠCHT Praha, červen 2006.
13. ACEA, Stakeholders meeting on response to the fuel directive proposed changes, Brusel, květen 2005.

G. Šebor, M. Pospíšil, and D. Maxa (*Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Utilization of Liquid Biofuels in Transport**

In this paper, ways of the production of liquid biofuels, which can be used as motor fuels in transport sector, are briefly described. The technical problems connected with the use of bioethanol and biodiesel in transport and possibilities of their utilization in transport sector in the Czech Republic are discussed.

PERSPEKTIVA VYUŽITÍ BITUMENOVÝCH PÍSKŮ A KEROGENNÍCH HORNIN PŘI VÝROBĚ POHONNÝCH HMOT

JOSEF BLAŽEK a DANIEL MAXA

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

Klíčová slova: bitumen, bitumenový písek, kerogen, syntetická ropa, extra těžká ropa

Úvod

Bitumenové písky (bituminous sands), které se označují také jako ropné písky (oil sands), obsahují typicky 75 až 80 obj.% anorganických látek (většinou písek, v malém množství hlína a jiné minerály), 3–5 obj.% vody a 10 až 18 obj.% bitumenu (vysokoviskózní směs organických sloučenin rozpustná v organických rozpouštědlech)¹.

Bitumen je podobný extra těžké ropě. Oba mají hustotu obvykle větší než 1,00 g cm⁻³, bitumen má ale viskozitu v ložisku větší než 10 Pa s, kdežto extra těžká ropa menší než 10 Pa s (v ložisku je mobilní)^{2,3}. Protože teplota v ložisku závisí na zeměpisné poloze ložiska a roste s jeho hloubkou, nemusí se vlastnosti bitumenu a extra těžké ropy lišit.

Kerogenní horniny, které se často označují jako živičné, olejové, ropné nebo hořlavé břidlice (oil shale), jsou sedimentární horniny, jejichž termickým rozkladem vzniká minimálně 42 l kapalných organických sloučenin na tunu horniny⁴. Kerogenní horniny obsahují obvykle 13–23 hm.% organických látek², jejichž převážnou část (80–99 hm.%) tvoří kerogen (tuhé vysokomolekulární organické látky nerozpustné v organických rozpouštědlech) a malou část bitumen⁵. Hlavními složkami anorganické části kerogenních hornin jsou buď uhlíčitany, zejména kalcit a dolomit (kerogenní vápence), nebo křemičité minerály, zejména křemen a různé hlinitokřemičitaný (kerogenní břidlice)^{4,6}.

Bitumen se považuje za zbytek ropy, ze které byly odstraněny těžavější frakce, když se dostala blíže k povrchu. Na této přeměně se podílely biodegradace, vymývání vodou, abiotická oxidace, odpařování atd².

Kerogen vznikl hlavně z řas (typ I) a planktonu (typ II) odumřelých ve sladkovodních jezerech a v mořích, vzácně i z kontinentálních rostlin (typ III). Při poklesu kerogenu do vhodných hloubek zemské kůry může jeho přeměnou vzniknout ropa⁵.

Zásoby bitumenu, extra těžké ropy a kerogenu

Celkové množství² bitumenu ve světě se odhaduje na 412 Gt, extra těžké ropy na 330 Gt a syntetické ropy teoreticky získatelné z kerogenních hornin na 488 Gt. Celkové zásoby těchto zdrojů fosilního uhlíku výrazně převyšují ověřené těžitelné (144 Gt) i netěžitelné (495 Gt) zásoby konvenční ropy^{3,7}.

Největší naleziště bitumenových písků jsou v Kanadě (259 Gt), menší v Nigérii (67 Gt), Kazachstánu (40 GT), Rusku (32 GT) a dalších státech². Extra těžké ropy se v ohromném množství vyskytují jen ve Venezuele (322 Gt), malé jsou v Iráku (3,5 Gt) a dalších státech². Kerogenní horniny se v největším množství nacházejí v USA (380 Gt syntetické ropy), následuje Rusko (35 Gt), Kongo (14 Gt), Brazílie (12 Gt) a další státy².

Složení a vlastnosti bitumenu a kerogenu

Vlastnosti a složení bitumenu z oblasti Athabasca (Kanada), složení organických látek z kerogenních hornin (dále kerogen) z USA (ložisko Green River) a Estonska (Kukersit) jsou uvedeny v tabulce I. V porovnání s vakuovým zbytkem z ruské ropy Ural (VZ Ural), která se zpracovává v ČR, má tento bitumen menší viskozitu a bod měknutí, prakticky stejný atomární poměr H/C, ale větší obsahy asfaltenů, síry a kovů (V, Ni). Bitumen Athabasca obsahuje 18 hm.% frakcí vroucích do 350 °C a 26 hm.% vakuových destilátů⁸.

Tabulka I
Příklad vlastností bitumenu^{8,9}, kerogenu⁵ a VZ Ural

Vlastnost	Bitumen Athabasca	Kerogen Green River	Kukersit	VZ Ural
Viskozita ^a , Pa s	0,2–0,5	–	–	4,8
Bod měknutí, °C	10	–	–	45
S, hm.%	5,5	2,6	2,2	2,7
N, hm.%	0,4	3,9	0,4	0,6
O, hm.% ^b	0,2	8,4	15,6	0,4
H/C atomární	1,47	1,43	1,34	1,46
V, mg kg ⁻¹	250	–	–	160
Ni, mg kg ⁻¹	100	–	–	50
Asfalteny ^c , hm.%	17	–	–	6,8

^a Dyn. viskozita při 100 °C, ^b dopočtem, ^c srážená *n*-heptanem

Kerogen se od bitumenu a ropných zbytků liší hlavně tím, že je nerozpustný v organických rozpouštědlech, i při vyšších teplotách je tuhý, má menší atomární poměr H/C a obsahuje výrazně větší množství kyslíku a často i dusíku⁵.

Těžba bitumenu a extra těžké ropy

Při získávání bitumenu a extra těžké ropy se komerčně používají:

- extrakce horkou vodou z vytěžených bitumenových písků,
- těžba podporovaná vtláčením vodní páry,
- těžba těžkých rop s příměsí písku.

Extrakce bitumenu horkou vodou

V Kanadě se cca 10 % zásob bitumenu nachází v ložiscích s vrstvou nadloží do 75 m. Z těchto ložisek se bitumenové písky těží povrchovou těžbou po skrývce nadloží¹⁰.

Vytěžený bitumenový písek se rozdrtí, smíchá se s vodou ohřátou na 35 až 50 °C a obvykle i s malým množstvím NaOH. Vzniklá suspenze se potrubím dopravuje do extrakčního závodu, kde se smíchá s další horkou vodou a vzduchem a poté se vede do primární separační nádoby, kde se při teplotě 35–50 °C vytvoří 3 zóny^{1,10}.

Z horní zóny se odtahuje hustá pěna tvořená bitumenem (cca 60 hm.%) přichyceným na bublinky vzduchu, vodou (cca 30 hm.%) a zbytky jemnozrnných anorganických látek (cca 10 hm.%). Tato pěna se zředí benzinem (nebo jinou lehkou frakcí) a vede se do soustavy nakloněných deskových usazováků a centrifug, ve kterých se oddělí benzinový roztok bitumenu od minerálních látek a vody¹¹. Benzinem zředěný bitumen se potrubím dlouhým až několik set kilometrů dopravuje na další zpracování¹⁰.

Suspenze vody, bitumenového písku a hlíny s obtížně odstranitelným bitumenem, která se zdržuje ve střední části separátoru, se vede na flotaci, kde získá další bitumen ve formě pěny¹⁰. Písek smíchaný s vodou se ze spodní části separátoru čerpá do odpadních rybníků, kde se nechá sedimentovat¹⁰.

Účinnost extrakce bitumenu je až 91 %, celkový koeficient vytěžitelnosti bitumenu je 83–90 % (cit.¹⁰). Ve srovnání s in situ metodami se produkují menší emise skleníkových plynů, protože separace probíhá při nižší teplotě. Nevýhodou je manipulace s ohromným množstvím nadloží, ukládání velkých množství vyextrahovaného písku na skládky (odpadní rybníky) a nutnost pozdější rekultivace vytěžených ložisek.

Těžba podporovaná vtláčením vodní páry

Vtlačování vysokotlaké horké páry do ložiska jednak ložisko vyhřívá, tím snižuje viskozitu bitumenu (nebo extra těžké ropy), jednak ulehčuje separaci bitumenu od

zrn písku a vytváří kanálky a praskliny v mateřské hornině, kterými poté teče bitumen k těžebnímu vrtu^{10,11}. Vzhledem k potřebě páry na vyhřívání ložiska, při její výrobě se obvykle spaluje zemní plyn, se zvětšují emise oxidu uhličitého.

Těžba bitumenu podporovaná cyklickým vtláčením páry probíhá ve třech fázích. Nejprve se několik týdnů vhná do ložiska horká pára, poté se několik týdnů nechává dodané teplo a horká voda vsáknout do ložiska a ve třetí fázi se stejným vrtem několik týdnů až měsíců čerpá na povrch ohřátá směs vody a bitumenu. Když se produkce bitumenu výrazně sníží, zahájí se další cyklus vtláčováním horké páry. Jeden cyklus trvá typicky 6–8 měsíců^{1,10}. Při těžbě touto metodou se dosahuje 20–25 % vytěžitelnosti bitumenu¹.

Při těžbě bitumenu podporované trvalým vtláčením páry se používají hlavně páry horizontálních vrtů¹². Jedním vrtem se trvale vtláčuje do ložiska vysokotlaká pára a druhým vrtem se těží ohřátá směs vody a bitumenu. Horizontální část vrtu, kterým se vtláčuje horká pára, bývá vybudována několik metrů (např. 5 m) nad těžebním vrtem, vrty bývají v horizontální části dlouhé 500–1000 m. Při tomto způsobu těžby se dosahuje cca 40% vytěžitelnosti bitumenu³.

Těžba těžkých rop s příměsí písku

Extra těžkou ropu lze těžít pomocí speciálních pump, které mohou čerpat viskózní ropu s 1–8 obj.% písku. Tím, že se písek z okolí těžní sondy čerpá na povrch, se zlepšuje propustnost horniny v okolí sondy, a tím přítok ropy k sondě. K čerpadlu se často přivádí ředidlo (lehká ropná frakce), které snižuje viskozitu a bod tuhnutí těžené ropy. Aby se dosáhlo velké produktivity, používají se multilaterální horizontální vrty (s mnoha postranními větvemi)¹².

Zpracování bitumenu a extra těžké ropy

Bitumen a extra těžkou ropu nelze vzhledem k jejich velké viskozitě bez úpravy dopravovat klasickými ropovody. K jejich přepravě a zpracování před exportem se využívá:

- naředění lehkou frakcí nebo lehkou ropou,
- přeprava při zvýšené teplotě,
- částečná rafinace pomocí štěpných procesů.

K ředění bitumenu a extra těžké ropy se používají lehká syntetická ropa získaná jejich přeměnou štěpnými procesy, lehké konvenční ropy, plynový kondenzát nebo lehká ropná frakce (např. benzin). Někdy se zředěný bitumen dopravuje jen do úpravárenské rafinerie, kde se lehká frakce použitá k ředění vydestiluje a samostatným potrubím se vrátí na místo těžby. Z bitumenu se vyrobí syntetická ropa.

Bitumen ohřátý na vhodnou teplotu (např. na 120 °C) lze dopravovat dobře izolovaným potrubím nebo ohříváním izolovaným potrubím do úpravárenské rafinerie, kde

Tabulka II
Vlastnosti ropy Ural a rop získaných hydrokrakováním bitumenu¹³

Vlastnost	Premium	Heavy	Ural
Hustota při 15 °C, kg m ⁻³	847	937	863
Obsah síry, hm. %	0,04	2,1	1,55
Frakční složení, hm. %			
Lehký benzin	5,7	3,2	5,6
Těžký benzin	12,3	11,0	12,4
Petrolej	28,4	9,7	13,3
Plynový olej	31,1	8,5	14,5
Lehký vakuový destilát	16,7	13,7	18,0
Těžký vakuový destilát	5,6	26,4	14,9
Vakuový zbytek	–	27,1	21,3

se dále zpracovává. Náklady na vybudování a provozování ropovodu při zvýšené teplotě jsou větší než u klasického ropovodu, není ale potřeba vybudovat separátní potrubí pro recykl ředidla³.

Bitumen i extra těžká ropa se často pomocí štěpných procesů přeměňují na syntetickou ropu, která se dopravuje a zpracovává obdobně jako konvenční druhy ropy. Ke štěpení bitumenu se používá koksování a/nebo katalytické hydrokrakování. Destiláty získané atmosférickou destilací bitumenu a destiláty z koksování a hydrokrakování se obvykle dále upravují katalytickou hydrorafinací^{1,2,10}.

Výhodou hydrokrakování (obvykle s vroucím ložem) je větší konverze bitumenu na syntetickou ropu a její lepší kvalita, nevýhodou jsou větší investiční i provozní náklady a velká spotřeba vodíku^{1,10}. Jako příklad je v tabulce II uvedeno složení dvou druhů syntetické ropy Albion Synthetic získané kombinací hydrokrakování a hydrorafinace bitumenu¹³ a pro porovnání i složení ruské ropy Ural.

Těžba a zpracování kerogenních hornin

Kerogenní horniny těží v Estonsku (cca 12 Mt), Brazílii (2,5 Mt), Číně (1,5 Mt), Rusku (1,1 Mt), Německu (0,37 Mt) a Austrálii (cca 0,5 Mt, vše těžba v roce 2002)². Kerogenní horniny se využívají na výrobu:

- elektrické energie a/nebo tepla (spalováním),
- syntetické ropy (termickým rozkladem kerogenu),
- cementu (při vhodném složení anorganického podílu).

Některé kerogenní horniny se nachází poměrně blízko povrchu, lze je proto těžit povrchovým způsobem, jiné se nachází v hloubce několika desítek až stovek metrů, proto se musí těžit hlubinným způsobem nebo zpracovat přímo v ložisku (in situ).

Výroba syntetické ropy

Syntetická ropa se vyrábí rozkladem kerogenu při teplotách obvykle 480–520 °C. Při tomto rozkladu se tuhý kerogen přeměňuje na plynné sloučeniny, kapalnou frakci a tuhý uhlíkatý zbytek (polokoks), který zůstane vázán na anorganický podíl horniny.

V roce 2002 bylo z kerogenních hornin vyrobeno² celkem 578 kt syntetické ropy, z toho v Estonsku 275 kt, v Brazílii 157 kt, v Číně 100 kt a v Austrálii 46 kt.

Rozklad kerogenních hornin se provádí:

- v retortách s přímým ohřevem horkými spaliny,
- v reaktorech s pevným přenašečem tepla.

V retortách (šachtových pecích) se teplo potřebné pro rozklad horniny dodává stykem se spaliny, které vznikají spalováním plynu, který se získá při rozkladu kerogenní horniny⁴. Část potřebného tepla se obvykle získá také spalováním polokoksu, který zůstane po rozkladu kerogenu na popelovinách. Spalování polokoksu v retortách je ale neúplné, takže na využití hornině zůstává ještě značná část organických látek (při retortování Kukersitu 6–12 hm.%)⁶.

V reaktorech s pevným přenašečem tepla se teplo potřebné pro rozklad horniny dodává obvykle mísením s horkým popelem, který odpadá po spálení polokoksu, který zůstal po rozkladu kerogenu na anorganické části horniny⁴.

Poloprovozně byl vyzkoušen také rozklad kerogenních hornin v podzemních retortách. Teplo potřebné pro rozklad horniny se dodává stykem se spaliny, které vznikají spalováním polokoksu, který zbude po rozkladu kerogenu.

Výhodou zpracování kerogenních hornin ve sloji jsou menší náklady spojené s dopravou horniny na povrch a s ukládáním velkého množství popela na skládky. Nevýhodou jsou velké náklady na budování podzemních retort, menší výtěžky syntetické ropy, její proměnná kvalita, obtížné řízení procesu a malá výhřevnost získaného topného plynu⁹.

Syntetická ropa vyrobená štěpením kerogenních hornin obsahuje velké množství nenasycených sloučenin a sloučenin obsahujících heteroatomy (tabulka III). Při výrobě pohonných hmot je nutno získané lehčí frakce nejprve podrobit důkladné hydrogenační rafinaci, a pak zpra-

Tabulka III
Vlastnosti syntetické ropy vyrobené rozkladem kerogenu^{4,14}

Kerogenní hornina	Kukersit	Green River
Výtěžek syntetické ropy, hm. %	13,6	9,4
Hustota při 20 °C, kg m ⁻³	968	925
Obsah síry, hm. %	0,8	0,9
Obsah dusíku, hm. %	–	1,9
Obsah kyslíku, hm. %	6,1	0,8
Atomární poměr H/C	1,45	1,61

covat obvyklými rafinérskými procesy. Těžké frakce se musí štěpit pomocí koksování a/nebo hydrokrakování, aby se zvýšil výtěžek frakcí použitelných pro výrobu pohonných hmot.

Výhled těžby a zpracování bitumenu a extra těžké ropy

V roce 2003 se v Kanadě vytěžilo cca 55 Mt bitumenu, z toho 36 Mt povrchovou těžbou, 13 Mt v ložisku s podporou páry a 6 Mt v ložisku bez ohřevu¹⁵. Podle existujících, budovaných a připravovaných projektů by do roku 2010 měla produkce syntetické ropy z ex situ získaného bitumenu stoupnout na 70–80 Mt rok⁻¹ a produkce bitumenu z in situ projektů na cca 70 Mt rok⁻¹ (cit.³).

Ve Venezuele se v roce 2002 vytěžilo cca 28 Mt extra těžké ropy². Ve stádiu výstavby a studií je několik projektů, které by měly do roku 2010 zvýšit její těžbu na cca 55 Mt rok⁻¹ (cit.³).

Dodací ceny, které zahrnují investiční náklady, výrobní náklady a návratnost investovaného kapitálu 10 až 12 %, se v roce 2004 v závislosti na druhu projektu a kvalitě dodávané syntetické ropy pohybovaly mezi 19 až 24 USD za barel¹, což při současných cenách ropy přináší extrémně vysoké zisky.

Výhled těžby a zpracování kerogenu

Při těžbě a zpracování kerogenních hornin vzniká ohromné množství tuhého odpadu. Na 1 t syntetické ropy vyrobené v retortách připadají v Estonsku 3 t využitě horniny. Popel vznikající při spalování kerogenní horniny i využitá hornina nebo popel odpadající při výrobě syntetické ropy jsou klasifikovány jako nebezpečné odpady⁶, protože obsahují toxické kovy (Ti, Cd, Sr, V, Ni, Zn atd.) a zbytky organických látek včetně různých fenolů a polyaromátů. Tyto odpady se ukládají do odpadních rybníků. Výluhy odpadů dešťovou vodou mohou zamořovat jak povrchovou, tak podzemní vodu⁶.

Estonská vláda se snaží udržet těžbu a zpracování Kukersitu i po vstupu Estonska do Evropské unie, se kterým je spojena postupná liberalizace trhu a přechod na větší ochranu životního prostředí. Dle dat z roku 2000 je výroba elektřiny spalováním Kukersitu konkurence schopná při ceně uhlí nad 40 USD/t, výroba syntetické ropy z Kukersitu při ceně ropy nad 25 USD/bbl (cit.¹⁶). Kukersit ale patří mezi kerogenní horniny s výjimečně velkým obsahem kerogenu.

V Austrálii bylo v roce 2002 vyrobeno retortováním kerogenní horniny 46 kt lehké syntetické ropy. Původní plány počítaly s postupným rozšiřováním této výroby až na 10 Mt během let 2010–2013, na kterou by se spotřebovalo cca 140 Mt horniny². Projekt byl ale v prosinci 2004 přerušen¹⁷.

V Číně se zpracovávají hlavně kerogenní horniny,

kteří se těží jako vedlejší produkt při odstraňování nadložní vrstvy uhelných dolů. V roce 2002 z nich bylo vyrobeno cca 100 kt syntetické ropy². Vzhledem k příznivým ekonomickým údajům z poslední doby je plánováno rozšíření výroby na cca 2,0 Mt syntetické ropy za rok².

V USA bylo několik projektů na využití kerogenních hornin, jejich rozvoj byl iniciován zejména ropnými krizemi v letech 1973 a 1979. Např. firma Unocal vyráběla v letech 1980–1991 retortováním kerogenních hornin syntetickou ropu, jejíž maximální produkce dosahovala 0,6 Mt rok⁻¹ (cit.²).

Závěr

Ohromné zásoby extra těžké ropy, bitumenu a kerogenu mají velký strategický význam zejména pro průmyslově vyspělé státy dovážející ropu, protože převážná část těchto zásob se nachází mimo oblast Středního východu.

Ve Venezuele a v Kanadě se budují a připravují projekty, které by měly zvýšit celkovou produkci extra těžké ropy a bitumenu z cca 80 Mt v roce 2003 na více než 200 Mt v roce 2010.

Kerogenní horniny se využívají v množství cca 18 Mt zejména k výrobě syntetické ropy, elektrické energie a tepla. Zpracování kerogenních hornin je ale většinou nerentabilní nebo nespĺňuje ekologické standardy vyspělých států.

Výroba syntetické ropy z kerogenních hornin je velmi nákladná a dochází při ní k ohromnému zatížením životního prostředí. Nelze proto očekávat, že by tato výroba byla schopna nahradit velkou část současně těženého množství ropy.

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

LITERATURA

- Engelhardt R., Todirescu M.: *An introduction to development in Alberta's oil sands*. Center for Energy Economics, the University of Texas at Austin, 2005. <http://www.beg.utexas.edu/energyecon/thinkcorner/Alberta%20Oil%20Sands.pdf>, staženo 23. 8. 2005.
- World Energy Council: *2004 Survey of Energy Resources*. (Trinaman J., Clarke A., ed.). Elsevier, London 2004.
- Saniere A., Hénaut I., Argillier J. F.: *Oil Gas Sci. Tech. Rev. IFP* 59, 455 (2004).
- Weiss H.-J.: *Oil shale*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7. vyd., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2005.
- Tissot B. P., Welte D. H.: *Petroleum Formation and Occurrence. A New Approach to Oil and Gas Exploration*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg 1978.
- Gavrilova O., Randra T., Vallner L., Strandberg M., Vilu R.: *Life Cycle Analysis of the Estonian Oil Shale Industry*. Estonian Fund for Nature and Tallinn Uni-

- versity of Technology, Tallinn 2005. http://www.elfond.ee/failid/Oil_Shale_Life_Cycle.pdf, staženo 7. 2. 2006.
7. British Petroleum: *BP Statistical Review of World Energy June 2005*. <http://www.bp.com/statisticalreview>, staženo 12. 7. 2005.
 8. Berkowitz N.: *Fossil Hydrocarbons, Chemistry and Technology*. Academic Press, London 1997.
 9. Lee S: *Alternative Fuels*. Taylor & Francis, London 1996.
 10. Oil Sands Discovery Centre: *The Oil Sands Story*. http://www.oilsandsdiscovery.com/oil_sands_story/facts.html, staženo 1. 10. 2005.
 11. Syncrude Canada Ltd.: *What we do at syncrude*. <http://www.syncrude.com>, staženo 4. 10. 2005.
 12. Curtis C., Kopper R., Decoster E., Guzmán-García A., Huggins C., Knauer L., Minner M., Kupsch N., Linares L. M., Rough H., Waite M.: *Oilfield Review, Autumn 2002*, 30.
 13. WesternOilSands: *Oil sands introduction*. <http://www.westernoilsands.com/html/business/introduction.html>, staženo 3. 10. 2005.
 14. Koel M.: *Estonian Oil Shale*. <http://www.kirj.ee/oilshale/Est-OS.htm>, staženo 7. 2. 2006.
 15. Alberta Department of Energy: *Alberta's Oil Sands*. <http://www.energy.gov.ab.ca/docs/oilsands/pdfs/osgenbrf.pdf>, staženo 17. 9. 2005.
 16. Brendow K.: *Oil Shale 20*, 81 (2003).
 17. Queensland Government: *Queensland Energy Resources*. http://www.sdi.qld.gov.au/dsdweb/v3/guis/templates/content/gui_cue_cntnhtml.cfm?id=12577, staženo 26. 1. 2006.

J. Blažek and D. Maxa (*Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Perspectives of Bituminous Sands and Oil Shale in the Production of Motor Fuels**

Bituminous sands, extra-heavy oil and oil shale in great quantities exist worldwide. The technologies that have been developed and used for extraction and upgrading of bitumen and extra-heavy oil have enabled their profitable sale on the oil market. It is expected that their worldwide production will increase from 80 Mt in the year 2003 to 200 Mt in the year 2010. Extraction and utilization of oil shale for electricity generation or synthetic crude oil production are mostly unprofitable or do not comply with an advanced hazardous waste legislation. Therefore, their large utilization is not likely in the next decades.

NOVÁ GENERACE MOTOROVÝCH OLEJŮ

JAROSLAV ČERNÝ

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

Klíčová slova: motorový olej, emise, Euro IV

Emisní limity Euro IV

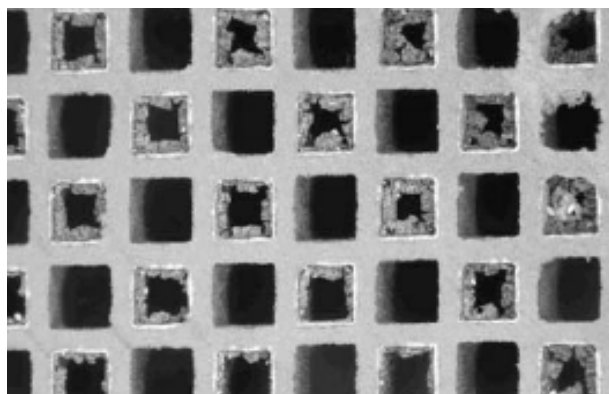
V roce 2005 byly uvedeny v platnost nové emisní limity výfukových plynů automobilů Euro IV. Tyto limity zahrnují všechny sledované škodliviny, tj. oxid uhelnatý, oxidy dusíku, množství nespálených uhlovodíků a množství částic (sazí) ve výfukových plynech. Oproti dřívějšímu souboru limitů Euro III došlo ke znatelnému zpřísnění. Plnění těchto limitů u nově produkováných automobilů je povinné od roku 2007.

Přísnější limity Euro IV byly vyvolány potřebou zabezpečit kvalitnější čištění výfukových plynů. Zatímco u benzinových motorů téměř vše vyřeší trojcestný katalyzátor, u dieselových motorů je problematické snížení koncentrace oxidů dusíků a pevných částic ve výfukových emisích. Z těchto důvodů se do praxe začaly uvádět některé systémy, které u dieselových motorů efektivně snižují obsahy sledovaných škodlivin. Již delší dobu jsou v běžném provozu tzv. EGR systémy¹, které při malém až průměrném zatížení motoru recirkulují část výfukových spalin zpět do motoru. Jako inert tak zmenšují efektivní objem válců a díky řízení procesu vstříkovaní i spotřebu paliva a tím i množství emitovaných škodlivin. Jedním z dalších způsobů úpravy výfukových plynů je tzv. katalyzátor SCR (selektivně katalytická redukce), který velmi efektivně likviduje oxidy dusíku ve výfukových plynech jejich redukcí roztokem močoviny na inertní dusík^{2,3}.

Snižování obsahu pevných částic ve výfukových plynech je úkolem různých zachytovacích zařízení ve výfukovém traktu. Nejznámější jsou tzv. zařízení DPF (Diesel Particulate Filter), tj. filtr pevných částic, a kontinuální regenerativní záchyt částic (CRT)⁴. Tyto filtry zachytávají pevné částice ze spalin. Zanesené filtry se regenerují jednorázovým, v novějších filtrech CRT pak kontinuálním katalytickým spalováním zachycených sazí. Filtry CRT také oxidačně likvidují nespálené uhlovodíky a oxid uhelnatý ve výfukových plynech. Zachytové filtry jsou většinou následovány tzv. Lean NO_x katalyzátory, které snižují koncentraci oxidů dusíku ve výfukových emisích.

Účinnost a efektivita těchto zařízení ve výfukovém traktu je ovlivněna jejich citlivostí k některým prvkům,

kteří mohou působit jako katalyzátorové jedy (popel, síra a fosfor)^{5–8}. Filtry pevných částic jsou velmi citlivé k zanášení malými částicemi popela ze spáleného paliva a především ze spáleného motorového oleje (obr. 1). Také další katalyzátory a filtry výfukových plynů jsou více či méně citlivé k některým katalyzátorovým jedům, jejich přehled je uveden v tabulce I. Aby tato zařízení zůstala co nejdéle efektivní, je nutné tomu přizpůsobit i podmínky jejich práce. Zpřísněné limity emisních limitů Euro IV se proto dotkly i složení motorových olejů^{5–8}. Formulace motorových olejů nové generace jsou uzpůsobeny pro práci v motorech, které jsou vybaveny citlivou filtrací pevných částic a dalšími katalyzátory. Nová generace motorových olejů má sníženou hladinu sulfátového popela (SA – sulphate ash) a snížený obsah fosforu (P) a síry (S), které mohou působit jako katalyzátorové jedy a snižovat tak účinnost a životnost těchto zařízení (tabulka I). Pro tyto oleje se vžil název převzatý z angličtiny – low SAPS



Obr. 1. Zanášení zachytového filtru částicemi popela⁵

Tabulka I
Přehled katalyzátorů a filtrů výfukových plynů

Zařízení	Vliv kritických prvků		
	popel	fosfor	síra
Filtr pevných částic	ano	–	–
Kontinuální regenerativní záchyt	ano	–	–
Třicestný katalyzátor	–	ano	–
Oxidační diesel katalyzátor	–	ano	ano
Lean NO _x katalyzátor	–	–	ano
NO _x Adsorber	–	–	ano
Selektivní katalytická redukce	–	?	?

oleje. Novější údaje však poukazují na to, že vliv kritických prvků motorového oleje není tak významný jako jejich přítomnost a obsah v palivu⁶. Neoddiskutovatelný je však negativní vliv popelotvorných látek v motorovém oleji na zařízení DPF a CRT (obr. 1).

Limitní hodnoty kritických prvků v olejích

Motorové oleje, jejich výkonnost a kvalita podléhají systému klasifikace. Během několika let bylo vyvinuto několik klasifikačních systémů. Podívejme se nyní, jak se požadavky na oleje nové generace promítly do požadavků jednotlivých specifikací. Stručný přehled je uveden v tabulce II pro dvě nejběžnější klasifikace API a ACEA.

Z tabulky II je vidět, že dochází k omezení obsahu síry, jejíž obsah dříve nebyl nijak limitován a pohyboval se od přibližně 0,5 hm.% do 1 hm.% a více v závislosti na typu použitého základového oleje. Závažné je snížení obsahu fosforu a množství sulfátového popela. Fosfor a popelotvorné látky jsou obsaženy v aditivaci motorových olejů, snížení jejich obsahu proto zasahuje přímo do formulace motorových olejů, tj. do složení a množství použitých aditiv.

Tabulka II

Limitace obsahu kritických prvků v olejích nové generace

Klasifikace	Prvek	Současné oleje [%]	Nové oleje [%]
API	fosfor	0,10–0,12	0,06–0,08
	síra	neuveдено	max. 0,5
	popel	neuveдено	neuveдено
ACEA malé motory	fosfor	neuveдено	max. 0,05–0,08 ^a
	síra	neuveдено	max. 0,2–0,3 ^a
	popel	max. 1,6	max. 0,5–0,8 ^a
ACEA velké motory	fosfor	neuveдено	max. 0,8
	síra	neuveдено	max. 0,3
	popel	max. 2,0	max. 1,0

^a Maximální limit závisí na specifikaci (ACEA C1, C2, C3)

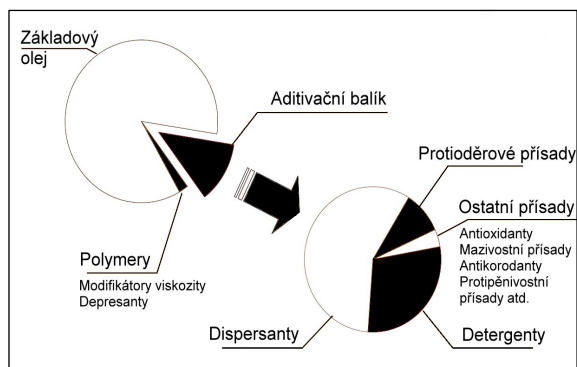
Složení motorových olejů

Motorový olej je složen ze základového oleje a aditiv. Základový olej je většinou vyroben mícháním různých destilačních olejových řezů s cílem dosažení požadované viskozity základového oleje. Protože v nových motorových olejích je limitován obsah síry, pro jejich výrobu nepřipadají v úvahu tradiční rozpouštědlové rafináty, které obsahují 0,5–1,0 hm.% síry. Základový olej musí být vyroben z hydrokrakových olejů nejméně skupiny II nebo ze syntetických polyalfaolefinů, v nichž je obsah síry pod 300 ppm nebo dokonce nulový.

V základovém oleji jsou při výrobě rozpouštěny mo-

difikátory viskozity a aditivační balík výkonových přísad (obr. 2). Aditivační balík obsahuje všechny přísady nutné ke správné funkci oleje v motoru a zaručují také dostatečnou životnost oleje. Na obr. 2 je uvedeno také přibližné složení aditivačního balíku. Přibližně 60 % všech aditiv tvoří dispersanty, přibližně 25 % aditivace tvoří detergenty. Tyto dva typy přísad pomáhají udržovat motor v náležitě čisté. Zbýlých asi 15 % aditivace tvoří všechny ostatní typy přísad – protioděrové přísady, modifikátory tření, antioxidanty, depresanty, antikoroanty, protipěnovostní přísady a další.

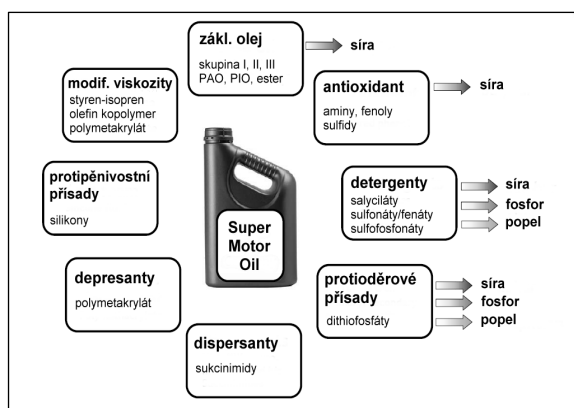
Na obr. 3 je uvedena bilance kritických prvků a jejich přítomnost v konkrétních aditivech. Z obr. 3 vyplývá, že pokud je třeba snížit obsah sledovaných prvků v olejích, musí se snížit obsah antioxidantů, protioděrových přísad a detergentů. Všechno jsou to aditiva důležitá pro každý motorový olej. Sledované prvky, tedy fosfor, síry a organokovy, zajišťují výkon motorového oleje, délku výměnného intervalu a životnost oleje. Pokud je jejich obsah snížen až na polovinu, nutně dochází ke zhoršení užitečných vlastností nových motorových olejů. Obsah síry vyplývající pouze z dosud běžné aditivace je přibližně 0,35–0,40 hm.%. Pro splnění limitního obsahu síry v low SAPS olejích je proto kromě použití hydrokrakových základových olejů nutné změnit i obsah či kvalitu aditiv, které obsahují síru⁹.



Obr. 2. Složení motorových olejů

Kvalitu olejů je ale nutné udržet alespoň na dosavadní úrovni, a proto je potřeba chybějící množství kritických aditiv nahradit jinými typy aditiv, které neobsahují sledované prvky. Problém ale je, že nové, stejně účinné přísady nejsou k dispozici. Běžné antioxidanty a protioděrově působící dithiofosfáty zinku lze nahradit dithiokarbamáty, které neobsahují fosfor, ale obsahují síru a popelotvorný kov.

Vysokoteplotní antioxidační účinky dithiofosfátů lze do určité míry nahradit nízkoteplotními antioxidanty fenolového a aminového typu. S náhradou protioděrových a mazivostních vlastností je to už horší, uvažuje se o použití bezpopelného glycerol monooleátu¹⁰. Náhrada organo-

Obr. 3. **Bilance kritických prvků v motorových olejích**

kovových detergentů zatím není. Detergenty jsou nositeli alkalické rezervy motorového oleje, která neutralizuje kyselé zplodiny spalování paliva a produkty oxidace oleje. Chrání tím motor proti korozivnímu opotřebení. Důsledkem snížení obsahu detergentů jsou nižší hodnoty alkalické rezervy (TBN) nové generace olejů, což pravděpodobně negativně ovlivňuje životnost low SAPS olejů. Hodnoty TBN současných motorových olejů se pohybují v rozmezí 8–12 mg KOH/g, průměrně kolem 10 mg KOH/g. TBN olejů nové generace se pohybuje kolem 6 mg KOH/g. Tato hodnota TBN je evidentně příliš nízká na to, aby efektivně chránila motor před účinky kyselých látek po celou dobu předpokládané životnosti oleje.

V současné době probíhá intenzivní výzkum v oblasti aditiv motorových olejů. Zatím známé náhrady aditiv s kritickými prvky nedosahují účinnosti tradičních aditiv. Naděje se vkládají do výzkumu vzájemné kombinace různých aditiv a jejich synergického působení. V poslední době tak bylo nalezeno, že kombinace fenolických a aminových antioxidantů je mnohem účinnější než efekt jednotlivých složek. Podobné efekty se hledají i mezi dalšími aditivy.

Důsledky pro provoz olejů

Současný evropský trend automobilismu znamená:

- zvyšovat jednotkové výkony současných motorů,
- prodlužovat servisní intervaly a s tím spojené výměnné intervaly motorových olejů,
- snižovat emisní zatížení ovzduší,
- současně se pomalu mění charakter provozu, průměrná délka ujetá na jedno nastartování motoru se zkracuje.

Je zcela evidentní, že tyto trendy nejsou navzájem kompatibilní a mají zásadní vliv na kvalitu motorových olejů. Mění se charakter provozu, zvyšování výkonů motorů a prodlužování servisních intervalů olejů vyžadují

zvýšenou kvalitu motorových olejů a tedy také zvýšenou koncentraci výkonových aditiv⁶.

Ekologické aspekty vyžadují změnu složení motorových olejů ve smyslu snižování kritických prvků – sulfátového popela, fosforu a síry. Snížení koncentrace těchto prvků naopak vede ke snižování úrovně koncentrace aditiv a neslučuje se tak s většími nároky na motorový olej popsanými výše. Požadavky na motorový olej jsou tak navzájem neslučitelné a bude pravděpodobně nutné zvážit další vývoj v oblasti výměnných intervalů motorových olejů⁶. V současné době se např. nedoporučuje používání nových low SAPS olejů tam, kde to není výslovně nařízeno. Použití low SAPS olejů by tedy mělo být omezeno pouze na případy, kde je diesellový motor vybaven filtrem pevných částic. Pokud výrobce motoru nabízí volbu mezi low SAPS olejem a běžným olejem, je z hlediska životnosti motoru žádoucí použití běžných motorových olejů.

Tato práce byla vypracována v rámci projektu Ministerstva dopravy ČR č. 1F44G/038/150.

LITERATURA

1. Černý J.: Recirkulace výfukových plynů a požadavky na motorové oleje. *AutoEXPERT*, 7(11), 38 (2002).
2. Kozák P.: SCR – způsob dosažení emisních limitů Euro IV a Euro V u naftových motorů. Sb. 10. konf. Reotrib 2004, s. 29. Velké Losiny, květen 2004.
3. Hesser M., Lüders H.: SCR Technology for NO_x Reduction. 11th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Chicago, August 2005; www.eere.energy.gov
4. Bünemann T. F.: What is the Background for Low SAPS Crankcase Oils? Proc. 38th Int. Symp. Lubricants 2005, s. 6. Rovinj, October 2005.
5. Bardacz E. A.: Future Engine Fluids Technologies: Durable, Fuel-Efficient, and Emissions-Friendly. 11th Diesel Engine Emissions Reduction Conference, Chicago, August 2005; www.eere.energy.gov.
6. Mainwaring R., Brett P.: Lubricants and Exhaust Aftertreatment: an ATIEL Perspective; www.atiel.com.
7. Burnett P.J., Machatschek F., Beviere S., Colbourne D., Leonhardt H., Selby K.: Meeting the Challenges of Lubricating Low Emission Heavy Duty Diesel Engines. EngineExpo 2005, Stuttgart, May 2005; www.engine-expo.com.
8. Fisher A., McCabe M.: European Automotive Lubricant Trends and Impact on Base Oil Requirements. UEIL Conference, Base Fluids Today and Tomorrow, Rome, October 2005; www.ueil.org.
9. Peckham J.: Lubes sulfur, ZDTP second only to ULSD impact on NO_x traps. *Diesel Fuel News*, July 7, 2003.
10. Taylor R. I., Mainwaring R., Mortier R. M.: Engine Lubricant trends Since 1990. Proc. IMechE, Part J, J. of Engineering Tribology 219, 331 (2005).

J. Černý (*Department of Petroleum Technology and Petro-chemistry, Institute of Chemical Technology, Technická 5, 16628 Prague, Czech Republic*): **New Generation of Engine Oils**

The paper highlights recent situation on the market of motor oils and explains the need for the new generation of motor oil, which is associated with new emission limits EURO IV. Emission limits are obligatory started from 2007. Those emission limits are more stringent than recent Euro III limits in all categories of regulated emissions. New emission limits should contribute to lowering especially particulate matter and nitrogen oxide emissions. That can be accomplished by new types of exhaust after-treatment, such as SCR catalyst, EGR valve and diesel particulate traps (DPF, CRC).

Exhaust aftertreatment with new catalysts and traps also requires a new generation of motor oils. Some of the aftertreatments, especially the PM traps, are very sensitive to some components of motor oils. Effectivity and lifetime of the aftertreatments can thus be largely influence by amount of sulphate ash and by concentration of phosphorus and sulphur in the oils. For a proper function of new aftertreatment catalysts and traps the concentration of the critical elements in the oil had to be lowered. Maximum of the sulphate ash, phosphorus and sulfur contents was established and introduced to each motor oil classifications (API, ACEA, JASO, and OEM classifications). Motor oil meeting the new reduced limits are often referred to as Low SAPS oils. Consequences of reduced content of the critical elements for the oil performance and lifetime are discussed.

POVRCHOVÉ PROJEVY HLUBOKO ULOŽENÉHO LOŽISKA ROPY VE STŘEDNÍCH ČECHÁCH

MICHAL STEJSKAL, VÁCLAV SUCHÝ, JIŘÍ KROUFEK a GUSTAV ŠEBOR

*Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie ropy a petrochemie, Technická 5, 16628 Praha 6
michal.stejskal@vscht.cz*

Klíčová slova: ropa v Českém masivu, původ české ropy, lineární zóny, migrace uhlovodíků, migrační cesty

Úvod

Je obecně známým faktem, že Česká republika nevládní žádná významnější ložiska ropy ani zemního plynu. Nevelké zásoby jsou v současnosti těženy především v tradičních oblastech jižní Moravy, moravsko-rakouského a moravsko-slovenského pomezí a jejich podíl na celkové národní spotřebě je zanedbatelný.

Méně známou skutečností ovšem je, že drobné, průmyslově netěžitelné výskyty různých forem živice lze nalézt i na řadě dalších míst v Českém masivu, často podstatně vzdálených od tradičních oblastí těžby. V posledních letech, s nástupem moderních geochemických a geologických metod se ukazuje, že tyto zdánlivě nevýznamné, prostorově izolované a většinou drobné projevy, považované až dosud za pouhé mineralogické rarity nebo lokální sběratelské zajímavosti, mohou mít mezi sebou hlubší genetickou souvislost, kterou lze využít jako základ nových prospekčních představ.

Během posledních sedmi let jsme uskutečnili rozsáhlou studii o množství drobných uhlovodíkových projevů v různých částech České republiky. Některé dílčí výsledky našich výzkumů byly již publikovány v sérii tematických příspěvků referovaných na konferencích^{1–3}. V této práci předkládáme pokus o širší syntézu získaných poznatků, s důrazem na jejich mezioborovou interpretaci. Tvrdíme, že výskyty přírodních uhlovodíků v Čechách jsou zákonitě soustředěny do několika severojižně orientovaných lineárních zón, pravděpodobně vázaných na hlubší přívodní dráhy, kde periodicky docházelo a nadále dochází k projevům aktivní migrace fluid. Na řadě lokalit koexistují nejméně dvě populace ropných uhlovodíků různého složení a stáří, jež indikují opakované, časově oddělené etapy migrace. Mladší fáze rop migrovaly do hornin překvapivě nedávno, teprve během třetihor nebo kvartéru. Na některých místech lineárních zón dokonce probíhá i dnes aktivní migrace ropy i plynu z neznámých zdrojů k povrchu. Tato zjištění vytvářejí ve svém souhrnu nový,

provokativní pohled jak na původ uhlovodíků, tak i na ložiskové perspektivy jádra Českého masivu, který byl až dosud z hlediska ropné a plynové prospekce obecně považován za sterilní a nezajímavé území.

Lineární zóny s výskyty uhlovodíků

Detailní rozbor plošného výskytu uhlovodíkových indicií na území Čech ukázal překvapující skutečnost – většina nálezů je soustředěna do pěti zhruba 20–40 km širokých, severojižně probíhajících zón, jež protínají prakticky celé státní území a zasahují i na území okolních států. Spolu s nálezem ropných uhlovodíků jsou v těchto územních pruzích soustředěny také výstupy mnoha minerálních a termálních vod, solanky, výrony CO₂, methanu, radonu a helia, specifické explozivní typy vulkanických hornin vázané na hluboké vertikální komínovité přívodní dráhy, nízkoteplotní hydrotermální ložiska, akumulace sladkovodních vápencových tufů a travertínů, křemité impregnace v horninách a projevy tzv. hydrotermálního krasu naznačující alterace karbonátových hornin teplými proplynými vzhůru stoupajícími roztoky. Jednotlivé lineární zóny jsou navzájem pravidelně odděleny zhruba 40–70 km širokými pruhy území, které se jeví jako „sterilní“ oblasti a obecně postrádají výskyty uhlovodíků a dalších fenoménů charakteristických pro aktivní fluidní režim^{4,5}.

Zcela na západě Čech jsme vyčlenili tzv. *Karlovarskou lineární zónu* charakteristickou výstupy horkých minerálních vod, CO₂ a uhlovodíkových a vzácných plynů, která se táhne dále na jih do Rakouska, kde prochází oblastí plynových a ropných polí na sever od Salzburgu.

V jádru našeho státního území leží tzv. *Pražská lineární zóna* s nálezem drobných projevů ropy a plynu v oblasti Barrandienu a s výskyty teplých solanek, emisemi radonu, helia a methanu a s uranovými a fluoritovými hydrotermálními ložisky. Na jihu tato zóna dále pokračuje do Rakouska do oblasti plynových ložisek u Lince, zatímco její severní pokračování protíná v západním Polsku oblast nedávno objevených ložiskových polí ropy a plynu Barnówko – Mostno – Buszewo v okolí Debna.

Ve východních Čechách jsme identifikovali tzv. *Hradeckou lineární zónu* s výskytem termálních vod, rud a nálezů ropy v hlubokých vrtech, která dále pokračuje na sever do Polska, do oblasti plynových ložisek v okolí Lubinu.

Na Moravě lze analogicky vyčlenit tzv. *Brněnskou zónu*, na níž leží termální prameny, bohaté krasové jevy, některá hydrotermální ložiska, nálezů přírodních bitumenů v horninách a rovněž ekonomicky významná moravská ropná a plynová ložiska. Další ropná ložiska leží v jižním pokračování této zóny v okolí Vídně.

Nakonec zcela na východě našeho státu jsme rozlišili

tzv. *Ostravskou zónu* s nálezy plyných i kapalných uhlovodíků a s bohatými výrony CO₂ a helia plášťového původu v oblasti hydrotermálního krasu u Hranic, v jejímž severním pokračování leží menší plynová pole jižně od Katowic v Polsku.

Význam severojižních lineárních struktur jsme poprvé zjistili při studiu hydrotermálních krasových fenoménů ve středních Čechách na pražské lineární zóně⁶. Následně byly identifikovány i ostatní severojižní zóny a to s využitím reinterpretace starších geofyzikálních dat, kosmických snímků a analýzy řady geologických a geomorfologických jevů, včetně vyhodnocení množství nálezových zpráv a archivních materiálů⁴.

Geologické stáří lineárních zón, soudě podle datování doprovodných vulkanických těles, je nejméně 15 mil let. Vlastní lineární stavby však musí nutně představovat podstatně starší, pravděpodobně dlouhodobě a opakovaně reaktivované hluboké struktury, neboť procházejí jak mladými pokryvnými sedimenty, tak i podstatně staršími strukturami variskými a patrně i prekambričovými krystalickými komplexy.

Fyzikální podstata popsaných equidistančních lineárních zón, které nejsou patrné na běžných zeměpisných nebo geologických mapách, zůstává v dané etapě výzkumu otevřenou otázkou. Některé úseky těchto struktur odpovídají známým hlubokým zlomům severojižního nebo severoseverovýchodního směru; obecně však není prostorová korelace lineárních zón se známými tektonickými poruchami ani kompletní, ani ideální. Asociace geologických jevů vázaných na území lineárních zón nicméně dokládá, že v jejich rámci v minulosti periodicky probíhala nebo místy stále probíhá aktivní migrace hlubinných fluid. Tento zdánlivý paradox lze nejspíše vysvětlit tak, že lineární zóny ve skutečnosti nepředstavují tektonické zlomy, ale spíše pásma horizontálních napětí v zemské kůře se zvýšenou horninovou propustností⁷.

Naprostě analogické, v ploše se pravidelně opakující rozsáhlé equidistanční systémy severojižních zón byly již dříve popsány z Arábie, Afriky a Ruska, kde jsou s nimi spojena velká ložiska uhlovodíků⁷⁻⁹. Pererva⁷ na základě analýzy rozsáhlého materiálu ze severní Eurasie dovozuje, že tyto struktury jsou povrchovým výrazem globálního celoplanetárního systému napětíových polí Země, vznikajících v důsledku kosmogenních sil, zejména zemské rotace a složité interakce s fyzikálními poli okolních planet. Vlnovým charakterem napětíového pole vysvětluje tento autor i typickou periodickou pravidelnost, s níž se jednotlivé lineární struktury opakují na ohromných plochách.

Variabilita přírodních uhlovodíků

Na řadě lokalit v rámci severojižních lineárních zón jsme zaznamenali celou škálu přírodních uhlovodíků včetně klasických kapalných rop a produktů její tepelné nebo oxidační přeměny – pevných i polotuhých bitumenů. Na některých jiných lokalitách jsme zjistili i přítomnost uhlovodíkových plynů.

Makroskopické indicie kapalně ropy se typicky vyskytují v sedimentárních horninách, kde tvoří součást výplní minerálních žil, potahují v podobě tenkých filmů plochy tektonických puklin, nebo vyplňují dutiny uvnitř diagenetických kongrecí i některých specifických zkamenělin. Drobné dutiny s uhlovodíky zjevně představují svérázně „geochemické konzervy“ uvnitř sedimentárních vrstev, kde ropa byla dlouhodobě uchráněna před oxidací. Ropné vzorky izolované z těchto dutin jsou vysoce těkavé, modře nebo zeleně fluoreskující kapaliny s výrazným ropným zápachem. GC-MS chromatogram takovýchto vzorků odebraných např. v lomu Kosov u Berouna se prakticky neliší od běžných rop.

Velké množství uhlovodíkových směsí proměnlivého složení, kapalných i plyných, jsme našli také ve formě drobných kapének zachycených v některých horninových minerálech, především v křemenu a kalcitu. Tyto tzv. plynokapalné uzavřeniny (fluid inclusions)¹⁰ představují drobné reliktové původních uhlovodíků, jež kdysi migrovaly horninami a byly zachyceny během souběžné krystalizace horninových minerálů. I když rozměr většiny uzavřenin zřídka přesahuje 0,5 mm, poskytují tyto mikroskopické alveoly unikátní informaci o původním chemickém složení horninových fluid i teplotních podmínkách jejich zachycení. Uvnitř jednotlivých uzavřenin lze často rozlišit několik jednotlivých fází kapalných, pevných i plyných uhlovodíků i některé druhotné fáze minerální.

Migrační cesty uhlovodíků a jejich možné zdroje

Existence uhlovodíkových projevů na lineárních zónách v Českém masívu navozuje dvě fundamentální otázky – totiž jakými cestami živice migrovaly a především, odkud migrovaly. Odpověď na první otázku částečně poskytují terénní pozorování v barrandienské oblasti, kde lze uhlovodíkové projevy studovat v horninách na řadě povrchových výchozů. Zde se zdá, že hlavní, ne-li výhradní migrační cestou pro živice byly systémy subvertikálních tektonických severojižních poruch různého měřítka – od drobných, často mikroskopických puklin, až po několik metrů mocné mineralizované žíly. Dokonce i v případě zdánlivě zcela izolovaných výskytů živice uvnitř dutých kongrecí nebo zkamenělin lze při pečlivém pozorování objevit drobné, téměř vlasové pukliny dosud místy impregnované jemným živičným filmem, které vedou do dutin obsahujících ropu. Volk a spol.¹¹ se pokusili korelovat chemismus barrandienských plynokapalných uhlovodíkových uzavřenin izolovaných z puklinových minerálů s potenciálními ropomatečnými horninami různého stáří, jež se v Barrandienu vyskytují. Překvapivě však nenalezli žádné přesvědčivé korelace; domnívají se, že tento jev lze nejspíše vysvětlit rozsáhlou redistribucí a míšením uhlovodíků v celém stratigrafickém sledu, právě v důsledku intenzivní migrace po subvertikálních puklinách.

Otevřenou otázkou samozřejmě zůstává, nakolik lze tyto poznatky z Barrandienu extrapolovat na další místa

ostatních lineárních zón, často skrytá přímému pozorování pod pokryvem mladších sedimentů. Některé geologické fenomény uvnitř lineárních zón, zejména tzv. vulkanické diatrémy, hydrotermální jeskyně a některá hydrotermální ložiska lze totiž interpretovat také jinak. Vertikální migrace fluid mohla probíhat trubcovitými vertikálními strukturami. Těto představě rovněž nasvědčují i některé současné zahraniční poznatky. Pererva⁷ uvádí, že na řadě lineárních zón na území bývalého Sovětského svazu dochází k hlavnímu pohybu fluid právě v rámci subvertikálních komínovitých struktur o průměru 100–300 m. V těchto strukturách, nazývaných „krby snížené hustoty“ (očagi razuplotnenija) jeví horniny zvýšenou propustnost v důsledku druhotných petrofyzikálních změn, spojených mj. s hydrotermálními procesy. Hunt¹² popisuje analogické vertikální migrační kanály z oblasti Severního moře a ze šelfu Luisiany, kde po nich vystupují k povrchu uhlovodíkové plyny. Některé z těchto „plynových komínů“ (gas chimneys) mají v řezu průměr kolem 400 metrů, jsou čistě vertikální a směřují přímo k povrchu, zatímco jiné připomínají zakroucené vzestupné chodby červů. Přesná podstata popsaných fluidních kanálů je nejasná, nicméně je zřejmé, že vodivost fluid v nich není spojena s tektonickými poruchami.

Další důležitou a z hlediska prospekčního zcela fundamentální otázkou je, odkud vlastně uhlovodíky na lineárních zónách migrují. Při úvahách o původu těchto uhlovodíků lze zřejmě obecně předpokládat čtyři hlavní možné zdroje:

- produktivní ropo- a plynomatečné komplexy ve stratigrafickém podloží,
- skrytá, částečně netěsná ložiska pod povrchem,
- dálková laterální migrace uhlovodíků z neznámého vzdáleného zdroje,
- abiogenní zdroj uhlovodíků ve svrchním pláští.

Přesnější vymezení jednotlivých možných zdrojů v dané etapě poznání není zatím ještě možné a vyžaduje další podrobnější výzkum.

Závěr

Na základě výše popsaných terénních pozorování a laboratorních výsledků lze formulovat tyto hlavní závěry:

- 1) Na řadě míst v Českém masívu existují drobné, ale početné povrchové i hlubinné projevy přírodních uhlovodíků, jejichž výskyty zřetelně nejsou spojeny s žádnou z doposud známých „klasických“ těžebních oblastí ropy a plynu.
- 2) Formy nalezených uhlovodíků jsou variabilní a zahrnují jak drobné výskyty kapalně ropy, tak i periodické výrony uhlovodíkových plynů. Nálezy nejméně dvou geologicky a geochemicky odlišných generací ropných bitumenů, které byly zjištěny ve středních Čechách, dosvědčují, že k migraci ropných uhlovodíků docházelo opakovaně i v geologické minulosti. Mimo makroskopických, pouhým okem viditelných vzorků,

byly uhlovodíky zjištěny i uvnitř mnohočetných mikroskopických plynokapalných uzavřenin v horninových minerálech.

- 3) Mnoho, ne-li většina uhlovodíkových projevů je soustředěna do několika severojižně orientovaných, 20 až 40 km širokých lineárních zón protínajících naše státní území a pokračujících i do sousedních zemí. V těchto pásmech, jež pravděpodobně představují oblasti se zvýšenou horninovou propustností, probíhala a dosud zjevně i dnes probíhá periodicky oživovaná aktivní migrace nejen ropy a plynu, ale i dalších hlubinných fluid – zejména teplých solanek, minerálních vod a CO₂.
- 4) Zdroj nebo zdroje uhlovodíků vystupujících k povrchu v lineárních pásmech nejsou dosud přesně známy. V úvahu přichází několik možných interpretací, které zahrnují vertikální migraci ze skrytých zatím neobjevených ložisek nebo produktivních ropomatečných komplexů pod povrchem, laterální dálkovou migraci z hypotetických vzdálených zdrojů, nebo případně migraci z abiogenních zdrojů přímo ze svrchního pláště.

Jakkoliv jsou naše současné poznatky fragmentární a vyžadují další podrobnější výzkum, je ze získaných údajů přesto vcelku jasně patrné, že potenciální ložiska uhlovodíků v České republice se mohou nacházet i uvnitř České masívu, v rámci severojižních lineárních pásem, kam by se mělo v budoucnu zaměřit podrobnější prospekční úsilí.

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

LITERATURA

1. Stejskal M., Zeman A., Suchý V., Kroufek J., Šebor G.: Výskyt ropných indicií v Čechách – argument pro ropnou prospekci? Sborník 12. konference APROCHEM, s. 207, říjen 2003, Milovy.
2. Stejskal M., Suchý V., Zeman A., Kroufek J., Šebor G.: Výskyt ropných indicií v Čechách – sedimentární, nebo planetární původ? Sborník 13. konference APROCHEM, s. 269, září 2004, Milovy.
3. Stejskal M., Kroufek J., Šebor G., Markovič F., Romanidis K., Suchý V., Zeman A.: Výskyt ropných indicií v Čechách – uhlovodíky v uranových dolech. Sborník 14. konference APROCHEM, s. 305, říjen 2005, Milovy.
4. Zeman A., Suchý V., Stejskal M., Janků J., Čermák J., Turek K.: J. Geochem. Explor. 69–70, 499 (2000).
5. Zeman A., Stejskal M., Suchý V., Kroufek J.: Gas Migration along North-South Lineaments: Possible new Exploration Strategy for Variscan Belt of East-Central Europe. AAPG Bull., 85(13-Supplement), (2001).
6. Suchý V. Zeman A.: Acta Musei Moraviae, Sci. geol. 84, 97 (1999).

7. Pererva V. M.: *Geologičeskij žurnal*, No. 1, 66 (1999).
8. Al Khatieb S. O., Norman J. W.: *J. Petrol. Geol.* 4, 319 (1982).
9. Archangelskaja V. V.: *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Geologija i razvedka* 1, 68 (1998).
10. Roedder E.: *Fluid Inclusions*, Mineralogical Society of America, *Reviews in Mineralogy* 12, 644 (1984).
11. Volk H., Horsfield B., Mann U., Suchý V.: *Org. Geochem.* 33, 1319 (2002).
12. Hunt J. M.: *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2. vyd., (Freeman W. H., ed.), s. 743. New York 1996.

M. Stejskal, V. Suchý, J. Kroufek, and G. Šebor
(Department of Petroleum Technology and Petrochemistry, Institute of Chemical Technology, Prague): **Surface Indications for Deep Hydrocarbon Deposits in the Central Bohemia, Czech Republic**

We describe a number of new small-scale hydrocarbon occurrences ranging from pristine petroleum and gas shows to degraded bitumen that come from various locations in the central part of the Bohemian Massif. We further argue that many if not most of hydrocarbon occur-

rences in that area, both newly described and already known, are in fact concentrated within five distinct, 25–40 km wide, N-S-trending linear zones that cut across crystalline and sedimentary units. These linear structures seem to provide long-lived and periodically re-activated conduits for various geofluids that include, apart from hydrocarbons, thermal and mineral waters, warm brines, uranium-bearing hydrothermal solutions, CO₂, CH₄, and He. Geological and geochemical evidence shows that within the linear zones at least several distinct episodes of fluid migration occurred during the geological history. A number of local present-day emissions and small oil seeps are probably indicative of the most recent migration stage that appears to have resumed in the Tertiary period, following the Alpine orogeny. The hydrocarbons found at the surface may point to undiscovered deposits and/or hydrocarbon-producing sequences beneath the surface, though juvenile, deep-mantle (abiogenic) contributions can be also viable. Alternatively, hydrocarbon origin can be also explained in terms of a long-distance lateral migration from unknown sources in the Alpine realm. Regardless the dubious source (s), our analysis indicates that the internal part of the Bohemian Massif shall be seriously considered as an emerging target for future oil and gas exploration; a conclusion that is both fundamental and challenging.

KATALYTICKÉ PŘEMĚNY NAFTENŮ V ROPNÝCH FRAKČÍCH

DAVID KUBIČKA a JAROMÍR LEDERER

*Výzkumný ústav anorganické chemie, a. s., Revoluční
1521/84, 400 01 Ústí nad Labem
david.kubicka@vuanch.cz*

Klíčová slova: hydrogenolýza, nafteny, motorová paliva, pyrolýza

Úvod

Snížení 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. Díky svému vysokému oktanovému číslu jsou aromatické uhlovodíky žádanou složkou automobilových benzinů. Je však známo, že jejich spalování v zážehových motorech významně přispívá k emisím škodlivých látek, zejména pak karcinogenního benzenu. Kromě toho vede snížení obsahu aromátů i ke snížení emisí oxidu uhličitého¹. Proto je snaha omezit obsah aromátů v benzínu; prozatím byl jejich maximální obsah snížen ze 42 na 35 obj.% (cit.²). V případě motorové nafty je přítomnost aromátů nežádoucí nejen kvůli jejich vlivu na emise výfukových plynů, ale i kvůli jejich nízkému cetanovému číslu. Snížení cetanového čísla motorové nafty má za následek především vyšší emise NO_x a uhlovodíků a zvýšení spotřeby paliva¹. Polyaromáty se významně podílí na emisích pevných částic a polyaromatických uhlovodíků. Prozatím je legislativně omezen pouze obsah polyaromatických uhlovodíků, a to na 11 hm.% (cit.³). Lze však očekávat další snížení přípustné koncentrace polyaromátů a zavedení limitu pro celkový obsah aromátů v motorové naftě¹.

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. V situaci, kdy pyrolýzní benzin není využíván chemicky, ale jako složka paliv, se vysoký obsah aromatických uhlovodíků stává překážkou pro jeho využití jako komponenty pro mísení automobilových benzinů. Přímá recyklace pyrolýzního benzínu do nástřiku na pyrolýzu také není řešením, protože aromáty jsou příliš stabilní a při pyrolýze podléhají zejména dealkylačním reakcím, které mají za následek převážně tvorbu benzenu a pouze nízké výtěžky ethylenu a propylenu. Protože chemická spotřeba aromatických uhlovodíků je výrazně nižší než přebytek aromátů

v surovinách pro výrobu automobilových paliv⁴, 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.

Možnosti přeměny aromatických uhlovodíků

Jednoznačně nejpřímočařejší cestou k odstranění aromátů je jejich hydrogenace na příslušné nafteny. Hydrogenace je velmi podrobně prostudovaná a pokud se jedná o surovinu s nízkým obsahem síry, je možné ji provést na vzácných kovech (Pt, Pd) za relativně nízkých teplot (200–300 °C) a vyhnout se tak omezením vyplývajícím z termodynamické rovnováhy^{5,6}. Tento problém nastává při použití sulfidických katalyzátorů, které vyžadují vysoké reakční teploty (nad 300 °C)⁵. 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 naftěných, již předchází hydrogenace aromátů, a to buď v samostatném stupni, anebo v jednom stupni spolu s decyklizací.

Otevření naftenického kruhu (decyklizace naftěných) je možné dosáhnout dvěma základními přístupy – selektivním a neselektivním otvíráním kruhu. Při neselektivním otvírání naftenického kruhu je decyklizace naftěnu doprovázena štěpením a výsledný produkt tak obsahuje převážně uhlovodíky C₂ – C₄. Tento přístup byl detailně popsán skupinou profesora Weitkamp⁴ a je běžně označován jako ARINO (z angl. *aromatic ring opening*). Naproti tomu při selektivním otvírání naftenického kruhu dochází pouze k hydrogenolýze jedné vazby mezi uhlíkovými atomy a konečný produkt obsahuje alkany se stejným počtem uhlíků jako měl výchozí naft⁷. Vhodnými katalyzátory pro hydrogenolýzu naftěných jsou zejména Ir, Rh a Pt nanesené na nosiči (alumina, silika, zeolity)^{7,8}. Velmi důležitými parametry, které určují selektivitu decyklizace^{7,8}, jsou kyselost nosiče a zejména velikost krystalitů aktivního kovu.

Z výše uvedeného je zřejmé, že neselektivní proces může nalézt uplatnění pouze pro přípravu suroviny pro pyrolýzu, zatímco selektivní proces by bylo možné uplatnit při zhodnocení naftenické (resp. aromatické) frakce jak do motorových paliv, tak i pro přípravu suroviny pro pyrolýzu. Z důvodu možného širšího uplatnění postupu selektivního otvírání naftenického kruhu bude následující diskuse zaměřena právě na tento postup. Z hlediska výchozího složení a požadavků na složení po decyklizaci naftěných je možné problematiku otvírání naftenického kruhu rozdělit do tří oblastí: automobilové benziny, motorová nafta

a zpracování pyrolýzního benzínu na surovinu pro pyrolýzu.

Automobilové benziny

Aromatická frakce může být upravena pro použití do automobilového benzínu kombinací hydrogenace a decyklizace vzniklých naftenů. Motivace pro takovýto přístup je zřejmě z tabulky I. Zatímco samotná hydrogenace vede k poklesu oktanového čísla, decyklizací spojenou s izomerací 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. Je známo, že hydrogenolýza cyklopentanického kruhu je mnohem rychlejší než kruhu cyklohexanického a že rychlost hydrogenolýzy klesá s počtem substituentů na naftenickém kruhu^{7,8}. Z toho vyplývá, že je výhodné spojit hydrogenolýzu naftenického kruhu s jeho izomerací.

McVicker a spol.⁷ dosáhli při konverzích v rozmezí 20–50 % (reakční teplota 275 °C, 20 hm.% reaktantu v n-hexanu) otevření naftenického kruhu disubstituovaných cyklopentanů se selektivitou téměř 100 %; selektivity při vyšších konverzích nebyly publikovány. Je však možné předpokládat, že dojde k jejich poklesu. Do a spol.⁹ se

zabývali přímou hydrogenolýzou dimethylcyklohexanů a ukázali, že štěpení vazeb v naftenickém kruhu je závislé mimo jiné i na disperzi iridia a jeho nosiči⁹. Zatímco katalyzátor s nízkou disperzí Ir (Ir/SiO₂) výrazně upřednostňoval štěpení nesubstituovaných vazeb, na katalyzátoru s vysokou disperzí (Ir/Al₂O₃), vzrostla hydrogenolýza substituovaných vazeb na úkor nesubstituovaných⁹. Při teplotě 320 °C bylo dosaženo konverze v rozmezí 60–80 % a selektivit v rozmezí 60–70 % při konverzi cca 70 %. S rostoucí konverzí docházelo i k hydrogenolýze alkanického řetězce a tvorbě C₇ alkanů⁹.

Z uvedených literárních poznatků lze shrnout, že oktanové číslo hydrogenovaných aromatických frakcí je možné zvýšit pouze za předpokladu, že hydrogenolýza bude doprovázena izomerací. Výhodná by byla zejména izomerace cyklohexanového kruhu na cyklopentanový, čímž by se usnadnila hydrogenolýza naftenů, i když jen částečně, protože zároveň by došlo k snížení počtu vazeb mezi sekundárními uhlíky. Produkty by tak byly převážně di- a trimethylpentany, tedy látky se stejným nebo vyšším oktanovým číslem než výchozí nafteny. Naproti tomu přímou hydrogenolýzou by vznikala směs převážně mono- a dimethylpentanů a pokud by výsledný produkt nebyl izomerován, oktanové číslo by se oproti výchozí směsi s nafteny snížilo.

Motorová nafta

Rostoucí poptávka po motorové naftě a tlak na co nejlepší zhodnocení ropné suroviny mají za následek snahu o využití i méně vhodných středních destilátů ze sekundárních procesů zpracování ropy pro výrobu motorové nafty. Typickým příkladem je lehký cyklový olej (LCO) z fluidního katalytického krakování (FCC), který je produkován ve velkých množstvích. Jeho zpracování na motorovou naftu představuje kvůli vysokému obsahu síry a aromátů závažný problém a je mu v současnosti věnována velká pozornost^{12–16}. Pouhá hydrogenace přítomných aromátů nevede k dostatečnému nárůstu cetanového čísla, a proto je snaha ho dále zvýšit pomocí selektivního otevření naftenického kruhu. Převažující složkou LCO jsou aromáty, a to zejména aromáty obsahující 2 nebo 3 aromatické kruhy v molekule, což umocňuje složitost problému. Kubička a spol.^{12,13} ukázali, že izomerace je nezbytně nutným reakčním krokem při selektivní hydrogenolýze dekalínu a že selektivního otevření naftenického kruhu lze dosáhnout jak na zeolitech v protonické formě, tak i na zeolitech obsahujících aktivní kov. Výtěžek produktů vzniklých otevřením naftenického kruhu byl výrazně vyšší v případě zeolitů s platinou, nicméně i tak dosahoval pouze 30 % a došlo k otevření pouze jednoho naftenického kruhu¹³. Tyto výtěžky jsou srovnatelné s výtěžky dosaženými při současné hydrogenaci a selektivní hydrogenolýze 1-methyl-naftalenu¹⁴.

Dosavadní literární poznatky naznačují, že realizace přeměny LCO na vhodnou komponentu pro motorovou naftu je možná. Nicméně hlavní zhodnocení této frakce je v důsledku její hydrogenace; otvírání naftenického kruhu

Tabulka I
Oktanová čísla C₇ a C₈ aromátů, naftenů a alkanů¹⁰

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
<i>o</i> -Xylen	–	100,0
<i>m</i> -Xylen	117,5	115,0
<i>p</i> -Xylen	116,4	109,6
1,2-Dimethylcyklohexan ^a	81	79
1,3-Dimethylcyklohexan ^a	67	64
1,4-Dimethylcyklohexan ^a	68	65
<i>n</i> -Oktan	<0	<0
2-Methylheptan	21,7	23,8
2,4-Dimethylhexan	65,2	69,9
2,2,3-Dimethylpentan	108,7	99,9
2,2,4-Dimethylpentan	100,0	100,0

^a podle¹¹, ⁺ OČVM – oktanové číslo výzkumnou metodou, OČMM – oktanové číslo motorovou metodou

prispívá jen menší měrou. Závažným problémem je nutnost izomerace bicyklických naftenů před jejich hydrogenolýzou, neboť v případě bifunkčního katalyzátoru dochází i k následné izomeraci produktů a to vede ke snižování jejich cetanového čísla.

Zpracování aromatických benzinů na surovinu pro pyrolýzu

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 zpracovává pyrolýzou obsahuje do 6 hm.%

Tabulka II

Složení surovin, podmínky pyrolýzy a výtěžky produktů získané simulačním výpočtem

Surovina	F1 ⁺	F2 ⁺	F3 ⁺
<i>Složení suroviny, hm. %:</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>Provozní podmínky^a:</i>			
Poměr H ₂ O/surovina, kg kg ⁻¹	0,5	0,5	0,5
Výstupní teplota vlásenky, °C	848,0	848,0	848,0
Doba zdržení, s	0,37	0,36	0,36
Konverze, %	99,2	99,7	99,8
<i>Distribuce produktů, hm. %:</i>			
Plyny	64,1	71,7	75,8
Pyrolýzní benzin	27,0	22,5	19,7
Pyrolýzní oleje	9,0	5,8	4,6
<i>Simulované výtěžky produktů, hm. %:</i>			
Methan	12,7	14,1	15,8
Ethylen	23,4	26,1	25,2
Propylen	13,4	15,0	17,2
1,3-Butadien	6,0	6,8	6,1
C ₅ frakce	4,1	4,9	5,0
C ₆ -C ₈ nearomáty	5,2	7,0	6,4
Benzen	7,5	7,1	5,5
Toluen	6,0	2,6	2,3
C ₈ aromáty	3,5	0,9	0,6

^a simulace vlásenky GK6, ⁺ F1 – aromatický benzin, F2 – naftenický benzin, F3 – alkanický benzin

aromátů a nepředstavuje závažnější problém. V souvislosti s nadprodukcí aromátů jsou však na pyrolýzu dodávány benziny s obsahem aromátů až 15 hm.%. Vyšších výtěžků olefinů z takovéto aromatické suroviny by mělo být možné dosáhnout v případě hydrogenace aromátů na nafteny. Avšak jak je všeobecně známo, výtěžky ethylenu z pyrolýzy cyklanů jsou výrazně nižší než z pyrolýzy odpovídajících *n*-alkanů. Modelové pokusy s čistými uhlovodíky ukázaly, že výtěžky ethylenu z C₇ a C₈ alkanů jsou zhruba o 20 hm.% vyšší než z odpovídajících cyklanů^{17,18}. Naopak výtěžky propylenu z těchto *n*-alkanů a cyklanů jsou srovnatelné^{17,18}. To naznačuje, že otevřením naftenického kruhu by mělo být možné dosáhnout dalšího zvýšení výtěžku olefinů a snížení výtěžku pyrolýzního benzínu a pyrolýzních olejů. K ověření této hypotézy byl proveden simulační výpočet pyrolýzy benzinů různého složení (software Pyrol¹⁹) – aromatického, naftenického a alkanického benzínu.

Výchozí surovinou byl reálný benzin dodaný jako surovina pro ethylenovou jednotku v Litvínově s relativně vysokým obsahem aromátů (15,5 hm.%), který je označen jako F1 (tabulka II). Složení naftenické suroviny (F2) odpovídá složení F1 po její téměř úplné hydrogenaci; aromáty jsou hydrogenovány na odpovídající nafteny, složení alkanů se nemění a nedochází k izomeraci. Pokud hydrogenace vedla k naftenům, které nebyly v databázi modelu, byly tyto nahrazeny co nejpodobnějším naftenem (např. všechny přítomné methyl-isopropylbenzeny poskytl hydrogenaci 1,3-methyl-isopropylcyklohexan). Složení poslední suroviny (F3) bylo odvozeno z naftenické suroviny (F2) s využitím teoretických poznatků o přeměnách naftenických uhlovodíků na alkany – přednostně dochází ke štěpení mezi dvěma sekundárními uhlíkovými atomy a konverze méně substituovaných naftenů je vyšší než konverze naftenů s více substituenty^{7,9}. Bylo předpokládáno, že je využíván katalyzátor obsahující Ir nanosené na nosiči s izomeračními schopnostmi (tj. usnadňující kontrakci cyklohexanového kruhu) a se zanedbatelnou krakovací a dehydrogenační aktivitou. Výpočet složení F3 vycházel z předpokladu, že se dosáhne průměrné konverze naftenů cca 50 %. Z výsledného složení suroviny F3 (tabulka II) je patrné, že v důsledku přítomnosti substituentů na cyklanickém kruhu dochází k přeměně naftenů přednostně na iso-alkany (93 %) a jen částečně na žádanější *n*-alkany. Pokud otevření naftenického kruhu vedlo k iso-alkanům, které nebyly v databázi modelu, byly tyto nahrazeny co nejpodobnějším isoalkanem.

Podmínky pyrolýzy v simulačním výpočtu byly stejné pro všechny tři suroviny a některé z nich jsou uvedeny v tabulce II. Výsledky pyrolýzy surovin F1–F3 jasně ukazují, že hydrogenací F2 a kombinací hydrogenace a otevření naftenického kruhu (F3) lze dosáhnout výrazného snížení výtěžku kapalných produktů a zvýšení výtěžků plynných produktů. Pohled na detailní distribuci plynných produktů (tabulka II) naznačuje, že na zvýšení tvorby plynů oproti základní surovině F1 se v obou případech F2 a F3 podílí především vyšší tvorba methanu, ethylenu a propylenu. Zajímavé je pak zejména zjištění, že výtěžek

ethylenu ze suroviny F3, tedy po přeměně cca 50 % naftenů na alkany, je mírně nižší než u naftenické suroviny, a to i přesto, že celkový výtěžek plynů je u alkanické suroviny vyšší (tabulka II). Pozorovaný pokles výtěžku ethylenu je kompenzován vyššími výtěžky methanu a propylenu a lze jej vysvětlit vysokým stupněm větvení přítomných alkanů; přes 90 % naftenů, které byly přeměněny na alkany, tvoří isoalkany s jedním, dvěma a třemi substituenty. Štěpení těchto alkanů vede jen částečně ke vzniku ethylenu a tvoří se naopak větší množství propylenu a methanu.

Pozorované snížení množství vznikajících kapalných produktů je způsobeno především poklesem produkce pyrolýzních olejů (pokles o 36 a 49 % pro suroviny F2 a F3 oproti surovině F1) a méně pak nižší tvorbou pyrolýzního benzínu (pokles o 16 a 27 % pro suroviny F2 a F3 oproti surovině F1) (tabulka II). Lze tedy konstatovat, že hydrogenace i kombinace hydrogenace a otevření naftenického kruhu mají zásadní vliv na snížení tvorby kapalných produktů při pyrolýze. Detailní složení pyrolýzního benzínu vypovídá o tom, že jeho omezená produkce je způsobena hlavní měrou díky poklesu tvorby aromátů (tabulka II). Navíc lze i vypořádat, že aromáty s vyšším počtem uhlíků vykazují výraznější pokles tvorby (tabulka II). Na základě toho lze usuzovat, že snížení produkce aromátů s vyšší molekulovou hmotností stojí za výrazným poklesem tvorby pyrolýzních olejů.

Závěr

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. World-Wide Fuel Charter, 2002.
2. ČSN EN 228.
3. ČSN EN 590.
4. Weitkamp J., Raichle A., Traa Y.: Appl. Catal., A 222, 277 (2001).

5. Cooper B. H., Donnis B. B. L.: Appl. Catal., A 137, 203 (1996).
6. Stanislaus, Cooper B. H.: Catal. Rev. – Sci. Eng. 36, 75 (1994).
7. 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).
8. Gault F.G.: Adv. Catal. 30, 1 (1981).
9. Do P. T., Alvarez W. E., Resasco D. E.: J. Catal. 238, 477 (2006).
10. Guibet J. C.: *Fuels and Engines*. Technip, Paris 1999.
11. Scherzer J.: *Octane-Enhancing Zeolitic FCC Catalysts*. Marcel Dekker, New York 1990.
12. Kubička D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Niemi V., Salmi T., Murzin D. Yu.: J. Catal. 222, 65 (2004).
13. Kubička D., Kumar N., Mäki-Arvela P., Tiitta M., Niemi V., Karhu H., Salmi T., Murzin D. Yu.: J. Catal. 227, 313 (2004).
14. Arribas M. A., Martínez A.: Appl. Catal., A : Gen. 230, 203 (2002).
15. Arribas M. A., Concepción P., Martínez A.: Appl. Catal., A: Gen. 267, 111 (2004).
16. Santikunaporn M., Herrera J. E., Jongpatiwut S., Resasco D. E., Daniel E., Alvarez W. E., Sughrie E. L.: J. Catal. 228, 100 (2004).
17. Bajus M., Veselý V.: Ropa a uhlí 18, 130 (1976).
18. Bajus M., Veselý V.: Ropa a uhlí 18, 356 (1976).
19. Bělohav Z., Zámstný P., Herink T.: Chem. Eng. Proc. 42, 461, (2003).

D. Kubička and J. Lederer (*Research Institute of Inorganic Chemistry, Department for Refining and Petrochemical Research, Ústí nad Labem*): **Catalytic Transformations of Naphthenes in Petroleum Fractions**

The paper discusses the possibilities of transformations of naphthenes in petroleum fractions (mainly motor fuels fractions) to keep or even improve their properties after saturating the present aromatics. Hydrogenolysis and ring-opening are the key techniques to achieve this goal. While highly-branched iso-alkanes are the targeted products in petrol, *n*-alkanes are desired in diesel fuel. A case study of a possible scenario to improve the quality of steam cracker feedstock is presented in detail.

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@yuanch.cz

Klíčová slova: pyrolýzní benzín, uhlovodíkové pryskyřice, naftalenový koncentrát, dicyklopentadien

Úvod

Chemopetrol, a.s. Litvínov se v oblasti petrochemie monomerů intenzivně zabývá vedle problematiky výzkumu procesu pyrolýzy¹ možnostmi dalšího zlepšení ekonomiky ethylenové jednotky využitím a zhodnocením komponent obsažených v kapalných pyrolýzních frakcích. V roce 2004 byla úspěšně zahájena výroba naftalenového koncentrátu, finalizováno know-how na výrobu dicyklopentadienu (DCPD) a methylcyclopentadienu (MeDCPD) z lehkého pyrolýzního benzínu a dokončeny podklady pro proces na výrobu pyrolýzních smol z pyrolýzního topného oleje. 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.

Uhlovodíkové pryskyřice

Pojmem uhlovodíkové pryskyřice se rozumí směs polymerovaných uhlovodíků s nízkou molekulovou hmot-

ností (oproti plastům) a termoplastickými vlastnostmi. Komerčně se uhlovodíkové pryskyřice vyrábí už více než 90 let a patří k velmi důležitým výrobkům chemického průmyslu. Jsou součástí papíru, pryže, barev, lepidel, inkoustů, podlahových krytin, textilu, tonerů, elektroniky, pneumatik, betonu a mnoha dalších produktů. Klíčovou vlastností pryskyřic, která se v těchto nejrůznějších aplikacích uplatňuje, je jejich lepivost (přilnavost). Použití pryskyřic s vývojem nových výrobků stále roste a poptávka po nich stoupá, čímž se soustavně rozšiřuje i nabídka nejrůznějších speciálních pryskyřic a jejich uplatnění do stále nových oblastí.

Uhlovodíkové pryskyřice je možné dělit na základě původu suroviny, typu struktury monomerů a délky monomerního řetězce. Výchozími surovinami mohou být buď fosilní materiály (ropa a uhlí) nebo biomateriály (dřevo, kůra citrusových plodů apod.). Monomerní řetězce mají alifatickou, aromatickou nebo cyklickou strukturu a počet atomů uhlíku v těchto monomerech je od 4 do 10. Rozdělení uhlovodíkových pryskyřic podle tohoto klíče je shrnuto v tabulce I.

Pro všechny suroviny k výrobě pryskyřic je typické, že se jedná o vedlejší (mnohdy i odpadní) produkty zpracování ropy, uhlí a dřeva (kromě pryskyřic z čistých monomerů). Je zřejmé, že nejširší surovinovou základnu pro výrobu pryskyřic (z hlediska zastoupených strukturálních typů a rozsahu délek monomerních řetězců) poskytuje ropa, resp. její sekundární frakce.

Základní vlastnosti uhlovodíkových pryskyřic

Většina uhlovodíkových pryskyřic není vyráběna z jednotných a dobře definovaných čistých monomerů, ale z více či méně složitých multikomponentních směsí. Tyto směsi představují frakce s větším počtem polymerizovatelných látek, které často vykazují odlišné vlastnosti při polymeraci a poskytují odlišné produkty. Každá komponenta tak přispívá různě k celkovému chování frakce

Tabulka I
Dělení uhlovodíkových pryskyřic (bez modifikovaných pryskyřic)

Původ	Typ suroviny	Délka řetězce	Hlavní složky	Označení
Ropa	alifatická	C ₄	buteny	polybutenové pryskyřice
Ropa	alifatická	C ₅	piperylen, izopren, penteny	alifatické / C ₅ pryskyřice
Ropa	aromatická	C ₈ -C ₁₀	homology styrenu a indenu	aromatické / C ₉ pryskyřice
Ropa	aromatická	C ₈ -C ₉	styren, metylstyreny	pryskyřice z čistých monomerů
Ropa	cyklická	C ₁₀	DCPD	dicyklopentadienové pryskyřice
Uhlí	aromatická	C ₉ -C ₁₀	inden	inden-kumaronové pryskyřice
Dřevo	cyklická	C ₁₀	terpeny	polyterpenové pryskyřice

Tabulka II
Použití jednotlivých typů pryskyřic v základních aplikacích²

Typ pryskyřic/ aplikace	Lepidla	Nátěry	Barvy	Tiskařské inkousty	Pryže
Alifatické	ano	ano	ano	–	ano
Aromatické	ano	ano	ano	ano	ano
DCPD	–	ano	ano	ano	ano
Butenové	ano	ano	–	–	–
Z čistých monomerů	ano	ano	ano	–	–
Terpenové	ano	–	–	–	–
Směsné C ₅ – C ₉	ano	ano	ano	–	ano
Hydrogenované	ano	ano	–	–	–
Modifikované DCPD	–	–	–	ano	–

a ovlivňuje odlišně vlastnosti konečného směsného produktu. Kromě vlastního složení vstupní suroviny je rozhodujícím kritériem pro konečné vlastnosti pryskyřice i použitý technologický proces, který rozhoduje např. o tak podstatných vlastnostech, jako je distribuce molekulárních hmotností, a tím i rozpustnost pryskyřice. Pro tyto vztahy neexistují exaktní a známá pravidla. Přitom je nepochybné, že chemické složení pryskyřice je rozhodující pro aplikační oblasti, a tedy i její cenu.

Protože je většina pryskyřic tvořena několika různými monomery, není možné je úplně charakterizovat na molekulární úrovni. Je proto třeba používat k popisu pryskyřic jejich základní fyzikální vlastnosti, jakými jsou např. bod měknutí, barva, viskozita, molekulová hmotnost, rozpustnost v různých typech rozpouštědel a některé další. Ze znalosti těchto vlastností je možné odhadovat jejich chování a navrhovat pryskyřice pro speciální aplikace.

Bod měknutí. Bod měknutí je teplota, při které vykazuje látka měřitelný tok nebo měknutí pod tíhou závaží. Vyráběné uhlovodíkové pryskyřice pokrývají velice široké rozmezí bodu měknutí od kapalných až po velmi tvrdé pryskyřice.

Barva. Barva slouží zejména k posouzení vhodnosti pryskyřice pro daný účel. Je ovlivněna polymeračními podmínkami – především teplotou a použitým katalyzátorem (resp. iniciátorem) a surovinou. Barva slouží navíc také k posouzení stárnutí pryskyřic. Na základě změny barvy pryskyřice po tepelné expozici lze předpovídat její termickou a oxidační stabilitu. Obecně platí, že čím světlejší pryskyřice, tím širší uplatnění nachází. Nejsvětlejší jsou pryskyřice vyrobené z čistých monomerů a pryskyřice hydrogenované – tzv. „vodově bílé“ pryskyřice (water-white resins).

Viskozita. Viskozita pryskyřice při standardní teplotě poskytuje informaci o molekulové hmotnosti a její distribuci. Podává také informaci o podmínkách, za nichž je roztavená pryskyřice čerpatelná.

Molekulová hmotnost. Molekulová hmotnost a její distribuce jsou velmi důležitými parametry, z jejichž znalostí lze předpovídat chování a vlastnosti, a tedy

i použitelnost uhlovodíkových pryskyřic. Ovlivňují základní fyzikální vlastnosti pryskyřic – bod měknutí, rozpustnost, viskozitu (roztoku i taveniny), pevnost, tepelnou stálost a další zejména odolnostní charakteristiky pryskyřic.

Rozpustnost. Mísitelnost uhlovodíkových pryskyřic s jinými sloučeninami (např. rozpustnost uhlovodíkových pryskyřic v polymerech) je klíčovým parametrem pro jejich použitelnost společně s příslušnou látkou.

Využití uhlovodíkových pryskyřic

Vzhledem k tomu, že je možné vyrábět velmi širokou škálu pryskyřic s rozmanitými vlastnostmi, nacházejí pryskyřice uplatnění v mnoha odlišných aplikacích. Přehled základních aplikací jednotlivých typů pryskyřic je uveden v tabulce II.

Lepidla představují největší využití uhlovodíkových pryskyřic, především pak tavná lepidla (hot melt adhesives) – používaná zejména v obalové technice, k lepení vazeb knih a překližek – a tlaková lepidla (pressure sensitive adhesives) – uplatňují se v lepicích páskách a nálepkách. Obecně slouží uhlovodíkové pryskyřice používané v lepidlech ke zlepšení přilnavosti tím, že zvyšují smáčecí schopnost základního polymeru.

Tiskařské inkousty vyžadují pryskyřice s vysokým bodem měknutí, se světlou barvou, dobrou rozpustností v rozpouštědlech inkoustů a schopností smáčet pigmenty. Dříve hojně používané přírodní pryskyřice jsou dnes nahrazovány zejména aromatickými a DCPD pryskyřicemi. Pryskyřice pro tyto aplikace zlepšují přilnavost inkoustu a vytvrzují výsledný potisk.

Pryž a kaučuk tvoří surovinu pro výrobu rozličných výrobků – pneumatik, podrážek, izolačních kabelů, dopravních pásů aj. Uhlovodíkové pryskyřice se do nich přidávají v množství 5–10 % a slouží zejména k jejich vyztužení. Zároveň však zvyšují pevnost pryže v tahu, v protažení a odolnost vůči prolamování pryže. Aromatické pryskyřice se hojně využívají do styren-butadienových kaučuků.

Ochranné nátěry, barvy a laky mohou obsahovat kterýkoliv druh uhlovodíkových pryskyřic. Aromatické pryskyřice jsou součástí na vzduchu vysoušených nebo za nízkých teplot vypalovaných průmyslových základových nátěrů obsahujících alkydy. Používají se rovněž v hliníkových barvách, kde přispívají ke snížení jejich odprýskávání a zlepšení jejich vysychání. V lacích mají za úkol zvýšit jejich odolnost vůči vodě a zvýšit jejich tvrdost.

Potenciál Chemopetrolu – zdroje „resin formers“

Chemopetrol produkuje jako vedlejší produkty pyrolýzy celou řadu nenasycených uhlovodíků vhodných pro výrobu pryskyřic (tzv. resin formers). Tyto uhlovodíky jsou obsaženy v pyrolýzních kondenzátech – lehkém a těžkém pyrolýzním benzinu a pyrolýzním plynovém oleji. Společným znakem těchto frakcí je vedle vysokého obsahu nenasycených uhlovodíků velmi nízký obsah nečistot (neobsahují dusíkaté báze ani sirné sloučeniny). Předúprava surovin izolovaných z produktů pyrolýzy při dalším zpracování na uhlovodíkové pryskyřice tak nemusí zahrnovat (na rozdíl od předúpravy surovin založených na uhelné bázi) vypírku kyselých a bazických nečistot. Další výhodou surovin izolovaných z produktů pyrolýzy je nižší poměr indenů ku styrenům. Zatímco u surovin pocházejících z uhlí je tento poměr přibližně 7, u surovin pocházejících z pyrolýzy je přibližně 1. Díky tomu jsou pyrolýzní frakce flexibilnější pro přípravu surovin pro pryskyřice. Lze z nich vyrábět užší či širší frakce s žádaným poměrem zmíněných monomerů a upravit tak vlastnosti vyráběných pryskyřic, a tak ovlivnit i oblasti jejich použití. Detailně je typická distribuce nenasycených uhlovodíků v pyrolýzních kondenzátech uvedena v tabulce III.

Tabulka III
Distribuce „resin formers“ v pyrolýzních kondenzátech

Složka	Složení [hm. %]		
	lehký pyrolýzní benzin	těžký pyrolýzní benzin	pyrolýzní plynový olej
Penteny	10,9	0,4	–
Pentadieny	8,8	0,7	–
Cyklopentadien	7,8	1,6	–
Methylcyklopentadien	2,6	1,0	–
Styren	0,2	8,3	0,2
Methylstyreny	–	1,1	0,1
Vinylnolueny	–	3,0	1,3
Dicyklopentadien	6,5	0,2	–
Methyldicyklopentadien	2,4	0,1	–
Inden	–	3,5	1,4
Methylindeny	–	1,1	22,4
Naftalen	–	0,2	37,7
Suma Resin Formers	39,2	19,9	25,2

Lehký pyrolýzní benzin

Lehký pyrolýzní benzin (LPB) je na ethylenové jednotce produkovan jako patový produkt debutanizéru, kde jsou od nástřiku odděleny uhlovodíky C4. LPB je pak směs převážně uhlovodíků C5 a C6 s obsahem okolo 5 hm. % toluenu. Procesem dimerace dienů ve vařáku debutanizéru jsou v LPB obsaženy navíc dimery cyklopentadienu a methylcyklopentadienu a příslušné kodimery těchto cyklických dienů s lineárními dieny. Kromě zmíněných uhlovodíků jsou dále v LPB přítomny ve velmi nízkých koncentracích také ethylbenzen, styren a xyleny. V současném uspořádání ethylenové jednotky je LPB smícháván s těžkým pyrolýzním benzinem a veden do procesu selektivní hydrogenace benzinu na jednotku DPG (Dropping Pyrolysis Gasoline), kde dochází hydrogenací do 1. stupně k odstranění těchto zajímavých dienů.

Těžký pyrolýzní benzin

Těžký pyrolýzní benzin (TPB) je v systému ethylenové jednotky separován v tzv. vodní pračce, kde dochází k jeho vykondenzování z pyrolýzního plynu. Kondenzát je zbavován lehkých uhlovodíků ve stripovací koloně a jako patový produkt odchází po smíchání s podílem LPB do procesu selektivní hydrogenace benzinu na jednotku DPG. Nehydrogenovaná forma TPB obsahuje vedle dominantního podílu benzenu, toluenu, směsi xylenů a styrenu výrazný podíl nenasycených aromatických uhlovodíků C9: alfa a beta-methylstyren, směs vinylnoluenů a indenů.

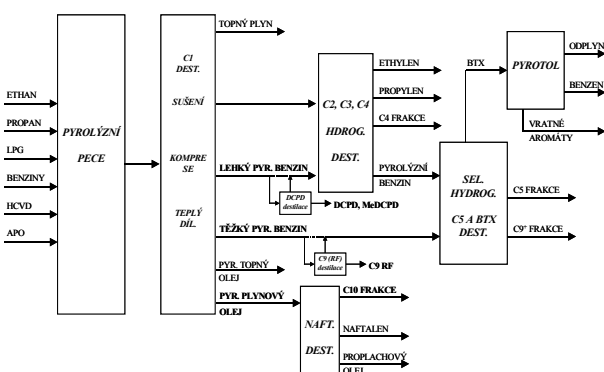
Pyrolýzní plynový olej

Pyrolýzní plynový olej (PPO) je v litvinovské jednotce separován jako boční odtah tzv. primární kolony. Jedná se o směs výševroucích uhlovodíků převážně aromatického charakteru, kde dominantní složkou je naftalen a směs methylovaných indenů. Od roku 2004 je z pyrolýzního

plynového oleje ve dvoustupňové rektifikační lince vyráběn naftalenový koncentrát^{3,4}.

Suroviny pro uhlovodíkové pryskyřice

Chemopetrol se izolací surovin pro uhlovodíkové pryskyřice výzkumně zabývá už od roku 1995, kdy byl odstartován výzkumný projekt zaměřený na možnost výroby DCPD z lehkého pyrolýzního benzínu. Tento projekt byl výzkumně dokončen v roce 2003. V současné době Chemopetrol disponuje kompletním know-how na výrobu DCPD vysoké i nízké kvality. V roce 2003 bylo na projekt výroby DCPD navázáno a byly zkoumány alternativy využití methylcyclopentadienu, který je v technologii DCPD koncentrován jako vedlejší produkt výroby 94% DCPD. V letech 1999–2004 byla v Chemopetrolu ve spolupráci s VUANCH Ústí nad Labem úspěšně testována možnost využití předkapu z výroby naftalenového koncentráту jako suroviny vhodné pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic. Aktuálně je výzkumná spolupráce Chemopetrol-VUANCH zaměřena na využití nenasycených aromatických uhlovodíků v těžkém pyrolýzním benzínu jako cenné suroviny pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic. Začlenění jednotlivých event. výrobních jednotek do systému ethylenové jednotky je zakresleno na obr. 1.



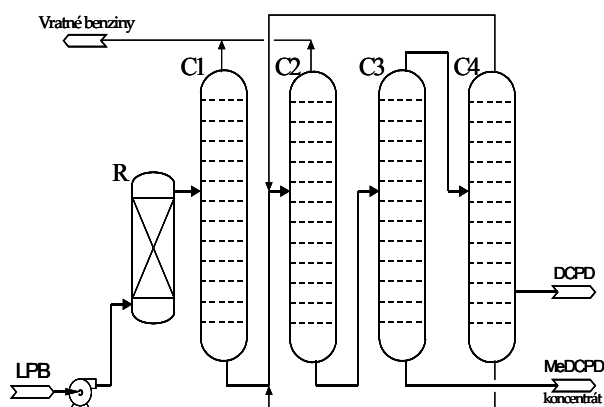
Obr. 1. Schéma ethylenové jednotky s případnou izolací „resin formers“

Výroba DCPD a MeDCPD

Proces na výrobu technického DCPD rektifikací lehkého pyrolýzního benzínu vyvinul Chemopetrol ve spolupráci s VŠCHT Praha⁴. Dicyklopentadien je možné v navrhované technologii vyrábět šaržovitě ve dvou variantách kvality:

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

V obou případech jsou dále možné dvě subvarianty výroby, a to s dimerací cyklopentadienu v LPB nebo bez dimerace cyklopentadienu. Při zavedení dimerace je mož-



Obr. 2. Zjednodušené schéma výroby DCPD

né reálně produkovat až 26 kt DCPD rok⁻¹ s koncentrací 80 % a asi 20 kt DCPD rok⁻¹ s koncentrací 94 %. Proces je flexibilně koncipován tak, aby mohl vyrábět v kampaních buď 80% nebo 93–95% DCPD. Začlenění linky na výrobu DCPD do ethylenové jednotky je patrné ze schématu na obr. 1, zjednodušené technologické schéma pak na obr. 2.

Lehký pyrolýzní benzin je ze spodku debutanizeru veden do série dimerizačních reaktorů R, kde probíhá dimerizační reakce cyklopentadienu s konverzí 60–70 %. LPB po výstupu z reaktorů vstupuje do rektifikační řady. V koloně C1 a C2 se postupně oddestilovává hlavní kvantum těkavých uhlovodíků, které jsou vráceny do ethylenové jednotky jako pyrolýzní benzin do procesu selektivní hydrogenace. V koloně C3 se oddestiluje DCPD od výševroucích látek, zbytek kolony (methylcyclopentadienový koncentrát) je buď vrácen do ethylenové jednotky jako pyrolýzní benzin do procesu DPG nebo může být využit jako surovina pro izolaci MeDCPD. Hlavový produkt kolony C3 je veden jako nástřík do kolony C4, jejíž účelem je finální dočištění a dosažení vysoké kvality DCPD. Složení možných produktů je uvedeno v tabulce IV, komerční charakteristiky DCPD obou eventuálních kvalit pak v tabulce V.

Tabulka IV
Složení produktů DCPD a MeDCPD [hm.%]

Složení/Produkt	DCPD 80	DCPD 94	MeDCPD
DCPD	80,2	93,8	13,2
CPD-isopren	2,7	2,6	1,3
CPD-piperlylen	0,9	1,1	0,1
MeDCPD	13,2	1,6	80,2
di-MeDCPD	0,05	0,02	0,1

Tabulka V
Složení produktů DCPD a MeDCPD

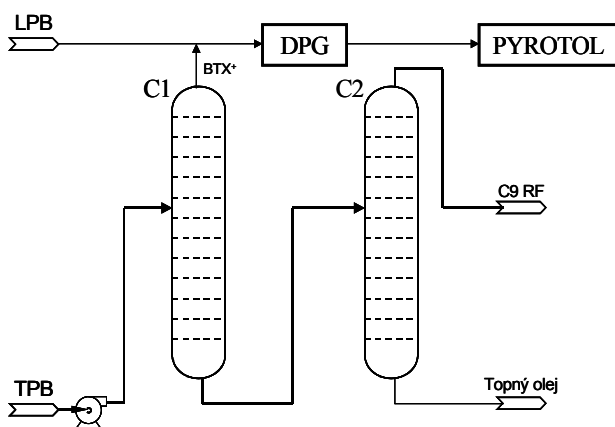
Složka	Složení		
	jednotka	DCPD 80	DCPD 94
Dicyklopentadien	hm. %	80 min	93 min
Cyklopentadien	hm. %	0,05 max	0,05 max
DCPD + kodimery ^a	hm. %	99 min	99 min
Trimery	hm. %	0,10 max	0,05 max
Benzen	ppm	1 max	1 max
Toluen	ppm	50 max	50 max
Barva, APHA	–	50 max	50 max
Peroxidy	ppm	20 max	20 max
Inhibitor (BHT)	ppm	100–200	100–200

^a Dimery CPD s jinými dieny (isoprenem, pentadieny apod.)

Izolace nehydrogenované frakce C9

Dlouhodobým výzkumem bylo prokázáno, že lze z těžkého pyrolýzního benzínu 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 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. Začlenění



Obr. 3. Zjednodušené schéma izolace nenasycené C9 frakce

linky na izolaci nenasycené frakce uhlovodíků C9 (C9 RF) do ethylenové jednotky je patrné ze schématu na obr. 1, zjednodušené technologické schéma pak na obr. 3.

Úloha první kolony spočívá v maximálním odstranění lehčích složek včetně styrenu a minimalizaci ztrát methylstyrenů do destilátu. Druhá kolona oddestiluje koncentrát methylstyrenů a indenu tak, aby byl minimalizován obsah naftalenu v destilátu. Destilát druhé kolony je potom žádaný produkt, tj. surovina pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic.

Dvoukolonovou technologií lze vyrobit asi 30 kt rok⁻¹ velmi kvalitní suroviny pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic s minimálním obsahem nežádoucího naftalenu a oligomerů (C9 RF-Q2). V technologii kromě suroviny pro uhlovodíkové pryskyřice odpadá jako patový produkt druhé kolony těžší frakce, která je svými vlastnostmi i složením vhodná jako topné nebo proplachové médium. Vedle výroby suroviny pro pryskyřice s obsahem směsi všech „resin formers“ (methylstyrenů, vinyltoluenů a indenu) je dvoukolonový systém vhodný i pro přípravu koncentrátů skupin, tj. koncentráty styrenů (C9 RF-HQ1) nebo indenu (C9 RF-HQ2). Chemopetrol má připraveno několik variant výroby z hlediska obsahu klíčových „resin formers“ a nečistot, viz tabulka VI.

Nehydrogenovaná frakce C10

Chemopetrol instaloval v roce 2004 na ethylenové jednotce technologii izolace naftalenového koncentráty z pyrolýzního plynového oleje. Vedle naftalenového koncentráty jsou vedlejšími produkty tzv. naftalenový předkap a zbytek. Předkap je destilát první naftalenové kolony a obsahuje převážně směs uhlovodíků C9 a C10 s výrazným podílem methylindenů. Zbytek je patový produkt druhé naftalenové kolony a zakonzentrovává 1- a 2-

Tabulka VI
Nehydrogenovaná C9 frakce – varianty kvalit

Složka/Kvalita	C9 RF-Q1 ^a	C9 RF-Q2	C9 RF-HQ1	C9 RF-HQ2
$\alpha + \beta$ -Methylstyren	7,09	6,22	8,11	6,25
Vinylnolueny	24,65	24,70	33,23	1,30
Inden	31,68	32,99	4,36	54,10
Mindenyl	2,43	1,84	–	2,57
Naftalen	3,72	0,26	–	0,02
Suma „resin formers“	65,86	65,76	45,70	64,22

^a C9 RF-Q1 je připravená na jednokolonovém systému, tj. s vyšším obsahem naftalenu a oligomerů

methylnaftalen.

U provozních vzorků naftalenového předkapu bylo v rámci výzkumu pravidelně chromatograficky sledováno složení a prováděny testy, během kterých byl předkap zpracován na pryskyřice. Vlastnosti vzniklých pryskyřic mohly být následně porovnávány s běžnými komerčními charakteristikami. Dlouhodobým sledováním provozní frakce předkapu jako potenciální suroviny pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic bylo zjištěno, že je vhodný koncentrát resin formers s podílem více než 55 hm.% methylindenů a obsahem naftalenu na hladině 1–2 hm.%, což není pro další zpracování na uhlovodíkové pryskyřice komplikující. Volbou podmínek polymerace předkapu byly získány pryskyřice s bodem měknutí v rozsahu 90 až 125 °C a barvou typickou pro aromatické pryskyřice od žluté po tmavě hnědou. Výtěžek pryskyřice odpovídá prakticky úplné konverzi resin formers, tj. až 60 %.

Závěry výzkumu a testování naftalenového předkapu tedy jednoznačně ukazují, že je možné proud využít jako surovinu pro výrobu uhlovodíkových pryskyřic.

Závěr

Chemopetrol disponuje významným zdrojem uhlovodíků vhodných pro další zpracování na uhlovodíkové pryskyřice. Tyto zdroje jsou koncentrovány v pyrolýzních kondenzátech a bylo prokázáno, že je lze izolovat, a tedy i nabízet jako suroviny pro další zpracování výrobcům uhlovodíkových pryskyřic. V rámci výzkumných projektů během posledních let byl dopracován proces na výrobu dicyklopentadienu vysoké a nízké čistoty z lehkého pyrolýzního benzínu a navržen proces pro separaci methyl-dicyklopentadienu jako vedlejšího produktu výroby DCPD vysoké čistoty. Dále byla navržena technologie na izolaci

koncentrátu nenasycených aromatických uhlovodíků C9 z těžkého pyrolýzního benzínu a byla prokázána vhodnost pro výrobu pryskyřic předkapové frakce separované jako vedlejší produkt výroby naftalenového koncentrátu.

LITERATURA

1. Herink T., Bělohav Z., Zámstný P., Doskočil J., Lederer J., Svoboda P.: Chem. Listy 99, 443 (2005).
2. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 6. vyd. Electronic release 1998.
3. Doskočil J., Malecký M.: 15. konference Aprochem, Milovy, 20–22. září 2004, sborník, str. 109. Milovy 2004.
4. Pašek J., Herink T., Fulín P.: 12. konference Aprochem, Milovy, 13.–15. října 2003, přednáška. Milovy 2003.

J. Lederer^a, T. Herink^b, and P. Fulín^b (^a *Research Institute of Inorganic Chemistry, Department for refining and petrochemical research, Ústí nad Labem*, ^b *Chemopetrol a.s., Litvínov – Záluží*): **Utilization of By-Products of a Steam Cracking Unit**

The research activities of Chemopetrol/VÚAnCh in the area of steam cracking by-products utilization are described.

The main attention is paid to the treatment of pyrolysis gasoline and pyrolysis oil to obtain a feed for aromatic hydrocarbon resins. The two-column system for the production of tailor-made cuts for syntheses of different resins is described. The process for a separation of dicyclopentadiene of various purities is mentioned, as well.

REAKTIVITA CYKlickÝCH A ACYKlickÝCH UHLOVODÍKŮ PŘI PYROLÝZE

**LUCIE STARKBAUMOVÁ, ZDENĚK
BĚLOHLAV a PETR ZÁMOSTNÝ**

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

Klíčová slova: laboratorní pyrolýza, reaktivita, cyklické uhlovodíky, acyklické uhlovodíky

Úvod

Pyrolýza uhlovodíků je procesem, který se provádí za účelem štěpení vyšších nasycených uhlovodíků na menší nenasyčené produkty. Typické štěpné pyrolýzní reakce probíhají radikálovým mechanismem, při vyšších stupních konverze se uplatňují významně i reakce molekulární¹. Ačkoliv jsou typickými surovinami průmyslové pyrolýzy uhlovodíkové směsi, má detailní studium pyrolýzy jednotlivých uhlovodíků význam pro určení vztahů mezi strukturou uhlovodíku na jedné straně a reaktivitou a selektivitou štěpení na straně druhé. Objasnění a kvantifikace těchto vztahů pak má zásadní význam pro tvorbu matematických modelů pyrolýzy a pro hodnocení surovin pyrolýzy na základě informace o složení nebo jiných charakteristik suroviny.

Komplexnost pyrolýzních surovin a pyrolýzních reakcí způsobuje, že je důležité studovat reaktivitu (rychlost štěpení) uhlovodíku nejen jako individua, ale také ve směsi a studovat závislost reaktivity na složení této směsi. Rychlost určujícím krokem štěpení je totiž přenos vodíku z molekuly uhlovodíku na aktivní radikál (aktivní radikál označuje malé radikály, např. vodíkový, methylový a ethylový, které se podílí na přenosu vodíku ve fázi propagace radikálových řetězců). Koncentrace aktivních radikálů jsou v reakční směsi velmi nízké a velmi brzy po zahájení pyrolýzy přecházejí do pseudostacionárního stavu. Každý uhlovodík popř. směs uhlovodíků si však generuje svůj specifický soubor aktivních radikálů. V důsledku specifických souborů aktivních radikálů tak probíhá pyrolytický rozklad uhlovodíků rozdílnou rychlostí, specifický je i charakter sekundárních reakcí (např. adice radikálů), při kterých se aktivní radikály uplatňují. Pokud jsou však vybrané individuální uhlovodíky pyrolýzovány jako součást uhlovodíkových směsí, vytváří se společný soubor aktivních radikálů. Rychlost štěpení uhlovodíku je proto ovlivněna v zásadě dvěma faktory – rychlostní konstantou, což je vlastnost tohoto uhlovodíku a aktivitou radikálů, což je vlastnost celé pyrolýzované směsi.

Přestože pyrolýza individuálních uhlovodíků byla v uplynulých letech věnována značná pozornost^{2–12} a výsledky těchto experimentů byly mnoha autory využívány ke studiu mechanismu štěpení daných uhlovodíků a k odvození jednodušších i složitějších matematických modelů, publikované experimentální práce staršího data se vesměs zaměřovaly pouze na studium vybraných individuálních uhlovodíků a nikoliv systematicky na studium celé řady strukturálně příbuzných uhlovodíků. Přínosy systematického studia pyrolýzy ucelené skupiny uhlovodíků stejnou technikou pro identifikaci vztahů mezi strukturou a selektivitou štěpení byly demonstrovány např. v práci Starkbaumové¹³.

Praktická hodnota porovnání reaktivity uhlovodíků při pyrolýze na základě laboratorních měření rychlosti štěpení individuálních uhlovodíků např. pro hodnocení surovin průmyslové pyrolýzy je však diskutabilní, neboť nezahrnuje vliv aktivních radikálů vzniklých štěpením ostatních složek směsi. Již v minulosti bylo publikováno několik prací zabývajících se pyrolýzou binárních a ternárních uhlovodíkových směsí^{14–18}, u kterých byl hodnocen vliv jedné látky na průběh rozkladu látky druhé porovnávaný s výsledky pyrolýzy individuálních uhlovodíků vedených za stejných reakčních podmínek. Tyto práce prokázaly, že reakční směsi produkující aktivnější radikály měly vliv na růst rychlosti rozkladu kopyrolýzované látky. Pro praktické zhodnocení chování individuálních uhlovodíků při pyrolýze se proto nabízí testování vybraných uhlovodíků ve standardní směsi, např. v primárním benzínu, atmosférickém plynovém oleji nebo destilačním zbytkem z hydrokrakování vakuových olejů.

Významnou součástí surovin pro průmyslovou pyrolýzu jsou acyklické a cyklické uhlovodíky, např. primární benzín obsahující až 20 hm.% cykloalkanů a 35 hm.% *n*-alkanů. Ze skupiny cykloalkanů se převážně jedná o cyklopentan, cyklohexan, mono-, di- a trimethylcykloalkany. Monocyklické cykloalkany a *n*-alkany se vyskytují také v destilačním zbytku z hydrokrakování vakuových olejů (celkem asi 70 hm.%) a v atmosférickém plynovém oleji (asi 55 hm.%). Destilační zbytky z hydrokrakování vakuových olejů a atmosférické plynové oleje obsahují navíc substituované dicykloalkany (asi 15 hm.%) a tricykloalkany (až 7 hm.%). Cykloalkanické uhlovodíky v atmosférických plynových olejích obsahují většinou jeden delší postranní řetězec a jeden až tři methylové nebo ethylové substituenty. Nesubstituované a substituované cyklické uhlovodíky tvoří také komponenty řady zbytkových frakcí z pyrolýzy (např. frakce C₅ nebo C₉), které se někdy recyklují a zpracovávají kopyrolýzou se základními typy surovin.

Na druhé straně acyklické a cyklické uhlovodíky představují skupiny uhlovodíků, které jsou z pohledu reaktivity značně odlišné. Zatímco acyklické uhlovodíky pro-

dukují při svém štěpení poměrně velké množství aktivních radikálů, reakční směs při štěpení cyklických uhlovodíků obsahuje relativně méně radikálů, které jsou zpravidla větší a proto méně aktivní. U cyklických uhlovodíků lze proto předpokládat velký vliv konkrétní struktury na reaktivitu a zároveň zásadní ovlivnění reaktivity při pyrolýze ve směsi. Cílem této práce proto bylo především zhodnotit strukturální závislost reaktivity cyklických uhlovodíků a porovnat jejich reaktivitu s vybranými zástupci homologické řady *n*-alkanů.

Experimentální část

Použité chemikálie

Pro laboratorní experimenty bylo použito 17 uhlovodíků komerčního původu (Fluka, Sigma-Aldrich a Penta) o čistotě cca 99 %. Skupina hodnocených látek zahrnovala cyklické a acyklické uhlovodíky:

- n*-alkany – oktan, dodekan a hexadekan,
- nesubstituované cykloalkany a cykloalkeny – cyklopentan, cyklohexan, cyklopenten a cyklohexen,
- substituované cykloalkany – methylcyklopentan, methylcyklohexan, ethylcyklohexan, propylcyklohexan, butylcyklohexan, dimethylcyklohexany (1,1-, *cis*-1,2- a *cis*-1,4-) a směs izomerních 1,2,4-trimethylcyklohexanů,
- bicykloalkan – dekahydronaftalen (směs izomerů),
- primární benzin – 28 hm.% *n*-alkanů, 33 hm.% *iso*-alkanů, 31 hm.% naftenů, 8 hm.% aromátů.

Pyrolýzní plynová chromatografie

K pyrolýze testovaných uhlovodíků byla použita pyrolýzní plynová chromatografie založená na přímém propojení pulzního trubkového mikroreaktoru s plynovým chromatografem. Vlastní pyrolýzní reakce probíhají v pyrolýzním nástavci, ve kterém je umístěn mikroreaktor. K detekci produktů dochází v sestavě dvou sériově zapojených plynových chromatografů^{19,20}.

Při všech experimentech byla použita standardní teplota 815 °C, průtok nosného plynu 100 ml min⁻¹ a tlak 400 kPa. Tyto standardní podmínky byly zvoleny tak, aby při nich lehké pyrolýzní suroviny dosahovaly podobné konverze jako je obvyklá u průmyslové pyrolýzy. Každý laboratorní experiment byl prováděn standardně dvakrát a uvedené hodnoty jsou aritmetickým průměrem obou měření. Veškeré rozdíly v naměřených hodnotách jsou proto diskutovány na hladině významnosti 95 %.

Výsledky a diskuse

V práci byla sledována pyrolýza individuálních sloučenin a jejich směsí se standardní surovinou – primárním

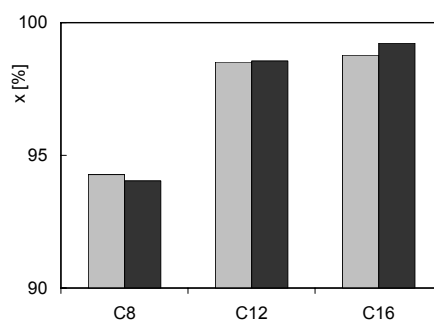
benzinem, vedená za stejných reakčních podmínek. Závislost reaktivity byla porovnávána z hlediska délky řetězce, velikosti a počtu cyklů, počtu, délky a polohy substituentů a přítomnosti dvojné vazby v molekule uhlovodíku. Experimenty byly koncipovány tak, aby bylo možné porovnat vliv různých druhů aktivních radikálů na testovaný uhlovodík.

Vliv délky řetězce

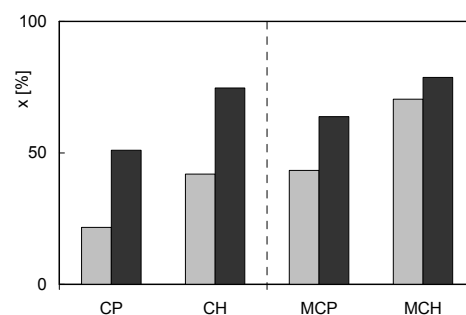
Z obr. 1 je patrné, že reaktivita *n*-alkanů roste s rostoucí délkou řetězce. Rozdíl dosažených konverzí mezi pyrolýzou individuálního uhlovodíku a kopyrolýzou nepřesáhl 0,5 %. V rámci chyby měření to znamená, že nebyla prokázána změna chování *n*-alkanů ve směsi. Všechny *n*-alkany totiž vytvářejí podobný soubor aktivních radikálů. Reaktivita *n*-alkanů tedy roste pouze s rostoucí délkou řetězce díky většímu počtu atomů vodíku dostupných po abstrakci vodíku z molekuly.

Vliv cyklu a jeho velikosti

Cyklické uhlovodíky jsou podstatně méně reaktivní než uhlovodíky acyklické. Cyklické uhlovodíky se šestičlenným cyklem jsou za pyrolýzních podmínek reaktivnější než uhlovodíky s cyklem pětičlenným (obr. 2).



Obr. 1. Pyrolýza *n*-alkanů – vliv délky řetězce; C8 – *n*-oktan, C12 – *n*-dodekan, C16 – *n*-hexadekan, x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzinem



Obr. 2. Pyrolýza cykloalkanů – vliv velikosti cyklu; CP – cyklopentan, CH – cyklohexan, MCP – methylcyklopentan, MCH – methylcyklohexan; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzinem

To je zčásti způsobeno nižší disociační energií^{21,22} vazby C–H v šestičlenném cyklu, která má za následek snazší odštěpitelnost vodíkového atomu, než je tomu u cyklů pětičlenných (tabulka I). Uvedený rozdíl energií je však příliš malý na to, aby vysvětlil poměrně velký rozdíl v reaktivitě. Velmi významný je rozdíl v množství a skladbě aktivních radikálů, které vznikají v průběhu štěpení jednotlivých uhlovdíků, jak je vidět z obr. 3. Zatímco cyklopentan produkuje pouze zanedbatelné množství malých aktivních radikálů (nositelem reaktivity jsou převážně velké allylové a případně pentenylové radikály), cyklohexan produkuje ethylový radikál. U methylcykloalkanů je vyšší reaktivita oproti nesubstituovaným cykloalkanům způsobena kromě vyšší koncentrace aktivních radikálů také poměrně vysokým podílem velmi aktivního methylového radikálu. V případě methylcyklohexanu se již množství i složení souboru aktivních radikálů blíží *n*-alkanu (viz obr. 1 a 3).




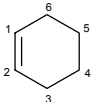
Při kopyrolýze s primárním benzinem (obr. 2) se výrazně prohloubila díky vyššímu množství aktivních radikálů v reakční směsi konverze uhlovdíků, které při individuální pyrolýze dosahovaly nízkých konverzí.

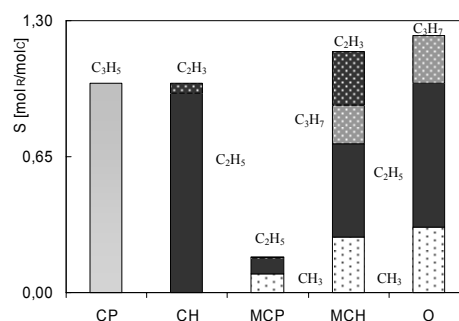
Vliv velikosti substituentu

Také délka alkylového řetězce ovlivňuje při pyrolýze reaktivitu molekuly, jak je patrné z obrázku 4. S rostoucí délkou substituentu roste i reaktivita uhlovdíku. Tyto uhlovdíky mají totiž obdobně jako *n*-alkany s rostoucí délkou alkylového řetězce možnost odštěpit více aktivních vodíkových radikálů. Kopyrolýzou s primárním benzinem bylo dosaženo podle očekávání vyšších konverzí jednotlivých uhlovdíků – reaktivnější byly obdobně jako při individuální pyrolýze uhlovdíky s delším substituentem.

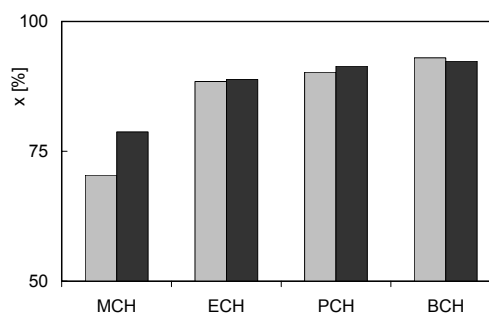
Tabulka I

Disociační energie vazby C–H jednoduchých cyklických uhlovdíků^{21,22}

Struktura	Typ vazby	Disociační energie [kJ mol ⁻¹]
	C – H	403,6
	C – H	399,8
	C1, C2 – H C3, C5 – H C4 – H	476,0 353,4 404,9
	C1, C2 – H C3, C6 – H C4, C5 – H	459,3 342,8 407,5



Obr. 3. Látková množství vzniklých aktivních radikálů vztažená na množství přeměněného uhlovdíku (S) při teplotě 800 °C, extrapolovaná na nulovou konverzi. Data byla získána výpočtem s použitím simulačního modelu pyrolýzy²³. CP – cyklopentan, CH – cyklohexan, MCP – methylcyklopentan, MCH – methylcyklohexan, O – *n*-oktan

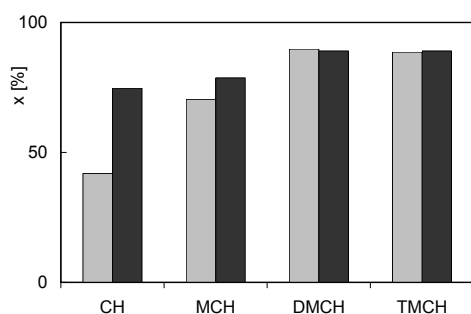


Obr. 4. Pyrolýza cykloalkanů – vliv velikosti substituentu; MCH – methylcyklohexan, ECH – ethylcyklohexan, PCH – propylcyklohexan, BCH – butylcyklohexan; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzinem

Konverze methylcyklohexanu se díky vyšší koncentraci aktivních radikálů znatelně prohloubila. Vliv aktivních radikálů z pyrolýzy benzínu se příliš neprojevil u butylcyklohexanu, který při individuální pyrolýze poskytoval velmi podobné složení nízkomolekulárních produktů.

Vliv počtu substituentů

S rostoucím počtem substituentů cyklických uhlovdíků roste při pyrolýze i jejich reaktivita (obr. 5). V této skupině vybraných uhlovdíků je tomu díky vyšší koncentraci methylových radikálů v reakční směsi. Cyklohexan, který může štěpením odtrhnout pouze vodíkový radikál, je nejstabilnější. Při kopyrolýze s primárním benzinem se vliv aktivních radikálů na reaktivitu uhlovdíků této skupiny projevil převážně u cyklohexanu a methylcyklohexanu. Při kopyrolýze 1,2-di- a 1,2,4-trimethylcyklohexanu byla skladba aktivních radikálů velmi podobná jako při individuální pyrolýze a rozdíl konverzí nepřesáhl 1 %.



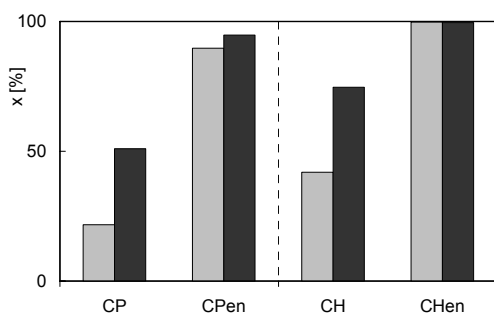
Obr. 5. Pyrolýza cykloalkanů – vliv počtu substituentů; CH – cyklohexan, MCH – methylcyklohexan, DMCH – 1,2-dimethylcyklohexan, TMCH – 1,2,4-trimethylcyklohexan; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzenem

Vliv dvojně vazby

Vliv dvojně vazby v molekule cyklických uhlovodíků na reaktivitu při pyrolýze je znázorněn na obr. 6. Z grafu je patrné, že reaktivnější jsou cykloalkeny. Zatímco cykloalkany podléhají především štěpným reakcím, cykloalkeny vedou převážně k produktům vlastní dehydrogenace. Vyšší reaktivita nenasycených cyklů je dána především oslabenou vazbou C–H v α -poloze ke dvojně vazbě v molekule (viz. tabulka I), a proto vznik cykloalkenylradikálů probíhá podstatně rychleji než odštěpení vodíkového radikálu u cykloalkanů. Kopyrolýzou s benzenem jako zdrojem aktivních radikálů bylo dosaženo u nenasycených cyklů téměř dvojnásobných hodnot konverze. Konverze cyklopentenu se také prohloubila, u cyklohexenu nebylo možné již konverzi sledovat, neboť za daných reakčních podmínek dosáhl i samotný cyklohexen maximální 100% konverze.

Vliv polohy substituentů

Reaktivita jednotlivých izomerů dimethylcyklohexanu se při pyrolýzních podmínkách příliš neliší a roste



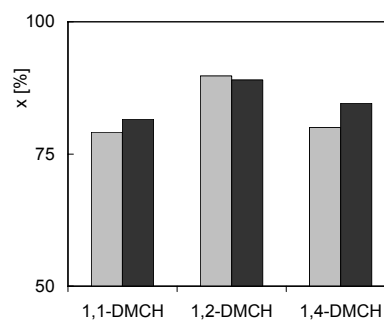
Obr. 6. Pyrolýza cykloalkanů a cykloalkenů – vliv dvojně vazby; CP – cyklopentan, CPen – cyklopenten, CH – cyklohexan, CHen – cyklohexen; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzenem

v řadě 1,1-, 1,4-, 1,2-dimethylcyklohexan (obr. 7). Jelikož se jedná o izomery, nelze očekávat (alespoň u 1,2- a 1,4-izomerů) rozdíly v energiích vazeb C–H mezi jednotlivými uhlovodíky a rozdíly v reaktivitě jsou proto způsobené rozdílnou skladbou souboru aktivních radikálů. Ačkoliv určit množství vznikajících radikálů není s danou experimentální technikou možné, jejich relativní množství vznikající při štěpení je možné odvodit na základě množství molekulárních produktů vzniklých po abstrakci vodíku těmito radikály. Nejjednodušší je situace v případě neaktivnějšího methylového radikálu, který se stabilizuje odštěpením vodíku z molekuly uhlovodíku za vzniku methanu, který již ve významné míře nepodléhá dalším reakcím. Proto není překvapující, že výtěžek methanu (a tedy i množství methylového radikálu přítomného v reakční směsi) roste ve stejné řadě jako reaktivita jednotlivých izomerů. K nižší reaktivitě 1,1-izomeru přispívá i absence terciálního uhlíku ze kterého se nejsnadněji odštěpuje aktivní vodíkový radikál, jenž mají zbývající izomery dimethylcyklohexanu dva. Přítomnost kvartérního uhlíku v molekule 1,1-izomeru je tedy další příčinou pomalejšího štěpení molekuly.

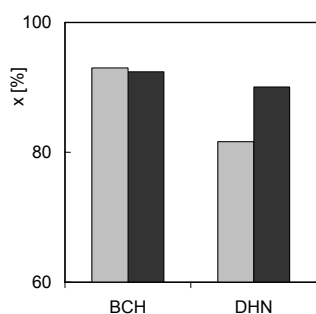
Protože všechny izomery dimethylcyklohexanu produkují velké množství aktivních radikálů, nebyla změna dosažených konverzí při kopyrolýze s benzenem v poměru 1:1 významná.

Vliv počtu cyklů

Porovnání reaktivity butylcyklohexanu a dekahydro-naftalenu při pyrolýzních podmínkách je znázorněno na obrázku 8. Z grafu je patrné, že bicyklický uhlovodík je méně reaktivní za podmínek individuální pyrolýzy a při kopyrolýze se jeví stejně reaktivní jako monocyklický substituovaný uhlovodík o stejném počtu atomů uhlíku. Při individuální pyrolýze poskytuje dekahydro-naftalen aktivní radikály v nižší koncentraci než butylcyklohexan, a proto se jeví stabilnější (poskytuje převážně isoalkenylradikály a stabilní aromáty).



Obr. 7. Pyrolýza cykloalkanů – vliv polohy substituentů; 1,1-DMCH – 1,1-dimethylcyklohexan, 1,2-DMCH – 1,2-dimethylcyklohexan, 1,4-DMCH – 1,4-dimethylcyklohexan; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzenem



Obr. 8. Pyrolýza cykloalkanů – vliv počtu cyklů; BCH – butylcyklohexan, DHN – dekahydronaftalen; x – konverze; ■ – individuální pyrolýza, ■ – kopyrolýza s benzinem

Při kopyrolýze s benzinem bylo v reakční směsi podobné složení aktivních radikálů jako při individuální pyrolýze butylcyklohexanu, a proto se na konverzi této látky jejich vliv příliš neprojevil. V případě dekahydronaftalenu byla kopyrolýzní směs bohatší na aktivní radikály a konverze se u této látky prohloubila.

Závěr

V souladu s teoretickými předpoklady bylo potvrzeno, že reaktivita *n*-alkanů při pyrolýze roste s rostoucí délkou řetězce. Protože se při jejich pyrolýze tvoří velké množství aktivních radikálů, nedochází při kopyrolýze *n*-alkanů s primárním benzinem ke zvýšení jejich reaktivity.

U cyklických uhlovodíků byl prokázán značný vliv struktury na reaktivitu při pyrolýzním štěpení. Reaktivita cyklických uhlovodíků rostla se zvyšujícím se počtem uhlíků v cyklu, s rostoucí délkou substituentu i s rostoucím počtem substituentů a klesala s rostoucím počtem cyklů v molekule. Pozorované trendy lze vysvětlit na základě rozdílných souborů aktivních radikálů, které se tvoří při pyrolýze daných uhlovodíků a zčásti i rozdílnými energiemi vazeb C–H v jejich molekule. Výsledky měření jsou v souladu se zastoupením a koncentrací aktivních radikálů vzniklých při štěpení, které bylo vypočteno matematickým modelem primárního štěpení uhlovodíků. U izomerů dimethylcyklohexanu odpovídaly rozdíly v reaktivitě přímo množství tvořeného methylového radikálu, který je ze vznikajících radikálů neaktivnější. Při kopyrolýze s benzinem významně vzrostla konverze nasycených nesubstituovaných cykloalkanů. Vliv aktivních radikálů z rozkladu benzenu byl na konverzi nenasycených cyklů minimální. Při kopyrolýze se reaktivita bicyklického uhlovodíku zvýšila až na úroveň monocyklického substituovaného uhlovodíku o stejném počtu atomů uhlíku v molekule.

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

LITERATURA

- Albright L. F., Crynes B. L., Corcoran W. H.: *Pyrolysis: Theory and Industrial Practice*. Academic Press, New York 1983.
- Depeyre D., Flicoteaux Ch.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 30, 1116 (1991).
- Ranzi E., Frassoldati A., Granata S., Faravelli T.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 44, 5170 (2005).
- De Witt M. J., Dooling D. J., Broadbelt L. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, 2228 (2000).
- Ranzi E., Faravelli T., Gaffuri P., Garavaglia E., Goldaniga A.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 36, 3336 (1997).
- Illés V., Pleszkáts I., Szepesy L.: *Erdöl und Kohle* 4, 201 (1969).
- Billaud F., Chaverot P., Berthelin M., Freund E.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 27, 759 (1988).
- Granata S., Faravelli T., Ranzi E.: *Combust. Flame* 132, 533 (2003).
- Brown T. C., King K. D., Nguyent T. T.: *J. Phys. Chem.* 90, 419 (1986).
- Bajus M.: *Ropa a Uhlie* 32, 65 (1990).
- Gey E., Ondruschka B., Zimmermann G.: *J. Prakt. Chem.* 329, 511 (1987).
- Ondruschka, B., Zimmermann, G., Remmler, M., Sedlackova, M., Pola, J.: *J. Anal. App. Pyrolysis* 18, 19 (1990).
- Starkbaumová L.: *Chem. Listy* 100, 140 (2006).
- Barteková E., Bajus M.: *Petroleum and Coal* 41, 48 (1999).
- Shah Y. T., Start E. B., Kunzru D.: *Ind. Eng. Chem. Des. Develop.* 12, 344 (1973).
- Illés V., Pleszkáts I., Szepesy L.: *Acta Chim. Ac. Sci. Hung.* 80, 267 (1974).
- Murata M., Takeda N., Saito S.: *J. Chem. Eng. Jap.* 7, 286 (1974).
- Froment G. F., Van de Steene B. O., Boudewijn O., Vanden Berghe P. J., Goossens A. G.: *AIChE Journal* 23, 93 (1977).
- Bělohav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zámostný P., Marek J.: *Chem. Listy* 96, 325 (2002).
- Bělohav Z., Zámostný P., Herink T., Svoboda P.: *Shimadzu News* 3, 12 (2004).
- Feng Y., Liu L., Wang J.-T., Zhao S.-W., Guo Q.-X.: *J. Org. Chem.* 69, 3129 (2004).
- Senosiain J. P., Han J. H., Musgrave Ch. B., Golden D. M.: *Faraday Discuss.* 119, 173 (2001).
- Bělohav Z., Zámostný P., Herink T.: *Chem. Eng. Proc.* 42, 461 (2003).

L. Starkbaumová, Z. Bělohav, and P. Zámotný
(*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Reactivity of Cyclic and Acyclic Hydrocarbons During Pyrolysis**

This work was focused on studying selected cyclic and acyclic hydrocarbons reactivity (assessed according to conversion) during pyrolysis using the laboratory pyrolysis gas chromatography. The pyrolysis of individual hydrocarbon and copyrolysis of aliquot part of the tested compound in its mixture with primary gasoline was investigated. The behaviour of tested compounds was studied on the basis of laboratory experiments carried out at standard temperature

(815 °C) and short residence time in the hot-zone of the reactor (carrier gas velocity was 100 ml min⁻¹). The conversion of compounds that are less reactive individually increased during copyrolysis thanks to higher amounts of small active radicals in reaction mixture. The reactivity of hydrocarbons increased with increasing length of chain, number of carbon atoms in cycle, number and length of substituents on the ring and decreased with increasing number of cycles in the hydrocarbon molecule. The effect of active radicals (developed from decomposition of gasoline) on reactivity of unsaturated hydrocarbons was minimal.

VYSOCE VĚTVENÉ POLYIMIDY KOMBINOVANÉ S LINEÁRNÍMI POLYIMIDY

**PETR SYSEL^a, HANA KOMPERTOVÁ^a,
RADANA ČECHOVÁ^a, MARTINA
TRAXMANDLOVÁ^a, MARIE FRYČOVÁ^a,
KAREL FRIESS^b, VLADIMÍR HYNEK^b
a MILAN ŠÍPEK^b**

^a Ústav polymerů a ^b Ústav fyzikální chemie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
Petr.Sysel@vscht.cz

Klíčová slova: vysoce větvené polyimidy, lineární polyimidy

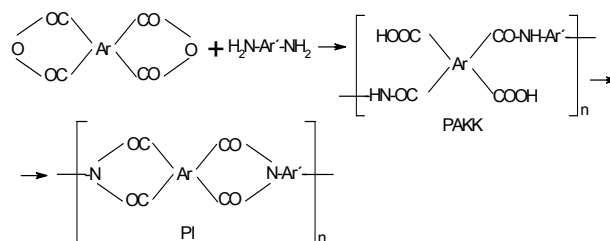
Úvod

Aromatické polyimidy jsou řazeny mezi speciální polymery. Velká část lineárních aromatických polyimidů (PI) je v plně imidizovaném stavu nerozpustná a netavitelná. Přípravovány jsou proto dvoustupňově (obr. 1). V prvním stupni vzniká reakcí dianhydridu aromatické tetrakarboxylové kyseliny s aromatickým diaminem polyimidový prekurzor, polyamidkarboxylová kyselina (PAKK). V druhém kroku probíhá vlivem zvýšené teploty nebo působením dehydratačního činidla imidizace PAKK na PI (cit.¹).

PI jsou ceněny zejména pro svou celkovou odolnost, kterou si zachovávají v širokém teplotním rozmezí (–100 až 200 °C). Nejčastěji jsou využívány v podobě tenkých vrstev (filmů) v mikroelektronice, leteckém průmyslu a jako polymerní membrány¹.

K dalšímu rozšíření spektra vlastností a tudíž i aplikačních možností tohoto typu materiálů by mohlo přispět využití vysoce větvených polyimidů (VVPI) (cit.²). VVPI nabízejí spojení všestranné odolnosti PI s vlastnostmi vysoce větvených polymerů daných jejich jedinečnou strukturou. Vysoce větvené polymery se odlišují od lineárních zejména vysoce větvenou strukturou, deficitem zapletenin polymerních řetězců a velkým počtem koncových skupin³.

Rozšířený způsob přípravy VVPI vychází z monomerů typu A₂ a B₃, kde A₂ je obvykle aromatický dianhydrid a B₃ aromatický triamin. V prvním reakčním kroku opět vzniká polyimidový prekurzor, vysoce větvená polyamidkarboxylová kyselina (VVPACK), který je v druhém stupni nejčastěji termicky převeden na VVPI (cit.^{2,4}). Při použití trojfunkčního monomeru, jehož všechny funkční skupiny mají shodnou reaktivitu, však dochází v určité fázi reakce ke vzniku trojrozměrné polymerní



Obr. 1. Dvoustupňová příprava polyimidů

struktury (gelu) (cit.^{2,4}). Problémy s tvorbou gelu nebyly pozorovány, jestliže byl použit jako trojfunkční monomer 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP), pravděpodobně z důvodu odlišné reaktivity aminoskupin v poloze 2 a polohách 4 a 6 (cit.^{5,6}).

VVPI ale často poskytují produkty s omezenou filmtvorností z důvodu deficitu zapletenin polymerních řetězců. V pracích^{4,6} byla mechanická stabilita VVPI zlepšena jejich zesíťováním. Ačkoliv v literatuře nebyl nalezen přímý podpůrný argument, lze se domnívat, že k příznivému ovlivnění mechanických, ale i dalších vlastností VVPI, by mohla vést též jejich kombinace s lineárními polyimidy. V této práci proto byla studována příprava a některé vlastnosti takovýchto polymerních materiálů.

Experimentální část

Chemikálie

4,4'-Oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) (Chriskev, USA) byl před použitím sušen za tlaku 30 Pa po dobu 5 h při 180 °C. 2,4,6-Triaminopyrimidin (TAP) (Aldrich, Česká republika) byl sublimován. 4,4'-Oxydianilin (ODA) (Aldrich) byl použit bez dalšího čištění. N-Methyl-2-pyrrolidon (NMP) (Merck, Česká republika) byl míchán 24 h s oxidem fosforečným a poté vakuově předestilován.

Příprava

Skleněné nádoby použité pro přípravu polymerních materiálů bylo po dobu přibližně 3 h sušeno při 120 °C, aby byla v co nejvyšší míře odstraněna vlhkost absorbovaná ve skle.

Polyamidkarboxylová kyselina (PAKK) a vysoce větvená polyamidkarboxylová kyselina (VVPACK) byly připraveny v 250 ml dvouhrdlé baňce s kulatým dnem opatřené magnetickým míchadlem a nástavcem pro převod/odvod dusíku.

Při přípravě PAKK na bázi ODPa a ODA bylo v baňce rozpuštěno za laboratorní teploty 5,82 g ODA (0,029 mol) v 50 ml NMP. Poté bylo do roztoku přidáno 9,01 g (0,029 mol) ODPa a doplněn NMP tak, aby vznikl 10 hm.% roztok PAKK. Reakční směs byla míchána pod dusíkovou atmosférou při laboratorní teplotě 24 h. Při přípravě VVPAKK na bázi ODPa a TAP bylo v baňce rozpuštěno 10,68 g (0,034 mol) ODPa v NMP při 60 °C. Po ochlazení na laboratorní teplotu bylo přidáno 4,32 g (0,034 mol) TAP a doplněn NMP tak, aby vznikl 15 hm.% roztok VVPAKK. Po rozpuštění TAP byla reakční směs míchána pod dusíkovou atmosférou 24 h.

PAKK a VVPAKK byly použity přímo jako roztoky nebo po vysrážení do destilované vody jako pevné látky. Vysrážené produkty byly využity pro stanovení limitních viskozitních čísel.

Roztok PAKK, resp. VVPAKK nebo směsné roztoky vzniklé jejich kombinací ve vypočtených množstvích byly nanášeny na skleněnou podložku v podobě tenké vrstvy o tloušťce desetin mm. Nanášená vrstva byla podrobena termické expozici v sušárně v režimu 60 °C/12 h, 100 °C/1h, 150 °C/1 h, 200 °C/2 h a 230 °C/1 h. Tloušťka samonosných filmů byla přibližně 0,05 mm.

Charakterizace

Infračervená analýza (IČ) byla provedena na FTIR spektrometru Nicolet 740. Pro charakterizaci termooxidací stability připravených filmů na přístroji TG-750 Stanton-Redcroft byla použita termogravimetrická analýza (TGA) v dynamickém uspořádání s rychlostí ohřevu 10 °C min⁻¹ v atmosféře vzduchu. Dynamicko-mechanická analýza (DMA) byla prováděna na přístroji DMA DX04T (RIM, Lázně Bohdaneč) při frekvenci 1 Hz v teplotním intervalu laboratorní teplota až 400 °C s teplotním gradientem 3 °C min⁻¹. Mechanické vlastnosti byly testovány na přístroji Instron Universal Testing Machine, model 3365, při pracovní rychlosti 10 mm min⁻¹ za laboratorní teploty. Byla studována odolnost připravených materiálů NMP, methanolu a toluenu (film byl sušen 3 h při 100 °C, zvážen a ponořen do příslušného média; po 20 dnech byl z rozpouštědla vyjmut a znovu zvážen). Kinetická viskozita roztoků PAKK a VVPAKK v NMP byla měřena v kapilárním viskozimetru při 20 °C. Limitní viskozitní číslo bylo získáno na základě viskozimetrických dat naměřených v kapilárním viskozimetru při 25 °C. Jako rozpouštědlo byl použit destilovaný NMP. Ke stanovení koeficientů propustnosti vybraných médií testovanými materiály byla použita diferenciální aparatura s tepelně vodivostní detekcí.

Výsledky a diskuse

Výběr monomerů

V laboratorním měřítku se VVPI velmi často připravují z monomerů A₂ a B₃. Kombinace dvoj- a trojfunkční-

ho monomeru však předurčuje při použití standardních podmínek přípravy PI (tj. přidání celého množství jednoho monomeru v pevném stavu k roztoku druhého monomeru) vznik trojrozměrného produktu. Jeho tvorbě je obvykle čeleno pomalým přikapáváním zředěného roztoku jednoho monomeru ke zředěnému roztoku druhého monomeru^{2,4}. Takový postup je však obtížně přijatelný pro přípravu VVPI ve větším měřítku.

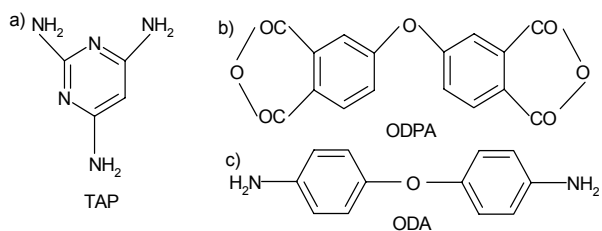
Určitým řešením tohoto problému je využití trojfunkčního monomeru typu BB'₂ místo B₃. Monomer BB'₂ zahrnuje funkční skupiny stejného druhu, avšak s různou reaktivitou danou odlišným chemickým okolím v příslušné molekule. Vhodným monomerem tohoto typu, který byl pro přípravu VVPI použit i v této práci, je 2,4,6-triaminopyrimidin (TAP) (obr. 2a). Na základě analýzy modelových reakcí nízkomolekulárních látek byl podpořen názor na rozdílnou reaktivitu aminoskupin TAP v poloze 2, resp. 4 a 6 (cit.^{5,6}). Ale v důsledku rozdílu reaktivity uvedených skupin lze očekávat vznik větveného polymerního produktu s výrazně nepravidelnou strukturou.

Jako monomer typu A₂ byl pro přípravu VVPI v této práci použit 4,4'-oxydi(ftalanhydrid) (ODPA) (obr. 2b). Flexibilní propojení aromatických jader etherovým můstkem v jeho molekule by mohlo příznivě ovlivnit kvalitu z něj připravovaných materiálů.

PI byl připraven na bázi monomerů ODPa a 4,4'-oxydianilinu (ODA) (obr. 2c). Komponenty pro přípravu PI byly vybírány s cílem, aby tento polymer byl co nejvíce mísitelný s VVPI a tím byla zvýšena pravděpodobnost uspokojivých vlastností finálních produktů vzniklých kombinací lineární a vysoce větvené složky. V práci⁷ je vyřčena hypotéza, že zvýšenou mísitelností PI při jejich vzájemné kombinaci lze očekávat právě při použití shodné dianhydridové komponenty.

Všechny tři monomery (TAP, ODPa a ODA) jsou komerčně dostupné. ODA je využíván pro přípravu v praxi hojně využívaného polyimidu Kapton produkovaného firmou DuPont.

PAKK na bázi ODPa a ODA [PAKK(ODPa-ODA)] byla syntetizována reakcí dianhydridu s diaminem v molárním poměru 1:1. Nejdříve byl rozpuštěn diamin v NMP a poté do roztoku přidán dianhydrid v pevném stavu. Toto pořadí bylo použito záměrně, aby bylo v co největší míře zamezeno hydrolyze dianhydridu. Dále je výhodou tohoto postupu lepší rozpustnost ODPa v roztoku diaminu než v samotném NMP. Možnost hydro-



Obr. 2. Použité monomery

lýzy dianhydridu se snížila i tím, že reakce byla prováděna pod inertní atmosférou. Reakční směs byla míchána 24 h, což je dostatečná doba k proběhnutí redistribučních reakcí PAKK a tudíž k získání PAKK s nejpravděpodobnější distribucí molárních hmotností¹.

Dále byla připravena VVPAKK na bázi ODPa a TAP [VVPAKK(ODPA-TAP)]. Monomery byly dávkovány v molárním poměru 1:1. Použitým molárním poměrem monomerů lze ovlivňovat druh, případně poměrné zastoupení koncových skupin VVPAKK. Je-li poměr dianhydridu a triaminu 2:1, vznikají produkty terminované anhydridovými skupinami, při poměru 1:1 vznikají produkty terminované aminoskupinami. Důvodem pro přípravu produktu převážně končeného aminoskupinami byla jejich deklarovaná vyšší termická stabilita ve srovnání s VVPI končenými anhydridovými skupinami^{2,4}. Při přípravě VVPAKK(ODPA-TAP) nemohl být použit běžný postup, při kterém je anhydridová komponenta přidávána k roztoku aminu. TAP je totiž v NMP nerozpustný i za zvýšené teploty. Proto byl nejdříve rozpuštěn ODPa při 60 °C a po ochlazení roztoku na laboratorní teplotu byl přidán TAP najednou v práškové formě. Vzhledem k tomu, že pro přípravu VVPAKK ještě není zcela ujednocen názor na volbu reakčních podmínek, byla v analogii s PAKK zvolena reakční doba opět 24 h.

Připravené roztoky PAKK a VVPAKK jsou kapaliny žluto-hnědého zbarvení. Byla stanovena kinematická viskozita 10 hm.% roztoku PAKK(ODPA-ODA) v NMP $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ a 15 hm.% roztoku VVPAKK(ODPA-TAP) v NMP $7,3 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Výrazně vyšší dosažená hodnota pro PAKK oproti VVPAKK je dána zejména vysokou četností zapletení jejich polymerních řetězců. Diference kinematických viskozit byla alespoň částečně eliminována použitím koncentrovanějšího roztoku VVPAKK. Svou roli sehrává i pravděpodobně vyšší molární hmotnost PAKK, na což lze usuzovat ze zjištěných limitních viskozitních čísel. Hodnota limitního viskozitního čísla pro PAKK(ODPA-ODA) činí $31,2 \text{ ml g}^{-1}$, zatímco pro VVPAKK(ODPA-TAP) pouze $6,70 \text{ ml g}^{-1}$.

Pro posouzení struktury připravené PAKK a VVPAKK byla použita IČ analýza. Ve spektru PAKK(ODPA-ODA) byl nalezen pás s maximem při 1673 cm^{-1} a ve spektru VVPAKK(ODPA-TAP) při 1675 cm^{-1} , které náležejí vibracím amidových skupin. Široký pás nad 3000 cm^{-1} zahrnuje příspěvek karboxylových skupin. Je zajímavé, že ve spektru VVPAKK(ODPA-TAP) byly nalezeny nevýrazné pásy příslušející odpovídajícímu VVPI (1788 a 1731 cm^{-1} vibrace karboxylových skupin a 1387 cm^{-1} vibrace vazby C-N v imidových skupinách). Je známo, že nelze připravit 100% polyimidový prekurzor bez jistého stupně imidizace¹. Dle výsledků IČ analýzy je rozsah imidizace VVPAKK(ODPA-TAP) za laboratorní teploty vyšší než PAKK(ODPA-ODA).

Analýza VVPAKK(ODPA-TAP) metodou ¹H NMR, na jejímž základě by bylo možno postihnout stupeň větvení připraveného produktu, neposkytla v dostatečné míře potřebné podklady.

Příprava a charakterizace polymerních materiálů vzniklých kombinací VVPAKK a PAKK

Výchozími komponentami byly 15 hm.% roztok VVPAKK(ODPA-TAP) a 10 hm.% roztok PAKK(ODPA-ODA). Vzhledem k tomu, že volba hmotnostních poměrů obou složek nemohla být podpořena literárními ani vlastními zkušenostmi, bylo snahou pokrýt základní rozsah složení finálních materiálů. Byly připraveny materiály, v nichž byly kombinovány VVPAKK s PAKK v hmotnostních poměrech 3:1, 1:1 a 1:3.

Po smísení komponent byla směs nanášena na skleněnou destičku a v cirkulační sušárně podrobena termické imidizaci při 60 °C/16 h (dojde k odstranění většiny rozpouštědla) a poté při postupně se zvyšujících teplotách (viz experimentální část), finálně 230 °C/1 h. Na základě analýzy IČ spekter připravených materiálů je zřejmé, že tato termická expozice je dostatečná k prakticky úplnému převedení polyimidových prekurzorů do plně imidizovaného stavu. Finální materiály jsou pak označovány jako VVPI3/PI1, VVPI1/PI1 a VVPI1/PI3. Všechny sledované charakteristiky byly konfrontovány s vlastnostmi samotných VVPI(ODPA-TAP) a PI(ODPA-ODA).

Byla též specifikována doba, po kterou by směsi PAKK a VVPAKK měly být míchány před nanesením na podložku, aby došlo k dostatečnému promísení fází. Byl testován časový interval 15 min až 72 h. Filmy připravené ze směsí míchaných po nejkratší době byly mírně opalescentní a měly do určité míry vzhled pomerančové kůry. Ostatní filmy byly transparentní. V časovém intervalu 3 až 72 h již nebyly pozorovány změny v charakteru materiálů, a proto byla používána doba míchání 3 h.

Všechny připravené polymerní materiály poskytly celistvé, transparentní, nažloutlé filmy. Jejich tloušťka se pohybovala v rozmezí 0,03–0,07 mm. Pro posouzení jejich struktury byla použita IČ analýza. Ve spektrech materiálů VVPI1/PI3, VVPI1/PI1 a VVPI3/PI1 jsou zřetelné pásy odpovídající vibracím karboxylových skupin v (v intervalech 1780 – 1788 cm^{-1} a 1723 – 1726 cm^{-1}) a vazeb C-N (1381 – 1384 cm^{-1}) v imidových skupinách. U materiálu VVPI3/PI1 byl zaznamenán minoritní pás při 1672 cm^{-1} , který náleží amidové skupině v polyimidovém prekurzoru. To znamená, že tento materiál nebyl na rozdíl od dalších dvou úplně imidizován.

Materiály byly dále charakterizovány metodou dynamicko-mechanické analýzy. Ze získané závislosti ztrátového činitele na teplotě byla vyhodnocena teplota skelného přechodu T_g . V případě směsí polymerů lze z charakteru získané závislosti usuzovat na mísitelnost složek. Zcela mísitelné směsi vykazují jednu hodnotu T_g ležící v oblasti mezi hodnotami pro jednotlivé složky směsi. Naopak nemísitelné směsi by měly vykazovat dvě hodnoty T_g přibližně odpovídající T_g vstupních složek. Pro VVPI(ODPA-TAP) byla T_g stanovena 274 °C a pro PI(ODPA-ODA) 261 °C. Pro směsi VVPI a PI byly ve všech případech získány záznamy s jedním širokým pásem v oblasti 200 až 350 °C. Pás je výrazně širší než v záznamech pro jednotlivé

Tabulka I
Termooxidační vlastnosti připravených materiálů

Materiál	T [°C] při úbytku materiálu 5 až 20 hm.%			
	5	10	15	20
VVPI(ODPA-TAP)	314	400	467	517
PI(ODPA-ODA)	333	595	634	653
VVPI3/PI1	261	355	444	494
VVPI1/PI1	302	413	479	526
VVPI1/PI3	318	498	560	611

vé složky a navíc není hladký. Interpretace nevýrazných lokálních maxim je však problematická. Proto bylo vyhodnoceno pouze hlavní maximum širokého pásu, které se pohybuje okolo 270 °C. Rozšíření pásu k nižším i vyšším teplotám může být způsobeno jednak narušením uspořádanosti struktury jedné fáze přidávkem fáze druhé a jednak vznikem určitého podílu nových polymerních struktur s výrazněji odlišnými T_g . Pro druhé zdůvodnění se jako podpůrný argument nabízí skutečnost, že po smísení roztoků lineárních polyimidových prekurzorů může docházet mezi oběma PAKK k časově závislým výměnným reakcím, v jejichž důsledku se mění jejich chemické složení¹.

Stanovení termooxidační stability bylo prováděno pomocí termogravimetrické analýzy v dynamickém uspořádání. Materiály ve formě filmů byly analyzovány v rozsahu laboratorní teplota až 800 °C s teplotním gradientem 10 °C min⁻¹ v atmosféře vzduchu. Byly vyhodnoceny teploty, při kterých dochází k úbytku 5 až 20 hm.% materiálu (tabulka I).

PI(ODPA-ODA) vykazuje vyšší termooxidační stabilitu než VVPI(ODPA-TAP). Svou roli může hrát přítomnost TAP ve struktuře VVPI, dále pak i rozdíl v uspořádání makromolekul VVPI a PI. V souladu se zjištěními týkajícími se stability PI a VVPI klesá termooxidační stabilita kombinovaných materiálů se zvyšujícím se podílem vysoce větvené složky.

Hodnoty modulu v tahu, pevnosti v tahu a tažnosti sledovaných materiálů jsou shrnuty v tabulce II.

Byla zjištěna větší hodnota modulu a pevnosti v tahu a nižší tažnost VVPI(ODPA-TAP) ve srovnání s PI

Tabulka II
Mechanické vlastnosti připravených materiálů

Materiál	Modul [GPa]	Pevnost [MPa]	Tažnost [%]
VVPI(ODPA-TAP)	3,1	168	9
PI(ODPA-ODA)	2,0	89	17
VVPI3/PI1	4,7	143	5
VVPI1/PI1	6,6	139	6
VVPI1/PI3	1,7	196	20

(ODPA-ODA). Tato relace se odrazila i u hodnot získaných pro kombinované materiály. Při obsahu vysoce větvené složky 25 hm.% se modul a tažnost blíží hodnotám pro PI(ODPA-ODA). Při obsahu 50 a 75 hm.% jsou již dosažené parametry výrazně ovlivněny přítomností VVPI (ODPA-TAP).

Bylo sledováno chování připravených materiálů v methanolu, toluenu a NMP. VVPI(ODPA-TAP) zvýšil po expozici 23 dnů v methanolu hmotnost přibližně o 12 %, v toluenu a v NMP o 2 %, PI(ODPA-ODA) v methanolu o 6 %, v toluenu a NMP o 1 %. V souladu s tím se u kombinovaných materiálů zvýšila hmotnost v methanolu o 6–10 %, v toluenu a NMP byl přírůstek nižší.

Transportní vlastnosti membrán na bázi připravených materiálů byly měřeny na diferenciálním permeamtru. Byly stanoveny koeficienty propustnosti pro dusík, kyslík a oxid uhličitý (tabulka III). Pro methanol a toluen vykazovaly materiály propustnost pod hranici kvantifikovatelnosti.

Tabulka III
Transportní vlastnosti připravených materiálů

Materiál	Koeficient propustnosti [10 ¹⁷ m ² Pa ⁻¹ s ⁻¹]		
	dusík	kyslík	oxid uhličitý
VVPI(ODPA-TAP)	10,6	26,1	21,3
PI(ODPA-ODA)	---	11,7	9,4
VVPI3/PI1	24,2	23,6	18,8
VVPI1/PI1	30,4	27,3	22,0
VVPI1/PI3	14,6	13,4	10,9

Hodnoty koeficientů propustnosti všech tří plynů membránou na bázi VVPI1/PI3 jsou nižší oproti VVPI1/PI1 a VVPI3/PI1. Při obsahu 25 hm.% vysoce větvené složky se propustnosti spíše blíží PI(ODPA-ODA), vyšší obsah pak napomáhá k navýšení uvedeného parametru. Byl tak podpořen předpoklad, že použití VVPI k přípravě polyimidových membrán by mohlo znamenat zvýšení toku médií skrze tyto membrány. Na základě počítačových simulací byla vyvozena myšlenka, že vysoce větvené polymery s rigidní strukturou, tj. i VVPI, obsahují kavity přibližně atomární velikosti, které mohou přispívat k volnému objemu polymeru. Na základě toho pak mohou být ovlivněny i vlastnosti závislé na volném objemu, včetně permeability⁴.

Tato práce byla podpořena GA ČR 203/06/1086 a výzkumnými záměry MSM 6046137302 a 6046137307.

LITERATURA

1. Sroog C. A.: Prog. Polym. Sci. 16, 561 (1991).
2. Fang J., Kita H., Okamoto K.: Macromolecules 33, 4639 (2000).

3. Gao C., Yan D.: *Prog. Polym. Sci.* 29, 183 (2004).
4. Fang J., Kita H., Okamoto K.: *J. Membr. Sci.* 182, 245 (2001).
5. Liu Y., Chung T.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 40, 4563 (2002).
6. Sysel P., Kotek J., Peter J., Hobzová R., Šnáblová-Fryčová M., Hynek V., Friess K., Šípek M., Brizou A.: *Plasty Kauc.* 42, (5-6), 6 (2005).
7. Chung T., Vora R. H., Jaffe M.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 29, 1213 (1991).

P. Sysel^a, H. Kompertová^a, R. Čechová^a, M. Traxmandlová^a, M. Fryčová^a, K. Friess^b, V. Hynek^b, and M. Šípek^b (^a*Department of Polymers and* ^b*Department of Physical Chemistry, Institute of Chemical Technology, Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6, Czech Republic*):
Hyperbranched Polyimides Combined with Linear Polyimides

This work deals with a study of the preparation and characterization of polymeric materials based on the combination of linear and hyperbranched polyimides. The bifunctional 4,4'-oxydiphthalic anhydride and trifunctional 2,4,6-triaminopyrimidine were used for the preparation of hyperbranched polyimide and 4,4'-oxydiphthalic anhydride and 4,4'-oxydianiline for the preparation of linear polyimide. The combined materials were prepared in the form of self-standing films. The weight content of hyperbranched moieties was 25, 50 and 75 wt.%. The tensile strength and modulus of elasticity and also the coefficients of permeability of gases were increasing and the thermooxidative stability decreasing with an increase in the content of hyperbranched polyimide.

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

Key words: poly(vinyl alcohol), UV crosslinking

1. Introduction

The traditional non-fibre fields of application of poly(vinyl alcohol) (PVAL) take the advantage of PVAL solubility in water – this is important to large-scale industrial processes where using different solvent than water would prohibitively increase the costs of production. These traditional fields of PVAL application include e.g.: paper production and/or coating, warp sizing, adhesives and protective colloids, films and other.

Chemical modification of PVA further widens the field of PVA application. Modified grades of PVAL are used for laminating films for safety glass, special purpose inkjet printing media, (photo)resist systems, membranes, gels for bioengineering applications etc.

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 radical UV-curing process.

2. Experimental

PVAL was modified by five modifying agents:

- maleic anhydride (**I**),
- methacrylic acid (**II**),
- glycidyl methacrylate (**III**),
- N-methacryloyl-N-methyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal (**IV**), and
- methacryloyl-glycidyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal (**V**).

2.1. Modifying Agents Synthesis

Compounds **I–III** were simple commercially available modifying agents supplied by Fluka and were used as

received. Compounds **IV** and **V** were synthesized by the authors. The purpose of using these particular compounds was to prepare modified grades of PVAL with varying lengths of spacer joining the polymerisable endgroup to the macromolecular backbone.

Agent **IV** was synthesized as follows: Pyridine (0.8 mol) was mixed with absolute ether (500 ml) and the mixture was cooled to 0 °C. Methacryloyl chloride (0.8 mol) was added dropwise over the course of 1 hour. White precipitate of methacryloyl pyridinium chloride was formed quantitatively.

The precipitate was stirred vigorously at 0 °C and the solution of *N*-methyl-aminoacetaldehyde dimethyl acetal (0.8 mol) in absolute ether (500 ml) was very slowly added over the course of 2 hours. During this period the color of the precipitate changed to bright yellow. The yellow precipitate of **IV** was filtered, washed with cold hexane and dried. The precipitate turned into orange oil as the hexane evaporated. The oil was then extracted with water. The content of C=C in the aqueous extract was determined by UV spectrometry (see method description below) and the yield was 65 %. Finally, the concentration of the extract was adjusted to 1 mol l⁻¹ and the aqueous extract solution was used for PVAL modification.

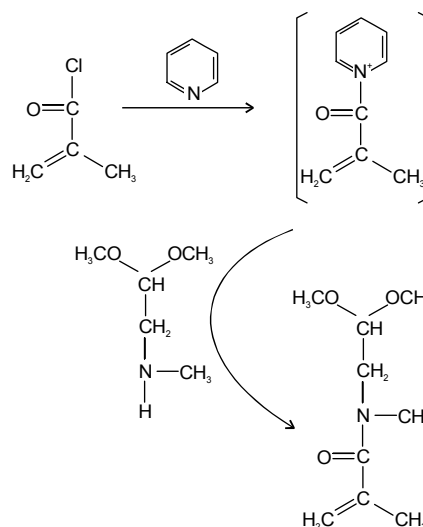
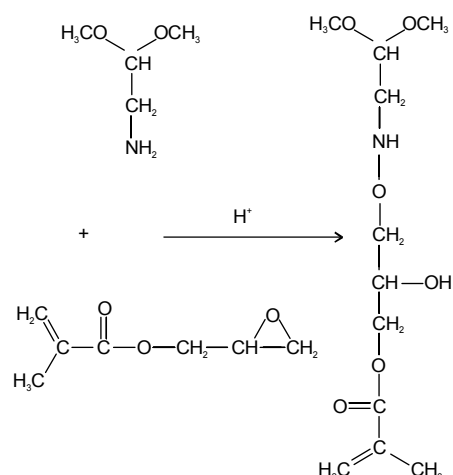


Figure 1. Synthesis of **IV**

Agent **V** was synthesized in the following way: **III** (1 mol) was mixed with hexane (400 ml) and the mixture was cooled to 0 °C. 4 ml of sulphuric acid were slowly added dropwise. Aminoacetaldehyde dimethylacetal (1 mol) was added dropwise over the course of 1 hour. Pinkish sticky precipitate of **V** formed first, later changing

Figure 2. Synthesis of **V**

into a reddish oil. The mixture was stirred vigorously at 0 °C for another hour.

The reddish oil was separated, washed with hexane and separated again. The oil was then extracted with water. During the extraction the aqueous phase dissolved the product **V** and organic phase contained hexane and the reaction residues. The content of C=C in the aqueous phase was determined by UV spectrometry and the yield was 58 %. Finally, the concentration of the extract was adjusted to 1 mol l⁻¹ and the aqueous extract solution was used for PVAL modification.

2.2. Modification of PVAL

I seemed to be useful modifying agent for PVAL. The strained anhydride ring can be opened and one of the emerging carboxylic groups used for PVAL esterification. We used the catalytical effect of tertiary amine for PVAL esterification¹.

The samples were prepared in the following way: 20 g of PVAL (appr. 0.4 mol of vinylalcohol monomeric units) was dissolved in 100 ml DMFA and 50 ml DMSO at 95 °C. After complete dissolution of PVAL, the temperature was dropped to 70 °C. Then the desired amount of **I** was added and let to dissolve. After its dissolution, 1 wt.% (relative to the amount of **I**) of the catalyst (DMAP) was added. Upon the addition of the catalyst, the solution changed color to deep brown. After 1 hour the mixture was let to cool down to room temperature. Then it was diluted with 50 ml of deionised water and modified PVAL was precipitated in ethanol. The precipitate was cut into fine pieces in a liquidiser and washed twice with ethanol and finally with acetone. Washed product was dried till constant weight and ground into fine yellow to brown powder, depending on the amount of maleic anhydride used.

Preliminary test proved the modification and modified PVAL was susceptible to radical crosspolymerization.

However, the maleinized PVAL showed one significant drawback: upon the exposure to elevated temperature (above 60 °C), maleinized PVAL insolubilized. This process is believed to be caused by the esterification reaction of the free carboxylic group of maleic moiety with a hydroxyl group of another PVAL macromolecule. Because of this problem, maleinized PVAL was not used for further experiments.

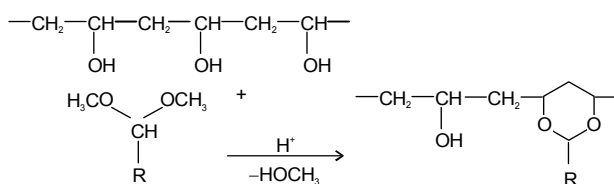
II: In order to modify PVAL, we adopted the basic catalytic route to open the epoxide ring. During the course of base-catalysed ring opening, the alkoxy anion attacks the less substituted carbon atom of epoxide group more preferably, leading to substitution at second carbon position².

The samples were prepared in this way: 20 g of PVAL (appr. 0.4 mol of monomeric units) was dissolved in 100 ml DMFA and 50 ml DMSO at 95 °C. After complete dissolution of PVAL the temperature was dropped to 70 °C. Then the desired amount of **II** was added dropwise to prevent PVAL precipitation. Then 5 ml of methanolic KOH solution (5 g / 100 ml) were added in the same way. Upon the addition of KOH, the solution changed color to deep yellow and a smell of methacrylate was detected. After 1 hour the mixture was let to cool down. Then it was diluted with 50 ml of deionised water and modified PVAL was precipitated in ethanol. The precipitate was cut, washed and dried in the same manner.

III: Surprisingly, methacrylic esters of PVAL can not be prepared by esterification reaction with some reactive methacrylating agents, such as methacryloyl chloride. All attempts to do so were unsuccessful³. Neither our experiments with methacryloyl pyridinium chloride lead to the sought product. Therefore, the polymer-analogous equilibrium esterification reaction with methacrylic acid was adopted⁴, although the difficult PVAL dissolving and slow equilibrium establishment represented significant technological challenges.

PVAL (appr. 0.4 mol of monomeric units) was added to 0.8 mol of acetic + methacrylic acid mixture in various ratios and to 0.8 mol water. The mixture was stirred in a waterbath at 95 °C until all PVAL dissolved. Then the temperature was dropped to 40 °C. Then 5 ml of concentrated HCl was added. The mixture was continuously stirred for 76 hours, during which the color shifted to light yellow. Esterified PVAL was precipitated in hexane-aceton (1:1) mixture. The precipitate was cut, washed and dried in the same manner.

IV: The dialkylacetal group can be conveniently used for the attachment of a wide range of lateral moieties to the PVAL backbone via transacetalization. This mechanism can be of course used for the attachment of methacryloyl group as well. The samples of modified PVAL were prepared in the following way: PVAL (appr. 0.4 mol of monomeric units) was mixed with the desired amount of 1 M aqueous solution of **IV**. Deionized water was added to 150 ml and the mixture was stirred at ambient temperature till PVA dissolved. Then 30 ml of acetic acid and 8 ml of HCl was added. The mixture was continuously stirred for

Figure 3. **Modification of PVAL by transacetalization**

76 hours. Acetalized PVAL was precipitated in ethanol-acetone (1:1) mixture. The precipitate was cut, washed and dried in the same manner.

V: The modification reaction of PVAL and V was carried out in the same manner as with IV.

2.3. Sample Preparation

Modified PVAL was formed into thin and thick foils (20 and 100 μm) by evaporating aqueous solutions on PS Petri dishes. These foils were then used for FTIR spectra acquisition and contact angle measurements. We paid special attention to contact angle hysteresis and measured the so called drop spreading curves, i.e. the dependenced of observed water droplet contact angle on drop age.

For crosslinking study, 5 wt.% aqueous solutions of PVAL modified grades were mixed with varying amount of photoinitiator Irgacure 2959. Sensitized solutions were spin-coated onto anodized aluminum plates and dried at 50 $^{\circ}\text{C}$. Coated plates were cut into stripes approximately 1 cm wide and these stripes were then exposed by UV radiation. The source was a medium pressure mercury-vapor lamp Philips HPLN 125 W, whose glass coating with luminoform layer has been removed. The intensity was 1.7 mW cm^{-2} and the exposure steps were modulated by varying exposure time. After the exposure, the plates were processed (see Table I for details) and step-wedge sensitograms were produced.

2.4. Sample Analysis

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

Table I
Sensitogram processing sequence

Step	Agent, Temperature	Time
Developing	water, 20 $^{\circ}\text{C}$	30 s
Drying	warm air, 60 $^{\circ}\text{C}$	till dry
Coloring	2 wt.% basic fuchsin, 20 $^{\circ}\text{C}$	15 s
Washing	water, 20 $^{\circ}\text{C}$	15 s
Drying	warm air, 60 $^{\circ}\text{C}$	till dry

- 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 optimum photoinitiator concentration range suggested,
- thermal analysis was used to detect the changes in glass transition of modified PVAL.

The extend of the modification, i.e. the conversion degree, was expressed as a molar fraction of monomeric units with attached polymerisable moiety. It was determined spectrophotometrically using the potassium permanganate method: Our approach is based on the oxidation of organic compounds by permanganate. In aqueous solutions, permanganate ion acts as a powerful oxidizing agent, destroying most organic compounds. However, its reaction with double bonds is much faster than the cleavage of saturated systems. Spectrophotometric detection of the oxidation intermediates at 276 nm is possible. The reaction is time depending, therefore certain care must be taken during the analysis. We could detect two principal changes:

- The absorbance at the region of about 550 nm was dropping to negative values. Since the permanganate in the reference solution was left intact, the absorption of the reference solution did not change significantly. However, as the permanganate ions in analysed sample solution were gradually consumed for the oxidation of double bonds present in the modified PVAL which was being analysed, its absorption in this region became lower than the absorption of the reference solution.
- The absorbance at 280 nm region was increasing. The intermediate products of double bond oxidation strongly absorb in this region and thus can be detected.

IR spectra and contact angle measurements were performed in a standard way using NICOLET® Impact 300 D and Contact Angle System OCA. Thermal analysis of selected samples of modified PVAL was performed on the Shimadzu DSC 60 machine at a heating rate of 20 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

The optical densities of processed sensitograms were measured by spectrodensitometer XRite 518. Recorded data was averaged in Excel and exported into Origin, where the data was normalised and plotted into graphs. In order to obtain the characteristic curve, the Boltzman sigmoidal growth curve was fitted to the normalized data. The calculated values of fitting constants were exported to Excel worksheet, where the resist speeds and/or resist constant were calculated.

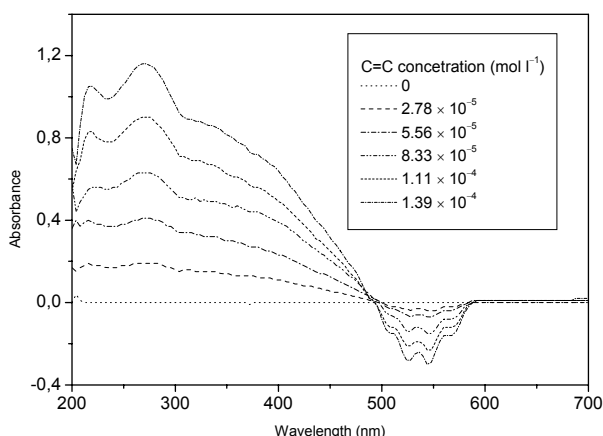


Figure 4. UV-VIS spectra of methacrylate-permanganate complex

3. Results

The conversion degrees of modified PVAL 10-98 are given in Table II. It is evident that the reactive agents (such as **I**) have much better yield of modification reaction than less reactive agents working by equilibrium reaction (such as **III**).

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. PVAL modified by methacryloyl-glycidyl-aminoacetadehyde dimethyl acetal is an important exception – amino group effectively compensates the hydropho-

Table II
Conversion degrees of modified PVAL 10-98

Target modification [mol.%]	Actual conversion [mol.%]	Target modification [mol.%]	Actual conversion [mol.%]
I		II	
1	1.11	2.5	0.32
2	2.02	5	0.63
4	2.67	10	1.40
8	3.41	20	2.70
III		IV	
12,5	0.11	2.5	0.25
25	0.53	5	0.65
50	1.31	10	1.28
100	2.08	20	2.51

bic nature of methacrylate, making modified PVAL more hydrophilic.

As far as the resists properties are concerned, we characterised how the resist speed depends on both the concentration of photoinitiator and the conversion degree. It was suggested that the optimal concentration of photoinitiator falls to the range of 2–4 wt.%. When comparing the resist speeds of different modified PVAL, we can identify two general trends: (1) the resist speeds of systems based on PVAL 8-88 have generally one stop lower speed than resists based on PVAL 10-98. (2) resist speed seems to increase with increasing length of lateral moiety attached to PVAL backbone.

Ad 1): This difference in resist speed can be explained by the difference in solubility of PVAL 8-88 and 10-98. Fully hydrolysed PVAL 10-98, although being more hydrophilic than PVAL 8-88, forms more intensive hydrogen bonding between neighbouring PVAL macromolecules, and therefore it is less soluble. On the other hand, PVAL 8-88 contains approx. 12 m.% of residual acetate groups. These make it less hydrophilic, but at the same time prevent formation of long-range regions of hydrogen bonding, lower the crystalline fraction and thus improve the solubility.

Ad 2): The interpolated resist speeds for a hypothetical system of 2 mol.% conversion degree and 2 wt.% of initiator concentration is given at figure 5. It is evident that the resist speed increases with increasing length of lateral moiety attached to PVAL backbone. This can be explained by two simultaneous effects resulting from the nature of the lateral moiety. As the length of the spacer chain connecting the methacrylate group to PVAL backbone increases, so does the mobility of this reactive endgroup. More mobile moieties are naturally more reactive. Also, lateral moieties attached to any polymeric chain increase the polymer's free volume and act as "internal dilutant", resulting into a decrease in glass transition temperature and lowering the crystalline fraction of the polymer. These processes increase the overall chain mobility and thus increase the probability of collision with a reactive centre. Naturally, bulkier moieties induce these effects more intensively than small moieties.

Thermal analysis showed another trend – modification of PVAL 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.

4. Conclusion

5 types of modified PVAL 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 ex-

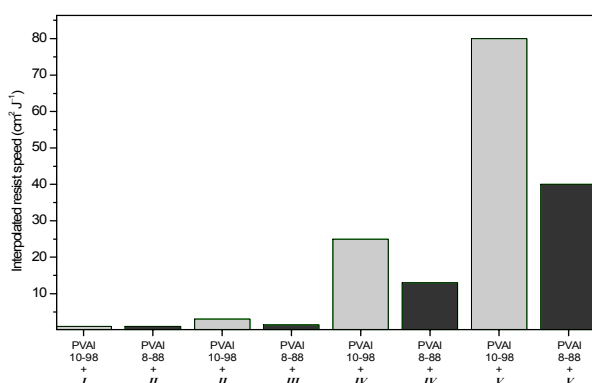


Figure 5. Comparison of resist speeds of studied systems

posure, aqueous solutions were converted into solid elastic gels while dry films were insolubilized.

Synthesized grades of modified PVAL 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 PVAL for the design of UV-curable inkjet receptive layers. We also investigate the possible use of UV-crosslinked hydrogel particles as heterogeneous catalyst carriers.

This work has been supported by a grant of MŠMT ČR No. 1679/2004.

REFERENCES

1. Sánchez-Chaves M., Arranz F., Cortazar M.: *Pol.* 13, 2751 (1998).
2. Solomons T. W. G: *Organic Chemistry*. p. 450–451.
3. van Dijk-Wolthuis W. N. E, Kettenes-van den Bosh J. J., van der Kerck-van Hoof A., Hennink W. E.: *Macromol.* 30, 3411 (1997).
4. Mühlebach A., Müller B., Pharisa C., Hofmann M., Guerry D.: *J. Pol. Sc., A* 35, 3603 (1997).

P. Dzik and M. Veselý (*Fakulta chemická VUT v Brně, Brno*): **UV Crosslinkable Derivatives of PVAL**

Poly(vinyl alcohol) (PVAL) was modified by reaction with several methacrylating agents. Modified PVALs featuring lateral polymerisable moieties with spacers of varying lengths were prepared. When mixed with suitable radical photoinitiator and exposed to UV radiation, solutions of these polymers are converted into solid elastic gels, while dry layers are insolubilized. The properties of methacrylated PVALs were studied by FTIR, thermal analysis and contact angled measurement. The resist properties were evaluated – resist characteristic curves were recorded for various combination of crosslinkable group content and photoinitiator concentration.

MOŽNOSTI RECYKLACE BINÁRNÍCH SMĚSÍ POLYAMIDU 12 A POLYPROPYLENU

JAN ŠIMEK a VERONIKA DOČKALOVÁ

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

Klíčová slova: kompatibilizace, polyamid, polypropylen

Úvod

Mísení polymerů zaujímá přední pozici ve vývoji nových polymerních materiálů a reprezentuje také hlavní oblast komerčního zájmu. Nabízí ekonomickou alternativu pro přípravu specifických produktů s výbornou rovnováhou vlastností pro definované aplikace. Vlastnosti polymerních směsí nezávisí jen na jejich složení a podmínkách zpracovatelského procesu, ale hlavně na existenci interakcí na mezifázovém rozhraní mezi jednotlivými složkami směsí. Avšak většina polymerů je termodynamicky nemísitelných a vykazují morfologii se separovanými fázemi.

Kompatibilizace zlepšuje mísitelnost směsí tím, že snižuje povrchové napětí mezi složkami. Jako kompatibilizační činidla jsou obvykle přidávány roubované nebo blokové kopolymery. Směsi polypropylenu s polyamidy kombinují nízkou sorbci vlhkosti a snadnou zpracovatelnost polypropylenu s termomechanickými charakteristikami polyamidu. Avšak díky odlišné polaritě a krystalinitě jsou tyto polymery nemísitelné. Ke zlepšení mísitelnosti těchto dvou složek byla v minulých letech použita řada kompatibilizačních přísad.

Experimentální část

Specifikace použitých materiálů a chemikálií

Polypropylen, Mosten 52522, Chemopetrol a.s. Litvínov, ČR

Maleinized polypropylen, EXXELOR PO 1015, Exxon, SRN

Polyamid 12, Rilsan, Atofina, Francie

Kapalný polybutadien s koncovými izokyanátovými skupinami, Krasol LBD-3000, Kaučuk a.s. Kralupy nad Vltavou, ČR

Xylen, Penta Chrudim, ČR

Aceton, Penta Chrudim, ČR

Diazo-bis(cyklooktan), DABCO, Fluka, Švýcarsko

Příprava směsí

Směsi byly homogenizovány v Plastografu Brabender PLE 330 při teplotě 190 °C, po dobu 10 min při otáčkách rotorů 50 min⁻¹.

Takto připravené směsi byly po vychladnutí dávkovány do lisovacích forem. Desky byly lisovány při teplotě 200 °C po dobu 5 + 5 minut, tj. 5 min předehřev a 5 min lisování pod tlakem 20 MPa. Formy byly poté chlazeny pod tlakem 20 MPa po dobu cca 5 min (do poklesu teploty formy na přibližně 30 °C až 40 °C).

Zkoušky vrubové houževnatosti

Z vylisovaných desek o rozměrech (70×60×4) mm byla vyřezána zkušební tělíska podle normy ISO 179. Vrubová houževnatost byla měřena metodou Charpy na přístroji Resil 5,5 (CEAST) při teplotě 20 °C (± 1 °C).

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Analýza DSC byla prováděna na přístroji Du Pont Thermal Analyzer 990 za účelem určení teploty tání T_m . Vzorky byly testovány ve formě nehermetických kapslí o navážkách 5 mg až 10 mg. Byl zvolen teplotní interval od 20 °C do 220 °C při rychlosti ohřevu 10 °C za minutu.

Dynamická mechanická analýza (DMA)

Vzorky pro tuto analýzu byly nařezány z vylisovaných desek. K měření byl využit přístroj DMA DX04T. Princip měření spočívá v mechanickém namáhání vzorku definovanou silou a měření jeho deformační odezvy s měnící se teplotou. Pomocí této analýzy byly zjištěny teploty skelného přechodu T_g měřených vzorků.

Vzorky obdélníkového tvaru byly namáhány v ohybu (jednoduše vetknutý nosník) při konstantní síle s frekvencí 1 Hz a deformačním limitem ± 1 mm. Měření bylo prováděno v teplotním intervalu od -55 °C do 80 °C, přičemž rychlost ohřevu činila 3 °C za minutu. Body na křivkách byly zaznamenávány po 0,5 °C.

K řízení, sběru a vyhodnocování dat byl použit program DMA Grafher pro Windows NT (95/98). Výsledkem měření byla teplotní závislost ztrátového činitele $\tan \delta$ a modulu pružnosti E na teplotě.

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Jako vzorky pro snímky byla použita tělíska pro zkoušky vrubové houževnatosti. Snímány byly jejich lomové plochy, které byly nejdříve pokoveny (Pd/Au) na

přístroji JEOL JEE-4X Vacuum Evaporator. Samotné měření bylo provedeno na přístroji JEOL JSM 6100 Scanning Microscope.

Kompatibilizace

Podle povahy mísených polymerů lze kompatibilizace dosáhnout několika způsoby. Buď přidavkem dalších polymerů nebo kopolymerů, které mají části řetězců strukturálně shodné či podobné míseným polymerům, nebo přidavkem vhodných iniciátorů způsobujících chemickou reakci polymerů navzájem, také zavedením funkčních skupin do řetězce mísených polymerů a jejich následnými interakcemi, či aplikací vysokých smykových napětí při zpracování směsi v tavenině.

Nekompatibilizované směsi PP/PA

Krystalizace PP je závislá na teplotě a na přítomnosti druhé složky ve směsi. Při nižší krystalizační teplotě T_c se tvoří více menších sférolitů a rychlost krystalizace je větší než při vyšších T_c . Se zvyšujícím se obsahem druhé složky ve směsi, např. PA 6, dochází k redukci velikosti PP sférolitů při obsahu 30 hm.% PA 6 o více než 50 % oproti samotnému PP¹.

Velký vliv na výsledné vlastnosti produktu má poměr výchozích složek ve směsi. S rostoucím obsahem PA ve směsi roste pevnost, modul, houževnatost i tvrdost. Čím více PP ve směsi, tím menší nasákavost².

Směsi PP/PA kompatibilizované PP-MA

PP-MA (maleinovaný polypropylen) je již delší dobu znám jako vhodný kompatibilizátor pro nemísitelné směsi PP/PA³⁻⁷. Zlepšuje pevnost a modul oproti samotnému PP, ale s ohledem na absenci pohyblivějších řetězců nárůst houževnatosti není významný. Zlepšení morfologie směsi je způsobeno vznikem roubovaného nebo blokového kopolymeru na mezifázovém rozhraní.

Směsi PP/PA kompatibilizované SEBS nebo SEBS-g-MA

Přidáním SEBS (kopolymer styren-b-ethylen-co-butylem-b-styren) bez chemické modifikace k PP/PA se výrazně nezlepší ani morfologie směsi, ani mechanické vlastnosti. Pevnost, modul a tvrdost klesá s rostoucím obsahem SEBS ve směsi, houževnatost a tažnost roste⁸⁻¹⁰.

Naopak SEBS-g-MA (kopolymer (styren-b-ethylen-co-butylem-b-styren)-maleinanhydrid), díky předpokládaným interakcím anhydridové skupiny s koncovou aminovou skupinou PA na mezifázovém rozhraní, zlepšuje morfologii, pevnost, modul i houževnatost směsi oproti samotnému PP (cit.^{6,10,11}).

Výsledky a diskuse

Nemodifikované směsi PP/PA 12

V souladu s literaturou^{1,2} mísením PP/PA se získávají směsi, které jsou významně heterogenní. Toto tvrzení potvrzuje případ, kterým jsme se zabývali, a to binární směsí PP/PA 12. Heterogenitu těchto směsí ukazují snímky SEM lomových ploch, ze kterých jsou zřejmé dvě fáze (snímek 1). Z DMA měření je též zřejmé, že jednotlivé složky směsi si zachovávají svoji teplotu skelného přechodu. Též krystalické oblasti se vzájemně významně neovlivňují, neboť z DSC měření jsou patrné teploty tání jednotlivých polymerů binární směsi (tab. I). Vrubové houževnatosti binárních směsí se pohybují mezi hodnotami vrubových houževnatostí samotných polymerů (graf 1).

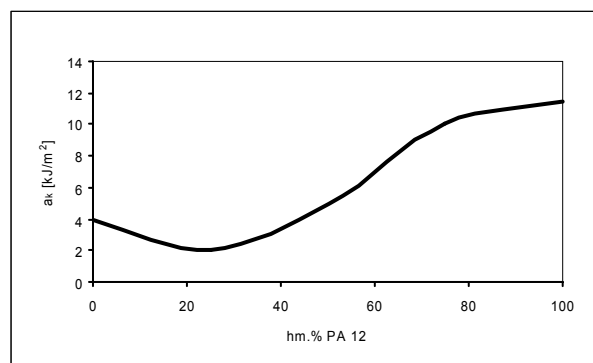
Závěrem této kapitoly můžeme říci, že binární směsi PP/PA 12 jsou jednoznačně heterogenní, nemísitelné na molekulární úrovni s výrazně sníženými mechanickými vlastnostmi.

Směsi modifikované PP-MA

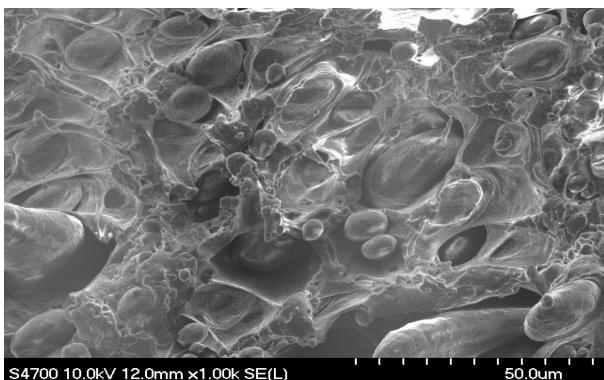
Jedním z významných kompatibilizátorů PP s PA je PP-MA, jehož kompatibilizační účinek je z literárních údajů směrem k PA založen na reakci anhydridových

Tabulka I
Přehled teplot skelných přechodů a teplot tání polymerů

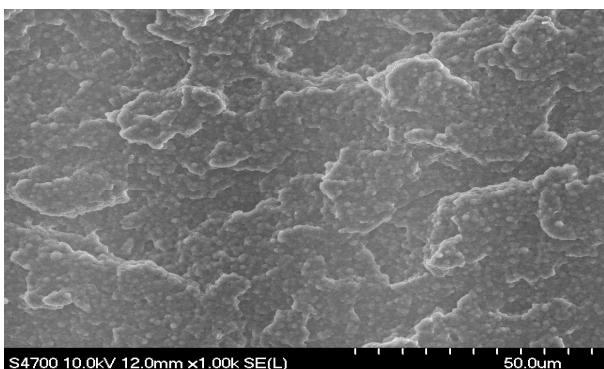
Složení směsi	T_g [° C]	T_m [° C]
PP	12	165
PA 12	63	179
PP-MA	7	147
PP-MA-LBD	-30 ; 6	150
PP/PA 12, 1:1	12 ; 62	164 ; 179
PP/PA 12, 1:1 + 20 hm.% PP-MA	4 ; 58	151 ; 172
PP/PA 12, 1:1 + 20 hm.% PP-MA-LBD	-30 ; 9	164 ; 179



Graf 1. Závislost vrubové houževnatosti binárních směsí PP/PA 12 na jejich složení



Snímek 1. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, zvětšení 1:1000



Snímek 2. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, obsah PP-MA 20 hm.%, zvětšení 1:1000

a karboxylových skupin PP-MA s $-NH_2$ koncovými skupinami PA za vzniku roubovaného kopolyméru zlepšujícího mezifázovou adhezi. Směrem k PP je založen na fyzikální mísitelnosti s homopolymerem PP.

Výsledky kompatibilizace směsi PP/PA 12 pomocí tohoto komerčního kompatibilizátoru se projevily především v homogennější struktuře směsi a rovnoměrnějším rozptýlení fázi, jak je patrné ze snímků SEM lomových ploch (snímek 2). Přestože na některých snímcích je obtížné rozlišit jednotlivé fáze díky jejich homogenitě, jedná se o směsi nemísitelné na molekulární úrovni. To znamená, že jednotlivé složky v systému si zachovávají teplotu skelného přechodu (DMA) i teplotu tání (DSC) (tab. I).

Vliv kompatibilizace na vrubovou houževnatost není významný. Hodnoty jsou přibližně stejné v porovnání s nekompatibilizovanými směsmi. S ohledem na absenci pohyblivějších řetězců v systému považujeme tyto výsledky za odpovídající.

U takto kompatibilizovaných směsí dochází při vyhodnocování teplot skelných přechodů k výraznému poklesu u směsi PA 12/PP-MA (obsah PP-MA 10, 20, 50 hm.%). Tento fakt přisuzujeme zvýšení segmentální pohyblivosti řetězců PA 12 díky chemické modifikaci za vzniku roubovaného kopolyméru PA 12-g-PP-MA.

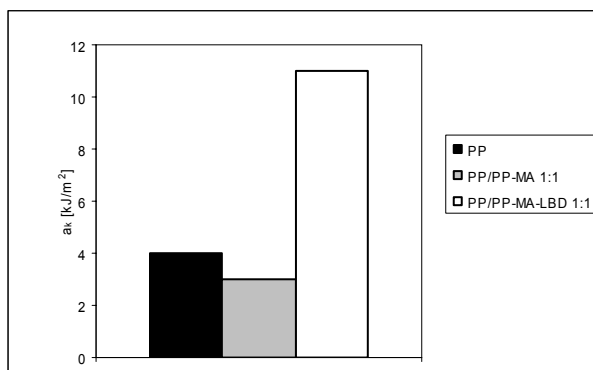
Závěrem této kapitoly můžeme konstatovat, že komerční kompatibilizátor zlepšil mísitelnost heterogenních směsí PP/PA 12. Hodnoty vrubové houževnatosti zůstaly přibližně na stejné úrovni s nekompatibilizovanými směsmi. DMA a DSC měření potvrdila, že přes kompatibilizační účinky PP-MA se jedná o dvofázové heterogenní systémy.

Směsi modifikované PP-MA-LBD

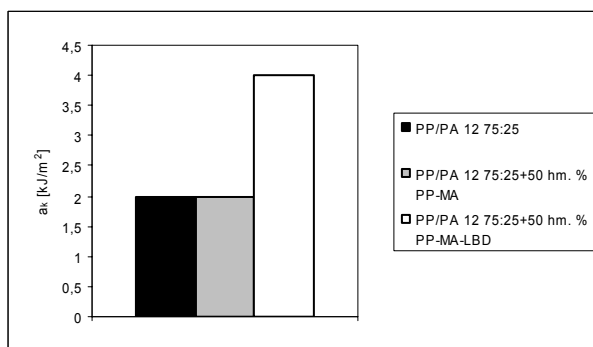
Tento laboratorně připravený modifikátor (kopolymer maleinizovaný polypropylen – kapalný polybutadien s koncovými izokyanátovými skupinami)¹² byl připraven za účelem vnesení ohebného řetězce kapalného polybutadienu do systému a tím zlepšení pohyblivosti řetězců. Tímto jsme očekávali větší schopnost systému absorbovat energii rázem a tím zvýšit vrubovou houževnatost výsledné směsi.

Oprávněnost tohoto předpokladu se projevila u směsí PP/PP-MA-LBD (1:1), PA/PP-MA-LBD (75:25) a PP/PA 12/PP-MA-LBD (PP/PA 12 75:25, obsah PP-MA-LBD 50 hm.%) (graf 2, 3, 4).

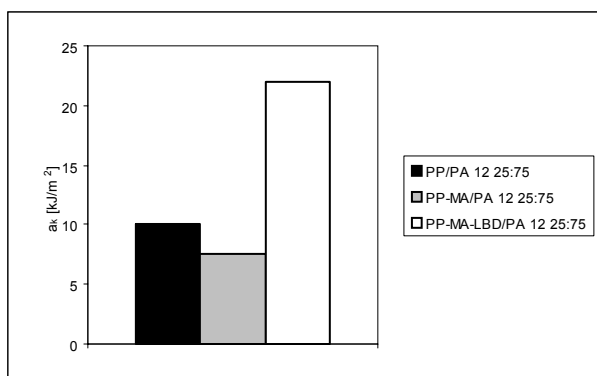
Ze snímků SEM lomových ploch takto kompatibilizo-



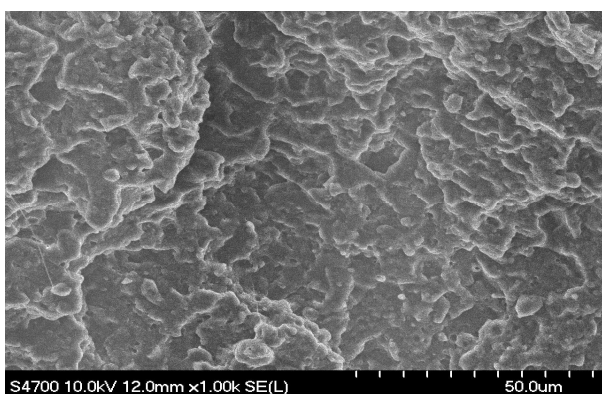
Graf 2. Porovnání vrubové houževnatosti PP a směsí PP/PP-MA a PP/PP-MA-LBD



Graf 3. Závislost vrubové houževnatosti směsí PP/PA 12=75:25 na typu použitého kompatibilizátoru



Graf 4. Závislost vrubové houževnatosti směsí na jejich složení



Snímek 3. Lomová plocha polymerní směsi, hmotnostní poměr PP/PA 12 = 25:75, obsah PP-MA-LBD 20 hm.%, zvětšení 1:1000

vaných směsí je zřejmá významně homogennější struktura v porovnání s binárními systémy (snímek 3). Přes tuto homogenní strukturu však DMA a DSC měření ukazují, že se nejedná o jednofázovou směs, ale že jednotlivé fáze si zachovávají své teploty skelného přechodu a teploty tání (tab. I).

Závěrem můžeme říci, že laboratorně připravený kompatibilizátor PP-MA-LBD umožnil zvýšení vrubové houževnatosti u směsí PP/PA 12/PP-MA-LBD a směsí s PP nebo PA 12. Morfologická studie prokázala, že se jedná o heterogenní směsi, v nichž si složky zachovávají své teploty skelného přechodu a tání.

Závěr

Binární směsi PP/PA 12 jsou heterogenní v celém koncentračním rozsahu. Tato heterogenita je patrná ze

snímků SEM 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. Vrubová houževnatost je v porovnání se samotnými polymery nižší. Jedná se tedy o dvoufázový systém.

Použitím komerčně dostupného PP-MA jako modifikátoru pro směsi PP/PA 12 došlo k lepšímu rozptýlení fází 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. 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.

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

LITERATURA

1. Jafari S. H., Gupta A. K., Rana S. K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 75 (14), 1769 (2000).
2. Gnatowski A., Kozskul J.: *J. Polym. Eng.* 25 (2), 149 (2005).
3. Wang Q., Liu C. S., Chen Z.: *Polym. J. (Tokyo)* 33 (7), 522 (2001).
4. Laredo E., Grima M., Bello A.: *J. Polym. Sci., Part B* 43 (12), 1408 (2005).
5. Sacchi A., Di Landro L., Pegoraro M.: *Eur. Polym. J.* 40 (8), 1705 (2004).
6. Tucker J. D., Lee S. Y., Einsporn R. L.: *Polym. Eng. Sci.* 40 (12), 2577 (2000).
7. Teng J., Otaigbe J. U., Tailor E. P.: *Polym. Eng. Sci.* 44 (4), 648 (2004).
8. Tasdemir M.: *J. Appl. Polym. Sci.* 89 (13), 3485 (2003).
9. Hong S. M., Hwang S. S., Jeon B. H.: *J. Mater. Sci.* 40 (14), 3857 (2005).
10. Krache R., Benachour D., Potschke P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 94 (5), 1976 (2004).
11. Piglowski J., Bandurski J., Jurkowski K.: *Polimery (Warsaw)* 45 (10), 693 (2000).
12. Dočkalová V.: *Diplomová práce*. VŠCHT, Praha 2006.

J. Šimek and V. Dočkalová (*Institute of Chemical Technology Prague, Technická 5, 166 28 Praha 6*): **Possibilities of Polyamide 12 and Polypropylene Binary Blends Recycling**

Blends from PP and PA 12 were prepared by melt mixing technique in Brabender Plasograph. The samples have been studied by a scanning electron microscope (SEM), dynamic mechanical analyser (DMA), differential

scanning calorimeter (DSC), Charpy Impact strength tester and infrared spectrometer (IR). PP/PA 12 blends were compatibilized by polypropylene-*graft*-maleic anhydride (PP-MA) and polypropylene-*graft*-maleic anhydride modified by liquid polybutadiene (PP-MA-LBD) during compounding in a Brabender mixing chamber. The expected positive effect of compatibilization on blend morphology and impact strength has been demonstrated.

Autorský rejstřík

Balaš M.	s20	Pohořelý M.	s20
Bělohav Z.	s59	Pospíšil M.	s25, 30
Blažek J.	s36	Prokeš O.	s3, s7, s12, s16, s20
Ciahotný K.	s7	Římanová D.	s12
Čechová R.	s65	Skobliá S.	s20
Černý J.	s41	Solich M.	s3
Dočkalová V.	s75	Starkbaumová L.	s59
Dzik P.	s70	Stejskal M.	s45
Friess K.	s65	Suchý V.	s45
Fryčová M.	s65	Šysel P.	s65
Fulín P.	s53	Šebor G.	s25, s30, s45
Herink T.	s53	Šimek J.	s75
Hynek V.	s65	Šípek M.	s65
Kompertová H.	s65	Tenkrát D.	s16, s20
Kroufek J.	s45	Traxmandlová M.	s65
Kubička D.	s49	Veselý M.	s70
Lederer J.	s49, s53	Vosecký M.	s20
Lisý M.	s20	Zámstný P.	s59
Maxa D.	s25, s30, s36	Žákovec J.	s25

OBSAH

Uskladnění zemního plynu a vyrovnávání odběrových špiček M. Solich a O. Prokeš	s3
Technologie sušení a čištění zemního plynu používané v průmyslovém měřítku K. Ciahotný a O. Prokeš	s7
Využití LPG v České republice D. Římanová a O. Prokeš	s12
Plynná paliva z alternativních (obnovitelných) zdrojů a možnosti jejich přepravy a distribuce ve stávající plynovodní síti D. Tenkrát a O. Prokeš	s16
Využití biomasy jako obnovitelného zdroje energie S. Skoblia, D. Tenkrát, M. Vosecký, M. Pohořelý, M. Lisý, M. Balaš a O. Prokeš	s20
Alternativní plynná paliva v dopravě M. Pospíšil, G. Šebor, D. Maxa a J. Žákovec	s25
Využití kapalných biopaliv pro pohon motorových vozidel G. Šebor, M. Pospíšil a D. Maxa	s30
Perspektiva využití bitumenových písků a kerogenních hornin při výrobě pohonných hmot J. Blažek a D. Maxa	s36
Nová generace motorových olejů J. Černý	s41
Povrchové projevy hluboko uloženého ložiska ropy ve středních Čechách M. Stejskal, V. Suchý, J. Kroufek a G. Šebor	s45
Katalytické přeměny naftenů v ropných frakcích D. Kubička a J. Lederer	s49
Využití vedlejších produktů ethylenové jednotky J. Lederer, T. Herink a P. Fulín	s53
Reaktivita cyklických a acyklických uhlovodíků při pyrolýze L. Starkbaumová, Z. Bělohav a P. Zámstný	s59

CONTENTS

Natural Gas Storage and Fluctuation of Consumption M. Solich and O. Prokeš	s3
Technologies for Natural Gas Drying and Purification used in Industrial Scale K. Ciahotný and O. Prokeš	s7
Utilisation of LPG in the Czech Republic D. Římanová and O. Prokeš	s12
Gaseous Fuels from Alternative and Renewable Sources – the Possibility of Transport in the Natural Gas Grid D. Tenkrát and O. Prokeš	s16
Using of Biomass Like a Renewable Energy Source S. Skoblia, D. Tenkrát, M. Vosecký, M. Pohořelý, M. Lisý, M. Balaš, and O. Prokeš	s20
Alternative Gaseous Fuels for Transport M. Pospíšil, G. Šebor, D. Maxa, and J. Žákovec	s25
Utilization of Liquid Biofuels in Transport G. Šebor, M. Pospíšil, and D. Maxa	s30
Perspectives of Bituminous Sands and Oil Shale in the Production of Motor Fuels J. Blažek and D. Maxa	s36
New Generation of Engine Oils J. Černý	s41
Surface Indications for Deep Hydrocarbon Deposits in the Central Bohemia, Czech Republic M. Stejskal, V. Suchý, J. Kroufek, and G. Šebor	s45
Catalytic Transformations of Naphtehenes in Petroleum Fractions D. Kubička and J. Lederer	s49
Utilization of By-Products of a Steam Cracking Unit J. Lederer, T. Herink, and P. Fulín	s53
Reactivity of Cyclic and Acyclic Hydrocarbons During Pyrolysis L. Starkbaumová, Z. Bělohav, and P. Zámstný	s59

Vysoce větvené polyimidy kombinované s lineárním polyimidy	s65	Hyperbranched Polyimides Combined with Linear Polyimides	s65
P. Sysel, H. Kompertová, R. Čechová, M. Traxmandlová, M. Fryčová, K. Friess, V. Hynek a M. Šípek		P. Sysel, H. Kompertová, R. Čechová, M. Traxmandlová, M. Fryčová, K. Friess, V. Hynek, and M. Šípek	
UV Crosslinkable Derivatives of PVAL	s70	UV Crosslinkable Derivatives of PVAL	s70
P. Dzik a M. Veselý		P. Dzik and M. Veselý	
Možnosti recyklace binárních směsí polyamidu 12 a polypropylenů	s75	Possibilities of Polyamide 12 and Polypropylene Binary Blends Recycling	s75
J. Šimek a V. Dočkalová		J. Šimek and V. Dočkalová	

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 100 (2006), čís./no. (S) • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 130, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 116 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hetflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámotný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvíčka (USA), L. Opletal (Hradec Králové), P. Tarkowski (Olomouc) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Řápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžička, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel/fax +420 222 220 184, e-mail: chem.spol@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: <http://chemicke-listy.vscht.cz> • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2006 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2006 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2006 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 20.11.2006.