



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Univerzita Jana Evangelisty Purkyně
Fakulta životního prostředí

Průmyslové technologie II

Hana Buchtová

Ústí nad Labem
2014



INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

Název: Průmyslové technologie II
Autor: Ing. Hana Buchtová
Vědecký redaktor: prof. Ing. František Kepák, DrSc.
Recenzenti: Ing. Miroslav Richter, Ph.D., EUR Ing.
Ing. Jaroslav Šmejkal
Techn. redaktor: Bc. Barbora Kofroňová

© **Nakladatel:** Univerzita J. E. Purkyně v Ústí n. Labem, Fakulta životního prostředí

Tato publikace vznikla v rámci projektu OPVK EnviMod – Modernizace výuky technických a přírodovědných oborů na UJEP se zaměřením na problematiku ochrany životního prostředí.

Reg. č.: CZ.1.07/2.2.00/28.0205

Neprodejný výtisk

ISBN 978-80-7414-802-6 (brož.)

ISBN 978-80-7414-860-6 (online: pdf)

Předmluva

Skripta Průmyslové technologie 2 – organické jsou určena pro studenty Fakulty životního prostředí UJEP Ústí nad Labem všech bakalářských a navazujících magisterských studijních oborů, buď jako text základní nebo doplňující. Byla zpracována v rámci projektu CZ.1.07/2.2.00/28.0205 Modernizace výuky technických a přírodovědných oborů na UJEP se zaměřením na problematiku ochrany životního prostředí – ENVIMOD. Text bude dostupný pro studenty kombinovaného studia a absolventy fakulty na webu FŽP.

Skripta jsou rozdělena do 14 kapitol, podobně jako 14 přednášek tohoto předmětu. Jsem si vědoma toho, že název téměř každé kapitoly by mohl být názvem studijního oboru. Jednotlivé kapitoly jsou proto zpracovány jako přehled nejdůležitějších (dle mého názoru) informací k dané technologii, v některých případech je pozornost věnována zejména výrobkům jako výstupům dané technologie. V případě potřeby lze nahlédnout do zdrojů uvedených v seznamu literatury. Při práci na skriptech jsem čerpala informace také z elektronických zdrojů – zejména při hledání aktuálních informací o pesticidech. Celá skripta jsou zpracována s ohledem na to, že ve studijním programu není zařazen předmět Organická chemie.

Obsah

1. Ropa	10
1.1. Vznik, těžba, zásoby, doprava a skladování ropy	10
1.1.1 Charakteristika a vznik ropy.....	10
1.1.2 Těžba ropy.....	10
1.1.3 Zásoby ropy.....	12
1.1.4 Doprava ropy.....	12
1.1.5 Skladování ropy.....	13
1.2 Složení ropy.....	13
1.3 Klasifikace ropy	14
1.4 Zpracování ropy	14
1.4.1 Odsolování ropy	14
1.4.2 Destilace ropy.....	16
1.5 Štěpné procesy - krakování	20
1.5.1 Termické krakování.....	20
1.5.2 Katalytické krakování	22
1.5.3 Katalytické hydrokrakování	24
2. Petrochemie.....	25
2.1 Ethylenová pyrolýza.....	25
2.1.1 Mechanismus pyrolýzy uhlovodíků	25
2.1.2 Suroviny pro ethylenovou pyrolýzu	26
2.1.3 Zařízení.....	27
2.2 Dělení produktů pyrolýzy.....	29
2.2.1 Dělení reakční směsi z pyrolýzy	29
2.2.2 Zpracování frakce C ₄	30
2.2.3 Frakce C ₅	31
2.2.4 Petrochemická výroba aromatických uhlovodíků	31
2.2.5 Výroba lineárních alkanů z ropných frakcí	33
2.3 Použití petrochemických produktů.....	34
3. Zemní plyn	37
3.1 Charakteristika, vznik, složení a zásoby zemního plynu	37
3.2 Těžba, doprava a skladování zemního plynu	38
3.3 Výroba syntézních plynů.....	39
3.3.1 Fyzikálně-chemické základy výroby syntézního plynu	39
3.3.2 Typy procesů výroby syntézních plynů ze zemního plynu	40
3.3.3 Zpracování surového plynu	41

3.4	Výroba vodíku.....	44
3.4.1	Štěpení zemního plynu	44
3.4.2	Vodík jako vedlejší produkt	44
3.4.3	Výroba z koksového plynu.....	44
3.4.4	Výroba malých množství vodíku	44
3.5	Methanol.....	45
3.5.1	Výroba methanolu	45
3.5.2	Methanol jako palivo.....	46
3.5.3	Chemické využití methanolu.....	46
3.6	Hydroformylace (oxosyntéza).....	48
4	Uhlí.....	49
4.1	Vznik, zásoby, těžba, význam a klasifikace.....	49
4.2	Koksování černého uhlí.....	50
4.2.1	Historie	50
4.2.2	Výroba koksu	50
4.2.3	Zpracování dehtu.....	53
4.2.4	Zpracování surového benzolu	54
4.3	Zplyňování uhlí (resp. koksu)	54
4.4	Přímé zkapalňování uhlí hydrogenací	56
4.5	Acetylen	57
4.5.1	Výroba acetylenu.....	57
4.5.2	Chemické využití acetylenu	59
5	Výroba pohonných hmot na bázi fosilních a recentních surovin	61
5.1	Přehled surovin.....	61
5.2	Oktanové číslo.....	61
5.3	Přísady zvyšující oktanové číslo	62
5.4	Izomerace alkanů C ₅ a C ₆	62
5.5	Katalytické reformování benzínu	63
5.6	Charakteristika vybraných paliv.....	64
5.6.1	Automobilový benzín	64
5.6.2	Motorová nafta	65
5.6.3	Palivo pro proudové (letecké) motory.....	66
5.7	Maziva.....	66
5.8	Energetické využití bioplynu	68
5.9	Bionafta z řepkového oleje.....	69
5.10	Bioethanol	71
5.10.1	Výroba bioethanolu	71

5.10.2 Bioethanol jako palivo	73
6. Dřevo	74
6.1 Význam dřeva	74
6.2 Složení dřeva	74
6.3 Výroba vláknin	75
6.4 Výroba buničin	76
6.4.1 Postup výroby buničiny	76
6.4.2 Sulfitový způsob výroby buničiny	78
6.4.3 Sulfátový způsob výroby buničiny	79
6.5 Využití vláknin	80
6.5.1 Výroba papíru (kartonů, lepenek)	80
6.5.2 Využití zušlechtěných buničin	82
7. Pesticidy	86
7.1 Dělení pesticidů podle ochranného účinku	86
7.2 Aplikační formy pesticidů	87
7.2.1 Postřik	87
7.2.2 Popraš	87
7.2.3 Granulované přípravky	88
7.2.4 Aerosol	88
7.2.5 Použití pesticidu s návnadovou látkou	88
7.3 Požadavky na vlastnosti pesticidů	88
7.4 Účinky pesticidů	89
7.5 Příklady sloučenin sloužících jako pesticidy	89
7.5.1 Herbicidy	90
7.5.2 Fungicidy	95
7.5.3 Insekticidy	96
7.5.4 Akaricidy	101
7.5.5 Rodenticidy	102
7.5.6 Nematocidy	102
7.5.7 Moluskocidy	103
8. Organická barviva a pigmenty	104
8.1 Přírodní barevné látky	106
8.1.1 Minerální barviva a pigmenty	106
8.1.2 Přírodní barviva	106
8.1.3 Dělení přírodních barviv podle chemické klasifikace, charakteristika a výskyt ...	107
8.2 Syntetická barviva	113
8.2.1 Azobarviva	113

8.2.2	Sírná barviva	114
8.2.3	Difenylmethanová a trifenylmethanová barviva	116
8.2.4	Antrachinonová barviva	117
8.2.5	Indigoidní barviva	117
8.2.6	Cyaninová barviva.....	118
8.2.7	Nitrobarviva	118
8.2.8	Nitrosobarviva.....	119
8.3	Dělení barviv podle využití (barvení vláken).....	119
8.4	Colour Index, hodnocení barviv	120
8.5	Pigmenty.....	120
8.6	Nátěrové hmoty	121
8.6.1	Cíle povrchové úpravy	122
8.6.2	Typy nátěrových hmot	122
8.6.4	Charakteristika některých typů nátěrových hmot.....	124
8.6.5	Ochrana životního prostředí	125
9.	Tenzidy.....	126
9.1	Charakteristika a použití tenzidů.....	126
9.2	Dělení tenzidů	126
9.3	Povrchové napětí	127
9.4	Strukturní znaky a mechanismus účinku tenzidů	127
9.5	Příklady tenzidů a jejich vlastnosti.....	131
9.5.1	Anionické tenzidy	131
9.5.2	Kationické tenzidy.....	132
9.5.3	Amfoterní tenzidy	133
9.5.4	Neionické tenzidy.....	133
9.6	Výroba mýdla	134
9.7	Degradabilita tenzidů	135
10.	Polymery	136
10.1	Základní pojmy	137
10.2	Syntéza polymerů	140
10.2.1	Základní reakce	140
10.2.2	Základní způsoby výroby polymerů.....	144
10.3	Polyolefiny	145
10.3.1	Polyethylen (PE) (polyethen)	145
10.3.2	Polypropylen	149
10.3.3	Polyizobutylen.....	150
10.3.4	Polybuten.....	150

10.4 Fluoroplasty.....	151
10.5 Vinylové polymery.....	152
10.5.1 Polyvinylchlorid a kopolymery	152
10.5.2 Polyvinylacetát	153
10.5.3 Polyvinylalkohol	153
10.5.4 Polyvinylacetal	154
10.6 Styrenové a akrylové polymery.....	155
10.6.1 Polystyren a kopolymery	155
10.6.2 Akrylové polymery	158
10.7 Polyestery a polyethery	159
10.7.1 Polyethyltereftalát (PET).....	159
10.7.2 Polykarbonáty.....	159
10.7.3 Polyethery.....	159
10.8 Polyamidy a polyuretany.....	161
10.8.1 Polyamidy.....	161
10.8.2. Polyuretany.....	161
11. Vlákná	162
11.1 Základní dělení vláken podle původu	162
11.2 Vybrané základní pojmy	163
11.3 Přírodní vlákná	163
11.3.1 Vlákná rostlinného původu	163
11.3.2 Vlákná živočišného původu	164
11.4 Zvlákňování polymerů	165
11.4.1 Zvlákňování z roztoku.....	165
11.4.2 Zvlákňování z taveniny	165
11.5 Syntetická vlákná	166
11.5.1 Polyamidová vlákná (PA)	166
11.5.2 Polyesterová vlákná.....	172
11.5.3 Vlákná z dalších syntetických polymerů.....	173
12. Syntetické pryskyřice – reaktoplasty.....	176
12.1 Fenoplasty	176
12.1.1 Rezoly, rezity	176
12.1.2 Novolaky	178
12.1.3 Zpracování a použití fenoplastů	178
12.2 Aminoplasty (aminopryskyřice).....	179
12.2.1 Močovinoformaldehydové pryskyřice	179
12.2.2 Melaminoformaldehydové pryskyřice	180

12.2.3 Použití aminoplastů	181
12.2.4 Vlastnosti aminoplastů	182
12.3 Epoxidové pryskyřice.....	182
12.3.1 Výroba, vytvrzování.....	182
12.3.2 Vlastnosti epoxidových pryskyřic	183
12.3.3 Použití epoxidových pryskyřic	183
12.4 Polyesterové pryskyřice	183
12.5 Silikonové pryskyřice.....	185
13. Kaučuky	187
13.1 Přírodní kaučuk	187
13.2 Syntetické kaučuky	189
13.2.1 Kaučuky pro všeobecné použití	189
13.2.2 Olejovzdorné kaučuky.....	193
13.2.3 Teplovzdorné kaučuky	196
13.3 Odpady z opotřebovaných pryžových výrobků a jejich využití.....	198
13.3.1 Spalování.....	198
13.3.2 Materiálové zhodnocení	198
13.3.3 Protektorování	199
13.3.4 Regenerace	199
13.3.5 Pyrolýza.....	200
13.3.6 Ozónová technologie.....	200
14. Potravinářské výrobní technologie.....	201
14.1 Výroba cukru.....	201
14.1.1 Výroba cukru v ČR	201
14.1.2 Princip výroby cukru.....	201
14.2 Výroba tuků a olejů	204
14.2.1 Význam a využití olejů a tuků.....	204
14.2.2 Klasifikace lipidů	204
14.2.3 Základní stavební jednotky lipidů	205
14.2.4 Hlavní suroviny	206
14.2.5 Získávání rostlinných olejů a tuků	207
14.2.6 Rafinace a modifikace olejů a tuků	213
14.2.7 Použití olejů a tuků v potravinářství	217
15. Použitá a doporučená literatura	219

1. Ropa

1.1. Vznik, těžba, zásoby, doprava a skladování ropy

1.1.1 Charakteristika a vznik ropy

Ropa je jediný hořlavý kapalný nerost, získává se z podzemních nalezišť. V minulosti se označovala jako nafta. Dnes je název nafta (motorová nafta) používán pro pojmenování pohonné hmoty pro vznětové (Dieselovy) motory.

V geologii a při těžbě ropy se stále používá původní označení nafta. Ropu v České republice těží Moravské naftové doly.

Z ropy se vyrábí automobilové benziny, motorové nafty, suroviny pro petrochemický průmysl, letecká paliva, plynná paliva (topné plyny, propan-butan), mazací oleje, topné oleje, asfalty a ropný koks.

Existuje několik skupin teorií o **vzniku ropy**. V zásadě lze teorie vzniku ropy rozdělit na anorganické a organické. Protože existují různé typy ropy, lze předpokládat, že některá ropa mohla vzniknout organickou cestou a jiná anorganickými reakcemi. Produkty anorganických reakcí mohly být změněny působením mikroorganismů, katalytickým účinkem hornin apod. V současné době je dáována přednost organické teorii a rozdílnost vlastností ropy je přisuzována různosti organického materiálu, ze kterého ropa vznikla, odlišností podmínek, tj. teploty a tlaku, kterým byla vystavena. Znalost vzniku ropy má praktický význam při hledání nalezišť ropy.

Podle **anorganických** teorií se předpokládá, že ropa vznikla z anorganických sloučenin, např. reakcí karbidů s přehřátou vodní parou. Důležitou úlohu mohl hrát acetylen, který vzniká rozkladem karbidu vápenatého. Karbidy kovů mohou vznikat působením alkalických kovů (např. lithium, sodík, draslík) na uhličitany, které se nacházejí v zemské kůře. Ropa se mohla vytvořit reakcí oxidů uhlíku s vodní párou. Některé anorganické teorie spojují vznik ropy se sopečnou činností, protože v některých lávách a sopečných plynech byly nalezeny uhlovodíky (některé ropy se nalézají ve vyvěřelých horninách sopečného původu).

Organické teorie vzniku ropy předpokládají, že ropa vznikla z organismů, které žily ve slaných a brakických vodách. Obdobné organizmy, např. plankton, mořské trávy, řasy, bakterie, vznikají ve značných množstvích i v současné době. Tyto organizmy se po odumření hromadily na dně moří a lagun, mísily se s anorganickými látkami, podléhaly hnilobě. Organický materiál nahromaděný v sedimentech prošel dalšími proměnami (např. polymerace, kondenzace, cyklizace, aromatizace) působením mikrobů, různých tlaků a teplot.

1.1.2 Těžba ropy

Většina ropy je uložena v hloubkách 0,6 až 2,4 km. Ropa je obsažena v pórech propustných hornin (většinou pískovec a vápenec), není uložena v podzemních jeskyních v podobě jezer.

Aby se mohlo vytvořit ropné ložisko, je třeba, aby propustné horniny obsahující ropu byly obklopeny horninami, které jsou pro ropu nepropustné. Většina ropných ložisek v přístupných místech již byla objevena, proto je nutno provádět průzkum na méně přístupných místech a pod mořskou hladinou ve větších hloubkách. Na pevnině indikuje možnost výskytu ropy např. únik plynů, horké a slané vody, přítomnost síry, některých bakterií, rostlin apod. Hledá se místo, kde teoreticky může existovat ropné ložisko. Pro průzkum se využívají nejrozličnější metody – měření intenzity magnetického pole, seismické metody, letecké a družicové snímkování v různých vlnových délkách. Teprve průzkumný vrt přinese potvrzení nebo vyvrácení existence ropného ložiska.

Na konci 19. století bylo vyvinuto rotační **vrtání**, které se ve zdokonalené podobě používá ve většině případů ke hloubení ropných vrtů i v současné době. Dosahuje se hloubky až 10 km. Podle účelu lze ropné vrty rozdělit na **průzkumné a produkční**.

V posledních desetiletích se rozvíjí **vrtání na moři**. Nejčastěji se využívají tzv. šelfové oblasti moře, kde je hloubka do 200 m, max. 400 m. Zde se staví vrtné plošiny, umístěné na pilířích z oceli nebo betonu. Pro větší hloubky se používají plovoucí vrtné plošiny upevněné na speciálních plovácích, které se zakotví na vhodném místě. Používají se také **vrtné lodě**, jejichž stabilita je řízena počítačem.

Metody těžby ropy lze rozdělit na

primární

sekundární

terciární.

Primární metody těžby ropy využívají dostatečný tlak v ložisku ropy, který je vyvolán tlakem plynu, který ropu doprovází, nebo tlakem podzemní vody. Pokud klesne tlak v ložisku, do vrtu se spouštějí čerpadla, kterými se ropa čerpá na povrch.

Při **sekundárních** metodách těžby se vtláčením ložiskového plynu nebo vody udržuje na požadované úrovni tlak v ložisku.

Terciární metody těžby ropy využívají ke zvýšení těžby externí látky, tj. nepocházející z ložiska. Zde jsou zařazeny následující metody: těžba podporovaná vtláčením oxidu uhličitého, těžba podporovaná vtláčením horké vodní páry a těžba podporovaná zapálením ložiska (část ropy se štěpí a dochází ke snížení viskozity ropy).

V delším časovém horizontu v budoucnu je v některých lokalitách uvažováno i o možnosti hlubinné těžby minerálů obsahujících ropu. Cílem je vytěžení zbývající ropy z nyní vytěžených ložisek.

Vytěžená ropa obsahuje obvykle rozpuštěné plyny, vodu a pevné látky (písek). Tyto látky je nutno odstranit, aby nebyly dopravovány do místa zpracování.

Postup zpracování ropy po vytěžení:

- mechanické nečistoty jsou z ropy odděleny sedimentačními odstředivkami (dekantéry)
- oddělení plynu od kapalin - separátor
- komprimace a sušení plynu - část plynu se obvykle vrací do jednotlivých těžních vrtů pro podporu těžby, přebytky plynu se exportují (plynovod, tankery)

- oddělení ropy od vody - ohřátí, kapalinový separátor
- odstranění další vody a anorganických solí – elektrostatické odsolovače
- ochlazení ropy a transport

1.1.3 Zásoby ropy

Odhaduje se, že zásoby ropy by při průměrné roční těžbě cca 3,9 Gt měly vystačit zhruba na 40 let. Tento odhad vychází ze známých nalezišť a současných technických možností těžby.

Největší zásoby ropy jsou v oblasti Perského zálivu na území Saudské Arábie, následují Írán, Irák, Kuvajt a Spojené arabské emiráty. Značné zásoby ropy jsou také v Rusku, Mexiku, Venezuele, USA a Číně.

Intenzivně jsou hledána nová ložiska, která se nalézají v dříve neprozkoumaných oblastech rozvojových zemí, v šelfových oblastech moří a v polárních oblastech. Těžba v polárních oblastech je problematická jak z hlediska technického, tak i z hlediska ochrany životního prostředí.

V současné době je průměrné vytěžení ložiska ropy 30 – 60 %. Předpokládá se, že se lidé budou k těmto ložiskům vracet a začnou těžit dokonalejšími, i když nákladnějšími způsoby.

Ropa byla na území bývalého Československa těžena od poloviny 19. století, kdy se na severozápadním Slovensku dobývala ropa z ručně kopaných jam hlubokých několik metrů. Skutečný počátek průmyslové těžby lze označit po roce 1913, kdy byl ve slovenské obci Gbely zahájen průzkumný vrt. V hloubce 145 m bylo navrtáno ložisko plynu a v hloubce 160 m vrt narazil na ložisko lehké ropy. Byl to první objev ropy na území tzv. vídeňské pánve. V České republice je ropa těžena na jižní Moravě – v okolí města Břeclav a na Hodonínsku. Další perspektivní místa pro těžbu ropy se nacházejí na severní Moravě (Beskydy, Jeseníky, Ostravsko). Zásoby ropy jsou v ČR velmi malé, je malá těžba ropy i zemního plynu. Ropa je obvykle kvalitní s malým obsahem síry (0,1 – 0,3 % hm.) a kovů (vanadu a niklu). Ropu v ČR těží Moravské naftové doly (MND), jejich expediční systém je napojen na tranzitní ropovod Družba. Ropa těžená v České republice je v současné době zpracovávána převážně v rafinérii Kralupy.

Objem těžby ropy v ČR se dlouhodobě pohybuje kolem 200 až 250 tis. tun za rok. Tuzemská těžba pokrývá do 3 % spotřeby ropy rafinérií v ČR. Většina ropy je do ČR dovážena.

1.1.4 Doprava ropy

Ropu je možné dopravovat **železničními cisternami** (doprava vhodná pro malá množství), **lodními cisternami** (při přepravě ropy přes moře) a **ropovody** (nejefektivnější doprava ropy, ale značné počáteční náklady na vybudování ropovodu).

Do České republiky vede ropovod Družba, kterým se ze států bývalého Sovětského svazu dopravuje ropa do rafinérií v Litvínově, v Kralupech nad Vltavou a v Pardubicích. Do Kralup a do Litvínova vede ropovod z Ingolstadtu (ropovod IKL Ingolstadt-Kralupy-Litvínov), čímž se ČR napojila na evropskou síť ropovodů a není závislá pouze na ruské ropě.

V ČR zajišťuje dopravu ropy státní podnik MERO (Mezinárodní ropovody), který zároveň zajišťuje skladování strategických zásob zajišťujících spotřebu ropy cca na 90 dnů provozu rafinerií.

1.1.5 Skladování ropy

Každá rafinerie musí mít určité zásoby ropy pro zajištění plynulosti výroby a odbytu. V určitém množství musí být uloženy všechny kapalné a plynné produkty zpracování ropy. Zásobníky také vyrovnávají různé výkyvy ve spotřebě produktů.

Ropa a ropné produkty patří mezi strategické suroviny, proto se určité množství ropy, předepsaných pohonných hmot a mazacích prostředků ukládá v zásobnících jako státní rezervy. Hlavní strategické zásobníky jsou v ČR v Nelahozevsi.

Pro skladování ropy a ropných produktů se používají nádrže různých objemů, které mohou být umístěny na povrchu nebo pod povrchem země.

1.2 Složení ropy

Ropa je olejovitá kapalina s hustotou obvykle mezi 800 – 990 kg/m³, která je složena z plyných, kapalných a tuhých látek. Převážnou část ropy tvoří uhlovodíky, dále ropa obsahuje sloučeniny síry, kyslíku a dusíku a v malém množství organické a anorganické soli obsahující kovy.

Z plynů ropa obsahuje především metan, ethan, propan a butany, oxid uhličitý a sulfan, dále může obsahovat dusík a vzácné plyny.

Převážnou část ropy tvoří kapalné látky. Jsou to především různé uhlovodíky jako n-alkany (parafíny), izoalkany (izoparafíny), cykloalkany (cyklany a nafteny) a aromáty. Mohou být přítomny různé sloučeniny obsahující heteroatomy (kyslík, síra, dusík), které mohou být vázány v heterocyklech nebo v alkylových substituentech.

Tuhé látky v ropě jsou tuhé uhlovodíky (např. parafíny) a asfaltické látky. Tuhé látky jsou rozpuštěny, případně peptizovány, v kapalných sloučeninách.

Uvedené typy sloučenin se liší svou strukturou, velikostí molekuly, počtem kruhů a počtem alkylsubstituentů. Jejich vzájemný poměr se mění podle stáří ropy a podle jejího naleziště.

Ropa je směs látek s různou teplotou varu, které lze predestilovat, a látek, které nelze predestilovat ani za hlubokého vakua. Některé sloučeniny obsažené v ropě lze predestilovat bez rozkladu za normálního tlaku, jiné lze bez rozkladu predestilovat pouze za sníženého tlaku. Čím nižší je tlak destilace, tím větší množství látek lze predestilovat.

Ropa obvykle obsahuje 84 - 87 % hm. uhlíku, 11 - 14 % hm. vodíku, 0,1 - 4 hm.% síry, 0,01 - 0,1 % hm. dusíku a 0,05 - 1,0 % hm. kyslíku. Kromě těchto prvků obsahuje ropa také organicky vázané kovy, především vanad a nikl.

1.3 Klasifikace ropy

Vlastnosti jednotlivých druhů ropy se velmi liší, proto žádná z vypracovaných metod nemůže ropu přesně charakterizovat.

U ropy se stanovuje obsah jednotlivých uhlovodíků, síry, vody a anorganických solí, hustota, viskozita a bod tuhnutí. Potom se ropa rozdestiluje na užší frakce a u nich se stanovují vybrané vlastnosti (např. hustota, viskozita, bod tuhnutí, obsah síry a dusíku). Podrobný rozbor ropy slouží k odhadu výtěžku a vlastností jednotlivých frakcí získaných průmyslovou destilací ropy a procesů následného zpracování.

Nejdůležitější parametr, který se pro klasifikaci ropy používá, je hustota, protože podle ní se dá usuzovat na obsah lehkých frakcí. Hustota ropy a ropných frakcí se často vyjadřuje ve stupních API.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5$$

kde d je hustota při 15,6 °C v g.cm⁻³

Parametry pro dělení ropy:

podle hustoty – lehká, středně těžká, těžká, extra těžká

podle obsahu síry – nesírná (obsah S do 0,20 % hm.), málo sírná (obsah s 0,21 – 0,50 % hm.), sírná (obsah S 0,51 – 3,0 % hm.), velmi sírná (obsah S nad 3,0 % hm.)

podle obsahu tuhých uhlovodíků (parafinů) – lze je oddělit po ochlazení ropy na určitou teplotu - parafinické (obsah parafinu nad 2,0 % hm.), poloparafinické (obsah parafinu 1,0 – 2,0 % hm.), neparafinické (obsah parafinu pod 1,0 % hm.)

1.4 Zpracování ropy

Postup zpracování ropy závisí na jejím složení a na kvalitě a kvantitě požadovaných produktů. Nejprve se ropa odsoluje a následně se zpracovává atmosférickou a vakuovou destilací, při kterých se rozdestiluje na několik užších frakcí. Tyto frakce se pak zpracovávají samostatně.

Ropa se zpracovává v rafineriích, na které často navazují petrochemické závody.

Odsolení, atmosférická a vakuová destilace ropy se často nazývá primární zpracování ropy.

1.4.1 Odsolování ropy

Velká část vody a v ní obsažených solí se z ropy odstraňuje již v místě těžby, aby nebyla dopravována voda. Obsah vody v ropě dopravované do rafinérií je obvykle 0,02 – 0,2 obj. %.

Důvody odstraňování anorganických solí z ropy:

- způsobují korozi technologického zařízení
- usazují se v potrubí, v pecích, ve ventilech a na teplosměnných plochách výměníků tepla (zhoršení přestupu tepla a funkčnosti zařízení)

- ucpávají póry katalyzátorů používaných při následném zpracování ropných frakcí (deaktivace katalyzátorů).

Voda je v ropě obsažena ve formě emulze a anorganické soli jsou rozpuštěny v emulgované vodě nebo dispergovány v krystalickém stavu v ropě. K odstranění solí z ropy se používá elektrostatické odsolování. Elektrostatické odsolování může být jednostupňové nebo vícestupňové. Účinnost je 90 až 99 %, čím více stupňů, tím vyšší účinnost.

Množství vody v odsolené ropě je kolem 0,2 % obj., snižování obsahu vody v ropě pod tuto hodnotu by bylo zbytečně nákladné.

1.4.2 Destilace ropy

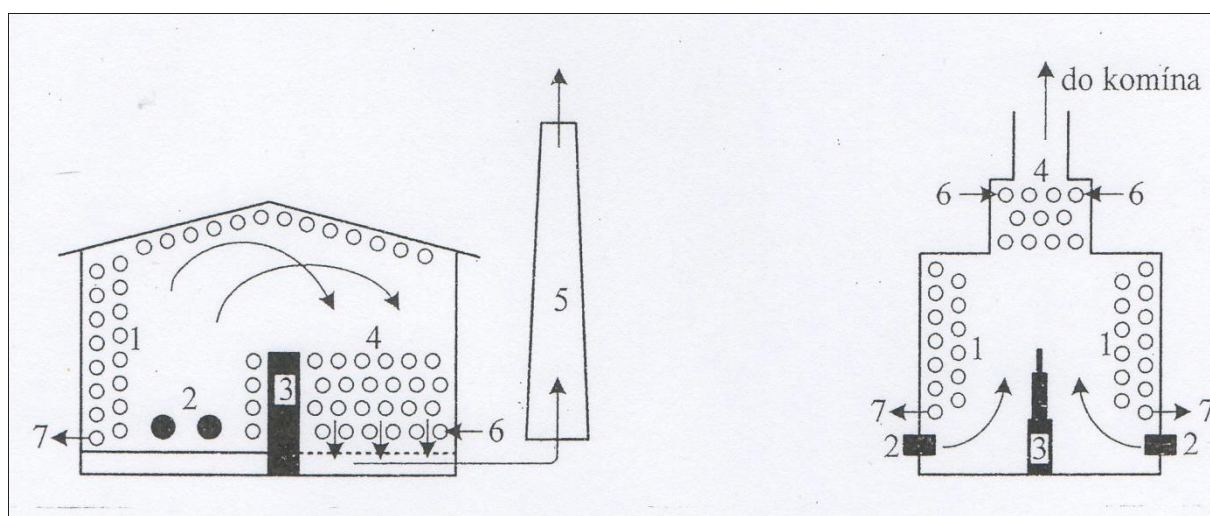
Ropa obsahuje sloučeniny s velmi rozdílným bodem varu. Jsou v ní obsaženy plynné uhlovodíky ($C_1 - C_4$), kapalně uhlovodíky a tuhé uhlovodíky. Kromě uhlovodíků ropa obsahuje také sloučeniny kyslíku, síry a dusíku (O, S, N). Pro další využití je nutno tuto směs rozdělit na užší frakce. Dělení lze vzhledem k rozdílnému bodu varu provést destilací. Opakovaná destilace se nazývá rektifikace. Získané frakce se pak dále zpracovávají celou řadou chemických i fyzikálních procesů.

Zařízení používaná pro destilaci ropy jsou trubková pec, destilační kolona, zařízení pro úpravu tlaku, výměníky tepla a čerpadla.

Trubkové pece

Používají se radiačně-konvekční pece. Stěny jsou opatřeny žáruvzdornou vyzdívkou, na níž je upevněn trubkový had ze speciální oceli, ve kterém proudí ohříváná surovina. Pec je vytápěna topnými plyny nebo kapalnými palivy na bázi ropy, zpravidla obtížně zpracovatelnými frakcemi. Teplo je ropě předáváno **konvekcí** (vedením horkých spalin kolem trubek) a **radiací** (sáláním) plamene a stěny pece.

Nástřík pro trubkovou pec se obvykle předehřívá ve výměnících tepla teplem frakcí odcházejících z destilační kolony.



Obr. 1: Schématické znázornění radiačně-konvekčních trubkových pecí (1-radiační sekce, 2-hořáky, 3-jízka, 4-konvekční sekce, 5-komín, o-trubky, 6-vstup ropy, 7-výstup ropy, [Blažek: Základy zpracování a využití ropy].

Destilační kolony

Pro základní destilaci ropy se nejčastěji používají dvě kolony – **atmosférická a vakuová**. Kolony mají přepážky, tzv. patra (**patrové kolony**), nebo je jejich vnitřek vyplněn strukturovanou výplní (**výplňové kolony**). Patra i výplně mají za úkol zadržovat vrstvu kapaliny, zvětšovat plochu styku obou fází a napomáhat tak ustavení rovnováhy kapalina-pára.

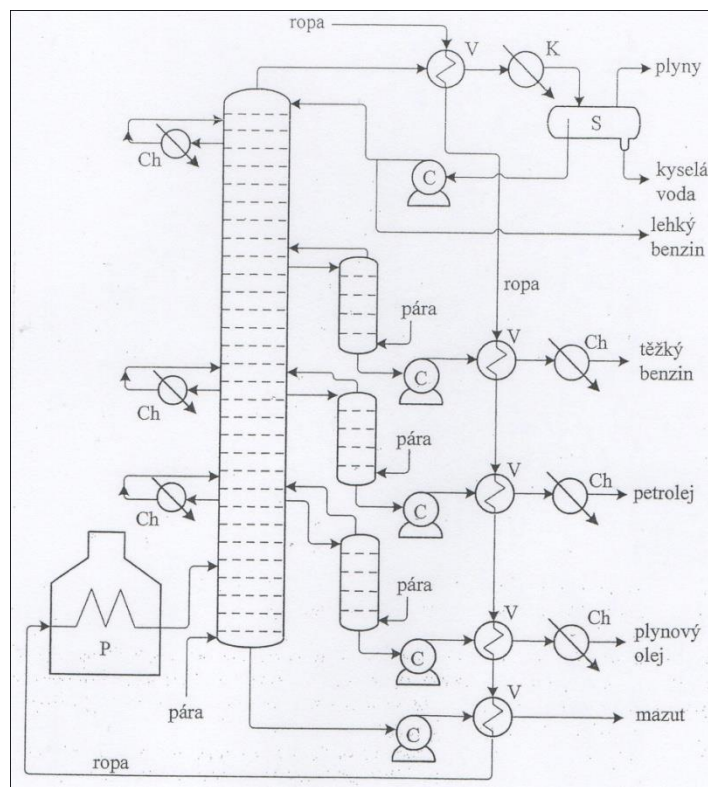
Při zpracování ropy se nejčastěji používají patrové kolony (patra kloboučková, ventilová, síťová, sprchová apod.). Základní podmínkou destilace v koloně je přítomnost dvou fází,

tj. kapaliny a páry. Kapalina stéká shora dolů a setkává se protiproudně se stoupajícími parami. Tok kapaliny v koloně se vytváří tím, že se část destilátu vrací do kolony, čímž se vytváří tzv. zpětný tok (reflux). Čím větší je zpětný tok destilační kolonou, tím je větší účinek dělení, ale snižuje se výkon kolony.

Ve spodní části kolony je umístěn vařák, který dodává teplo do spodní části kolony, protože odvodem destilátů z kolony se snižuje množství tepla v koloně. Destiláty se odebírají z horní části (hlavy) kolony a z bočních částí kolony (boční frakce), destilační zbytek odchází spodem (patou) kolony.

Boční odběry z kolony se obvykle stabilizují v **bočních kolonkách**. Boční kolonky mají obvykle 3 až 4 patra a jsou mnohem menší než hlavní kolona. Do spodu kolonky je přiváděna horká vodní pára, která vypuzuje těkavé podíly z bočního odběru, které se pak společně s párou vrací do hlavní kolony na vyšší patro. Boční odběry se vedou přes výměníky tepla do zásobníků.

1.4.2.1 Atmosférická destilace ropy



Obr. 2: Typické schéma atmosférické destilace ropy

(C – čerpadlo, S – separátor, K – kondenzátor, P – trubková pec, V – výměník tepla, Ch – chladič), [Blažek: Základy zpracování a využití ropy].

Provádí se v atmosférické destilační koloně, která pracuje při mírně zvýšeném tlaku asi 0,15 MPa.

Odsolená ropa se ve výměnících tepla předeheje destiláty odtahovanými z destilační kolony na 280 – 300°C. Dále se ohřeje v trubkové peci asi na 360°C a vede se na nástřikové patro atmosférické kolony. Lehký benzin, plyny a vodní pára odcházejí hlavou kolony přes výměník tepla do kondenzátoru, kde benzinové páry a vodní pára z kondenzují. Poté se vedou

do separátoru, kde se odděluje voda, která se nepřetržitě odpouští. Lehký benzín se částečně vede do zásobních nádrží a částečně se vrací jako zpětný tok na nejvyšší patro kolony.

Jako boční frakce se obvykle odebírá těžký benzín, petrolej a plynový olej. Spodem kolony se odtahuje mazut. Pokud se mazut vede přímo na vakuovou destilaci, nevyužívá se jeho teplo k předehřevu ropy. Pokud atmosférická destilace pracuje samostatně, využije se teplo mazutu k předehřevu ropy.

Při destilaci ropy se co nejlépe využívá teplo. Proto se všechny produkty vedou přes výměníky, ve kterých se jejich teplo využije k předehřevu ropy nebo k výrobě páry.

Frakce získávané při atmosférické destilaci ropy

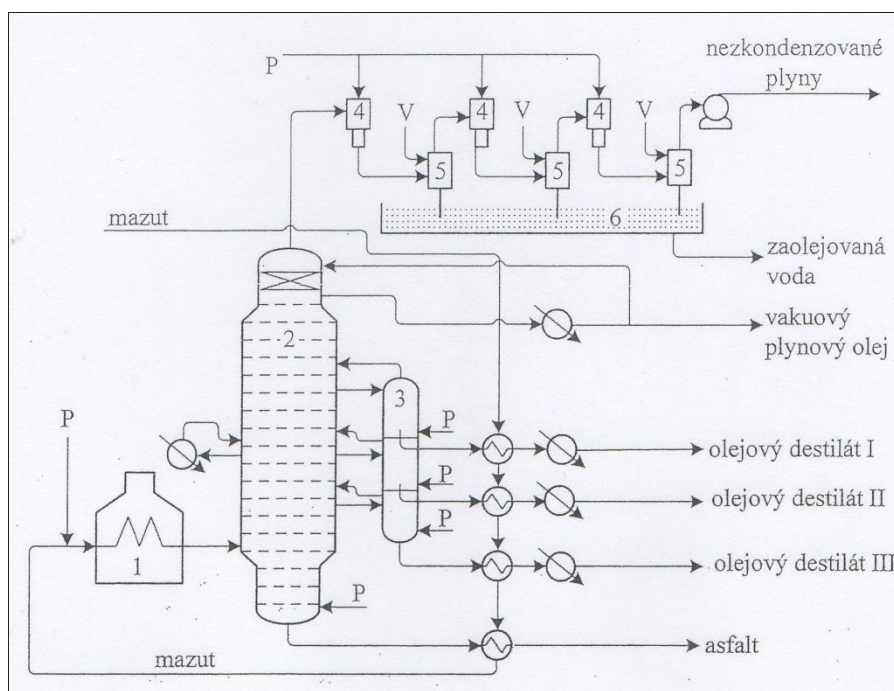
	počet uhlíků	podíl frakce	destilační rozmezí (°C)
Plynné uhlovodíky	$C_1 - C_4$	2 %	do 5
Benzín	$C_5 - C_{11}$	20 – 30 %	30 – 180
Petrolej	$C_{12} - C_{15}$	5 – 15 %	180 – 270
Plynový olej	$C_{16} - C_{19}$	15 – 25 %	270 – 390
Mazut	$C_{20} - C_{40}$	40 – 50 %	nad 360°C

Pokud se na atmosférické koloně odebírá jen jedna benzínová frakce, dělí se na další koloně na tři frakce:

Lehký benzín	$C_5 - C_7$
Střední benzín	$C_6 - C_8$
Těžký benzín	$C_7 - C_{10}$

1.4.2.2 Vakuová destilace ropy

Protože hmotnost destilačního zbytku z atmosférické destilace ropy - mazutu, tvoří až 40 – 50 % hmotnosti suroviny – ropy, většinou se dále rozdestiluje vakuovou destilací.



Obr. 3: Typické schéma vakuové destilace mazutu

(1-trubková pec, 2-vakuová kolona, 3-boční kolonky, 4-parní ejektor, 5-barometrický kondenzátor, 6-hydraulická uzávěrka, P-pára, V-chladičí voda), [Blažek: Základy zpracování a využití ropy].

Vakuová kolona pracuje za sníženého tlaku 2 až 10 kPa, má menší počet pater než atmosférická kolona, má větší průměr. Snížením tlaku se snižuje bod varu sloučenin, proto lze za teplot 360 až 400°C vydestilovat z mazutu další frakce bez jejich termického rozkladu.

Horem kolony se odvádí páry vakuového plynového oleje s vodní parou, jdou do výměníku, pak do kondenzátoru, ve kterém při teplotě 30 až 50°C zkondenzuje plynový olej a část vody. Část zkondenzovaného vakuového plynového oleje se vrací jako zpětný tok na nejvyšší patro vakuové kolony.

Dále se získávají 2 až 3 boční vakuové destiláty.

Spodem vakuové kolony se odebírá vakuový destilační zbytek – asphalt.

Snížený tlak (vakuum) se ve vakuové koloně vytváří proudem horké vodní páry v parním ejektoru.

Frakce získávané při vakuové destilaci mazutu

	Destilační rozmezí (°C)
Vakuový plynový olej	320 – 390
Olejový destilát I	390 – 440
Olejový destilát II	440 – 500
Olejový destilát III	500 – 560
Vakuový zbytek (asfalt)	nad 560

Pozn.: Destilační rozmezí ropných frakcí se obvykle udávají jako teploty, při kterých se predestiluje 5 % obj. a 95 % obj. příslušné frakce.

V rafineriích se využívají destilační pochody i pro další účely.

Stabilizace se používá pro odstraňování rozpuštěných plynů (ethanu, propanu a části butanů) z ropy nebo častěji z benzinů, aby měl produkt nižší tenzi par. Kolona má obvykle 20 – 30 pater.

Redestilace se používá při získání úzkých řezů z frakcí získaných atmosférickou nebo vakuovou destilací ropy. Používá se například při dělení primárního benzínu na lehký a těžký benzin, při výrobě technických benzinů nebo k rozdestilování vakuových frakcí při výrobě mazacích olejů.

1.5 Štěpné procesy - krakování

Produkty primárního zpracování ropy neodpovídají požadavkům trhu jak z hlediska kvantitativního, tak i kvalitativního. Vzhledem k rozvoji osobní a nákladní přepravy roste poptávka po benzínu a motorové naftě. Ve všech druzích přepravy se používají převážně paliva vyrobená z ropy. Při zpracování ropy proto vzniká nedostatek lehkých frakcí a přebytek těžkých frakcí.

Přebytek těžkých frakcí a nedostatek lehkých frakcí lze řešit přeměnou těžkých frakcí na lehké. Tato přeměna se uskutečňuje pomocí štěpných procesů (krakování). Jsou to:

- termické krakování
- katalytické krakování
- hydrokrakování (katalytické hydrogenační krakování)

1.5.1 Termické krakování

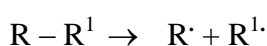
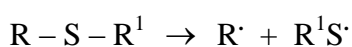
Je to termolýza surovin, která se provádí při teplotách do 600°C (termolýza nad 600°C se označuje jako pyrolýza). Při termickém krakování se molekuly štěpí pouze teplem.

Termické krakování se používá od začátku 20. let 20. století a stalo se jedním z nejvýznamnějších rafinérských procesů. V současné době se uplatňuje především při štěpení vakuových zbytků pomocí koksování a visbreakingu.

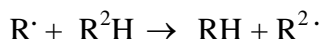
Chemizmus

Termické krakování probíhá zejména jako nerozvětvená řetězová reakce.

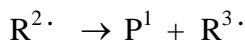
Iniciace – vznikají radikály, např. ze sirných látek nebo z některých méně stabilních uhlovodíků, které jsou přítomny v surovině.



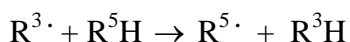
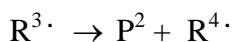
Propagace – další stadium řetězové reakce, při níž reaguje další uhlovodík s prvotním radikálem za vzniku nového radikálu.



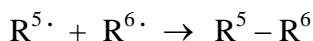
Množství energie potřebné ke krakování je dané energií vazby, tj. pevností štěpené vazby. Vytvořené radikály nejsou stabilní a poskytují štěpné produkty (P) a další radikály štěpením C-C vazeb.



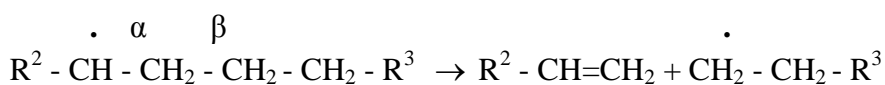
Nově vzniklý radikál se může štěpit za vzniku dalšího štěpného produktu a radikálu. Může však také izomerovat a pak se štěpit. Při termickém štěpení vzniká málo rozvětvených uhlovodíků. Nakonec se radikál stabilizuje reakcí s další sloučeninou za vzniku štěpného produktu a nového radikálu.



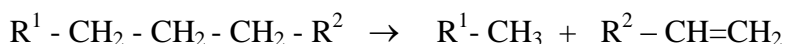
Terminace – zánik radikálů. Je to závěrečné stadium řetězové reakce, při kterém zanikají volné radikály.



Štěpení radikálů je obvykle řízeno tzv. β -pravidlem, podle kterého je podstatně zeslabena vazba ležící v β -poloze k radikálovému uhlíku. Tato vazba se štěpí a vzniká radikál s menším počtem uhlíkových atomů a štěpný produkt.



Příklad štěpení alkanů – štěpí se na alken a kratší alkan.



Většina reakcí probíhajících při termickém krakování je endotermní a dostatečně rychle probíhá za teplot nad 450°C. Hlavní krakovací reakce probíhají pouze jedním směrem, nejsou tedy limitovány rovnováhou. Termické krakování ovlivňuje zejména složení suroviny, teplota, tlak a reakční doba.

Volí se taková teplota a tlak, aby vznikalo maximální množství žádaných štěpných produktů. Při vyšší teplotě a delší době krakování než jsou optimální dojde k intenzivnímu štěpení žádaných frakcí na plynné produkty a vzniká více koksu.

Krakování těžkých ropných frakcí se provádí v kapalně fázi za tlaku 3 – 5 MPa, v koksových komorách se tlak snižuje na 0,2 – 0,5 MPa. V plynné fázi se provádí např. pyrolýza benzinů na alkeny.

Termickým krakování se zpracovávají hlavně zbytky z vakuové a někdy i atmosférické destilace ropy.

Visbreaking je mírné termické krakování, které pracuje pouze na jeden průchod suroviny. Tento proces se původně používal ke zlepšení vlastností topných olejů ze zbytkových frakcí, tj. ke snížení jejich viskozity a bodu tuhnutí. Vakuové zbytky a někdy i mazuty se musí většinou smíchat s určitým množstvím vhodné nížeovroucí ropné frakce, aby se získal topný olej požadované viskozity a bodu tuhnutí. Po snížení viskozity topného oleje pomocí visbreakingu se tak ušetří nížeovroucí frakce.

Při **koksování** se používají ostřejší reakční podmínky. Vznikají ve větším množství, ve srovnání s visbreakingem, světlé (lehčí) frakce a značné množství koksu, který se stává jedním z hlavních produktů.

1.5.2 Katalytické krakování

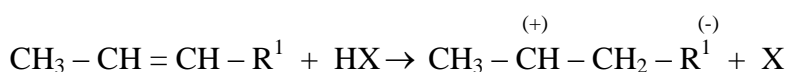
Při katalytickém krakování vzniká velké množství benzínu (výtěžek až 50% hm.), který má dobré oktanové číslo. Katalytické krakování je významný zdroj lehkých nasycených (izobutan) a hlavně nenasyčených uhlovodíků (propen, buteny), ze kterých lze alkyací a polymerací vyrobit kvalitní benzinové frakce. Alkeny lze využít jako surovinu i v petrochemii.

V roce 1936 byla uvedena do provozu první jednotka katalytického krakování. Na počátku krakovací jednotky pracovaly se stacionárně uloženým katalyzátorem (granulovaná přírodní hlínka – alumosilikáty), později byly používány syntetické hlinitokřemičitany (alumosilikáty), dále se v procesech používalo pohyblivé lože katalyzátoru a nakonec fluidní lože katalyzátoru. Fluidní katalytické krakování je nyní nejčastějším procesem při štěpení vakuových destilátů.

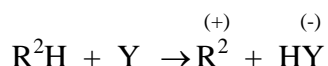
Přednostně jsou používány katalyzátory na bázi syntetických zeolitů. Jejich výhodou jsou definované katalytické vlastnosti – měrný povrch, pásmo aktivity, selektivní účinek, omezený vliv katalytických jedů.

Katalytické krakování je nerozvětvená řetězová reakce s následujícími kroky.

Iniciace – zahájení reakce, tvorba karbokationtu, který se nejspíše tvoří z alkenů adicí protonu z kyselého Brønstedova centra katalyzátoru.



Karbokationty mohou vznikat také interakcí uhlovodíků s Lewisovým kyselým centrem katalyzátoru.



Brönstedovy kyseliny, resp. kyselá centra katalyzátoru, jsou sloučeniny, resp. části sloučenin, které mohou ze své molekuly odštěpovat proton, zásady jsou schopny proton naopak přijímat. Lewisovy kyseliny, resp. kyselá centra katalyzátoru, jsou sloučeniny, resp. části sloučenin, které při reakci poskytují elektronový pár, zásady jsou schopny naopak elektronový pár přijímat.

Vzniklé karbokationty většinou podléhají izomeraci a štěpení.

Propagace je další stadium řetězové reakce, při kterém reaguje kation s dalším uhlovodíkem, kdy vzniká štěpný produkt a nový karbokation. Ten zase nejprve izomeruje, štěpí se a případně izomeruje a potom reaguje s dalším uhlovodíkem za vzniku štěpného produktu a dalšího karbokationtu. Takto řetězová reakce pokračuje tak dlouho, dokud kation nezanikne *terminací*, což může být např. odštěpení protonu reakcí s kyselým centrem katalyzátoru.

Základní parametry, které ovlivňují katalytické krakování – konverzi suroviny – jsou reakční teplota, recyklační poměr, aktivita použitého katalyzátoru, objemová rychlost a tlak v reaktoru.

Teplota – obvykle 500 – 550 °C, se vzrůstající teplotou stoupá celková konverze krakované suroviny a stoupá výtěžek plynů (C₁ a C₂ uhlovodíky – tzv. suchý plyn a frakce C₃ a C₄ uhlovodíků – tzv. bohatý plyn). Při určité teplotě dosahuje výtěžek benzínu maxima (závisí na kvalitě suroviny), nad touto teplotou dochází k překrakování, tj. vznikají plynné produkty na úkor benzínu. S rostoucí teplotou roste také množství koksových úsad na katalyzátoru.

Krakování je výhodné z termodynamických důvodů provádět při nízkém *tlaku*. Provádí se za tlaku 0,2 – 0,3 MPa.

V některých procesech se surovina štěpí za mírnějších podmínek a žádoucí produkty vzniknou při opakovaném průchodu reaktorem části výševroucích produktů. Vyšší *recyklační poměr* zvyšuje selektivitu štěpení suroviny na benzin.

Fluidní katalytické krakování je proces energeticky náročný, lze jej však považovat za „autotermní“, protože potřebná tepelná energie je získávána na úkor vstupující suroviny, tj. spalováním koxu usazeného na použitém katalyzátoru.

Katalyzátorem pro katalytické krakování jsou hlinitokřemičitany (aluminosilikáty), které lze podle původu rozdělit na přírodní hlinitokřemičitany (hlinky) a syntetické hlinitokřemičitany. Podle struktury se rozdělují na amorfni a krystalické (zeolity). Nyní se používají hlavně zeolity nebo jejich směsi s amorfními syntetickými hlinitokřemičitany.

Hlavní surovinou pro katalytické krakování jsou primární vakuové destiláty obsahující jen stopová množství kovů.

Katalytické krakování se většinou provádí na fluidní vrstvě katalyzátoru.

1.5.3 Katalytické hydrokrakování

Původně byly tyto procesy vyvinuty pro hydrokrakování uhelných dehtů, následně byly upraveny pro hydrokrakování ropných vakuových destilátů. Příčinou rozvoje tohoto procesu byl nárůst poptávky po automobilových benzínech, motorových naftách a leteckých palivech a výrazný pokles poptávky po těžkých topných olejích s velkým obsahem síry.

Provádí se v přítomnosti katalyzátorů a za vysokého parciálního tlaku vodíku. Nevýhodou jsou vyšší investiční a provozní náklady a je nutno mít k dispozici zdroj vodíku.

Katalytické hydrokrakování je iontovou reakcí, při které se účinkem kyselých katalyzátorů tvoří z uhlovodíků karbonové ionty jako meziprodukty. Karbonové ionty následně podléhají dalším sekundárním reakcím. Nejdůležitější je štěpení C-C vazeb, dále izomerace, hydrogenační štěpení heteroatomů a hydrogenace nenasycených vazeb.

Proces ovlivňují reakční podmínky

Teplota se pohybuje v rozmezí 400 - 450 °C, během procesu se zvyšuje, aby se vyrovnal pokles aktivity katalyzátoru (příčinou je usazování koksových úsad).

Tlak je výhodný vysoký, neboť dochází ke zmenšení počtu molů. Pracuje se při tlaku 5 – 20 MPa. Vysoký *parciální tlak vodíku* potlačuje usazování koksových úsad na katalyzátoru a tím zpomaluje jeho deaktivaci.

Recyklační poměr, vyjadřuje opakovaný průchod suroviny reaktorem. Zvýšený recyklační poměr umožňuje štěpení za mírnějších podmínek (tím se chrání katalyzátor před rychlým zakoksováním) a zvyšuje selektivitu štěpení suroviny na žádané destiláty.

Vysoký *parciální tlak vodíku* snižuje množství koksových úsad na katalyzátoru. Používá se velký přebytek vodíku (500-1500 m³ H₂/m³ suroviny, při spotřebě 100-500 m³ H₂/m³ suroviny).

Pro hydrokrakování se používají *bifunkční katalyzátory*, které mají krakovací a hydrogenačně-dehydrogenační funkci. Krakovací funkci plní kyselý nosič (amorfní hlinitokřemičitany, krystalické hlinitokřemičitany – zeolity a jejich směsi), hydrogenačně-dehydrogenační funkci plní hlavně sulfidy molybdenu, wolframu, kobaltu a niklu.

Suroviny – např. těžké plynové oleje z atmosférické a vakuové destilace ropy, vakuové destiláty, destiláty z fluidního katalytického krakování, visbreakingu, oleje z deasfaltizace vakuových zbytků.

2. Petrochemie

Cílem petrochemické výroby je zpracovat produkty primárního zpracování ropy (atmosférická a vakuová destilace) tak, aby vznikla chemická individua, která jsou pak surovinami pro další výroby – výrobu nejrůznějších polymerů, pesticidů, barviv, léčiv atd.. Dnes a denně se setkáváme s mnoha a mnoha výrobky, které existují jen díky petrochemické výrobě (oblečení, boty, potrubí, elektronika, elektrická zařízení, vybavení domácnosti, lékařství apod.).

Mnohé z nových materiálů lze recyklovat nebo likvidovat ve spalovnách, je uplatňováno oddělené sbírání odpadů z těchto materiálů. V přírodě nejsou mikroorganismy, které by byly schopny odpady vznikající z látek, které dříve neexistovaly, zpracovat. Pracuje se na vývoji takových mikroorganismů, které mohou vrátit tyto látky do normálního cyklu přírody.

Petrochemické výroby začaly být budovány ve 2. pol. 50. let 20. století v nynějším Chemopetrolu Litvínov a v Kaučuku Kralupy. Další petrochemický podnik byl v bývalém Československu vybudován v Bratislavě (Slovnaft) v šedesátých letech.

Základními produkty petrochemické výroby jsou ethen, propen, frakce C₄ (uhlovodíky se 4 atomy uhlíku), pyrolýzní benzin (frakce C₅ vroucí do 200°C), pyrolýzní olej (frakce vroucí nad 200°C), z nich potom např. benzen a další aromatické uhlovodíky.

Na produkci ethylenových jednotek navazují další výroby např. výroba polyethylenu, polypropylenu, dispenzního PVC, ethylenoxidu a glykolu, ethylbenzenu. Význam mají také lineární alkany izolované z petroleje nebo olejových frakcí ropy, které se využívají ve výrobě tenzidů – povrchově aktivních látek.

Největším odběratelem surovin pro petrochemické zpracování je Chemopetrol Litvínov. Jako surovina slouží celá řada rafinérských výrobků.

2.1 Ethylenová pyrolýza

Ethylenová pyrolýza ropných frakcí na ethen a ostatní základní chemikálie je jedním z nejdůležitějších procesů chemického průmyslu a základním procesem petrochemického zpracování ropy.

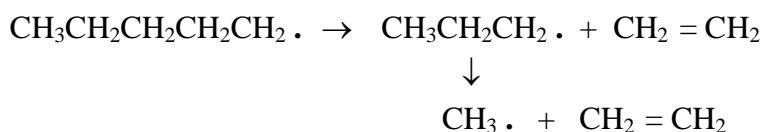
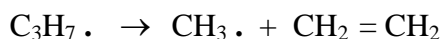
2.1.1 Mechanismus pyrolýzy uhlovodíků

Pyrolýza má řetězově radikálový mechanismus.

Nejprve vznikají alkyldradikály, např.



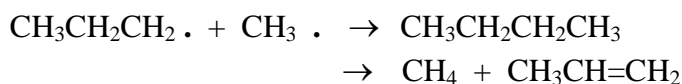
Alkyldradikály mohou podléhat β -štěpení vazby C-C.



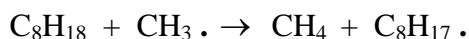
Může se také odštěpovat vodík za vzniku alkenů, probíhá pomaleji.



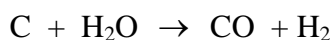
Terminální reakcí dvou alkyldradikálů vznikají vyšší alkany nebo alkeny.



Propagací se tvoří nové radikály.



Výtěžek ethenu je tím vyšší, čím větší je podíl β -štěpení vazby C-C. Výtěžek ethenu roste s teplotou pyrolýzy a snížením tlaku. Snížení tlaku se řeší přidávkou vodní páry do suroviny, které má i další efekt – voda reaguje s uhlíkem usazeným na pyrolýzní trubce a tím trubku chrání.



Aby se předešlo následným reakcím (dimerace alkenů na vyšší alkeny, disproportionace na dieny a alkany, cyklizace s následnou dehydrogenací na aromatické uhlovodíky) je třeba ihned za peci směs rychle ochladit z teploty 800°C na 500°C.

2.1.2 Suroviny pro ethylenovou pyrolýzu

Nejvhodnější surovina by měla mít poměr H/C = 2.

Ethan – při teplotě 800°C nekatalyticky dehydrogenuje a dává ze všech surovin nejvyšší výtěžek ethenu. V ČR se štěpí pouze ethan, který je produktem pyrolýzy ropných frakcí (Litvínov).

Propan a butan – u nás je k dispozici pouze malé množství, které se využívá jako propanbutanová topná směs.

Lehký a střední benzín – velké množství uhlovodíků C₅ a C₆.

Primární petrolej a plynový olej – nejvyšší frakce ropy, které lze zpracovat v trubkové peci, vyšší frakce ropy koksují natolik, že je nebezpečí propálení trubek.

Mazut a vakuový zbytek – velmi nízký poměr H/C, při pyrolýze dávají velké množství koksu. Snaha o rozvoj pyrolýzy, ale není možné dodávat teplo stěnou trubky (např. pyrolýza na fluidním loži písku).

Volba suroviny závisí - na ceně suroviny, která závisí na poptávce po jednotlivých frakcích
- na odbytu jednotlivých produktů pyrolýzy (na surovině závisí množství jednotlivých produktů – čím vyšší je molekulová hmotnost uhlovodíků výchozí suroviny, tím vyšší podíl propanu, uhlovodíků C₄ a C₅ a aromátů).

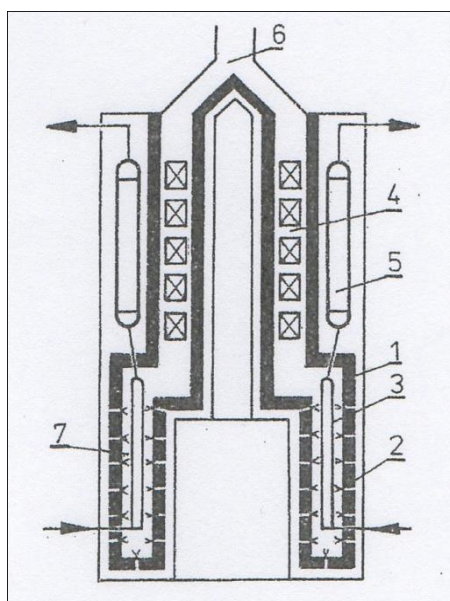
V Chemopetrolu Litvínov je nejlehčí dodávanou surovinou pro ethylénovou jednotku (pyrolýzu) LPG, dále se zpracovává benzín, plynový olej a hlavní surovinou je hydrokrakovaný vakuový destilát z hydrokrakovací jednotky postavené v rafinérii Litvínov speciálně za tímto účelem. Tato hydrokrakovací jednotka se také nazývá jednotka PSP (příprava suroviny pro petrochemii).

LPG – z ang. „liquefied petroleum gases“, zkapalněné ropné (uhlovodíkové) plyny - jsou směsi zkapalněných uhlovodíků převážně se třemi až čtyřmi atomy uhlíku v molekule (nasycených i nenasycených)

2.1.3 Zařízení

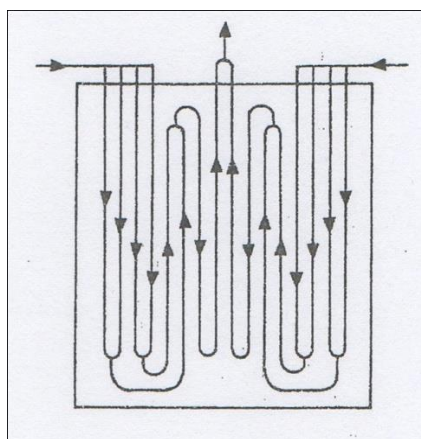
Pyrolýzní pec

Pec má dvě části – konvektivní a radiační. V konvektivní části pece dochází k odpařování suroviny (a jejímu mísení s vodní parou) a přehřívání suroviny. Dodává se teplo na endotermní reakci štěpení. Vlastní pyrolýza probíhá v trubce umístěné v radiační části pece. Pyrolýzní trubka pece je uspořádána v rovině a z obou stran je ozařována bezplamennými hořáky.



Obr. 4: Dvojitá pyrolýzní pec

1 – šamotová izolace, 2 – hořáky, 3 – pyrolýzní trubka, 4 – konvektivní část pece, 5 – kotel na odpadní teplo, 6 – komín, 7 – radiační část pece, [J. Pašek, R. Seifert, Surovinová základna výroby organických látek].



Obr. 5: Uspořádání pyrolýzní trubky v radiační části pece, [J. Pašek, R. Seifert, Surovinová základna výroby organických látek].

Důležité parametry:

- výstupní teplota reakční směsi je 750 – 890°C
- teplota stěny trubky 950 -1040°C (max 1120°C – omezena použitým konstrukčním materiálem)
- doba zdržení 0,1 – 1,0 s.

Výtěžek ethylenu je tím vyšší, čím vyšší je teplota a při krátké době zdržení. Moderní pece mají tepelnou účinnost až 95 %. Hlavní ztráty tepla jsou úniky spalinami do komína, proto se kouřových plynů využívá k zahřátí suroviny, výrobě páry a předehřátí vzduchu pro hořáky. Jako palivo se používá methan nebo směs methanu a vodíku, které odpadají při ethylenové pyrolýze. Ihned po skončení pyrolýzy je reakční směs chlazená v chladiči, který je součástí

pece, na teplotu 400 – 600°C. Zamezí se tím následné reakce alkenů. Chladí se buď v kotli, kde se vyrábí vysokotlaká pára nebo vstřikováním pyrolýzního oleje.

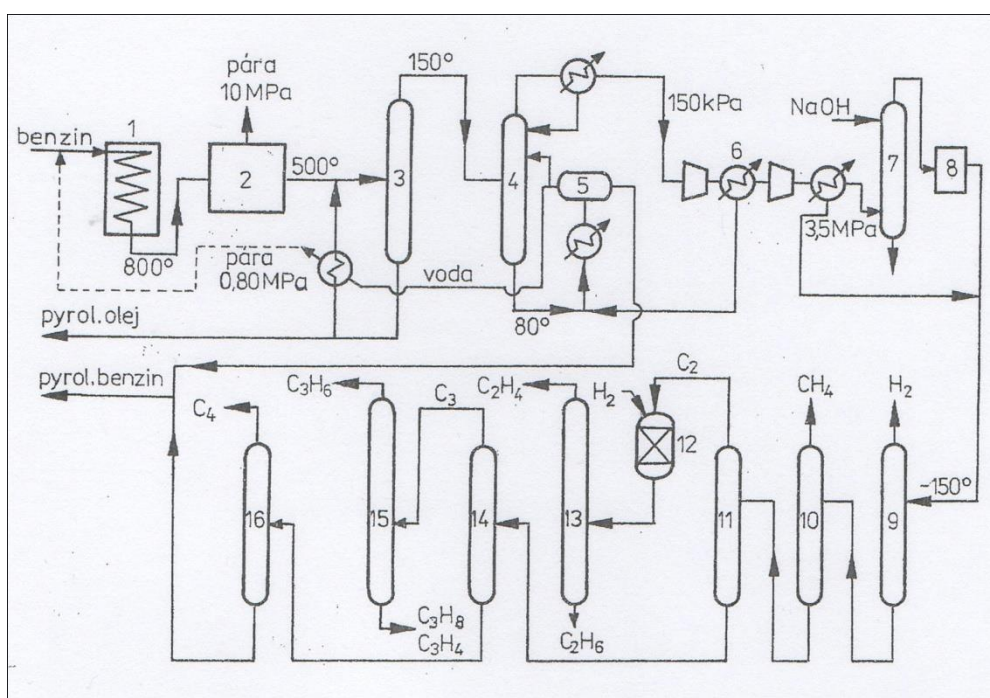
2.2 Dělení produktů pyrolýzy

2.2.1 Dělení reakční směsi z pyrolýzy

Po ochlazení má reakční směs teplotu kolem 500°C.

Existuje mnoho postupů dělení pyrolýzní směsi – většinou jsou založeny na parciální kondenzaci a rektifikaci.

Rozdíly mezi jednotlivými postupy vyplývají zejména z použití rozdílných surovin. Dále bude popsán způsob dělení pyrolýzní směsi v případě, že jako surovina byl použit benzin nebo plynový olej.



Obr. 6: Dělení reakční směsi z pyrolýzy benzínu

1 – pyrolýzní pec, 2 – kotel, 3 – olejové chlazení, 4 – vodní pračka, 5 – separátor fází, 6 – turbokompresor, 7 – vypírání H_2S , 8 – sušení, 9 – separace vodíku, 10 – demethanizér, 11 – deethanizér, 12 – hydrogenace acetyleny, 13 – ethylenová kolona, 14 – depropanizér, 15 – propylenová kolona, 16 – separace frakce C_4 , [J. Pašek, R. Seifert, Surovinová základna výroby organických látek].

- pyrolýzní směs se chladí cirkulujícím pyrolýzním olejem z teploty 500°C na 200°C (prací olej cirkuluje a předává teplo v kotli (2), kde se vyrábí pára, která se používá v pyrolýze), část pyrolýzního oleje se odebírá jako produkt z (3)
- dále se v koloně (4) pyrolýzní směs chladí až na 50°C zkrápním vodou, zde také kondenzuje těžký pyrolýzní benzin a voda

- prací voda, která se zahřeje na 85°C se separuje od benzínové fáze a recirkuluje se do chladicí kolony přes serii chladičů – cirkulující voda se chladí výměnou tepla se surovinou nastříkovanou do pyrolýzy a využívá se na vyhřívání propylenové kolony
- ochlazená reakční směs je z (4) vedena několikastupňovým kompresorem (6) a komprimována z atm. tlaku na 3 – 4 MPa , za každým stupněm kompresoru se plyn chladí a separuje se vyloučená kapalina (z prvních stupňů komprese se kapalina vrací do vodního prání, z dalších stupňů se získává lehký pyrolýzní benzín)
- čištění komprimovaného chladného plynu od H₂S absorpcí v (7) do bazických roztoků a následné sušení na molekulových sítích (8) (nutné, aby se zařízení neucpalo ledem)
- komprimovaný plyn se chladí v několika stupních odpařováním propenu, pak ethenu a nakonec se plyn vypírá kapalným methanem – přitom se dosáhne teploty až – 150°C a získá se asi 95% ní vodík (9)
- na demethanizační koloně (10) se kapalná směs zbaví methanu (používá se k otápní pyrolýzní pece, na některých jednotkách se methan a vodík nedělí a směs se používá jako palivo)
- směs uhlovodíků přechází na deethanizační kolonu (11)
- destilát se zbaví acetyleny selektivní hydrogenací acetyleny (12) a ethan se od ethenu oddělí rektifikací (13)
- ethan odtahovaný z paty ethylenové kolony se pyrolyzuje v oddělené peci
- z destilačního zbytku z deethanizační kolony (11) se v depropanizační koloně (14) oddělí směs uhlovodíků C₃ (rektifikací se oddělí jako destilát propen a směs odváděná z paty kolony – směs propanu a propandienu se používá jako palivo)
- v propylenové koloně (15) se oddělí propen (hlava kolony) a propan a propandien (pata kolony) – vzhledem k malému rozdílu v bodech varu propanu a propenu má kolona účinnost přes 100 teoretických pater
- dále se z destilačního zbytku ze (14) oddělí uhlovodíky C₄ a zůstává lehký pyrolýzní benzín
- lehký pyrolýzní benzín se obvykle spojuje s těžkých pyrolýzním benzínem a ze směsi se rektifikací oddělí frakce C₅
- výševroucí zbytek je surovinou vhodnou pro výrobu aromátů (je velmi bohatý na benzen)

2.2.2 Zpracování frakce C₄

- hmotnost této frakce je asi 10 % pyrolýzní suroviny a v průměru obsahuje:

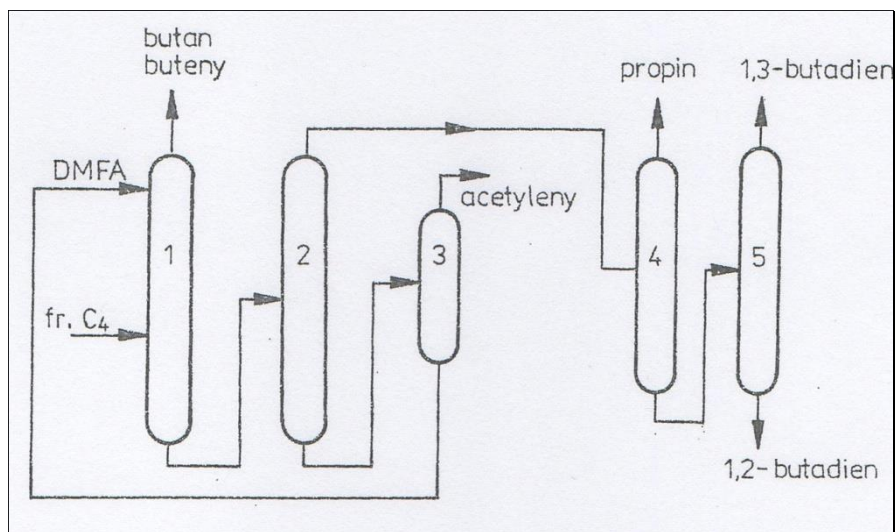
- 45 - 48 % butadienu
- 20 - 25 % isobutenu
- 25 - 28 % butenů
- 2 % butanu a acetylenů

Z této směsi se izoluje nejcennější složka – **butadien**. Izoluje se také **isobuten**, ze kterého se většina převádí na methyl-terc. butylether (antidetonační přísada do benzínu).

Získání jednotlivých uhlovodíků rektifikací je obtížné, protože mají podobný bod varu, kromě toho butadien tvoří s většinou uhlovodíků C_4 azeotropní směs.

Z tohoto důvodu se při separaci butadienu využívá jeho vyšší polarita a izoluje se buď **extrakcí nebo extraktivní rektifikací**. Jako přísada snižující relativní těkavost benzínu se používá např. dimethylformamid.

Extraktivní rektifikací se oddělí butan a buteny (mají vyšší relativní těkavost než butadien) a acetyleny C_4 , které jsou v polárním rozpouštědle vázány silněji než butadien. Koncentrát acetylenů C_4 se někdy selektivně hydrogenuje na butadien a vrací do první kolony extraktivní rektifikace.



Obr. 7: Izolace butadienu extraktivní rektifikací C_4 – frakce s dimethylformamidem
1 – kolona absorpce butadienu, 2 – desorpce surového butadienu, 3 – regenerace DMFA, 4 – oddělování lehčích podílů, 5 – kolona čistého butadienu, [J. Pašek, R. Seifert, Surovinová základna výroby organických látek].

Zbytek po oddělení butadienu (odchází z hlavy kolony 1) se většinou zpracovává na methyl-terc.butylether (MTBE), který se přidává do benzínu ke zvýšení oktanového čísla.

2.2.3 Frakce C_5

Uhlovodíky C_5 jsou obsaženy v pyrolýzním benzínu v množství asi 3 – 4 % na zpracovávanou surovinu.

Velmi často se frakce C_5 hydrogenuje a přidává do automobilových benzínů.

Z frakce C_5 se izoluje isopren, který je významnou surovinou pro výrobu syntetického kaučuku (cis-1,4-polyisopren se svou strukturou a vlastnostmi podobá přírodnímu kaučuku).

2.2.4 Petrochemická výroba aromatických uhlovodíků

Tradiční výroba aromatických uhlovodíků spočívala dříve v jejich získávání ze surového benzolu a dehtu, které vznikají při koksování černého uhlí. Tato výroba je však v současné

době omezena a proto se pro získání aromatických uhlovodíků využívá petrochemická výroba.

Aromatické uhlovodíky benzenové řady lze extrahovat z reformovaného benzínu. Dalším zdrojem aromatických uhlovodíků je pyrolýzní benzín z ethylenové pyrolýzy.

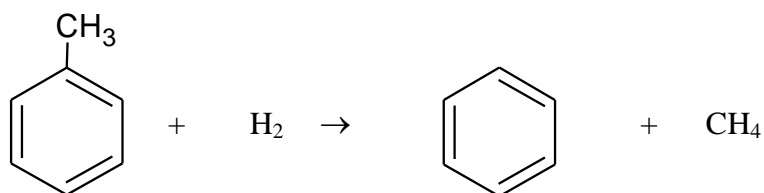
Izolace aromátů z reformovaného benzínu

Reformát obsahuje 45 – 65 % aromatických uhlovodíků. Nelze je oddělit ani účinnou rektifikací a proto se využívá jejich vyšší polaritu – ze směsi s alkeny lze vyextrahovat do polárních rozpouštědel. Bylo rozpracováno více procesů s použitím různých rozpouštědel, např. diethylenglykol, dimethylsulfoxid, dimethylformamid.

Příklad procesu – UDEX – používá se diethylenglykol + 8% vody. Pracuje se za teploty 150°C za zvýšeného tlaku v extraktoru. Extrakt z prvního stupně obsahuje malé množství nearomatických uhlovodíků, těch se zbavuje ve druhém stupni extrakcí čistými aromáty. Z benzínu bez aromátů se vodou extrahuje rozpuštěný diethylenglykol. Dále se z extraktu vydestilují aromáty jako azeotropy s vodou, vodná vrstva destilátu a regenerovaný diethylenglykol se vrací do extrakce. Aromatické uhlovodíky se rektifikací dělí na benzen, toluen, xylenolovou frakci a frakci C₉.

Dealkylace alkylaromatických uhlovodíků

Provádí se, pokud je vyšší poptávka po benzenu než po toluenu. Toluenu se hydrogennačně štěpí na benzen a metan.



Vysoká selektivita štěpení je dána větší pevností vazeb C – C v benzenovém kruhu, než má vazba postranního řetězce. Obdobně se štěpí i uhlovodíky C₈ a C₉. Podle poptávky na xyleny se dealkyluje jen toluen nebo celá směs alkylaromátů.

Proces – DETOL - toluen se štěpí vodíkem při 650°C a tlaku 3 – 4 MPa, dochází k prakticky úplné konverzi.

Proces – PYROTOL – probíhá nejen dealkylace alkylaromátů, ale také hydrokrakování alkanů. Pro tento proces se hodí směs s malým obsahem alkanů, protože štěpení alkanů zvyšuje spotřebu vodíku. Taková směs se získává rektifikací pyrolýzního benzínu, kdy se po oddělení frakce C₅ a C₉ získá BTX-frakce (benzen, toluen, xyleny), která obsahuje 95% aromatických uhlovodíků. Nearomatické uhlovodíky se v tomto procesu štěpí na plynné uhlovodíky a z produktu se izoluje benzen (99,9%). Podmínky: teplota 600 – 650°C, tlak 6 MPa a katalyzátor Ni – Cr₂O₃ – Al₂O₃.

Zpracování xylenové frakce

Ze směsi BTX lze dobře rektifikací izolovat benzen a toluen. Ovšem rozdíly v bodech varu xylenů a ethylbenzenu jsou malé.

Zůstává tedy směs xylenů a ethylbenzenu.

ethylbenzen - výchozí surovina pro výrobu styrenu

- pokud je v surovině (např. pyrolýzní benzín) hodně ethylbenzenu a nejdříve se oddělí ze směsi C₈ o-xylen a p-xylen, pak je izolace ethylbenzenu atraktivní

o – xylen - izoluje se ve velkém množství (pro výrobu anhydridu kyseliny ftalové)

p – xylen - izoluje se buď krystalizací nebo s použitím molekulových sít

krystalizace - směs aromátů se C₈ se ochladí na – 65°C odpařováním kapalného ethylenu, krystaly dosud málo čistého p-xyleny se odfiltrují, promyjí p-xylenem a po roztavení se ve 2. krystalizačním stupni vyloučí p-xylene s čistotou min. 99 %

- matečný roztok ze 2. st. se zpracuje spolu s výchozí směsí v 1. st. krystalizace

separace na molekulových sítích (zeolitech) - proces využívá relativně selektivní sorpce p-xyleny, zatímco ostatní uhlovodíky projdou vrstvou sorbentu

- ze sorbentu se pak p-xylene vytěsňuje vyševroucím uhlovodíkem (např. diethylbenzenem), který se od xyleny snadno oddělí rektifikací

2.2.5 Výroba lineárních alkanů z ropných frakcí

Lineární alkyly s větším počtem uhlíků se používají jako suroviny na výrobu tenzidů. Důležitou vlastností tenzidů je jejich biologická odbouratelnost, protože většina tenzidů se ocitne v odpadních vodách. Mikroorganismy lépe zpracují molekuly tenzidů mající lineární řetězce, než molekuly s rozvětvenými řetězci.

Pro výrobu tenzidů se využívají 2 skupiny lineárních alkanů:

uhlovodíky C₁₀ – C₁₃ – jsou obsaženy v petrolejové frakci

C₁₈ – C₂₀ – alkyly obsažené v plynovém oleji

Bylo vypracováno mnoho metod na izolaci alkanů ze směsí, které dále obsahují isoalkany, cyklany a aromáty. Jako příklad lze uvést proces založený na tvorbě krystalických aduktů alkanů s močovinou a postup využívající dělení uhlovodíků na molekulových sítích (lineární alkyly se zachycují v molekulových sítích silněji než ostatní uhlovodíky a ze sorbentu se vypírají uhlovodíkem s nižším bodem varu).

Alkyly C₁₀ – C₁₃ se chlorují nebo dehydrogenují a produkty se používají k alkylaci benzenu.

Vyšší alkyly - termicky se krakují na alkyly a alkeny a používají se také k alkylaci benzenu

- alkyly C₂₀ se oxidují vzduchem na směs mastných kyselin

2.3 Použití petrochemických produktů

ethen (ethylen)

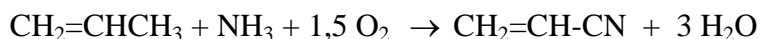
- výroba **polyethylenu** (PE) – polymerací se vyrábí nízkohustotní (LDPE – Low Density Polyethylene), vhodný na výrobu folií, a vysokohustotní (HDPE – High Density Polyethylene)
- výroba vinylchloridu a jeho polymerací **polyvinylchloridu** (PVC), který je velmi rozšířeným termoplastem
- oxidací ethylenu vzduchem nebo nověji kyslíkem se vyrábí **ethylenoxid (oxiran)**, hydratací ethylenoxidu se vyrábí **ethylenglykol** a ethylenglykol je surovinou pro výrobu **polyesterových vláken** a je složkou **nemrznoucích kapalin**
- **ethanol** vzniká hydratací ethenu, ovšem praktický význam této syntézy je minimální
- ethen je surovinou pro výrobu **acetaldehydu**, který lze použít jako surovinu pro výrobu **kyseliny octové**
- adicí benzenu na ethen vzniká **ethylbenzen** a z něho dehydrogenací **styren**, který je významnou surovinou pro výrobu syntetických kaučuků a polystyrenu

propen (propylen)

- polymerizací propenu se vyrábí **polypropylen**, který lze využít jako strojírenský konstrukční materiál a vyrábějí se z něho polypropylenová vlákna
- propen se oxiduje na akrylovou kyselinu, z níž se vyrábějí estery, které se polymerují na **polyestery** (využití na **nátěrové hmoty, impregnaci papíru** atd.)



- elementárním kyslíkem lze propen oxidovat na methyloxiran, finálním produktem jsou potom **polyurethany** (methyloxiran + glycerol = polyetherpolyol, polyetherpolyol + diisokyanát = polyuretany)
- reakce hydroformylace (propen+CO+H₂) je základem výroby **butanolu, isobutylalkoholu** (finálními produkty jsou pak acetáty, které jsou **rozpuštědly** pro nitrocelulózoové laky) a **2-ethylhexan-1-ol**, který je základem výroby **změkčovadel pro PVC**
- amoxidací propenu se získává **akrylonitril**, jeho polymerací se vyrábí **polyakrylonitril (PAN)**, který je známý jako syntetické vlákno podobné vlně a dále má akrylonitril význam ve výrobě **plastů a syntetického kaučuku**



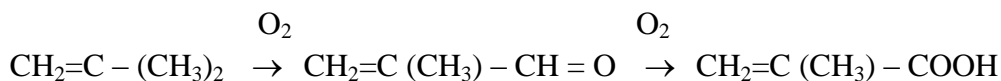
- chlorací propenu vzniká **allylchlorid** (CH₂=CHCH₂Cl), ten se působením kyseliny chlorné a následným odštěpením HCl převádí na **epichlorhydrin**, který je jednou z hlavních surovin pro výrobu **epoxidových pryskyřic**
- tzv. pyrochlorací propylenu s přebytkem chloru vzniká **perchloethylen** a **tetrachlormethan** (perchlorethylen je nejdůležitější **rozpuštědlo** pro čištění textilií a odmašťování kovů)

butadien (but-1,3-dien)

- většina butadienu se zpracuje na **butadien-styrenový kaučuk**
- v menším množství se z butadienu vyrábí **polybutadienový** a **akrylonitril-butadienový** kopolymer – **syntetické kaučuky**
- adicí kyanovodíku na butadien lze připravit dinitril kyseliny adipové, jehož hydrogenací vyrobí hexan-1,6-diamin, který je surovinou pro výrobu **polyamidu**
- adicí chloru na butadien a následným odštěpením chlorovodíku se vyrábí chloropren, který je surovinou pro výrobu **chloroprenového kaučuku**

isobuten (isobutylene, 2-methylprop-1-en)

- většina isobutanu je v současné době zpracovávána na **MTBE** (methylterc.butylether) – terc-butyl(methyl)ether, který se přidává do benzínu jako antidetonační přísada
- může být použit také jako komonomer pro výrobu speciálního tzv. butylkaučuku
- isobutan může být katalyticky oxidován na methakrylaldehyd a dále na methakrylovou kyselinu – methylester kyseliny methakrylové je monomerem pro výrobu **polymethylmetakrylátu (organického skla)**



buteny

- směs butenů se hydratuje na 2-butanol, který katalytickou dehydrogenací přejde na **methylethylketon**, který je složkou **rychleschnoucích laků**
- směs butenů lze také oxidovat na **maleinanhydrid** (anhydrid kyseliny maleinové), který je jednou ze surovin pro výrobu **polyesterových pryskyřic**
- buteny se mohou dimerovat a hydrogenací dimeru se získá **isooktan**, který zvyšuje oktanové číslo benzínu

frakce C₅

- uhlovodíky C₅ jsou součástí pyrolýzního benzínu – oddělují se rektifikací v množství 3 – 4% na surovinu – velmi často se tato frakce hydrogenuje a přidává se **do automobilových benzínů**
- izoluje se zejména **isopren (2-methylbuta-1,3-dien)**, který je výchozí surovinou pro výrobu syntetických kaučuků (cis-1,4-polyisopren se svou strukturou a vlastnostmi podobá přírodnímu kaučuku)

benzen

- alkylací se z benzenu vyrábí **styren**, který se snadno polymeruje na **polystyren** a kromě toho je styren jedním z monomerů pro výrobu **syntetického kaučuku** (butadienstyrenový kaučuk)
- z benzenu se vyrábí **fenol** (benzen + propen = isopropylbenzen - kumen, radikálová oxidace kumenu vzduchem na kumenhydroperoxid, z něhož působením kyseliny vzniká fenol a **aceton**) – fenol je základní surovinou např. pro výrobu **polyamidů, fenolformaldehydových pryskyřic** a **epoxidových pryskyřic**

- benzen se snadno a selektivně nitruje na **nitrobenzen**, nitrobenzen se vodíkem redukuje na **anilin**, který je základní surovinou pro přípravu diisokyanátů na výrobu **polyuretanových hmot**, dále je anilin používán jako surovina pro výrobu **gumárenských chemikálií** a v malé míře pro výrobu **organických barviv**
- alkyací benzenu lineárním alkenem nebo chloralkanem lze vyrobit alkylbenzen s 11 až 12 uhlíky v postranním řetězci – následnou reakcí s SO_3 vznikají **alkylarylsulfonany**, které patří k nejrozšířenějším **tenzidům**
- **chlorbenzeny** mají význam jako **barvářské meziprodukty**
- katalytickou oxidací benzenu lze vyrobit **maleinanhydrid** (v současné době se častěji vyrábí z levných uhlovodíků C_4) pro výrobu **polyesterových pryskyřic**

toluen

- nitrací toluenu vznikají **nitrotolueny** – **trinitrotoluen (Tritol)** je výbušnina, z dinitrotoluenu se hydrogenací vyrábí směs diaminotoluenů, ze které se fosgenací vyrábí diisokyanát a z něho **polyuretany**
- oxidací toluenu v postranním řetězci vzniká **benzaldehyd** a **kyselina benzoová**, v menším množství se tyto produkty tímto způsobem vyrábějí
- toluen se používá také jako rozpouštědlo v chemických syntézách a v lakařském průmyslu (toluen je snáze biologicky odbouratelný než benzen)

xyleny

- o-xylen se oxiduje na **ftalanhydrid** (anhydrid kyseliny ftalové), který je surovinou pro výrobu změkčovadel a plastifikátorů a je meziproduktem při výrobě barviv
- p-xylen se oxiduje na **kyselinu tereftalovou**, která je základní surovinou pro výrobu **polyesterového vlákna**
- na významu získávají v současné době technická **aramidová vlákna**, vyrobená z polymeru (aromatického polyamidu) připraveného z tereftalové kyseliny a aromatických aminů (např. p-fenylendiaminu)
- směs xylenů se používá jako rozpouštědlo

lineární alkany C_{10} až C_{20}

- alkany C_{10} až C_{13} (tzv. technický dodekan) se chlorují a dehydrogenují a produkty pak slouží k alkylationi benzenu na tzv. **dodecylbenzen**, vyšší alkany se termicky krakují na olefiny a alkany a vhodná frakce opět slouží k **alkylaci benzenu** – finálním produktem mohou být např. **tenzidy - alkylbenzensulfonany** (vznikají sulfonací vhodného uhlovodíku)
- alkany C_{20} jsou oxidovány vzduchem na **směs mastných kyselin**, které mohou zčásti nahradit kyseliny jinak vyráběné z tuků

3. Zemní plyn

3.1 Charakteristika, vznik, složení a zásoby zemního plynu

Zemní plyn je směs plynných uhlovodíků s převažujícím podílem **methanu** CH_4 a využívá se jako palivo a jako surovina.

Zemní plyn je bezbarvý, sám o sobě nezapáchající, hořlavý plyn. Je nejedovatý, nedýchatelný a lehčí než vzduch.

Existuje více teorií pro vznik zemního plynu. Zemní plyn se velice často vyskytuje společně s ropou (naftový zemní plyn) nebo uhlím (karbonský zemní plyn), proto se teorie často přiklánějí k tomu, že se zemní plyn postupně uvolňoval při vzniku ropy nebo uhlí jako důsledek postupného rozkladu organického materiálu.

Podle **organických teorií** byly na začátku vzniku zemního plynu rostlinné a živočišné zbytky. Podle **anorganické teorie** vznikal zemní plyn řadou chemických reakcí z anorganických látek. V poslední době se objevila tzv. **abiogenetická hypotéza**, podle které zemní plyn vznikl štěpením uhlovodíků, které se na naši planetu dostaly v době jejího vzniku z vesmírné hmoty. Tyto vyšší uhlovodíky se postupně štěpily až na metan, který pak pronikal k povrchu Země.

Z vyšších uhlovodíků obsahují zemní plyny hlavně nasycené uhlovodíky, které jsou za normálních podmínek plynné tj. **ethan, propan a butan**. V některých ložiscích se vyskytují i uhlovodíky za normálních podmínek kapalné – od pentanů výše. Tyto uhlovodíky se při úpravě oddělují jako plynový kondenzát.

Vyšší alkany se z plynu izolují ochlazením a postupným odrekifikováním. Obvykle se izoluje ethan, který je surovinou pro další výroby, dále propan-butanová směs jako palivo a uhlovodíky C_5 , které se přidávají do benzínu.

Ojedinele se ve vyšší koncentraci objevuje N_2 (dusík) nebo He (helium), např. na jednom z nalezišť v Kanadě 1,6 % He, které se izoluje.

V ropných uhlovodících bývá malé množství hexanu, heptanu a oktanu. Někdy zemní plyn obsahuje CO_2 (oxid uhličitý), téměř vždy H_2S (od nepatrných koncentrací až po desítky %, kdy se zemní plyn stává zdrojem elementární síry).

Těžený (přírodní) zemní plyn se podle složení dělí do čtyř základních skupin:

1. **suchý (chudý)** – obsahuje vysoké procento methanu (95 – 98 %) a nepatrné množství vyšších uhlovodíků
2. **vlhký (bohatý)** – kromě methanu obsahuje vyšší podíl vyšších uhlovodíků
3. **kyselý** – plyn s vysokým obsahem sulfanu (H_2S)
4. **s vyšším obsahem inertních plynů** – jedná se hlavně o oxid uhličitý a dusík.

Příklady složení zemního plynu (%)

	methan	vyšší uhlovodíky	inerty
ČR naftový	97,7	1,7	0,6
ČR karbonský	92,5	2,2	6,3
Rusko	98,4	0,8	0,8
Norsko	93,0	4,9	2,1

Celkové zásoby zemního plynu se odhadují na 511 tisíc miliard m³ a odhaduje se, že postačí na zhruba 200 let. Prokázané (prověřené) zásoby zemního plynu, které jsou ekonomicky těžitelné při současné technické úrovni, dosahují 164 tisíc miliard m³ a při současné těžbě vydrží do roku 2060. Největší naleziště zemního plynu jsou v Rusku, v USA a v Kanadě, dále například v oblasti Perského zálivu a Arabského poloostrova, v Iráku, v Íránu, v Africe, v Alžíru, Egyptě, Nigérii, Lybii.

Potenciálně velkým zdrojem methanu je vedle bioplynů a břidlicového plynu dihydrát methanu. Vyskytuje se ve značném množství v sedimentech oceánů (např. v Atlantiku u východního pobřeží USA). Zatím není zvládnuta technologie těžby z hloubek několika kilometrů.

3.2 Těžba, doprava a skladování zemního plynu

Zemní plyn se těží z ložisek na pevnině, ale také z ložisek na mořském dně. Česká republika nakupuje zemní plyn z Ruska (od 60. let 20. stol., získává se na pevnině) a z Norska (od r. 1997, těží se z podmořských ložisek, z těžební plošiny je vytěžený plyn dopravován podmořským plynovodem na pobřeží Norska, kde je upravován na komerční kvalitu).

Česká republika nemá žádná významná ložiska zemního plynu. Těžba na jižní Moravě sepohybuje pod 100 mil. m³ plynu ročně, což je necelé 1% celkové spotřeby v ČR.

Dodávky zemního plynu z Ruska proudí na naše území přes Slovensko a vstupují na naše území přes předávací stanici v Lanžhotě. Dodávky norského zemního plynu vstupují na naše území přes předávací stanici Hora Sv. Kateřiny.

Většinou je třeba plyn upravovat, protože obsahuje množství látek, které by mohly negativně působit na distribuční systémy – látky způsobující korozi (voda, siričné látky, oxid uhličitý) a prach, který by mohl způsobit poruchy kompresorových regulačních stanic. Pokud se plyn vyskytuje společně s ropou, musí být odstraněny i kapalné uhlovodíky.

Dálkovou přepravu zemního plynu lze uskutečnit dvěma způsoby – potrubím nebo ve formě zkapalněného plynu v tankerech.

- **potrubní přeprava** - na území ČR je provozováno téměř 400 km plynovodů, dálkové plynovody mohou být položeny i na mořském dně (např. na evropský kontinent z oblasti Severního moře a Afriky)

- **přeprava tankery** – využívá se pro přepravu plynu přes moře na větší vzdálenosti (zemní plyn se v plynné formě vede do zkapalňovací stanice, odkud se zkapalněný přečerpá

do tankeru – objem plynu se zmenší 600x, v cílovém terminálu se přečerpá do zásobníků, ze kterých se postupně odpařuje a dodává do plynovodního systému)

Ze systému dálkové přepravy se zemní plyn dostává do systému **vnitrostátní přepravy**, kterým je zemní plyn dopravován k jednotlivým odběratelům nebo do distribučních soustav jednotlivých regionů a obcí.

Dodávky zemního plynu od producentů jsou většinou stabilní, ale jeho spotřeba kolísá, protože nejvíce plynu se spotřebuje na vytápění. Jeho spotřeba tedy závisí na průběhu teploty vzduchu. Důležitou součástí vnitrostátního plynárenského systému jsou proto **podzemní zásobníky**. Ty lze rozdělit do dvou základních skupin – **sezónní** (léto – zima) a **špičkové** (krytí maximální spotřeby, vyrovnání výkyvů v krátkém časovém období).

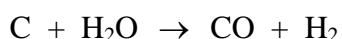
Podzemní zásobníky jsou jedním z nejučinnějších a nejefektivnějších nástrojů pro snížení závislosti na dodávkách. V ČR je nejvhodnější oblastí pro podzemní zásobníky zemního plynu jižní Morava, protože se zde nachází řada bývalých těžišť a je zde vhodné geologické podloží. Česká republika v současné době disponuje nadstandardními skladovacími kapacitami zemního plynu.

V zahraničí jsou rovněž provozovány velkokapacitní zásobníky na zkapalněný zemní plyn. Z nich je po zplynění rozváděn plynovody ke spotřebitelům.

3.3 Výroba syntézních plynů

K výrobě plynů obsahujících vodík se již dlouho využívá redukce vodní páry uhlíkatými materiály.

K topným účelům byl vyráběn tzv. **vodní plyn** – působením vodní páry na rozžhavené uhlí nebo koks.

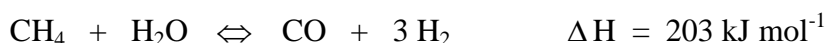


Podobně byl později vyráběn vodík pro syntézu amoniaku. V Litvínově byl vyráběn vodík a syntézní plyn k výrobě methanolu z hnědouhelného koku.

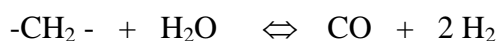
V současné době se většina syntézních plynů a vodíku získává na bázi zemního plynu.

3.3.1 Fyzikálně-chemické základy výroby syntézního plynu

Základem procesu je reakce methanu s vodou, tzv. **parní reforming** zemního plynu.



Při štěpení vyšších uhlovodíků (např. benzínu nebo vakuového zbytku) je koncentrace vodíku v získaném plynu nižší.



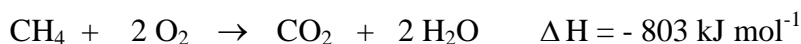
Oxid uhelnatý dále rychle reaguje s vodou



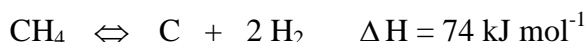
Konverze CO vodní parou probíhá rychle jen za přítomnosti katalyzátorů na bázi oxidů Cr, Fe, Al, Zn a Cu. Reakční teploty se pohybují dle užitých katalyzátorů mezi 500 až 200 °C (vysoko-, středo- a nízkoteplotní konverze). Tato reakce byla užívána ke snížení obsahu CO a tím toxicity svítiplynu.

Poměr čtyř sloučenin v reakci je určen polohou chemické rovnováhy.

Základní reakce (methan + voda) je endotermní a proto se v některých variantách procesu vyrovnává bilance tepla spálením části methanu. Do reakční směsi se proto přidává vzduch nebo kyslík.



Při štěpení uhlovodíků vodní parou může vznikat i elementární uhlík.



Při výrobě syntézních plynů ze zemního plynu je žádoucí prakticky úplné zreagování methanu, který se od směsi CO a H₂ dělí velmi obtížně. K maximálnímu zreagování dochází při tlaku 2 MPa a teplotě 1020°C nebo při tlaku 1 MPa a teplotě 940°C. V současné době se většinou pracuje při tlaku 2 MPa.

Zbytkové koncentrace CO a CO₂ jsou za zvýšeného tlaku reakcí s vodíkem na katalyzátorech na bázi Ni nebo Cr (tzv. methanizací) přeměněny zpět na methan.

Methan je obecně málo reaktivní a bez katalyzátoru reaguje s vodní parou dostatečně rychle až při teplotě nad 1 200°C. Teplo pro endotermní reakci lze ještě dodávat stěnou reaktoru při teplotě 800 – 900°C, proto se dostatečné reakční rychlosti dosahuje při této teplotě v přítomnosti katalyzátoru. Jako katalyzátor se používá nikl (Ni) v koncentraci 3 – 20% na termicky stabilním nosiči – např. α – Al₂O₃ nebo MgO (popř. jejich směsi). Surovina musí být při použití katalyzátoru zbavena síry.

3.3.2 Typy procesů výroby syntézních plynů ze zemního plynu

3.3.2.1 Parní reforming – štěpení uhlovodíků ve dvou stupních

1. stupeň

Uhlovodík se štěpí při teplotě 800 – 900°C v trubkovém katalytickém reaktoru vyhřívaném zvnějšku spaliny. Za reaktorem je rovnovážná koncentrace methanu 5 – 6 obj.%.

2. stupeň

Do reakční směsi se přidá vzduch nebo kyslík, tím se teplota zvýší na 1 050–1 100°C a směs se vede do adiabatického katalytického reaktoru. V něm methan zreaguje a při jeho výstupní teplotě 1 000°C je rovnovážný obsah methanu jen asi 0,2 % obj.

Horký plyn předá teplo v kotli a vyrobená pára se využívá jako procesní pára v 1. stupni. Při tzv. autotermním parním reformingu se horkou reakční směsí ze druhého stupně vyhřívá trubkový reaktor 1. stupně.

Methan lze z reakční směsi po prvním stupni odstranit adsorpcí na molekulových sítích nebo kondenzací za velmi nízkých teplot.

3.3.2.2 Parciální oxidace uhlovodíků – jednostupňové štěpení uhlovodíků směsí vodní páry a kyslíku

Uhlovodíky reagují s vodou dostatečně rychle bez katalyzátoru při teplotě 1 200 – 1 400°C. Při takové teplotě nelze teplo dodávat stěnou reaktoru.

Reakce



třeba kompenzovat přidávkem kyslíku, tedy silně exotermní reakcí



Reaktor je adiabatický a všechny tři suroviny se do něho přivádějí předeřháté. Kovové stěny reaktoru musí být chráněny šamotovou vyzdívkou. Při vysoké teplotě vzniká značné množství uhlíku – sazí.

O použitím způsobu štěpení rozhoduje především druh použité uhlíkaté suroviny:

parní reforming - vhodný pro bezsírnou surovinu – zemní plyn a benzín, který lze snadno odsířit

- převládá při výrobě amoniaku, protože za prvním reaktorem lze přidat právě takové množství vzduchu, aby se po zpracování surového plynu získala směs s poměrem 3 H₂ : N₂
- při vhodném uspořádání a pro některé procesy lze ve 2. stupni použít vzduch (není nutná investice do kyslíkárny)

parciální oxidace - zpracovává se sírná surovina, především mazut a stále častěji vakuový destilační zbytek

- je komplikována zachycováním sazí a jejich dalším zpracováním, např. briketováním
- výroba vždy vyžaduje investici do kyslíkárny

3.3.3 Zpracování surového plynu

Způsob zpracování závisí:

- na použité surovině, zejména obsahu síry

- na cílovém výrobku:

čpavkový syntézní plyn ($3 \text{ H}_2 : \text{N}_2$)

plyn pro syntézu methanolu ($2 \text{ H}_2 : \text{CO}$)

plyn pro hydroformylaci ($\text{CO} : \text{H}_2$)

čistý vodík

čistý CO

Odstranění oxidu uhelnatého

- provádí se většinou reakcí s vodou (získá se další vodík) – podmínky viz. kap. 3.3.1.



- pro přípravu amoniakového syntézního plynu se CO někdy vypírá kapalným dusíkem a vrací se do štěpení

Vypírání CO₂ a H₂S

- bylo vypracováno mnoho nejrůznějších procesů

- surový plyn může dále obsahovat karbonylsulfid (COS) a kyanovodík

- odstraňování těchto příměsí je založeno na fyzikální absorpci nebo na absorpci spojené s chemickou reakcí

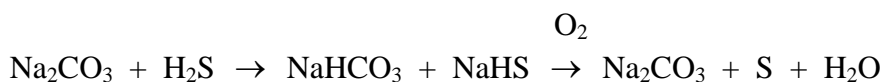
fyzikální absorpce - všechny jmenované nečistoty se absorbují do studeného (- 20 až - 60°C) methanolu, ze kterého se pak expanzí a zahřátím desorbují

absorpce spojená s chemickou reakcí – všechny jmenované nečistoty mají kyselý charakter, proto mohou být vázány v bazických roztocích, absorpční činidlo však musí dovolit desorpci látek při zvýšené teplotě nebo po snížení tlaku (tomu vyhovují slabé báze – např. alkanolaminy, polyaminy a soli aminokyselin).

selektivní odstraňování H₂S z plynů – bylo vypracováno mnoho postupů založených na adsorpci i absorpci

H₂S pod 10%

- uplatňuje se proces, kdy se sirovodík váže jako hydrogensulfid, který je pak oxidován vzduchem za vzniku elementární síry

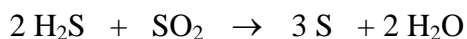
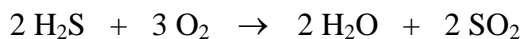


- oxidace hydrogensulfidu je katalyzována: vanadičnan sodný + antrachinondisulfonan sodný

- vyloučená síra se odfiltruje, roztaví a granuluje

H₂S nad 10%

- plynné směsi se zpracovávají v tzv. Clausově peci, proces je založen na reakci

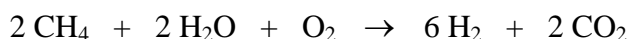


- v prvním stupni se spálí část H₂S na SO₂ při 1 000°C a reakce oxidu se zbývajícím H₂S se uskuteční za přítomnosti katalyzátoru při teplotě 200°C, kdy je příznivá chemická rovnováha

3.4 Výroba vodíku

3.4.1 Štěpení zemního plynu (popř. jiných uhlíkatých surovin) vodní parou a kyslíkem.

Tímto způsobem se vyrábí největší množství vodíku.



3.4.2 Vodík jako vedlejší produkt

Značná množství vodíku odpadají v několika průmyslových procesech, např.:

- při elektrolýze vodných roztoků solí (např. NaCl, KCl)
- při ethylenové pyrolýze ropných frakcí
- při dehydrogenačních procesech, zejména při reformování benzínu
- při elektrochemické výrobě peroxidu vodíku prostřednictvím kyseliny peroxodvojsírové atd.

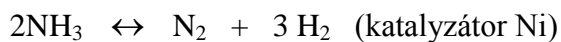
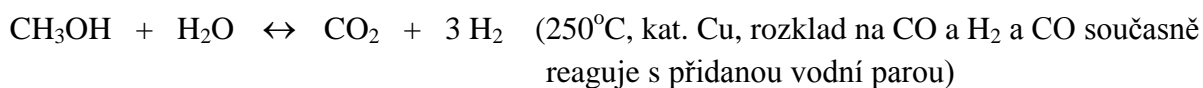
V rafineriích a petrochemických závodech kryje odpadní vodík většinu jeho spotřeby na procesy, které vodík spotřebovávají.

3.4.3 Výroba z koksového plynu

Koksový plyn obsahuje podle typu uhlí 45 až 57 % H₂, kromě vodíku kolem 25 % CH₄, 10 až 20 % CO a další příměsi. Vodík lze ze směsi izolovat tak, že se všechny ostatní složky zkapalní.

3.4.4 Výroba malých množství vodíku

- elektrolýza vody
- rozklad methanolu a amoniaku



Výše jmenované způsoby výroby vodíku jsou ekonomicky náročné.

Pokud je třeba velmi malé množství vodíku, většinou se v těchto případech pokrývá spotřeba vodíku dovozem v tlakových lahvích.

3.5. Methanol

3.5.1 Výroba metanolu

Methanol byl původně získáván jako vedlejší produkt karbonizace dřeva (dřevní líh). Později se vyráběl oxidací methanu. V současné době se methanol syntetizuje ze směsi CO a H₂.

Oxid uhelnatý může reagovat s vodíkem následujícím způsobem:



Z CO a H₂ mohou vznikat i vyšší alkany a alkoholy.

Také oxid uhličitý lze redukovat vodíkem na methanol.



Z termodynamických závislostí vyplývají následující kombinace podmínek reakce:

vysokotlaký proces – málo aktivní katalyzátor ZnO – Cr₂O₃, teplota kolem 350°C

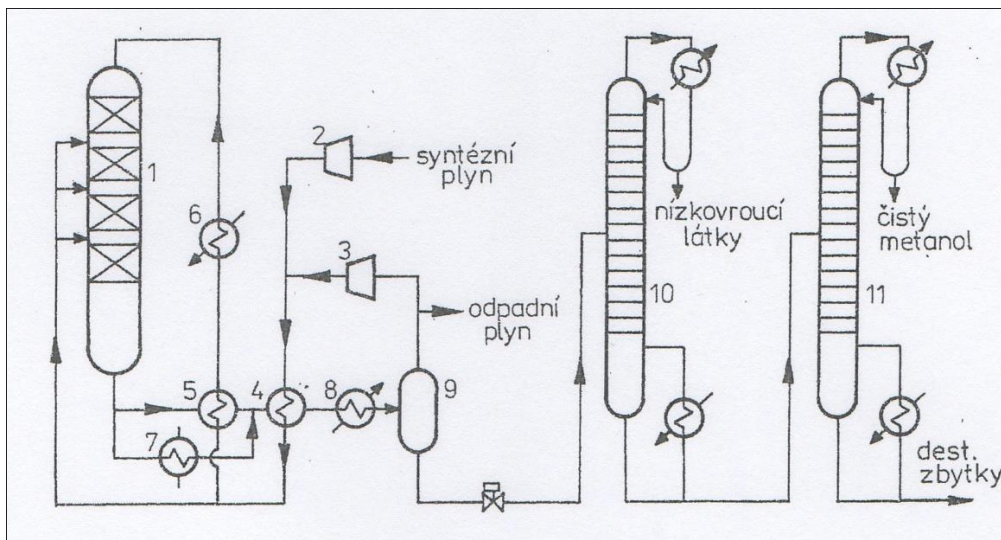
a tlak 30 MPa – tento proces byl nahrazen následujícím

nízkotlaký proces – aktivnější katalyzátor Cu – ZnO – Cr₂O₃, teplota 250°C a tlak

5 – 10 MPa

proces fy Lurgi – používá trubkový reaktor chlazený vroucí vodou, pracuje se při tlaku 5 MPa

proces fy ICI – používá se etážový reaktor naplněný měděným katalyzátorem, který pracuje za tlaku 10 MPa, reakční teplota se upravuje připouštěním studeného syntézního plynu mezi jednotlivé etáže



Obr. 8: Syntéza methanolu v reaktoru s adiabatickými vrstvami katalyzátoru
 1 – reaktor, 2 – kompresor synplynu, 3 – kompresor na recyklaci nezreagovaného plynu, 4, 5 – výměníky tepla, 6 – předehříváč plynu pro 1. etáž reaktoru, 7 – kotel na odpadní teplo, 8 – chladič, 9 – separátor plynu a kapaliny, 10 – kolona na oddělení nízkovroucích látek, 11 – methanolvá kolona, [Pašek, Seifert: Surovinová základna výroby organických látek].

Kapacita jednotek pro syntézu methanolu bývá 1 000 t/den, má vysokou energetickou účinnost – methanol obsahuje 70 % energie spotřebovaného zemního plynu, přičemž se do procesu nedodává žádná jiná energie.

3.5.2 Methanol jako palivo

- methanol lze přidávat do automobilového benzínu – množství je však omezeno rozpustností asi na 10 %
- methanol se používá pro alkylaci isobutanu – vzniká methylterc.butylether, který se přidává do benzínu jako antidetonační přísada
- zážehový motor může pracovat i se samotným methanolem (zatím není příliš využíváno – ekonomické a technické důvody)
- methanol lze použít i jako ekologicky čisté palivo pro plynové turbíny a zvláště pro palivové články, které teplo přeměňují na elektřinu bez mezistupně mechanické energie
- methanol se může na speciálních zeolitech přeměnit na směs uhlovodíků převážně benzinového charakteru
- značnou nevýhodou methanolu je vysoká toxicita parciální oxidací vznikajícího formaldehydu, který paralyzuje funkce zrakových nervů (z tohoto důvodu je širší použití methanolu např. v oboru motorových paliv nevhodné, i když má oktanové číslo 120)

3.5.3 Chemické využití metanolu

- výroba formaldehydu (asi ½ produkce)

katalytická dehydrogenace $\text{CH}_3\text{OH} \leftrightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2$ (kat. Cu, Ag)

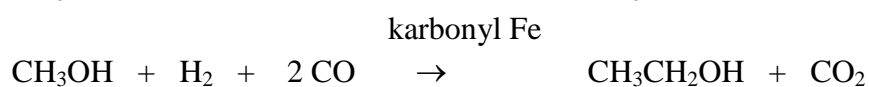
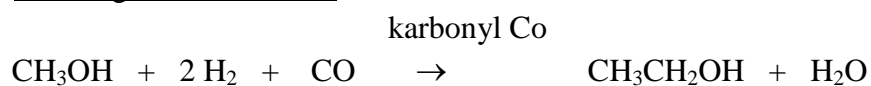
- na výrobu methylmetakrylátu, dimethyltereftalátu, methylchloridu – jako alkylační činidlo

- výroba kyseliny octové – karbonylace methanolu



podmínky: kat. CoI_2 , 250°C , $p = 75 \text{ MPa}$ nebo kat. Rh, $170 - 190^\circ\text{C}$, $p = 2 - 4 \text{ MPa}$

- homologizace methanolu



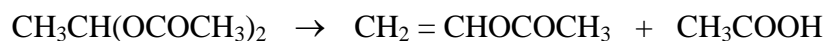
(dehydratací ethanolu lze vyrobit ethen)

- karbonylace dimethyletheru

vzniká acetanhydrid a dále ethylidendiacetát



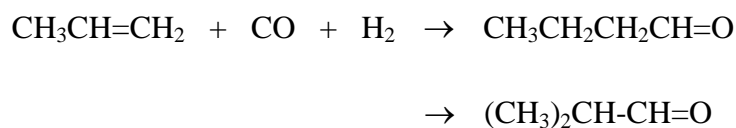
ethylidenacetát se snadno štěpí na vinylacetát



- z methanolu lze vyrobit ethylenglykol

3.6 Hydroformylace (oxosyntéza)

Jde o způsob přeměny alkenů na aldehydy.



- katalyzátor $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ – katalyzátorem jsou karbonyly kobaltu, které vznikají reakcí kovu (Co) s oxidem uhelnatým



- v současné době se kobalt do prostoru reaktoru hydroformylace zavádí ve formě kobaltnaté soli

Největší průmyslový význam má hydroformylace propenu, při které vznikají isobutanal a butanol.

Isobutanal – většinou se hydrogenuje na isobutylalkohol

Butanal – část se hydrogenuje na butanol, větší část se používá k výrobě 2-ethylhexanolu (tento alkohol se používá k výrobě esterů – ftalát, adipát – které jsou změkčovadly pro plastické hmoty)

Také hydroformylací alkenů $\text{C}_6 - \text{C}_9$ lze vyrobit alkoholy vhodné k přípravě změkčovadel a hydroformylací alkenů $\text{C}_{10} - \text{C}_{18}$ se získávají alkoholy vhodné pro výrobu tenzidů.

4. Uhlí

4.1 Vznik, zásoby, těžba, význam a klasifikace

Ložiska uhlí vznikla **zuhelnatěním odumřelých rostlin a živočichů v bažinách bez přístupu vzduchu a díky obrovskému tlaku**. K tomuto procesu došlo v třetihorách.

Hnědé uhlí bývá uloženo nehluboko pod povrchem, dá se těžit skrývkou a těžba je poměrně levná. Rozeznává se několik druhů hnědé uhlí s různým obsahem uhlíku, různou výhřevností a množstvím vody. Hnědé uhlí se vyskytuje v různých světadílech, ale nejvíce se ho těží v Evropě. Hnědé uhlí se používá jako topivo v elektrárnách, v domácnostech a lze jej tepelně zpracovávat stejně jako černé uhlí.

Černé (kamenné) uhlí má vysokou výhřevnost, malé procento vody a prchavých látek. Získává se hlubinným dolováním. Nejjakostnějším druhem černého uhlí je antracit. Černé uhlí je surovina pro získání koksu.

Odhaduje se, že známé **světové zásoby uhlí** by při současné spotřebě měly stačit na více než 200 let. Někteří experti se domnívají, že doposud neobjevené zásoby uhlí představují alespoň patnáctinásobek známých zásob. Největší známé zásoby jsou ve Spojených státech, Rusku a Číně. Většina zbývajících zásob uhlí se nachází v Austrálii, Kanadě, Německu, Indii, jižní Africe a Velké Británii.

Tuzemské zásoby uhlí tvoří 200 mil tun vytěžitelných zásob černého uhlí a 850 mil tun vytěžitelných zásob hnědé uhlí (neblokovaného limity – se zásobami za limity a rezervami je to 2 150 mil tun hnědé uhlí). Pokud by těžba pokračovala i za územní limity, vydržely by zásoby do r. 2100. Jiné zdroje uvádějí, že při současné spotřebě stačí hnědé uhlí na 18 let.

Hlavní oblasti těžby uhlí leží na Ostravsku a v Podkrušnohoří. V hlubinných dolech Ostravska se těží koksovatelné černé uhlí, v převážně povrchových dolech Podkrušnohoří se těží uhlí hnědé.

Těžba uhlí v pánvích Kladensko-Rakovnicko-Slánské, Žacléřské, Nýřanské, Rosicko-Olavanské, Mydlovarech a na Hodonínsku byla z ekonomických důvodů zastavena. Ložiska nejsou vytěžena. Těžitelné zásoby černého uhlí jsou také severně od Mělníka a v oblasti Frenštátu pod Radhoštěm. Bude-li v budoucnu kritický nedostatek fosilních paliv, včetně ropy, pro energetiku nebo výrobu motorových paliv či chemické zpracování, je velmi pravděpodobné otevření těžby uhlí v uvedených lokalitách.

Česká republika část uhlí dováží z Polska, ale část uhlí z Ostravsko-karvinského revíru je exportována do zahraničí.

V současné době uhlí jako **chemická surovina** nemá příliš velký význam. Největší přínos pro chemii má koksování černého uhlí, při kterém vznikají jako vedlejší produkty surový benzol a dehet. Tyto produkty slouží jako zdroj některých organických sloučenin.

Lze očekávat, že po vyčerpání zásob ropy a zemního plynu se značně zvýší význam uhlí pro chemický průmysl. Zpracovávají se metody na využití uhlí jako zdroje organických látek. Pro další zpracování pro chemický průmysl i pro energetiku má význam složení uhlí.

Kriteria pro **klasifikaci** uhlí jsou:

obsah vlhkosti

podíl prchavých látek vztažený na organický podíl uhlí

obsah popela

spékavost - u černého uhlí pro koksování

výhřevnost.

Požadavky na vlastnosti jednotlivých druhů uhlí jsou určeny normami.

4.2 Koksování (pyrolýza) černého uhlí

4.2.1 Historie

První pokusy s pyrolýzou za účelem **získání koksu** pro výrobu železa byly prováděny v Anglii již ve druhé polovině 16. století. Větší význam však výroba hutnického koksu nabyla až kolem r. 1700. Na našem území byla spuštěna první vysoká pec pracující s koksem v roce 1836 na severní Moravě (Huť vévody Rudolfa).

Karbonizace uhlí s cílem získání především **plynu** byla realizována později. U nás byla zřízena první plynárna v roce 1847 v Praze – Karlíně (první plynové pouliční osvětlení). V období od roku 1900 do začátku 2. sv. války byl počet závodů vyrábějících plyn asi 80 a toto období se považuje za zlatý věk plynárenství. Dnes neexistuje ani jediná plynárna založená na karbonizaci uhlí. Používá se výhradně zemní plyn.

4.2.2 Výroba koksu

Koksování = pyrolýza za nepřístupu vzduchu, z uhlí se uvolňují prchavé podíly a zbývá uhlík (koks), který obsahuje všechny minerální látky (popeloviny) původního uhlí. Při teplotě 600 – 700°C vzniká polokoks a při teplotě 1 000°C koks.

Koksování uhlí je **periodický proces**.

- relativně úzká vrstva **práškového uhlí se zahřívá** od horkých stěn koksovací komory (vzhledem k nízké tepelné vodivosti šamotových stěn i vsázky trvá prohřívání vrstvy **15 – 20 hodin**)

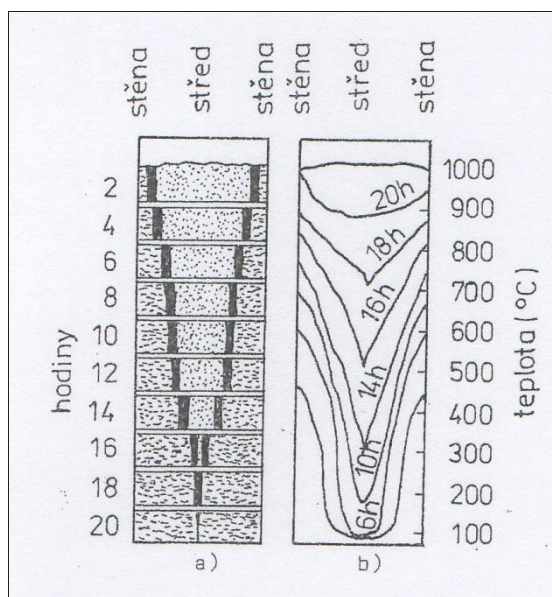
- nejprve těká voda

- při teplotě 400 – 600°C přechází uhlí do plastické formy a vzniká **dehet**

- další karbonizací vzniká **tuhý polokoks**

- při dalším zahřátí až na 1 000°C ztrácí další prchavé podíly a mění se na **koks**

- plastická, téměř kapalná, vrstva je široká 10 – 12 mm a postupně prochází od stěny až do osy koksovací komory – za plastickou zónou zůstává polokoks



Obr. 9: Časový průběh koksování uhlí

a) pohyb plastické formy uhlí v příčném profilu koksovací komory

b) teplotní profil koksovací komory v různých časových úsecích, [J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek].

- primární produkty, vznikající při teplotě 300 – 700 °C, odcházejí pórovitou vrstvou koksu u stěn, kde jsou vystaveny teplotě 800 – 1000°C
- proto dehet, surový benzol i plyn obsahují produkty vysokoteplotních přeměn – zejména aromatické uhlovodíky a methan (alkanů a alkenů jen velmi málo)

Zařízení

Koksovací komory (obvykle 72) jsou paralelně uspořádány do koksovací baterie, ve které se topný prostor střídá s koksovací komorou. K vyhřívání se používá koksárenský plyn (spotřebuje se až ½ vyrobeného plynu) nebo vysokopecní plyn.

Rozměry koksovací komory: 15 x 5 x 0,4 až 0,5 m, objem vsázky 30 m³.

Produkty

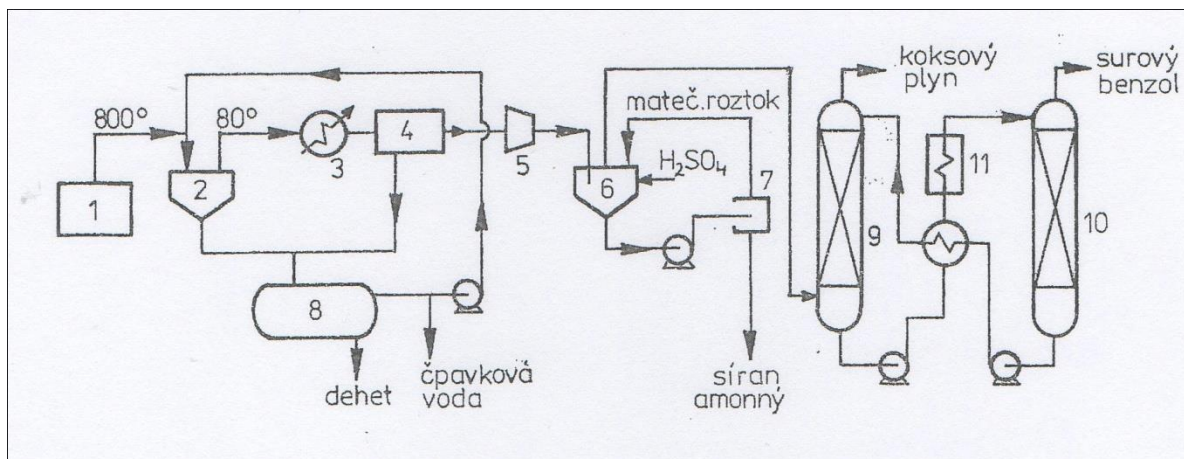
⇒ koks

- vytlačí se speciálním zařízením do podstaveného vozu
- vůz se zaveze do hasicí komory (sprchování proudem vody, během několika minut ochlazení na 100°C)
- lze provést i suché chlazení – vrstvou koksu cirkuluje inertní plyn – teplo odevzdává v parním kotli
- koks se třídí podle zrna a expeduje

⇒ plynné produkty

- chladí se vstřikováním čpavkové vody z vlastního procesu na 80°C (čpavková voda v procesu cirkuluje)

- při chlazení se vyloučí větší část **dehtu** a teplý plyn se dále ochlazuje nepřímým chlazením na 30°C (aerosol dehtu se odstraňuje v elektrostatických odlučovačích)
- zkondenzované kapalně produkty mají 2 fáze: 1. **čpavková voda + fenoly = vodná fáze**
2. **dehet**



Obr. 10: Schema zpracování plyných zplodin koksování

1 – koksovací baterie, 2 – odlučovač dehtu, 3 – vodní chladič, 4 – odlučovač aerosolu, 5 – dmýchadlo, 6 – sytič, 7 – odstředivka $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 8 – dělička fází, 9 – absorpce surového benzolu do pracího oleje, 10 – desorpce surového benzolu, 11 – pec na zahřívání pracího oleje, [J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek].

- ochlazený plyn se nasává turbodmýchadlem a prohání tzv. sytičem, kde se absorbuje NH_3 a pyridinové báze ve zředěné H_2SO_4 – vzniká krystalická kaše $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
- kaše se oddělí na odstředivce a matečný roztok se vrací do sytiče (přivádí se i NH_3 vyvařený ze čpavkové vody)
- nové technologie jsou vedeny tak, aby vznikal čistý $\text{NH}_3(\text{aq})$ nebo roztok $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (o síran amonný není jako o hnojivo zájem, protože zvyšuje kyselost půd)

benzen

toluen

xyleny (část) – nekondenzují ochlazením koksového plynu, získávají se praním plynu olejem tj. fyzikální absorpcí

- z oleje se pak směs uhlovodíků – **surový benzol** – uvolňuje zvýšením teploty

Z 1 t suchého uhlí se průměrně získá:

- 750 kg koksu
- 160 kg plynu
- 33 kg dehtu
- 10,5 kg surového benzolu
- 2,5 kg amoniaku
- 45 kg reakční vody a ztráty

4.2.3 Zpracování dehtu

Cílem je izolace individuálních chemikálií, oleje a smoly pro energetiku a jiná odvětví. Koksárenský dehet se zpracovává rektifikací na koloně s bočnými odtahy (podobně jako ropa) nebo na serii kolon na několik frakcí.

Frakce z rektifikace koksárenského dehtu

	<i>podíl (%)</i>	<i>b.v. (°C)</i>	<i>obsahuje</i>
- lehký olej	1 – 3	do 180	arom. uhlovodíky, pyridin. báze
- karbolový olej	2 – 3	180-210	fenoly
- naftalenový olej	10 – 12	210-220	naftalen, fenoly
- prací olej	7 – 8	220-290	homology naftalenu
- anthracenový olej	22 – 28	290-450	anthracen a další polycyklické aromatické uhlovodíky
- smola	50 - 55		

Lehký olej

- lehké pyridinové báze se vypírají H_2SO_4 , z extraktu se uvolní amoniakem nebo hydroxidem sodným
- rektifikací se izolují jen **pyridin** a **2-methylpyridin**
- neutrální zbytek lehkého oleje se přidává k surovému benzolu

Karbolový olej

- izolují se **fenoly** extrakcí roztokem NaOH nebo extrakcí roztokem fenolátu sodného
- surová směs fenolů obsahuje nejvíce kresolů, asi 1/3 fenolu a něco xylenolů (jednotlivé chemikálie se nedají oddělit rektifikací, většinou se získávají jinak)

Naftalenový olej

- **naftalen** lze izolovat rektifikací (fenolů se zbaví extrakcí roztokem NaOH a pyridinových bází extrakcí kyselinou sírovou)
- má největší význam ze všech chemikálií izolovaných z dehtu
- většinou se naftalen izoluje z naftalenového oleje frakcionační krystalizací - ochlazením olej ztuhne a pak se mírným zvyšováním teploty část krystalů roztaví a tavenina se nechá odkapat, zbývající krystaly se roztaví a vedou do dalšího krystalizátoru, kde se operace krystalizace a otavování opakuje - po třech stupních krystalizace se získá velmi čistý naftalen
- zbytek naftalenového oleje se používá jako topný olej

Prací olej

- obsahuje např. alkylnaftaleny
- používá se k vypírání surového benzolu z koksárenského plynu, lze jej použít také jako topný olej

Anthracenový olej

- krystalický surový **anthracen** se z anthracenového oleje získá ochlazením

- používá se na výrobu antrachinonu, surový anthracen a anthracenový olej jsou surovinou pro výrobu gumárenských sazí, filtrát po oddělení surového anthracenu se používá jako topný olej (malý obsah síry 0,5%) nebo slouží k impregnaci dřeva

Smola

- kapalná nebo ve formě granulí
- používá se jako pojivo pro brikety nebo se koksuje na elektrodový koks

Individuální chemikálie izolované z dehtu představují pouze 10 – 12 % jeho hmotnosti.

4.2.4 Zpracování surového benzolu

Průměrné složení surového benzolu: 68 % benzenu

15 % toluenu

8 % xylenů (vč. styrenu)

7 % vyšších aromátů

2 % nearomatických uhlovodíků

- nejprve se rektifikací odstraní uhlovodíky C₅ – cyklopentadien a směs BTX (benzen, toluen, xyleny) se pak hydrogenačně rafinuje
- hydrogenační rafinace – katalyzátor Co – Mo – Al₂O₃, štěpí se thiofen a hydrogenují olefinické dvojně vazby
- z rafinátu se rektifikací získá čistý benzen, toluen, xyleny

4.3 Zplyňování uhlí (resp. koksu)

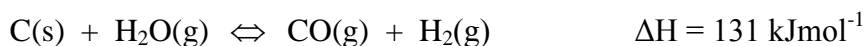
Zplyňování uhlí je **reakce uhlíku s kyslíkem nebo vodní parou** (případně s oběma komponentami).

Provádí se při výrobě topných plynů, syntézního plynu pro výrobu NH₃ nebo čistého vodíku. Topný plyn vyrobený zplyňováním uhlí byl nahrazen zemním plynem a zemní plyn je také nejvhodnější surovinou pro výrobu syntézních plynů. Důvodem návratu k těmto technologiím může být tlak na ekologičtější využívání energie uhlí a zvýšení cen ropy na takovou úroveň, že se vyplatí vyrábět organické látky z uhlí.

Ve světě je považováno za velmi perspektivní tlakové zplyňování uhlí s přednostním ziskem frakce C1, tj. methanu. V tomto směru se velmi angažují přední světové ropné koncerny.

Princip

Základem je reakce uhlíku s vodní párou.



Působením vodní páry na rozžhavené uhlí se dříve vyráběl tzv. **vodní plyn**.

Vhodnější je zplyňování uhlí směsí vodní páry a kyslíku. Exotermním spalováním části C se vyrovná tepelná bilance procesu.



Z hlediska chemické rovnováhy závisí složení plynu na reakčních podmínkách (při teplotě nižší, než je teplota zplyňování uhlí karbonizuje za vzniku methanu a dehtu).

Při výrobě **topného plynu** se žádá co nejvyšší obsah **methanu** – uhlí se zplyňuje při teplotě **t = 800°C** (což je nejnižší možná teplota z hlediska reakční rychlosti) a tlaku **p = 2 – 3 MPa**.

Pro získání **syntézních plynů** je vhodná teplota **t = 1 200°C** a obvykle zvýšený tlak.

Generátory

1) generátor s fluidní vrstvou paliva - Winklerův

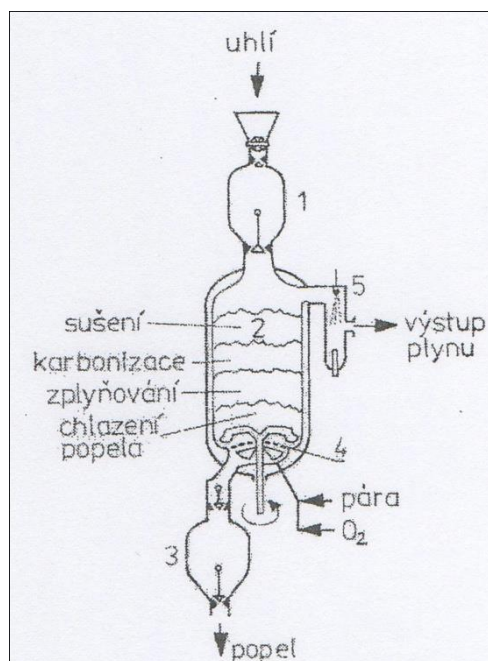
- při teplotě $t = 900 - 1\,000^\circ\text{C}$ a za mírného přetlaku vzniká plyn bez methanu
- zplyňoval se koks nebo hnědouhelný polokoks směsí $\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$
- špatné využití C (popel obsahuje až 40% uhlíku)

2) zplyňování unášeného práškového uhlí

- uhlí + O_2 + vodní pára se přivádí do hořáku a oblak prášku prochází komorou
- konečná teplota reakční směsi $t = 1\,500^\circ\text{C}$ – popel taje a odvádí se zespodu generátoru do granulační vany
- horké plyny předávají teplo v parním kotli
- v tomto typu generátoru se využívá kolem 90% uhlíku

3) tlakové zplyňování granulovaného uhlí – generátor Lurgi

- kusové uhlí se vnáší pomocí kychty se dvěma uzávěry a podobně se zespodu odebírá popel



Obr. 11: Generátor Lurgi na zplyňování kusového uhlí
 1- uhlíková vstup, 2 – generátor, 3 – popelová výpust, 4 – otáčivý rošt, 5 – chlazení plynu
 vsřikování fenolové vody, [J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek].

- odtlakovaná kychta se naplní uhlím a po uzavření horního uzávěru se tlak v kychtě vyrovná s tlakem generátoru (2-3 MPa) a spodní výpustí se pak uhlí přemístí do generátoru
- generátor má dvojitý plášť s vodou o stejném tlaku jako uvnitř generátoru, nedochází tedy k tlakovému namáhání teplosměnné stěny (chladí se proto, že výsledné teplo všech reakcí je exotermní)
- v horní části generátoru se uhlí procházejícím horkým plynem zahřívá a suší, v další zóně probíhá karbonizace s uvolněním methanu a dehtu a ve střední části generátoru se při 800°C zplyňuje dříve vytvořený polokoks
- vzhledem k protiproudu uhlí a zplyňovací směsi je v tomto typu generátoru uhlík využit prakticky na 100%
- jestliže má být vyráběn syntézní plyn, přidá se do vyrobeného plynu kyslík, teplota vzroste na 1 100°C a obsah methanu klesne pod 0,2%
- tento typ generátoru pracoval v tlakové plynárně Úžín u Ústí nad Labem
- surový plyn se čistí od H₂S, CO₂, COS (sulfid karbonylu), HCN, ethenu a propenu

4.4 Přímé zkapaňování uhlí hydrogenací

uhlí = makromolekulární systém se strukturou polykondenzovaných benzenových jader

→ působení H₂ + vyšší teploty ⇒ některé labilnější vazby se štěpí a vznikají nízkomolekulární sloučeniny (ty lze přímo využít jako kapalná paliva nebo např. hydrokrakováním přeměnit na níževroucí motorová paliva)

Postupy:

a) mírná nekatalytická hydrogenace uhlí (příklad procesu)

- uhlí se extrahuje směsí tetralinu a kresolu za teploty $t = 415 - 435^{\circ}\text{C}$, tlaku $p = 15 \text{ MPa}$ v atmosféře H_2
- tetralin je donor H_2 + rozpouštědlo bitumenózní části uhlí
- z produktu se při 150°C separují tuhé částice filtrací a z filtrátu se vydestiluje rozpouštědlo

- byly studovány nekatalytické procesy hydrogenace uhlí při teplotě $450 - 500^{\circ}\text{C}$ a tlaku vodíku $15 - 30 \text{ MPa}$
- tento postup lze využít i jako první stupeň před katalytickou hydrogenací

b) katalytická hydrogenace uhlí

- uhlí suspendováno v oleji + Fe^{3+} katalyzátor
- v procesu IG Farben se suspendované uhlí hydrogenovalo při teplotě $t = 400 - 450^{\circ}\text{C}$ a tlaku $p = 30 \text{ MPa}$
- z hydrogenátu se oddělily tuhé částice buď filtrací nebo vakuovou destilací
- hydrogenát se pak destilačně dělil na lehký, střední a těžký olej (těžký olej se pak používal na suspendování uhlí a vracel se do procesu)
- lehký a střední olej se odděleně zpracovávaly hydrogenací
- tuhé podíly zbývající po hydrogenaci je možné zplyňovat a tak vyrábět vodík potřebný pro hydrogenaci

- v současné době se zařízení na hydrogenaci – zkapalňování uhlí nepoužívají, obnovení lze předpokládat s navýšením cen ropy, event. při značném snížení zásob ropy

4.5 Acetylen

Acetylen je velmi reaktivní uhlovodík. Je to silně endotermní sloučenina.



- rozkládá se explozivně
- vysoký obsah energie - nutnost dodávat energii při výrobě - hlavní příčina relativně vysoké ceny acetylenu

4.5.1 Výroba acetylenu

Vysokoteplotní pyrolýza uhlovodíků

Nejrozšířenější surovinou pro výrobu acetyleny je methan.



- reakci lze s potřebnou konverzí uskutečnit až při teplotě nad 1 200°C, obvykle se pracuje při teplotě 1 500°C a vyšší, kdy je rovnováha posunuta zcela na stranu acetyleny a je vysoká reakční rychlost

- reakční doba se pak pohybuje v jednotkách až desítkách milisekund, směs se pak musí velmi rychle ochladit na asi 200°C vstříkáním vody nebo oleje (vzhledem k malé stabilitě acetyleny)

Tato reakce se uskutečňuje v zásadě třemi způsoby.

a) Štěpení uhlovodíků v elektrickém oblouku

- štěpení CH₄

- el. oblouk 1200 A, napěťový spád 7 kV, reakční teplota t = 1 800°C

- chlazení vstříkáním vody, později dvoustupňové chlazení

1. stupeň – chlazení na 800°C vstříkáním benzínu (probíhá olefinová pyrolýza)

2. stupeň – vstříkání vody a chlazení na 200°C

b) Štěpení uhlovodíků v rekuperativní peci

- pec je vyplněna šamotem – spalováním uhlovodíků se vyhřeje na 1 500°C

- pak se prohání uhlovodík, který se pyrolyzuje na C₂H₂

- vyhřívací a produkční perioda se střídají (nutná automatizace!)

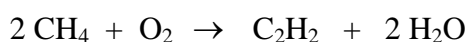
- teplota štěpení je 1 400°C

- surovina – methan – málo reaktivní, vhodnější je ethan nebo propan (tento způsob se příliš nepoužívá)

c) Parciální oxidace uhlovodíků

- přivádí se uhlovodík a kyslík

- teplo pro endotermní štěpení se získává spalováním části uhlovodíků kyslíkem



- **reaktor** - hořák zvláštní konstrukce

- reakční směs se chladí jednostupňově nástřikem oleje, který cirkuluje systémem přes parní kotel s teplotou 200 – 250°C

⇒ C₂H₂ + syntézní plyn + velká produkce páry

Vždy se získá směs plynů s relativně nízkým obsahem acetyleny (8 – 15%). K izolaci acetyleny z reakční směsi se využívá jeho polarita (dobře rozpustný je například v acetonu). Z rozpouštědla se pak acetylen desorbuje zvýšením teploty.

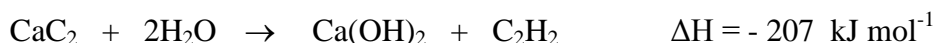
Výroba acetyleny z uhlí (resp. z karbidu vápníku)

Karbid vápníku se získává elektrotermickým procesem z koksu a vápna.



- dostatečné rychlosti se dosahuje při teplotě 2 000°C, z pece se odpichuje kapalná směs CaC₂ a CaO (asi 85 % CaC₂)
- snaha o využití CO
- energetická náročnost procesu je srovnatelná s energetickou náročností výroby štěpením zemního plynu v elektrickém oblouku

Acetylen se získává reakcí **karbidu s vodou**.



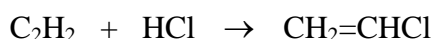
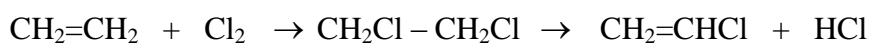
- ve vyvíječích acetyleny se pracuje s přebytkem vody (vzniká vápenné mléko)
- pro větší kapacity se používají suché vyvíječe, ve kterých vzniká téměř suchý Ca(OH)₂

Všechny postupy výroby acetyleny jsou **velmi energeticky náročné**.

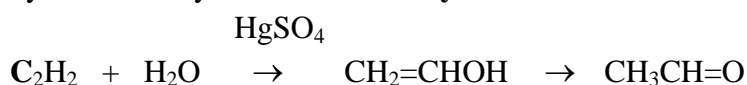
Kromě toho je acetylen velmi **nebezpečný** – pro zacházení s ním platí přísná pravidla daná státními normami. Tlakové lahve na acetylen, používané pro řezání a svařování kovů, jsou vyplněny křemelinou a acetylen je zde rozpuštěn v acetonu.

4.5.2 Chemické využití acetyleny

→ výroba **vinylechloridu** – kombinovaný postup, při kterém se chlorovodík vznikající termickým rozkladem dichlorethanu aduje na acetylen



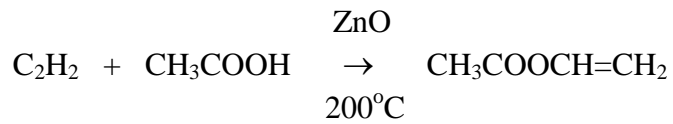
→ hydratace acetyleny na **acetaldehyd**



- při 90°C je výtěžek kolem 95%

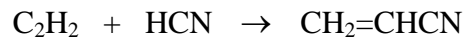
- nové výroby jsou založeny na oxidaci ethylenu
- hydratace acetyleny je investičně levnější než oxidace ethylenu, nevýhodou je však práce s toxickými solemi rtuti

→ adicí kyseliny octové na acetylen se připraví stabilní **vinylacetát**



- z monomerního esteru se vyrábějí disperze polymeru, které mají výborné lepicí vlastnosti
- hydrolýzou polyvinylacetátu se vyrábí polyvinylalkohol

→ adicí kyanovodíku na acetylen se vyráběl **akrylonitril**



- v současné době byl zde acetylen zcela vytlačen amoxidací levného propenu

5. Výroba pohonných hmot na bázi fosilních a recentních surovin

5.1 Přehled surovin

fosilní suroviny - uhlí

- ropa - rektifikace
 - termické a katalytické krakování
 - alkylace
 - izomerace
 - cyklizace
- zemní plyn - přímé použití
 - výroba methanolu

recentní suroviny - sacharidy - etanolové kvašení

- řepka olejka - přímé použití řepkového oleje
 - reesterifikace řepkového oleje
- bioplyny – plyn kalový, skládkový
- vodík

5.2 Oktanové číslo

= důležité mezinárodně uznávané měřítko jakosti benzínů

U jakostních benzínů probíhá spalování ve válci motoru tak, že se tlaková vlna šíří od svíčky k pístu rychlostí okolo 30 m/s. U méně jakostních benzínů dochází k jejich předčasnému vznícení, k detonačnímu spalování, tlaková vlna naráží na píst nepřiměřenou rychlostí až 2 500 m/s. Dochází k tzv. „klepání“ motoru. Dochází ke snížení výkonu motoru, zvýšené spotřebě benzínu a oleje, ke zvýšenému zahřívání a opotřebenosti motoru.

Bylo zjištěno, že největší „klepání“ vyvolává **n-heptan** a nejmenší **isooktan (2,2,4 – trimethylpentan)**.

Oktanové číslo tedy vyjadřuje odolnost benzínu vůči detonačnímu spalování – vůči „klepání“.

Dohodou bylo stanoveno, že:

n-heptan má oktanové číslo **OČ = 0** a

2,2,4 – trimethylpentan má oktanové číslo **OČ = 100**.

Př. Oktanové číslo 90 znamená, že benzín má stejnou detonační odolnost jako směs 90% 2,2,4 – trimethylpentanu a 10% n-heptanu.

Oktanové číslo benzínu se zvyšuje tak, že se přidávají antidetonační přísady, provádí se izomerace nerozvětvených alkanů, katalytické reformování benzínu.

5.3 Přísady zvyšující oktanové číslo

a) methylterc.butylether (MTBE)

- má značný význam
- vyrábí se kyselou katalyzovanou alkylací methanolu izobutenem



- výroba se provádí téměř výhradně na makroporézním organickém měniči kationtů při teplotě 50 – 90°C za mírného stechiometrického přebytku methanolu
- reakce se vede v kapalně fázi – tj. za takového tlaku, aby všechny složky reakční směsi byly kapalné ($p = 1,0 - 1,5 \text{ MPa}$)
- za těchto podmínek prakticky nekonkurují hlavní reakci vedlejší reakce izobutenu

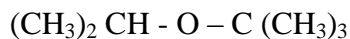
b) ethylterc.butylether (ETBE)

- má menší význam než MTBE, ale podobné vlastnosti
- vzniká alkylací ethanolu, dává možnost zhodnocení bioethanolu



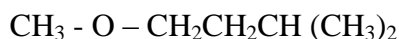
c) izopropylterc.butylether (PTBE)

- vzniká reakcí 2-propanolu s izobutenem
- má výborné antidetonační vlastnosti



d) terc. amylmethylether (TAME)

- po MTBE dosáhl největšího rozšíření
- vyrábí se zpracováním frakce C_5



5.4 Izomerace alkanů C_5 a C_6

Izomerace nerozvětvených alkanů frakce C_5 a C_6 se provádí izomeračním katalytickým postupem na zeolitech. Tato frakce tvoří asi 20 % benzínové frakce z katalytického krakování a uhlovodíky C_5 a C_6 jsou hlavní složkou lehké benzínové frakce.

Oktanové číslo této frakce je velmi nízké a nehodí se na zpracování katalytickým reformováním (uhlovodíky v ní obsažené mají krátké řetězce).

Je realizováno několik postupů, které využívají zeolitový katalyzátor.

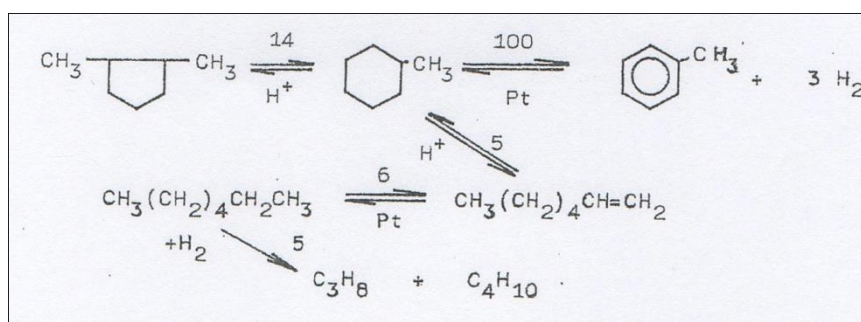
⇒ n-alkany o nízkém oktanovém čísle se proto převádějí na rozvětvené izomery o podstatně větším oktanovém čísle – oktanové číslo se zvětší až o 12 jednotek.

5.5 Katalytické reformování benzínu

Benzín získaný při atmosférické destilaci má pro dnešní zážehové motory nedostatečné oktanové číslo.

Katalytické reformování je důležitou metodou **zvyšování oktanového čísla**.

- základem reformování je aromatizace, tj. převádění nearomatických uhlovodíků na aromatické
- z uhlovodíků C_6 (s výjimkou cyklohexanu) vzniká benzen velmi neochotně, teprve uhlovodíky C_7 a vyšší poskytují potřebný výtěžek aromátů – proto **se reformuje pouze těžký benzín**
- v této frakci původní obsah aromátů jen málokdy převyšuje 10% a podíl alkanů a cykloalkanů závisí na typu ropy



- nejrychlejší reakcí je **dehydrogenace cykloalkanů** na aromatické uhlovodíky, katalyzuje ji většina kovových katalyzátorů – např. Pt, Pd
- s ohledem na chemickou rovnováhu je možné volit různé kombinace tlaku a teploty – pro dehydrogenaci cyklohexanů je vhodná teplota $t = 350^{\circ}\text{C}$ a nízký tlak

- **izomerace** alkylcyklopentanů na cyklohexany a **dehydrocyklizace** acyklických uhlovodíků jsou velmi pomalé a mají dostatečnou reakční rychlost až při teplotě kolem 500°C
- obě tyto reakce mají iontový charakter a jsou katalyzovány látkami kyselé povahy – proto se hydrogennačně-dehydrogennační složka, tj. platina nanáší na kyselý nosič, např. Al_2O_3 , alumosilikát = **bifunkční katalyzátor**

- při teplotě 500°C mají uhlovodíky tendenci se rozkládat na koks, který deaktivuje katalyzátor, tuto deaktivaci lze omezit nebo úplně potlačit zvýšením parciálního tlaku vodíku v reakční směsi

podmínky reformingu – katalyzátor 0,3 % Pt + 0,3 % Re na Al₂O₃

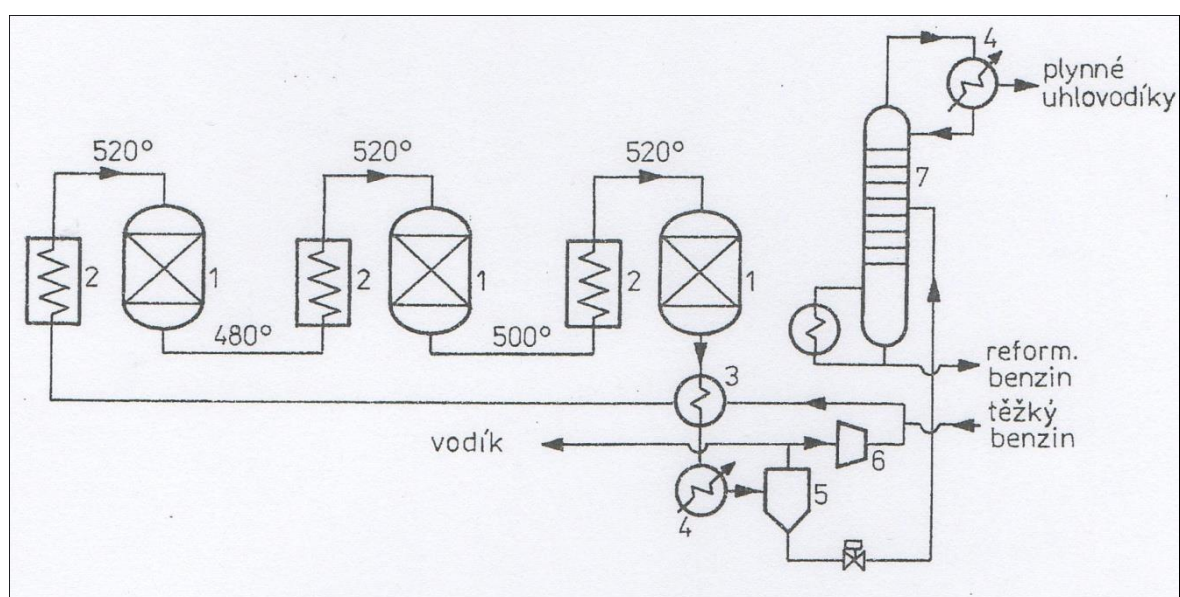
reakční teplota 500 – 530°C

tlak 3 – 4 MPa

vodík/uhlovodík mol/mol 5 – 12

- dehydrogenace cykloalkanů je silně endotermní

- reaktory s dodáváním tepla do reakčního prostoru jsou pro teplotu 500°C konstrukčně riskantní a proto se pracuje se sérií adiabatických reaktorů, mezi nimiž se reakční směs zahřívá v trubkové peci



Obr. 12: Reformování benzínu

1 – adiabatické reaktory s katalyzátorem Pt – Al₂O₃

2 – trubkové pece

3 – výměník tepla

4 – vodní chladič

5 – tlakový odlučovač

6 – recyklační kompresor vodíku

7 – stabilizační kolona

[J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek]

5.6 Charakteristika vybraných paliv

5.6.1 Automobilový benzín

Automobilový benzín je palivo pro zážehové motory. Nejdůležitějším ukazatelem kvality je **oktanové číslo**. Zvyšuje se jednak změnou složení paliva (reformování benzínu, izomerace), jednak přísadami antidetonátorů.

Některé kyslíkaté látky mají vysoké oktanové číslo a mohou být považovány za antidetonátory i za palivo.

Například: methanol OČ VM = 122

ethanol OČ VM = 121

MTBE OČ VM = 115

TAME OČ VM = 108

VM – výzkumná metoda stanovení

MM – motorová metoda stanovení

Ethanol – jako palivo je drahý.

Methanol – levný, v benzínu omezeně rozpustný (8 – 15 %).

V benzínu jsou žádoucí následující uhlovodíky:

- uhlovodíky s krátkým methylenovým řetězcem, s kvarterními a terciárními uhlíky – rozvětvené uhlovodíky

- uhlovodíky s dvojnými vazbami

- aromatické uhlovodíky (jelikož jsou aromatické uhlovodíky podezřelé z karcinogenity, je v současnosti obsah aromátů v automobilových benzínech snižován, i když příznivě působí na zvýšení oktanového čísla)

⇒ velmi rozvětvené alkyly, aromáty s krátkými substituenty a rozvětvené alkeny.

Nejméně vhodné jsou n-alkany (nerozvětvené) s delším řetězcem.

Spalná tepla běžných benzínů se od sebe příliš neliší, kyslíkatá paliva mají podstatně nižší spalné teplo a proto je jejich měrná spotřeba vyšší.

Vlastnosti benzínů jsou upravovány některými **aditivy** – jsou to např. **detergenty**, které udržují v čistotě palivový systém a motor, dále **protikorozi** a **antioxidační přísady** a přísady **proti opotřebení** motoru.

Vlastnosti benzínů jsou dány normami.

5.6.2 Motorová nafta

Pohonná látka pro vznětové motory. Musí se co nejrychleji **vznítit kompresním teplem stlačeného vzduchu** (kompresním poměrem se dosahuje taková teplota, že se vzduchopalivová směs samovolně vznítí).

Optimální vlastnosti mají alkyly s délkou řetězce $C_{14} - C_{20}$, které nejsou rozvětvené. Aromatické uhlovodíky se špatně vzněcují a snadno dávají saze – zvyšuje se kouřivost naftového motoru.

Spalovací vlastnosti motorové nafty se vyjadřují tzv. **cetanovým číslem**. Podobně jako u oktanového čísla se palivo porovnává se standardní směsí (v tomto případě cetanu a 1-methylnaftalenu).

Je stanoveno, že **cetan** (hexadekan) má **CC = 100** a **1-methylnaftalen** má **CC = 0**.

Zcela vyhovují paliva s cetanovým číslem $CC > 50$. Zvyšování $CC > 60$ nepřináší žádné výhody. Vyhovující je CC v rozmezí 45 až 60.

Palivo s nízkým CC se v motoru vzněcuje, až když ho bylo vstříknuto velké množství. Pak najednou vzplane velké množství paliva, vznikne tlakový náraz a tzv. tvrdý chod motoru – podobné následky jako klepání u zážehového motoru. Nízké CC je možno zlepšovat přísadami, které se lehko rozpadají na radikály a tak iniciují nízkoteplotní oxidaci.

Fyzikální a chemické vlastnosti motorové nafty jsou určeny normami. S ohledem na korozi motoru a na ochranu životního prostředí je pro motorovou naftu stanovena limitní koncentrace síry 0,15 % S. Pro zlepšování vlastností motorové nafty jsou přidávána některá aditiva – detergenční přísady, protikorozní a antioxidační přísady, přísady proti opotřebení motoru, dále přísady upravující chování nafty za nízkých teplot, mazivost, pěnivost.

5.6.3 Palivo pro proudové (letecké) motory

Pro čistotu spalování je důležitý co nejvyšší poměr H/C. Důležitý je nízký bod tuhnutí paliva vzhledem k nízkým teplotám ve velkých výškách.

Nevyhovují alkany, izoalkany jsou z hlediska čistoty spalování i z hlediska bodu tuhnutí vhodné. Izoalkany však mají nízkou hustotu, což je pro omezený objem palivových nádrží nevýhodné. Optimální jsou cykloalkany petrolejové frakce.

5.7 Maziva

Maziva jsou látky používané ke zmenšení tření mezi vzájemně se pohybujícími tělesy. Maziva mažou, chladí, těsní, izolují a brání korozi.

Při zpracování ropy jich vzniká podstatně méně než pohonných látek, avšak jsou nepostradatelné.

Dělení maziv:

kapalná – mazací oleje – nejdůležitější a nejrozšířenější

plastická – mazací tuky

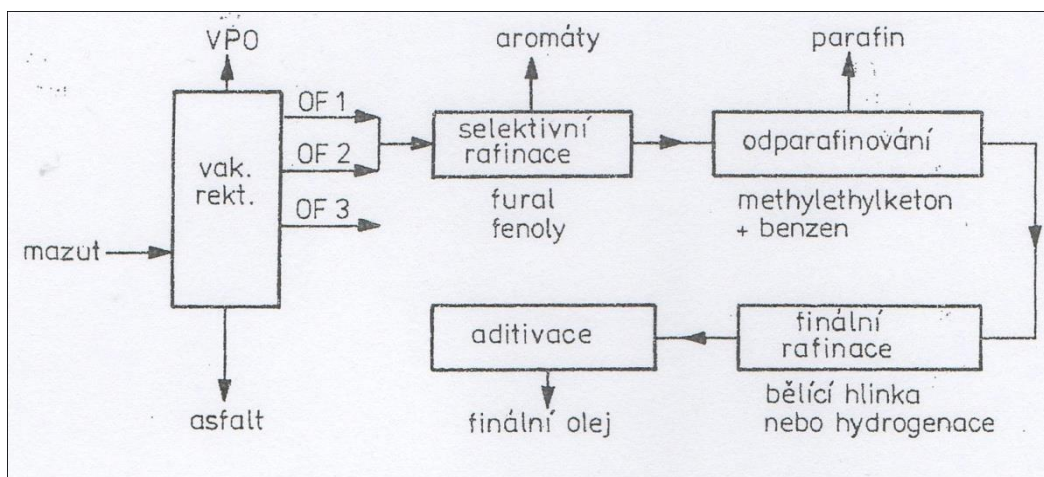
tuhá – grafit, sulfid molybdeničitý – obvykle se přidávají do maziv kapalných a plastických

Vlastnosti maziv jsou také dány normami.

Mazací oleje

Olej převádí suché tření na kapalinové, snižuje negativní důsledky tření. U mazacích olejů je důležitá viskozita, její závislost na teplotě a teplota krystalizace.

Mnoho typů olejů je vystaveno působení vzduchu za vyšší teploty – musí být i za těchto podmínek stabilní. Požadované vlastnosti oleje se zajišťují jednak výběrem a úpravou **základní olejové frakce** (olejový základ), jednak přísadami – **aditivy**.



Obr. 13: Schéma výroby mazacího oleje, [J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek].

K výrobě mazacích olejů se používá olejová frakce 1 a olejová frakce 2.

Postup výroby:

- olejová frakce o vhodné viskozitě se nejprve **selektivně rafinuje** – zbavuje se aromátů, které mají nevhodný viskozitní index (závislost viskozity na teplotě). Aromáty se buď převedou hydrogenací na cykloalkany nebo se z oleje vyextrahují vhodnými rozpouštědly (nejčastěji se používají fural, fenoly).

- olej obsahuje cykloalkany a alkany – parafíny. Těchto krystalizujících parafínů se zbavuje – **odparafinuje se**, protože parafíny zvyšují teplotu krystalizace (krystaly parafínu by např. v zimních měsících způsobily ucpání olejových okruhů motoru). Separace krystalizujícího parafínu se usnadňuje rozpouštědly, např. směs methyl(ethyl)ketonu s benzenem, a získaný tvrdý parafín je možnou surovinou pro výrobu vyšších mastných kyselin.

- následuje **finální rafinace** bělicí hlinkou nebo hydrogenací

- posledním krokem je **aditivace** – úprava vlastností oleje přísadami

Přísady pro aditivaci mazacího oleje:

polymery – polyizobutylen, polymetakrylát – úprava viskozity a viskozitního indexu oleje

antioxidanty – terc. butylfenoly - chrání olej proti oxidaci za vyšší teploty

detergenty, disperzanty – brání vylučování a usazování kalů

inhibitory koroze – např. 2-merkaptotiazol – brání korozi

depresanty – alkyfenoly s dlouhými alkyly – snižují teplotu tuhnutí

Důležitým odvětvím je výroba maziv a základových olejů **šetrnějších k životnímu prostředí** a bez přísad škodlivých zdraví a životnímu prostředí. Tyto oleje se vyrábějí moderními

technologemi, dbá se na nízký obsah karcinogenních polycyklických aromátů. Tyto oleje mají vyšší rozložitelnost oproti mazivům na bázi minerálních základových olejů.

Jsou to **maziva na bázi např. řepkového oleje**, bez obsahu sloučenin chloru a těžkých kovů. Maziva na bázi řepkového oleje jsou biologicky odbouratelná z více než 90% do 21 dnů.

Při výrobě čistých olejů – pro medicínu, pro kosmetiku – se z olejové frakce odstraní veškeré aromatické, nenasycené a heterocyklické sloučeniny, které jsou příčinou nestability a zabarvení oleje.

Pro výkonné spalovací motory jsou vyráběny syntetické motorové oleje. Jsou obvykle vyráběny polymerací z ethenu, případně propenu. Jejich výhodou je definované chemické složení a tím i fyzikální vlastnosti – závislost viskozity na teplotě, která rozhoduje o mazacím účinku.

5.8 Energetické využití bioplynu

Bioplyn je obnovitelný zdroj energie a jeho výroba je energeticky šetrná. Současně se vyrobí stabilizované organické hnojivo, které se vrací do zemědělské výroby.

Bioplyn je plynná směs s obsahem: 55 – 75 % methanu

25 – 40 % oxidu uhličitého

1 – 3 % Ar, N₂, N₂O, NH₃, H₂S, CO, vodní páry

a stopových množství organických látek (uhlovodíky, alkoholy, mastné kyseliny, organochlorové sloučeniny, organokřemičité sloučeniny).

Bioplyn se tvoří samovolně na skládkách komunálních odpadů nebo jiných biologicky rozložitelných odpadů (např. z kalů z čištění odpadních vod a zvířecích fekálií). Vzniká při procesu nazvaném **anaerobní metanogenní fermentace** (biometanizace, biogazifikace). Doba trvání procesu se pohybuje v rozmezí 10 až 12 měsíců. Největší podíl methanu v bioplynu je na skládkách, které obsahují celulózu a hemicelulózu.

Bioplynová jednotka se skládá z následujících částí:

- přípravná část
- fermentor (vyhňovací nádrž, reaktor)
- skladování bioplynu
- úprava a využití vyhnilého kalu
- zabezpečovací a řídicí systém

Možnosti využití bioplynu

- pro pohon spalovacího motoru a získání mechanické energie
- přímé spalování a ohřev teplotnosného media
- výroba el. energie a ohřev teplotnosného media
- úprava atmosféry v zakrytých prostorách pro pěstění
- chemická výroba sekundárních produktů z bioplynu

5.9 Bionafta z řepkového oleje

Bionafta se používá jako náhrada za ropná paliva pro vznětové motory. Jsou tak označovány nízkomolekulární estery vyšších mastných kyselin s nízkomolekulárním alkoholem FAME (Fatty Acid Methyl Ester). Surovinou pro výrobu bionafty jsou olejnaté plodiny. Ve světě převládá olej ze sóji, dále palmový olej, olej ze slunečnice a řepky. Složení bionafty je dáno evropskou normou EN 14214:2003. Pokud bionafta tuto normu splňuje, lze ji použít jako palivo.

Výhody bionafty

Je to především její obnovitelnost, výborná odbouratelnost (za 28 dnů je degradováno 95% bionafty oproti 40 % ropné nafty), nízký obsah emisí. Snižuje opotřebení motoru (je mastnější než ropná nafta), neobsahuje síru, polyaromatické látky a halogeny.

Uvádí se, že při spalování bionafty v motoru ve srovnání s klasickou motorovou naftou vzniká jen asi 50 % emisí aromátů a aldehydů, kouřivost motoru je snížena na polovinu, emise aromatických polycyklických uhlovodíků je 5 % ní. Je však nutno brát v úvahu, že se používá směs bionafty a motorové nafty.

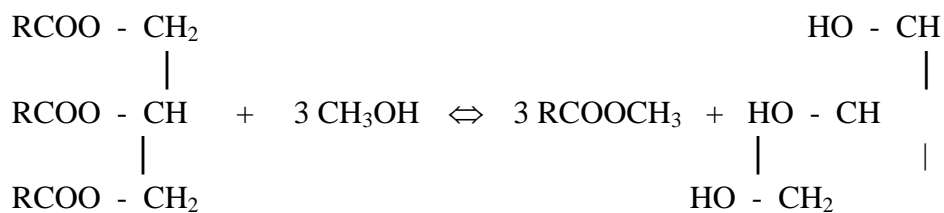
Nevýhody bionafty

Je to ekonomická náročnost výrobního procesu - drahý vstupní rostlinný olej. Při kontaktu s větším množstvím vody mohou vznikat z bionafty mastné kyseliny, které mohou způsobit korozi palivového systému.

Bionafta se nejčastěji **vyrábí reesterifikací** (transesterifikací) rostlinných olejů nízkomolekulárním alkoholem za homogenní katalýzy. Nejčastěji se používá methanol (event. ethanol). Reesterifikace se provádí za homogenní bazické katalýzy (KOH, NaOH), jako katalyzátor lze použít i kyselinu (nejčastěji H_2SO_4). Tento způsob výroby je nenáročný na výrobní zařízení a snadný.

Nevýhodou je nemožnost získání katalyzátoru zpět z reakce (dochází ke ztrátě katalyzátoru vznikem mýdel při bočné reakci).

U nás se bionafta vyrábí relativně jednoduchou reesterifikací řepkového oleje – vzniká **methylester řepkového oleje (MEŘO)**. Na výrobu bionafty lze však použít téměř všechny druhy rostlinných olejů včetně odpadních rostlinných olejů (použité fritovací oleje) a živočišných tuků.



triglycerid

methanol

methylester

glycerol

karboxyl. kyseliny



Nejdůležitějšími parametry pro reakci jsou: molární poměr methanol/olej, typ a množství katalyzátoru, teplota a čas reakce, intenzita míchání a složení vstupního oleje (důležité je množství volných mastných kyselin a vody). Důležitý parametr je míchání, protože olej a methanol jsou nemísitelné kapaliny a reakce probíhá na rozhraní fází (reakce je tím rychlejší, čím je větší mezifázový povrch).

Nečastější podmínky výroby:

teplota **60 – 70°C**

molární poměr **alkohol/olej 6:1**

asi **1% katalyzátoru** vůči oleji

čas reakce **60 – 90 minut**

Pak následuje oddělení bionafty od ostatních produktů a sušení.

Ve vývoji jsou další metody výroby bionafty:

- **heterogenní katalýza** - použití speciálních katalyzátorů na bázi organokovových komplexů nebo zeolitů, oxidů kovů (MgO) nebo směsných oxidů. Katalyzátor lze znovu použít. Proces je poměrně náročný a příprava katalyzátoru je drahá.

- **enzymatická katalýza** – používají se různé druhy enzymů, které jsou izolovány z příslušných mikroorganismů. Reakce probíhá za relativně nízkých teplot 25 – 35°C, ale desítky hodin. Nevýhodou pro výrobu v průmyslovém měřítku je cena lipáz, částečná ztráta jejich aktivity v methanolu a dlouhá doba reakce.

- **bez katalyzátoru** – postup vyžaduje vysokou teplotu asi **350°C** a tlak **45 – 65 MPa** (teplotu lze snížit přidáním pomocného rozpouštědla). Reakce je rychlá a získá se relativně čistý glycerol.

V České republice se používaly dva druhy bionafty – Bionafta I. a II. generace.

Bionafta I. generace – takto byla označována bionafta, kterou tvoří výhradně methylestery (FAME) bez dalších přísad. Má nižší kalorickou hodnotu, což způsobovalo nižší výkon a vyšší spotřebu paliva. Značnou nevýhodou bylo, že estery způsobují korozi a bobtnání součástí z klasické pryže. U čistého FAME se při nízkých teplotách (pod -10°C) velmi zvyšuje viskozita, což zabraňuje jeho použití. V ČR se tato bionafta téměř nevyužívá.

Nedostatky bionafty I. generace byly odstraněny zavedením **bionafty II. generace**, což je směs methylesterů a motorové nafty. Obsah methylesterů byl určen minimálně 30% a zbylých 70% tvoří látky ropného charakteru. Bionafta II. generace byla také daleko méně agresivní vůči pryži než bionafta I. generace. Výhřevnost této směsi byla již srovnatelná s klasickou naftou.

Na trhu v ČR je směsná motorová nafta, která obsahuje 31% MEŘO a 69% klasické motorové nafty.

Například Benzina nabízí směsnou motorovou naftu **Biodiesel**, která obsahuje **30% methylesteru řepkového oleje a 70% klasické motorové nafty**. Je to palivo vysoké kvality a předepsané parametry jsou dány normou ČSN 65 65 08. Má velmi dobré mazací schopnosti, příznivé složení emisí a dobrou biologickou rozložitelnost (90% za 21 dní).

5.10 Bioethanol

Bioethanol je většinou považován za substituční biopalivo pro zážehové motory. Biopaliva s vyšším obsahem bioethanolu přinášejí výrazný pokles některých složek emisí (CO, nespálených uhlovodíků, NO_x, pevných částic).

5.10.1 Výroba bioethanolu

Výroba bioethanolu je založena na fermentačním procesu, který se také nazývá kvašení. Proces probíhá většinou bez přístupu vzduchu (anaerobně). Provzdušnění média (hlavně na počátku fermentace) je však příznivé pro nárůst buněk a jejich aktivitu.

Přímo zkvasitelné jsou jen monosacharidy, jejichž molekula obsahuje 6 uhlíků. Složitější sacharidy musí být před zkvašováním hydrolyzovány na monosacharidy působením vlastních enzymů mikroorganismů nebo přidáním látek (např. kyselin), které hydrolyzu způsobí.

Podle druhu biomasy lze výrobu bioethanolu rozdělit do tří skupin:

- výroba z biomasy obsahující jednoduché cukry (cukrová řepa a cukrová třtina)
- výroba z biomasy obsahující škrob (obiloviny)
- výroba z lignocelulóznové biomasy (např. sláma, rychle rostoucí dřeviny, štěpky, odpad biologického původu, papír)

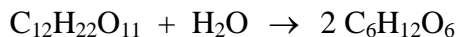
5.10.1.1 Výroba bioethanolu z biomasy obsahující jednoduché cukry

Tato výroba bioethanolu je nejjednodušší. Suroviny obsahují sacharosu, která se přemění na jednoduché cukry, které se pak dají snadno oddělit a fermentovat.

-cukrová řepa nebo třtina **rozmělněna, cukry jsou odděleny pomocí vypírky vodou**, odpadem ze zpracování je dužina a melasa

-**kvašení** ve fermentoru, při kterém jsou vzniklé sacharidy zkvašovány kvasinkami na bioethanol a oxid uhličitý

přeměna sacharosy na jednoduché cukry:



zkvašování sacharidů kvasinkami na bioethanol a oxid uhličitý:



Pro správný průběh kvašení je nutné dodržet vhodné pH (4 až 6) a odpovídající teplotu prostředí (27 až 32°C).

Následuje proces **destilace**, při kterém dochází k oddělení destilátu (ethanolu) a destilačního zbytku. Dále při **rafinaci** jsou odstraněny vedlejší produkty fermentace, které mohou nepříznivě působit na součásti palivového systému automobilů.

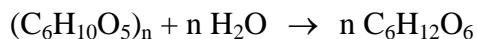
Po rafinaci vzniká tzv. rafinovaný bioethanol, který obsahuje maximálně 95,5 % hmotnosti ethanolu a zbytek je voda. To je dáno tím, že ethanol s vodou tvoří azeotropní směs, kterou nelze již destilací oddělit. Protože obsah vody je základním kvalitativním znakem palivového bioethanolu, je nutné použít další metody k jeho **odvodnění**. V současné době se nejčastěji používají **molekulová síta (zeolity)**.

5.10.1.2 Výroba bioethanolu z biomasy obsahující škrob (obiloviny)

Postup výroby:

-mechanická předúprava (**mletí nebo drcení**) zrna, provádí se za mokra nebo za sucha (surovina je tím přístupná pro působení komplexu enzymů), odpadem jsou vláknité slupky zrn a stébla

-**příprava zápar** - dochází k bobtnání a zmazovatění zrn škrobu, škrob je postupně převáděn působením enzymů nebo kyselou hydrolyzou na zkvasitelný sacharid (glukosu)



- **kvašení** ve fermentoru (probíhá za podobných podmínek jako v případě výroby bioethanolu z cukrové řepy nebo třtiny)

- konečné úpravy bioethanolu jsou také shodné – **destilace, dehydratace**

5.10.1.3 Výroba bioethanolu z lignocelulózové biomasy

Technologie výroby bioethanolu z lignocelulózové biomasy je poměrně komplikovaná. V současné době je předmětem výzkumné činnosti. Jako surovinu lze použít rychle rostoucí energetické plodiny (vrba, blahovičnick), zbytky ze zemědělské produkce (sláma, řepné řízky, vylisovaná cukrová třtina), zbytky ze zpracování dřeva a další dřevnaté odpady (kůra, piliny) a organické podíly pevného komunálního odpadu (papír, lepenka).

Postup výroby:

- **drcení** nebo **mletí** materiálu

- termochemická předúprava
- **hydrolyza** lignocelulóзовé biomasy na jednoduché fermentovatelné cukry (nejperspektivnější je kyselá hydrolyza a hydrolyza pomocí enzymů)
- **fermentace** řízená enzymy
- **destilace, dehydratace**

5.10.2 Bioethanol jako palivo

pro zážehové motory

- směsi s nízkým obsahem bioethanolu (do 5 obj. %) – málo mění parametry automobilového benzínu, není třeba žádných úprav motoru, provádí se v současné době, lze očekávat zvýšení na 10 obj. %
- směsi s vysokým obsahem bioethanolu – např. palivo E85 tvořené 85% bioethanolu a 15% autobenzínu natural 95, lze jej spalovat jen ve vozidlech označených jako FFV (Flexi Fuel Vehikle), která mohou být provozována jak na benzin, tak na bioethanolové palivo s různým podílem bioethanolu – až 85 %
- lze očekávat větší rozšíření využití bioethanolu

pro vznětové motory

- použití je složitější vzhledem k odlišným parametrům ethanolu a motorové nafty – hlavní problém – nízká vznětlivost ethanolu (CČ pouze 8), která musí být zvýšena speciálními aditivy
- přesto bioethanol nelze spalovat v běžných vznětových motorech, je nutné provést jejich úpravu (motor pak nelze provozovat na běžnou naftu)
- využití ethanolu v tomto případě zůstane pravděpodobně jen okrajovou záležitostí

přidávání bioethanolu přímo do motorové nafty – paliva jsou obtížně mísitelná a směs je nestálá, mísitelnost a stálost směsi je možné podpořit přísadami, např. butanolem (ve stadiu výzkumů)

V současnosti je větší rozšíření bioethanolu omezeno možnostmi jeho výroby. Bioethanol je vyráběn z potravinářských plodin. Rozšíření produkce bioethanolu lze očekávat od výroby ethanolu z lignocelulózy, která je v přírodě více rozšířena. I když je tato technologie značně složitější, její přínos ve snižování produkce skleníkových plynů je větší a je výhodnější z ekonomického hlediska.

6. Dřevo

6.1 Význam dřeva

Nejrozšířenějším biologickým materiálem v přírodě je tzv. **lignocelulóza**, která tvoří buněčné stěny dřevin a prakticky všech jednoletých a víceletých rostlin. Nejvýznamnější je **dřevo**, lesy mají největší produktivitu biomasy. Kromě toho je dřevo méně objemné, takže i lépe skladovatelné a transportovatelné.

Dřevo se využívá jako **konstrukční materiál** (stavebnictví, výroba nábytku a nejrůznějších předmětů běžné potřeby atd.). Značná část dřeva se spotřebovává jako **palivo**. Dřevo je také **surovina pro chemické výroby**, protože ze dřeva lze také vyrobit polymerní vláknitý materiál – **buničinu**. Z buničiny se pak vyrábí papír, celulózová textilní vlákna, deriváty celulózy.

Dřevní hmota je nejlépe zhodnocena chemickým zpracováním na deriváty celulózy.

Spotřeba dřeva je značná a to vede ke snahám o intenzifikaci pěstování a komplexní využívání dřeva.

6.2 Složení dřeva

Dřevo = přírodní polymerní materiál, který má nejednotné složení s poměrně složitou makroskopickou i mikroskopickou stavbou.

Makrostruktura i mikrostruktura ovlivňují přístupnost jednotlivých polymerních složek pro chemické činidlo při zpracování dřeva jako chemické suroviny. Rychlost většiny těchto dějů je silně ovlivněna rychlostí difúze – jak reakčních činidel do struktury dřeva, tak produktů přeměny opačným směrem.

chemické složení suchého dřeva

dřevo různých druhů stromů obsahuje průměrně

49,5 hm.% uhlíku C

6,3 hm. % vodíku H

44,2 hm.% kyslíku O

0,2 – 1 hm. % dusíku N

Dřevní hmota je tvořena souborem látek, které můžeme rozdělit do dvou skupin:

- látky makromolekulární (MML)

tvoří pevnou hmotu dřeva, jsou to látky nerozpustné a tvoří 90 až 97 % dřevní hmoty

lze je dále rozdělit na **sacharidický podíl (70%) – celulóza a hemicelulózy a**

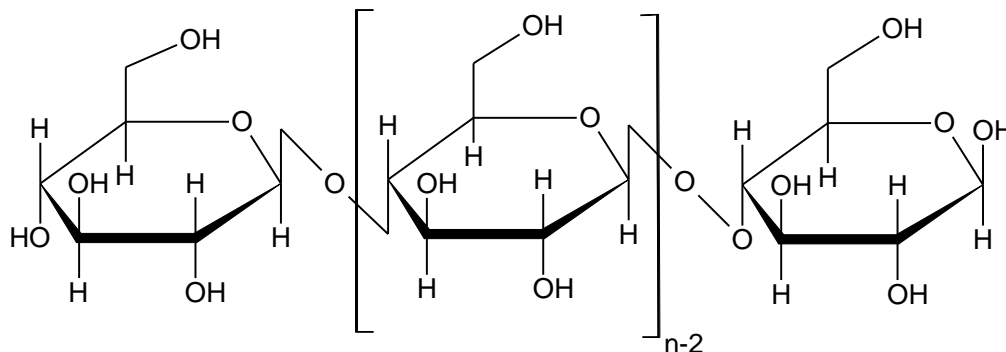
aromatický podíl (18 – 28 %) – lignin

- látky doprovodné – nízkomolekulární – jsou to látky rozpustné, tvoří 3 až 10 % dřevní hmoty

jsou to např. sacharidy, silice (terpeny), třísloviny, steroly, minerální látky, tuky, vosky, pryskyřičné kyseliny, bílkoviny, alifatické kyseliny

Celulóza

Je tvořena sacharidickými polymery vytvořenými z β -D-glukopyranozy spojené (1-4)- β glykosidickou vazbou. Průměrný polymerační stupeň se pohybuje v rozmezí 8 000 až 12 000, téměř čistou celulózou jsou bavlněná vlákna.

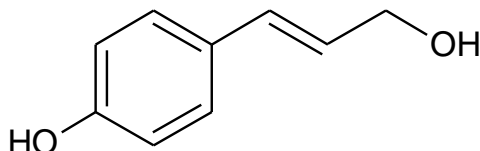


Hemicelulozy

Jsou to převážně heteropolysacharidy, převážně jen málo rozvětvené, obsahující krátké boční články. Řetězce hemiceluloz jsou mnohem kratší než řetězce celulozy – průměrný polymerační stupeň se pohybuje v rozmezí 150 až 250.

Lignin

Makromolekulární sloučenina s trojrozměrnou strukturou, která obsahuje benzenové jádro s hydroxylovou a methoxylovou skupinou a pobočným řetězcem. Základní stavební jednotkou jsou deriváty fenypropanu (fenypropanoidy), které označujeme jako prekurzory ligninu. Např. p-kumarylalkohol.



Lignin je dále ještě kovalentními vazbami spojen s polysacharidy dřeva a vytváří tak lignin-sacharidický komplex.

6.3 Výroba vláknin

vláknina - vláknitý polotovár vyrobený chemicky, chemicko-mechanicky nebo mechanicky z rostlinných surovin \Rightarrow buničina, polobuničina, dřevovina

buničina - vláknina vyrobená z rostlinných surovin účinkem chemikálií varných roztoků (=delignifikační činidla), odstraní se ligninová složka z lignocelulozového komplexu
- buničina podle stupně delignifikace obsahuje menší nebo větší množství ostatních složek původního rostlinného materiálu

polobuničina - získává se z lignocelulózových materiálů částečným působením chemickými činidly a mechanickým rozvlákněním bez většího mechanického porušení vláken, která obsahují kromě celulózy velká množství hemicelulózy a ligninu

dřevovina - je získávána mechanickým obrušováním odkorněných dřevěných polen vhodnými brusnými kameny v přítomnosti vody při teplotě 140°C (této teploty se dosáhne díky tření)

Nejdůležitější jsou **chemické postupy** – buničina se vyrábí **delignifikační dřeva**, což jsou chemicko-technologické procesy, při nichž se účinkem chemikálií při vyšších teplotách a tlacích uvolňují vlákna buničiny ze základního pletiva.

Všechny necelulózové složky dřeva, zejména lignin a hemicelulózy, přecházejí do roztoku.

6.4 Výroba buničiny

V praxi se pro výrobu buničiny používají různé varné roztoky.

Níže budou popsány dva delignifikační **postupy** – **sulfitový a sulfátový**.

Při delignifikaci se většinou odstraňuje cca 90% původního množství ligninu. Asi 10% ligninu zůstává nerozloženo ve vyrobených buničinách – tento chemicky pozměněný lignin je příčinou hnědavého zabarvení buničiny. Pokud se delignifikace provede do vyššího stupně, tak dojde ke snížení výtěžku buničiny a snížení polymeračního stupně celulózy (což vede ke zhoršení mechanických vlastností buničiny).

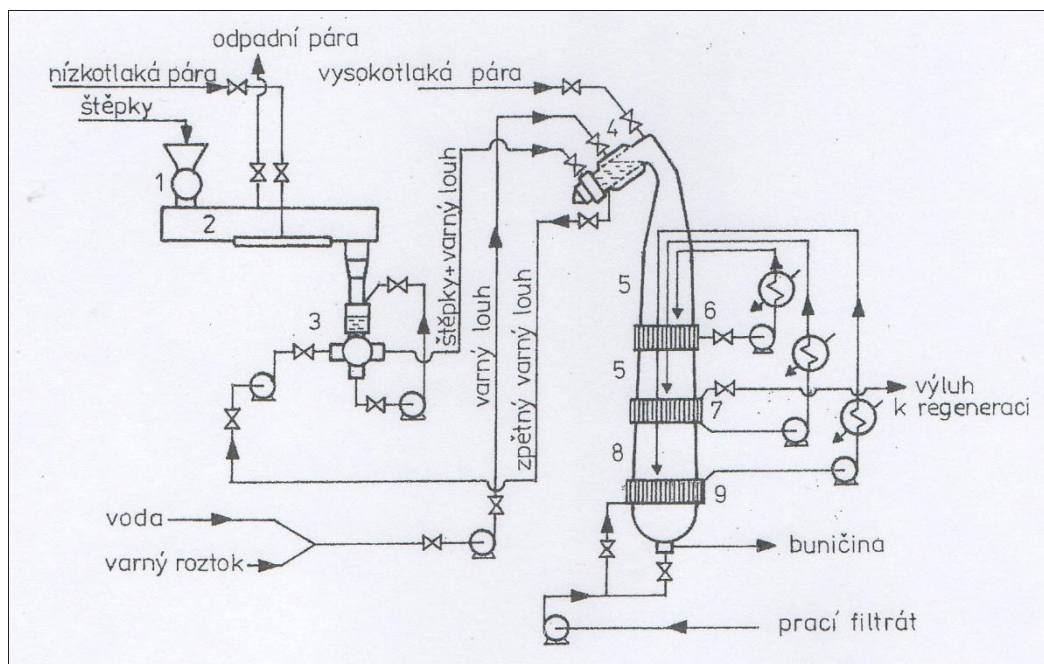
Pro další snížení obsahu ligninu (např. pro přípravu derivátů celulózy a celulóзовých vláken) se zařazují další rafinační stupně. Jde o tzv. **bělení**. Bělení se provádí buď chlorem a jeho sloučeninami (Cl₂, chlornan vápenatý, chlornan sodný, oxid chloričitý) nebo kyslíkem v alkalickém prostředí nebo peroxidem vodíku a ozonem. Chlorové bělení se nahrazuje dražšími způsoby, ale šetrnějšími z hlediska životního prostředí (O₂, H₂O₂, O₃).

6.4.1 Postup výroby buničiny

Delignifikační chemikálie musí difundovat do dřeva. Částice dřeva musí mít proto přiměřenou velikost. Odkorněná polena se sekají na štěpky, které mají rozměr asi 2 x 2 x 5 mm.

Na štěpky se působí varným roztokem v reaktoru – **vařáku**. Ocelové vařáky jsou laminovány nerezovou ocelí, u sulfitových způsobů dokonce titanem. Vařáky jsou konstruovány na tlak 1,0 – 1,2 MPa. Obsah vařáku se zahřívá buď zaváděním páry do roztoku nebo přímo cirkulací varného roztoku výměníkem, který je vyhříván parou. Reaktory jsou provozovány buď kontinuálně nebo vsádkově. Z kontinuálních vařáků se uplatňuje např. **vařák Kamyra**.

Vařák Kamyra má čtyři zóny – impregnační, vyhřívací, varnou a prací.



Obr. 14: Kontinuální vařák systému Kamyr

- 1 – zásobník štěpků s dávkovačem a nízkotlakým uzávěrem
 - 2 – předpařovací a odvzdušňovací komora s transportním šnekem
 - 3 – vysokotlaký uzávěr a dávkovač
 - 4 – komora pro oddělování části varného roztoku
 - 5 – varný (delignifikační) prostor
 - 6 – síta pro odtahování cirkulovaného varného roztoku
 - 7 – síta pro odtahování výluhu
 - 8 – prací zóna
 - 9 – zařízení pro odtahování cirkulovaného pracího roztoku
- [J. Pašek, R. Seifert: Surovinová základna výroby organických látek]

Štěpky jsou přiváděny ze zásobníku do předpařovací komory, kde je parou vytěšňován vzduch. Dále jsou štěpky dopravovány šnekem do tlakového dávkovacího zařízení, které pracuje na principu velkého vícecestného kohoutu. V jedné poloze se komora kohoutu naplní štěpky a po otočení se štěpky vypláchnou pomocí varného roztoku do horní části reaktoru. Štěpky postupují vařákem shora dolů. Obsah reaktoru se zahřívá jednak přívodem páry do horní části reaktoru, jednak cirkulací roztoku přes výměník. Do vrchu vařáku se přivádí roztok delignifikačního činidla. Přibližně ve dvou třetinách výšky vařáku (shora) se přes síto odvádí varný roztok nasycený degradovaným ligninem. Spodní třetina vařáku slouží k promývání buničiny filtrátem, který odpadá z filtrace vařákové směsi. Zespodu vařáku vystupuje tlakovým uzávěrem suspenze buničiny k dalšímu zpracování.

Suspenze buničiny ve vodě se dále propírá vodou (protiproudě, aby prací vody měly co nejmenší objem), odstraňují se větší částice (zbytky kůry, suky, nedelignifikovatelné štěpky) na sítích. Vytríděná buničina se případně bělí a potom se zbavuje vody na sítích podobných papírenskému stroji. Pás buničiny se lisuje až na 50 %ní sušinu. Pás lze navíjet do rolí nebo řezat na archy. Dosouší se však častěji až na obsah vody 10 – 20 %.

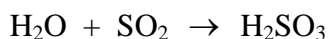
6.4.2 Sulfitový způsob výroby buničiny

Aktivním delignifikačním činidlem je H^+ , HSO_3^- , SO_3^{2-} . Lignin reaguje s hydrogensířičitanovým iontem na sulfonové kyseliny (ligninsulfonové), kation hydrogensířičitanu tvoří se sulfokyselinami ve vodě rozpustné soli (ligninsulfonany). Lignin tak přechází do výluhu.

Rozšířeným způsobem je tzv. **kyselé vaření** (hydrogensířičitany a kyselina siřičitá), kdy vzniká poměrně čistá buničina s výtěžkem 45 – 50 %. Lze použít soli vápenaté, sodné, amonné a hořečnaté.

soli Ca^{2+}

- dříve se používala varná kyselina s hydrogensířičitanem vápenatým a oxidem siřičitým, která se připravovala absorpcí SO_2 ve vodě za přítomnosti vápence



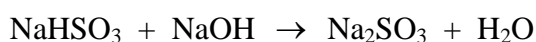
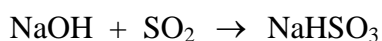
- SO_2 byl přiváděn do spodní části věže s kyselinovzdornou vyzdívkou, naplněnou vápencem, horní částí byla přiváděna voda

- odpadní výluhy nelze regenerovat, jedinou možností je zpracování výluhů kvasnými pochody, kdy vzniká ethanol a krmné kvasnice (jde jen o částečné řešení problému)

V souvislosti s intenzifikací výroby a ochranou životního prostředí se vápenaté soli nahrazují solemi Na^+ , NH_4^+ a Mg^{2+} .

Soli Na^+ a NH_4^+

- varné kyseliny se připravují absorpcí SO_2 přímo do vodného roztoku NaOH nebo NH_4OH

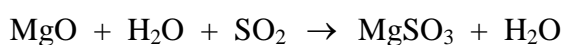


- z výluhů lze regenerovat a získat zpět účinné složky

soli Mg^{2+}

- nejmodernějším způsobem je použití **varné kyseliny s Mg^{2+}**

příprava varné kyseliny



- výhodou tohoto způsobu je, že odpadní výluhy je možno regenerovat spalováním
- plyny po spalování unášejí SO₂ a úlety MgO, které se protiproudě propírají vodou – přitom reaguje SO₂ s MgO za vzniku hydrogensířičitanu hořečnatého, do posledního vypíracího stupně se přidává čerstvý MgO a doplňuje se tak potřebný hořčík
- nakonec se oxidem siřičitým upraví varná kyselina na potřebnou koncentraci
- výtěžek buničiny může být až 55 %

Štěpky z odkorněného dřeva (měkká dřevovina, většinou smrk) se vaří v nerezovém vařáku ve varné kyselině při teplotě 120 až 150°C a tlaku 0,3 až 0,9 MPa po dobu 6 až 12 hod. Po ukončení várky se buničina oddělí od výluhu, pere se vodou a třídí. Po rozvláknění se event. bělí a dále zpracovává.

6.4.3 Sulfátový způsob výroby buničiny

Využívá se vlivu alkalických roztoků, které při zvýšené teplotě a tlaku štěpí a rozpouštějí lignin, hemicelulozy a živice. Tímto způsobem lze zpracovat všechny druhy dřeva, včetně dřev s vysokým obsahem pryskyřičných látek, ale i např. slámu.

Sulfátová buničina má vyšší mechanickou pevnost, než jiné typy buničiny.

Složení **varného louhu**: vodný roztok

10,0 až 11,5 % NaOH

3,5 až 5,0 % Na₂S

2,0 až 2,5 % Na₂CO₃

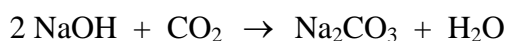
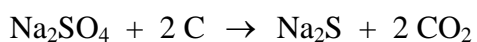
malé množství Na₂SO₄

Odkorněné a vytríděné štěpky dřeva se delignifikují v ocelových vařácích při teplotě 165 až 180°C a tlaku 0,7 až 1,0 MPa po dobu 4 až 6 hodin. S ligninem reaguje hydroxid sodný a sulfid sodný, přitom se štěpí velká molekula ligninu na menší částice, které mají více fenolátových skupin a jsou proto v alkalickém roztoku dobře rozpustné.

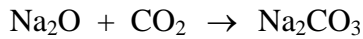
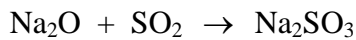
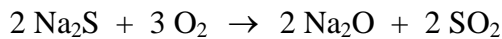
Značnou výhodou sulfátového postupu je relativně snadná regenerace varných chemikálií.

Postup regenerace

- výluh (tzv. černý louh) se vede do oxidační věže k odstranění organických sirných sloučenin
- potom se vede na odparku, kde se zahustí asi na 55 – 60 % sušiny
- do koncentrovaného výluhu se přidá síran sodný na krytí ztrát síry a sodíku a směs se nastříkuje do spalovací pece, kde se spaluje při teplotě 800 – 1 000°C
- při tavení reaguje uhlík z organických látek se síranem sodným a vázaný i volný louh se přitom převede na uhličitan sodný



- při žhání se sulfid sodný částečně oxiduje a dále reaguje



- tavenina z pece, která obsahuje asi 65 % Na_2CO_3 , 25 % Na_2S , 2 % Na_2SO_3 a malé množství Na_2SO_4 , se rozpouští na tzv. **zelený louh**

- zelený louh se kaustifikuje na tzv. **bílý louh**, který se mísí s částí černého louhu a vrací se do výroby

- uhličitán vápenatý se odfiltruje a převede žháním na CaO , který se vrací do kaustifikace

- při spalování organických látek z odpadních louhů vzniká značné množství tepla, které lze využít pro výrobu páry, sušení celulózy, sušení papíru

6.5 Využití vláknin

6.5.1 Výroba papíru (kartonů, lepenek)

Princip výroby je stejný pro všechny druhy výrobků, rozdíl je v plošné hmotnosti v $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$ a užitných vlastnostech.

Ze stejnorodé (sulfitové nebo sulfátové buničiny) nebo různorodé (dřevoviny, buničiny + sběrového papíru) se připraví **suspenze vláken ve vodě**. Ze suspenze se na odvodňovacím sítu vytvoří z jednotlivých různě orientovaných vláken zplstnatělá vrstva. V průběhu sušení se jednotlivá vlákna pevně spojí v důsledku vytvoření mnoha vodíkových vazeb mezi hydroxylovými skupinami (-OH) celulózových makromolekul. Hutnost papíru a jeho mechanické vlastnosti jsou určovány četností vodíkových vazeb (povrch vláken se zvětšuje mletím – čím vyšší stupeň mletí, tím hutnější papír se získává).

K suspenzi se přidávají pomocné látky, které usnadňují tvorbu listu nebo ovlivňují jeho mechanické vlastnosti.

polysacharidické koloidy - škrob, rostlinné gummy, karboxymethylcelulóza (ovlivňují texturu papíru)

plniva - kaoliny, CaCO_3 , MgCO_3 , syntetické alumosilikáty, BaSO_4 , ZnS (ovlivňují strukturu papíru, optické vlastnosti, vlastnosti důležité pro potiskování)

- průměrné množství pro grafické papíry je 7 – 10 %, pro křídové 25 % i více

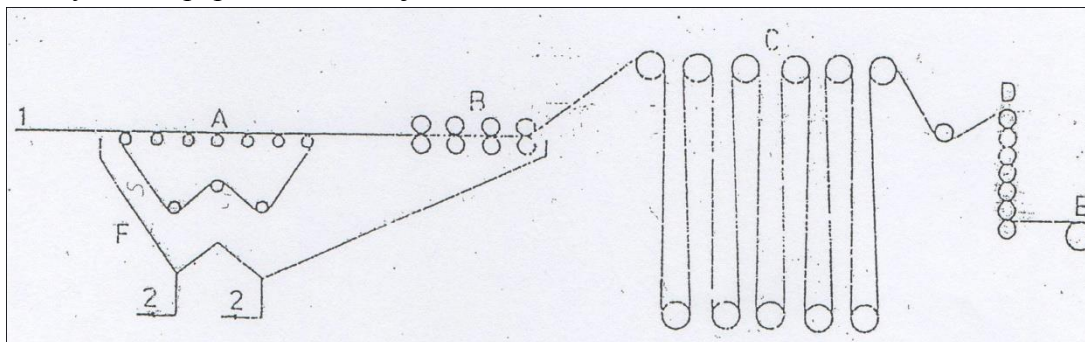
kližidla – živočišné klihy, polyvinylalkohol, emulze vosků, pryskyřičné kyseliny, škrobové estery (ovlivňují smáčitelnost a rychlost průniku vody – důležité pro potisk)

další pomocné přípravky – dispergační činidla, prostředky proti plísním a bakteriím (fungicidy), odpěňovače atd.

Výroba papíru vyžaduje značné množství vody. Původně se spotřeba pohybovala v rozmezí 100 až 1 000 m³ / 1t papíru. V současné době je voda použitá ve výrobě papíru recyklována (až 80 %) a spotřeba se snížila na cca 40 m³ / 1t papíru.

Základní princip technologie výroby papíru

Papír se vyrábí na papírenském stroji.



Obr. 15: Obecné schéma papírenského stroje

1 – přítok papíroviny, 2 – recykl sedimentu na přípravu papíroviny

A – síťová část, B – lisovací část, C – sušící bubny, D – hladící válce, E – navíjecí kotouč, F – usazovací jímký

Síťová část

Na začátek síťové části natéká suspenze vlákniny a pomocných prostředků. Síťová část má délku řádově desítky metrů a odstraní se v ní asi 95 % vody z původní suspenze. Část vody odteče volně a část se odstraní odsávacím zařízením pod sítí. Síť současně vibruje, aby došlo k rovnoměrnému rozvrstvení. Za síťovou částí má papírový pás sušinu 18 – 22 %.

Lisovací část

Papírový pás vstupuje do lisovací části, kde je voda z pásu papíroviny vytlačována mezi proti sobě se otáčejícími válci. Vzniká nekonečný pás souběžně se pohybujícího plstěnce, který má 25 – 40 % sušiny (závisí na druhu papíru a konkrétním strojním zařízení).

Sušící část

V sušící části se vlhkost papíru snižuje dále na konečných 6 – 8 % kombinovaným kontaktním sušením v systému parou vytápěných sušících válců o průměru 1 500 až 1 800 mm s konvektivním ofukováním horkým vzduchem. Nejmodernější je v současnosti fluidní sušení.

Do sušící části jsou většinou zařazena další zařízení zlepšující povrchové vlastnosti papírového listu, např. mokré hladicí stolice (pro dosažení vyššího lesku), zařízení pro povrchové klížení, zařízení pro natírání papírů (vyrovnání povrchových nerovností a vyplnění pórů nanášením kaolinových, resp. pigmentových směsí se škrobem, termoplasty apod.).

Mohou být zařazeny např. také profilovací válce (pro vytlačení vzoru např. ubrousků), zařízení pro potisk.

Následuje **navíjení** nekonečného pásu papíru.

6.5.2 Využití zušlechtěných buničin

Zušlechtěná buničina je surovinou pro výrobu viskóзовých vláken, celofánu, acetátových vláken, nitrocelulózy a etherů celulózy.

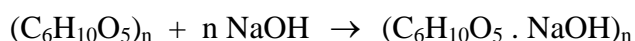
6.5.2.1 Výroba viskóзовých vláken

Viskóзовá vlákna mají vynikající textilní a fyziologické vlastnosti, jsou pevná jak za sucha, tak za mokra. Vlastnosti se dají modifikovat změnou reakčních podmínek v základním technologickém schématu.

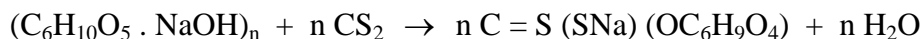
Pro potřeby textilního průmyslu je vyráběno viskóзовé textilní vlákno nebo stříž. Podobnou technologii je vyráběno viskóзовé kordové hedvábí používané na výrobu tkanin na výztužné vrstvy pneumatik, tlakových pryžových hadic a dopravních pásů.

Technologie výroby

příprava alkaliceulózy

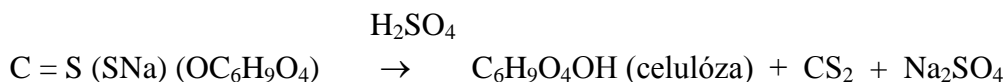


xantogenace alkaliceulózy



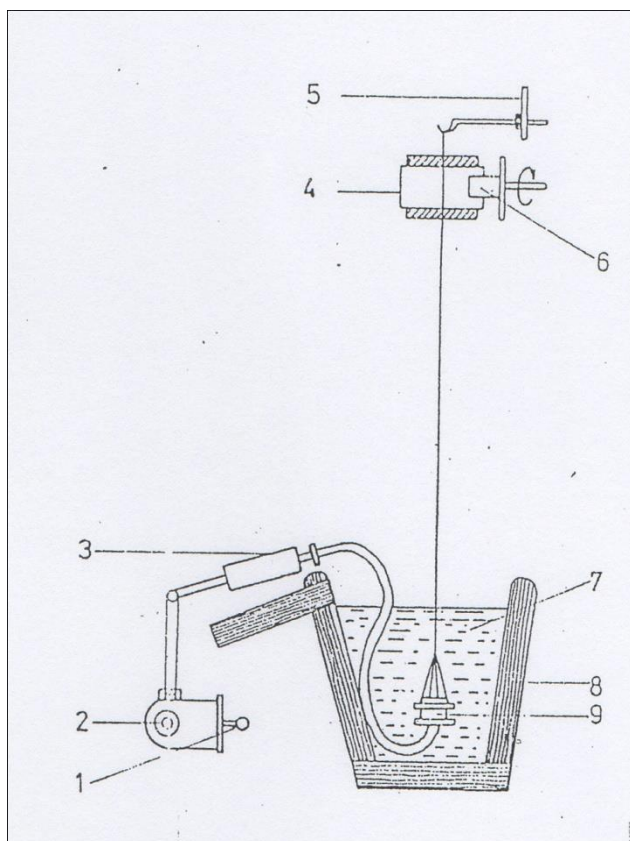
- na xantogenát zreaguje 65 – 70 % sirouhlíku (CS_2)
- vedlejší produkty Na_2S , Na_2CS_3 , Na_2CO_3 , COS (karbonylsulfid) – ztráty drahého CS_2
- dále se při zvlákňování uvolňují CS_2 , SO_2 a H_2S , což představuje zatížení životního prostředí

rozklad xantogenátu celulózy a zvlákňování



- zvlákňování se děje protlačováním alkalického vodného roztoku xantogenátu celulózy neboli **viskózy** zvlákňovací tryskou do srážecí lázně (H_2O , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $ZnSO_4$)
- význam $ZnSO_4$ – přechodným vznikem xantogenátu zinečnatého se zpomaluje proces regenerace celulózy a je ovlivněna kvalita vlákna
- Na_2SO_4 odpadá při zahušťování spřádací lázně z výroby viskóзовých vláken ve formě dekahydrátu, pro další zpracování je žádán kalcinovaný, tj. bezvodý, je používán rovněž do pracích prášků jako jedno ze změkčovadel vody
- CS_2 se adsorbuje na aktivní uhlí a po uvolnění se vrací do procesu

Plyny odsávané ze spřádací lázně mají nízkou koncentraci CS_2 , ale obsahují i H_2S . Proto bývají spalovány v plameni zemním plynem. Vzniklý oxid siřičitý je katalyticky konvertován na oxid sírový a ochlazením vzniká mlha kyseliny sírové (proces SULFOX). Zachycením kyseliny sírové v mokřém elektrofiltru je produkováána velmi čistá kyselina používaná pro přípravu spřádací lázně.



Obr. 16: Schéma cívkového zvláknovacího stroje
 1 – přívod viskózy, 2 – zvláknovací čerpadla, 3 – svičkový filtr, 4 – cívka, 5 – vodič vlákna,
 6 – držák cívky, 7 – zvláknovací lázeň, 8 – vana, 9 – zvláknovací tryska

Výroba viskózové folie – celofánu

Viskóza se do srážecí lázně vytlačuje úzkou štěrbinou a celulóza se regeneruje ve formě fólie.

6.5.2.2 Výroba acetátového vlákna

Acetátová vlákna mají dobré textilní a fyziologické vlastnosti, jsou elastická. Mají menší pevnost za sucha, jsou hůře vybavitelné a mají menší odolnost vůči vysokým teplotám a organickým rozpouštědlům než viskózová vlákna.

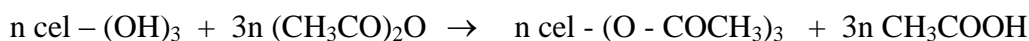
Výchozí surovinou pro výrobu acetátového vlákna je **acetát celulózy**.

Acetát celulózy se připravuje z celulózy, která obsahuje více než 95 % tzv. α – celulózy (tj. nerozpustné při 20°C v 17,5 %ním roztoku NaOH).

Technologický postup

- celulóza s obsahem vody 4 – 7% se nechá nabobtnat v ledové kyselině octové (CH₃COOH) a pak se acetyluje za přítomnosti katalyzátoru H₂SO₄ acetanhydridem v rozpouštědle (nejčastěji kyselina octová nebo dichlormethan)
- vzniklý triacetát lze zpracovat jako plast (na folii nebo vlákno)
- většinou se však triacetát celulózy hydrolyzuje přidavkem vody – vzniká diacetát
- diacetát celulózy je rozpustný v acetonu a halogenovaných uhlovodících, zatímco triacetát jen v některých dražších rozpouštědlech např. chloroformu
- diacetát celulózy se používá k výrobě fólií, vláken a nátěrových hmot
- z reakční směsi se acetát celulózy sráží vodou, propírá a suší
- pro zvláknování se acetylcelulóza rozpouští na 20-25%ní roztok ve směsném rozpouštědle aceton-ethanol

příprava triacetátu



Z acetátu celulózy se kromě vláken vyrábějí i **folie**. Tyto folie se používají například jako podložka pro výrobu filmů (nehořlavá).

6.5.2.3 Výroba nitrátu celulózy (nitrocelulóza, dusičnan celulózy)

Nitrát celulózy je vysoce hořlavý a výbušný. Proto se velmi brzy přestal používat jako plast pro výrobu tvarovaných předmětů. Výjimkou je pouze výroba míčků pro stolní tenis, kde jej lze jen těžko nahradit jiným polymerem.

Nitrát celulózy obsahující 10 až 12 % dusíku se používá k výrobě celuloиду a filmů, především však jako lepidel a nátěrových hmot (určených pro dřevo a kovy) a folií.

Lisováním různobarevných fólií z nitrátu celulózy se vyrábějí i bloky, jejichž seřezáváním v určitém úhlu se získává fóliový materiál se zajímavými neopakovatelnými barevnými efekty. Nejznámějším použitím tohoto materiálu jsou dekorativní prvky harmonik.

6.5.2.4 Ethers celulózy

Etherifikací primární hydroxylové skupiny na uhlíku C6 a sekundárních hydroxylových skupin na uhlíku C2 a C3 dojde k oslabení vodíkových vazeb v celulóze a nerozpustná celulóza přechází na botnající až rozpustný derivát.

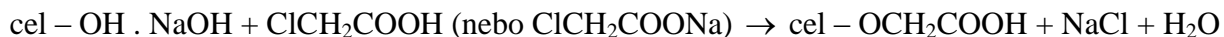
Ethers celulózy vykazují následující **vlastnosti**:

- vlastnosti připravených etherů závisí na použitém alkylačním činidle a na stupni substituce
- jejich rozpustnost klesá s rostoucí teplotou
- roztoky etherů celulózy se chovají jako neneutonské kapaliny (neplatí pro ně Newtonův zákon viskozity)
- vytvářejí gely se schopností zadržovat značná množství vody
- jsou mnohem odolnější vůči mikrobiálnímu napadení než škrob a jeho deriváty.

Výroba a použití

- celulóza botná v roztoku alkalického hydroxidu
- nabotnalá celulóza reaguje s příslušným alkylačním činidlem

⇒ karboxymethylcelulóza (KMC)

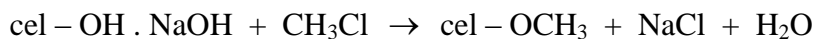


- CMC má vysokou viskozitu, je hypoalergenní
- označuje se jako E 466

použití

- v potravinářském průmyslu – jako zahušťovadlo, stabilizátor (např. zmrzliny)
- ve farmacii (lubrikant v netěkavých očních kapkách např. umělé slzy, projímadla)
- přidává se do zubních past
- přidává se do vodou ředitelných nátěrových hmot, čistících a pracích prostředků (na textilním materiálu vytváří záporně nabitou bariéru, která brání usazování nečistot z prací lázně)
- přidává se do suspenze celulózy při výrobě papíru (ovlivňuje vlastnosti)
- při těžbě ropy – složka vrtných kapalin

⇒ methylcelulóza (MC)

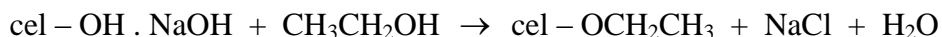


- čistá je hydrofilní bílý prášek
- rozpouští se ve studené, nikoliv v horké vodě, vzniká viskózní roztok až gel
- nestravitelná, netoxická, nealergenní

použití

- zahušťovadlo – potravinářský průmysl (zmrzlina), kosmetika (šampony, zubní pasty, tekutá mýdla)
- ve farmacii – léčba zácpy (ale i průjmu), umělé slzy a sliny, pojivo v léčivých přípravcích
- jako slabé lepidlo

⇒ ethylcelulóza



použití

- pro tvorbu tenkých vrstev (filmů) na materiálech
- jako emulgátor

7. Pesticidy

Pesticidy jsou sloučeniny nebo směsi sloučenin určené pro prevenci, ničení, potlačení, odpuzení nebo kontrolu škodlivých činitelů, to znamená nežádoucích mikroorganismů, rostlin, živočichů během produkce, skladování, transportu, distribuce a zpracování potravin, zemědělských komodit a krmiv.

Pesticidy se používají také např. ve stavebnictví, lesnictví a jiných odvětvích průmyslu.

7.1 Dělení pesticidů podle ochranného účinku

herbicidy = látky k hubení plevelů

- hubí plevele, které zabírají kulturním rostlinám vegetační prostor, odebírají živiny a sluneční záření

fungicidy = prostředky k potírání plísní a hub

- působí proti plísním a houbám napadajícím dřevo, kůži, vlnu, ale také rostliny a živočichy

insekticidy = látky k hubení nežádoucího hmyzu

- působí proti hmyzu oslabujícímu rostliny sáním, okusem a přenášením chorob

- některé nemoci jsou hmyzem přenášeny i na lidi

- hmyz může zničit i skladované produkty – obilí, potraviny, dřevo, kůži, vlnu a výrobky z těchto materiálů

akaricidy = speciální insekticidy k hubení pavouků a roztočů

- určené proti roztočům parazitujícím na rostlinách i živočiších – ovcích, včelách atd.

rodenticidy = prostředky k hubení hlodavců

nematocidy = látky určené k potírání chorob rostlin

- proti háďátkům a červům parazitujícím na kořenech rostlin

moluskocidy = látky k hubení měkkýšů

repelenty = látky odpuzující hmyz

atraktanty = látky lákající hmyz

ostatní – další specializované prostředky, u kterých se odvodí název analogicky tak, že se k názvu škůdce dodá koncovka – cid

7.2 Aplikační formy pesticidů

Zvolená aplikační forma závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech používané látky, na vlastnostech ošetřovaného systému atd.

Samotné pesticidní účinné látky se bez dalších přísad a úprav v praxi používají jen zřídka. Zpravidla se upravují do formy aplikačních přípravků. Najít správný typ finální formy pesticidu je pro dosažení optimálního účinku velice důležité. Kvalita a účinnost pesticidu závisí také na jeho vhodné úpravě.

7.2.1 Postřik

- **vodný roztok** – většinou se dodává koncentrovaný vodný roztok účinné látky a aplikační roztok se získá ředěním (často se přidávají tenzidy pro dosažení lepší přilnavosti roztoku), omezujícím faktorem je rozpustnost účinné látky ve vodě

Pokud je rozpustnost účinné látky ve vodě nízká, přípravek se dodává ve formě koncentráту obsahujícího také tenzid, takže po přidání potřebného množství vody vznikne emulze nebo suspenze vhodná pro aplikaci postřikem.

- **emulgované koncentráty** - jsou kapalné přípravky tvořené účinnou substancí rozpuštěnou v organickém rozpouštědle, přidává se povrchově aktivní látka – tenzid
- při mnohonásobném přebytku vody vzniká postřiková směs, tzv. postřiková jícha

- **suspendované koncentráty** – jsou to převážně práškové přípravky, účinná látka je jemně semleta s dalšími komponentami, kterými jsou tenzidy, ochranné koloidy, někdy i plniva
- aplikují se jako vodné postřiky rozptýlením v předepsaném mnohonásobném množství vody, při kterém vznikají suspenze tuhých částic účinné látky
- suspendovatelné koncentráty se někdy upravují do tablet a granulí, aby se zamezilo prášení, pro snazší manipulaci a pro usnadnění dávkování

7.2.2 Popraš

- použití přípravků v práškové formě
- snadná manipulace, příprava i aplikace
- je to však méně vhodná aplikace, protože na určeném objektu ulpí méně účinné látky než při postřiku

7.2.3 Granulované přípravky

- aplikují se bez další úpravy, snadné dávkování
- mohou se vpravovat přímo do půdy (např. herbicidy), kde se rozpadají a postupně se uvolňují účinné látky
- v této formě se dodávají také např. rodenticidy (návnady na hlodavce) nebo moluskocidy

7.2.4 Aerosol

- jestliže je účinná látka dostatečně termicky stabilní, může být součástí kompozice dýmovnice – sublimací se může vytvořit mrak mikrokryсталů vyplňujících celý zadýmovaný prostor
- aerosol lze také připravit rozptýlením pesticidu solubilizovaného v málo těkavém rozpouštědle (olej) do proudu spalin (za horka) nebo do proudu vzduchu vháněného do aerosolového generátoru ventilátorem (za chladu)
- v malém množství např. v domácnosti vzniká aerosol na principu spreje (mechanické nebo s hnacím plynem)
- výhodou této aplikace je možnost ošetření např. lesů, chmelnic, lze ošetřit velký prostor skladu apod.
- nevýhodou ošetření aerosoly pesticidů je závislost na rychlosti a směru proudění vzduchu (zanesení aerosolu na jiná místa)

Pozn.: solubilizace = nepravé rozpouštění látek v kapalině, ve které je látka jinak téměř nerozpustná – pomocí vhodných tenzidů za vzniku koloidního roztoku

7.2.5 Použití pesticidu s návnadovou látkou

Velmi často se používá společně s vhodným pesticidem návnadová látka.

Návnadová látka (**atraktant**) škůdce přiláká. Atraktanty zpravidla voní po oblíbené potravě (**kairomony**). Mohou být použity i **feromony** – pachové látky, jimiž jedinec stejného druhu jednoho pohlaví láká partnera druhého pohlaví. Např. hmyz je schopen reagovat na velice nízké koncentrace feromonu svého druhu.

7.3 Požadavky na vlastnosti pesticidů

- dobrá účinnost při nízké aplikační koncentraci a nízké ceně
- selektivní účinek, např. jen na jednoděložné nebo jen na dvouděložné rostliny, jen studenokrevné živočichy
- dostatečně rychlý účinek
- ochrana pouze po určitou předem danou dobu
- rozklad mikroorganismy – biodegradabilita

- postupná samovolná hydrolýza v půdě a ve vodě
- minimální toxicita reziduí – látek vznikajících v průběhu rozkladu
- minimalizace přenosu do potravních řetězců látek základních a vznikajících reziduí

Obvykle nelze ani zdaleka vyhovět všem těmto požadavkům. Proto jsou pro aplikaci pesticidů předepisována pravidla, která je třeba vždy přísně dodržovat. Důležitá je např. ochranná lhůta, tj. doba od aplikace přípravku do sklizně rostlin. Dále např. nelze ošetřovat insekticidy sady v době květu, aby nebyly zničeny včely. Aplikace mnohých herbicidů je možná jen v určitém stadiu vývoje kulturní rostliny (velmi často jen před jejím vyklíčením). Těmto požadavkům zpravidla nejméně vyhovují dříve užívané pesticidy – deriváty obsahující chlor na alifatickém, cyklickém nebo aromatickém uhlovodíku.

7.4 Účinky pesticidů

Účinky pesticidů spočívají v inhibici nebo blokování některých biochemických pochodů v organismech.

- **brání respiraci** - respirace je výměna plynů mezi organismem a okolní atmosférou, což je významné pro získávání energie a živin
- **brání fotosyntéze** – zelené rostliny jako autotrofní organismy mají schopnost biosyntetizovat živiny ze základních substrátů za přispění energie slunečního záření – některé látky brání fotosyntéze (např. diuron, který byl podrobně zkoumán)
- **brání přenosu impulsů v nervovém systému živočichů** (obdobné účinky pro člověka mají BCHL nervově paralytické)
- **zpomalují růst buněk a dělení buněk** (růstové retardanty)
- **způsobují organogenezi** - vyvolávají dlouhivý růst a působí změnu tvaru a proporcí rostliny
- **způsobují inhibici syntézy proteinů**
- **způsobují inhibici syntézy DNA**
- **inhibují syntézu karotenoidů** - karotenoidy ovlivňují absorpci záření
- **inhibice syntézy vosků** – vosky chrání rostliny před odpařováním vody, patogeny, radiací, mrazem
- **inhibice syntézy lipidů** – podobné důsledky, jaké má inhibice syntézy vosků
- **ovlivňují funkce membrán buněk** - omezení výměny hmoty

Řada látek má kombinované účinky, často mechanismus jejich působení není přesně znám.

7.5 Příklady sloučenin sloužících jako pesticidy

Celosvětově je registrováno okolo 800 sloučenin, které je možné využít jako pesticidy. V České republice mohou být využívány pouze registrované přípravky, registraci provádí Státní rostlinolékařská správa. V roce 2011 bylo v ČR spotřebováno přibližně 5 600 tun účinných látek.

7.5.1 Herbicidy

Slouží k potlačení plevelů a tím zvýšení výnosů rostlinné kultury.

Dělení herbicidů podle jejich účinku v organismu zasažené rostliny:

- **kontaktní** - odumře ta část rostliny, které se dostala do kontaktu s herbicidem
- **systémové** - při kontaktu herbicidu s kteroukoliv částí rostliny je herbicid rozveden po celém organismu a rostlina zanikne
- **kořenové** - sorbují se z půdy kořeny.

Dále lze herbicidy dělit dle toho, zda ničí veškeré rostliny nebo pouze určité rostliny:

- **totální** - ničí všechny rostliny, příkladem totálního herbicidu na českém trhu je RANDAP nebo DOMINÁTOR

K mnohým látkám je však citlivost jednotlivých rostlin, nebo jejich skupin, rozdílná, což vede k možnosti aplikovat herbicidy selektivně. Ošetřovaná kultura musí být vzhledem k herbicidu výrazně odolnější ve srovnání s ostatními rostlinami.

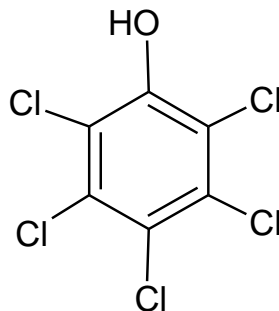
- **selektivní** - herbicid ničí určité druhy rostlin, jiné rostliny jsou proti němu odolné (selektivní herbicid na cibuli tedy ničí plevel v cibuli, ale cibuli neuškodí), selektivní herbicidy přednostně ničí např. dvouděložné rostliny, na jednoděložné téměř nepůsobí.

Herbicidní účinky mají např.:

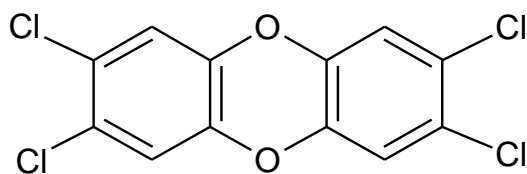
- **pentachlorfenol** – má i fungicidní účinky, jeho použití je omezené, může v něm být obsažen jako nečistota **dioxin** (2,3,7,8 – tetrachlordibenzo – 1,4 – dioxin), který je silně toxický, blokuje funkci jater, zaviňuje potraty, má karcinogenní účinky, jako herbicid je zakázán.

Dioxin je považován za nejtoxičtější látku, LD₅₀ = 600 mg/kg (do potravního řetězce se dioxiny dostávají depozicemi poletavého prachu na rostliny).

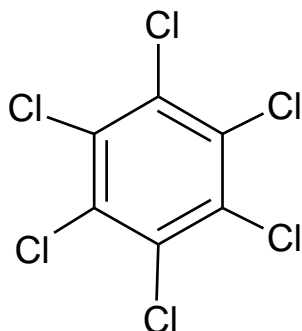
pentachlorfenol



dioxin



-hexachlorbenzen – má i fungicidní účinky



-chloral a jeho deriváty

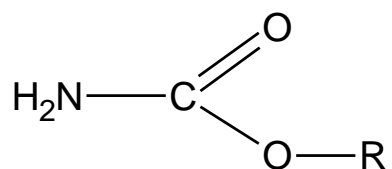
Chloral se vyrábí chlorací ethanolu. S jednou molekulou vody tvoří chloralhydrát.

CCl_3CHO - chloral, trichlorethanal

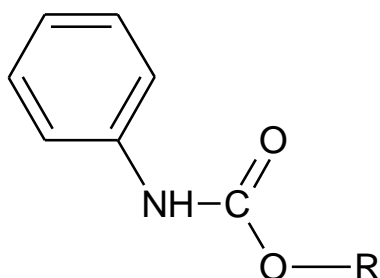
$\text{CCl}_3\text{CH}(\text{OH})_2$ – chloralhydrát

- estery kyseliny karbamové a kyseliny fenyلكarbamové

kyselina karbamová



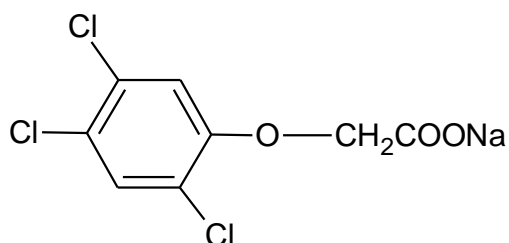
kyselina fenyلكarbamová



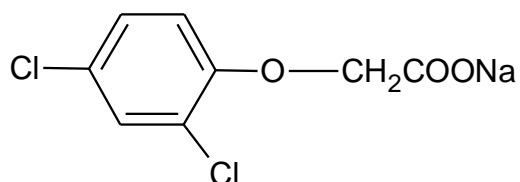
Karbamáty inhibují dělení buněk a fotosyntézu.

- chlorované deriváty kyseliny fenoxyoctové

2,4,5 – trichlorfenoxyacetát sodný

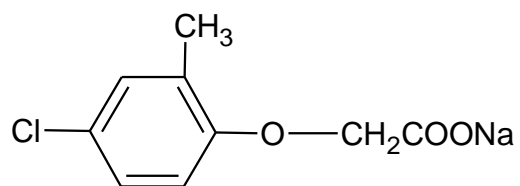


2,4 – dichlorfenoxyacetát sodný

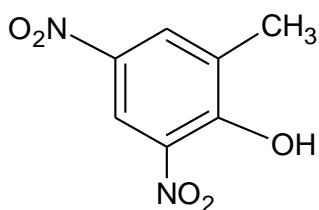


Působí jako defolianty. Defolianty slouží k vysušení a odlistění některých rostlin krátce před jejich mechanickou sklizní (např. řepka olejná, semenné luskoviny, brambory, bavlník). Směs těchto látek byla používána jako Agent Orange ve válce ve Vietnamu.

- **alkalické soli 2-methyl-4-chlorfenoxyoctové kyseliny** (Dikotex) – selektivní herbicid pro obiloviny



- deriváty 2-alkyl-4,6-dinitrofenolu, kam patří **2-methyl-4,6-dinitrofenol** (jeho amonná sůl je **Nitrosan**) – má též insekticidní a ovicidní účinky, působí i fungicidně

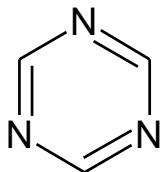


- chlorované nižší alifatické kyseliny – **trichloroctová kyselina ve formě sodné soli (Agropyr)** – slouží k ničení jednoděložných plevelů



- typicky kořenové herbicidy (selektivní pro kukuřici) jsou založeny na struktuře 2-chlor-4,6-bis-alkylamino-1,3,5-triazinu – u nás je vyráběn 2-ethylamino-4-isopropylamino derivát (obch. název **Zeazin**), dále např. **4-chlor-bis-2,6-ethylamino-1,3,5-triazin** (obch. název **Simazin**)

1, 3, 5 - triazin

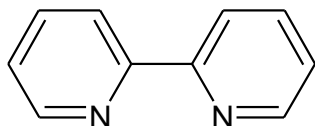


- látky na bázi **derivátů močoviny** např. **chlorotoluron**, který je účinnou látkou **Dicuran**

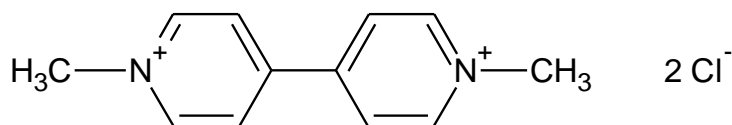
- totální herbicidy působící přes zelenou část rostlin – **deriváty bipyridylu** – řada účinných látek je odvozena od dvou základních typů tzv. biquat a **paraquat** (N,N'-dimethyl-4,4'-bipyridinium dichlorid), což je neselektivní herbicid používaný k ošetřování sóji, kukuřice, rýže

- paraquat se používá ve značném množství v rozvojových zemích, v EU je prakticky zakázán

2,2' - bipyridyl



paraquat

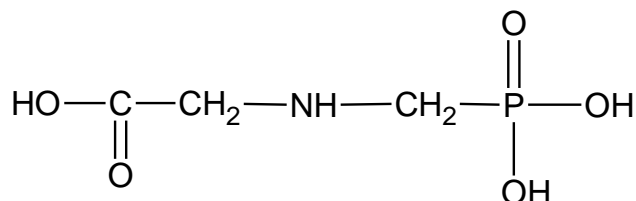


- **zelená skalice FeSO₄ · 7 H₂O** – levný herbicid, herbicidně působí prakticky všechny soli ve vyšších dávkách (nebezpečí předávkování průmyslovými hnojivy)

- technický **kyanatan draselný (KOCN)** – slouží k ničení dvouděložných plevelů v cibulovinách

- technický **chlorečnan sodný (NaClO₃)** – obch. název **Travex** – totální herbicid

Na trhu je obrovské množství herbicidních přípravků s nejrůznějšími obchodními názvy. Například totální herbicidy s obchodními názvy Clinic, Dominator, Glyfogan, Roundup mají stejnou účinnou látku **Glyphosate – N-(phosphonomethyl)glycine**.



Účinnou látkou totálního herbicidu **Neudorf-Finalsan** je **kyselina pelargonová**, což je mastná kyselina běžně se vyskytující v přírodě. Ničí plevely, trávy, mechy a řasy a může se používat například i kolem studní.

7.5.2 Fungicidy

Fungicidy jsou určeny k ničení hub a plísní u rostlinných kultur, zemědělských produktů, u dřeva (pokud je použito jako konstrukční a stavební materiál). Mohou být použity jako účinné složky léčiv humánních i veterinárních.

Některé z fungicidů mají pouze fungistatický účinek (omezují další růst plísně, ale neničí ji), jiné chrání i proti bakteriálnímu napadení – mají baktericidní (bakteriostatické) vlastnosti.

Fungicidní účinky mají některé jak anorganické, tak i organické sloučeniny.

- **sloučeniny mědi** – např. **síran měďnatý** $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (modrá skalice) – vykazuje značnou fytotoxicitu, ve vyšších koncentracích působí jako herbicid, je rozpustný ve vodě a proto se snadno smyje deštěm

- **Bordonská jícha** – je v podstatě vodná suspenze hydroxysulfátu měďnatého – připravuje se srážením zředěného roztoku modré skalice vápenným mlékem ($\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$), připravuje se vždy čerstvá a používá se zejména k ochraně vinic

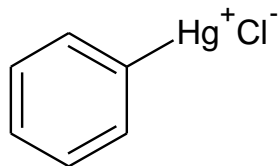
- **oxychlorid měďnatý** – prodává se pod názvem **Kuprikol** ($\text{CuCl}_2 \cdot 3 \text{Cu}(\text{OH})_2$)

- **elementární síra** – má fungicidní účinky při teplotě kolem 18°C, musí být velmi jemně mletá – obch. názvy **Síra Sfinx** a **Sulikol**

Organické sloučeniny mědi mají také fungicidní účinky, ale jsou dražší než výše uvedené anorganické látky.

- fungicidy na bázi **rtuťnatých sloučenin** – vyrábí se suché mořidlo **Agronal** (ferylmerkurichlorid) – používá se k preventivní ochraně semen a cibulí, takto upravené osivo je však značně jedovaté a nelze jej konzumovat

fenylmerkurichlorid



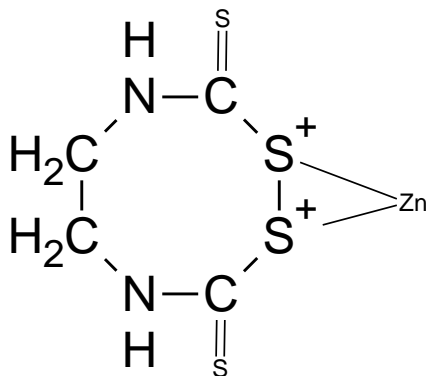
- jako fungicidy působí také **polysulfid vápenatý (Sulka) a barnatý (Polybarit)** – působí také jako akaricidy proti roztočům (např. BaS₂, BaS₃, BaS₄)

Fungicidní účinky mají také fenoly, chlorované chinony a některé chlorované a nitrované aromatické uhlovodíky. Také chlorderiváty fenolu mají fungicidní účinky. Nejvíce byl používán pentachlorfenol (zejména k impregnaci dřeva).

Fungicidně působí také **dithiokarbamáty R₂N – CS – SR.**

- vyrábí se např. **ethylen-bis-dithiokarbamat zinečnatý (Novozir N) a dimethyldithiokarbamat zinečnatý (Novozir L)**

Novozir N



7.5.3 Insekticidy

7.5.3.1 Charakteristika působení

Insekticidy jsou látky, které mohou působit na organismus hmyzu:

kontaktně – jestliže proniknou do organismu kterýmkoliv místem povrchu těla

požerově – pokud jedinec látku požije

fumigantně – jestliže látka vnikne do organismu s transpirovaným vzduchem.

Po postřiku obvykle zůstává insekticid na povrchu listu, ale hmyz bývá i na rubu listu. Proto jsou účinnější **pesticidy s hloubkovým účinkem**, které se dostanou do určité vzdálenosti – na jeho rub a hmyz je na rubu zasažen požerově nebo dokonce kontaktem.

Pokud je po postřiku pesticid vstřebán do rostlinných šťáv a rozveden po celém organismu jde o **systemový účinek**. Sající hmyz je pak intoxikován na jakékoliv části rostliny.

Mezi insekticidy jsou zařazeny také **akaricidy**, což jsou látky se širší účinností a působí také na roztoče. Právě tato jejich schopnost likvidovat odolnější roztoče je označena akaricidním účinkem. **Ovicidní účinek** mají pesticidy, které jsou schopné likvidovat hmyz ve stadiu vajíčka.

Insekticidní účinky má řada **sloučenin olova, barya, arzenu a fluoru**. Pro svoji vysokou toxicitu pro savce se však v praxi již nepoužívají.

7.5.3.2 Insekticidy na bázi přírodních látek

Pyretrum – je přírodní organická látka. Původně droga představovaná sušenými práškovými květy kopretiny *Chrysanthemum cinerariaefolium*, která je pěstována na plantážích v jižní Asii a východní Africe. Droga obsahuje do 2 % kontaktní insekticidně působící látky, která je směsí **pyretrinů** (esterů odvozených od alkoholů pyretrolonu a cinerolonu a od kyselin chryzanthemové a chryzanthemdikarboxylové). Pyretriny se získávají extrakcí z pyretra petroletherem, odbarvením extraktu adsorpcí a zahuštěním na 20 %ní roztok. Obvykle se používá k výrobě aerosolových sprejů s obchodním názvem **Biolit**. Tento insekticid má okamžitý smrtící efekt na hmyz, má velmi krátkou dobu účinnosti a nevznikají žádná škodlivá rezidua.

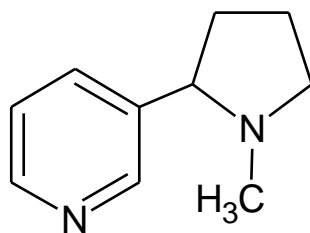
Účinek pyretrinů se značně zvyšuje za přítomnosti některých látek, které mají samy malou nebo žádnou insekticidní schopnost – je to např. sezamový olej. Tento účinek neaktivní látky se nazývá **synergie** (těmito látkami lze při stejné účinnosti nahradit až 90 % pyretrinů v insekticidních přípravcích).

Hledají se syntetická analoga přírodních pyretrinů pro svoji lepší dostupnost a nižší cenu. Tyto látky jsou nazývány **pyretroidy**. Synteticky vyrobené pyretroidy jsou účinnou složkou mnoha insekticidních přípravků. Např.:

- **Fast K** – účinnou složkou je **deltamethrin** – široce používaný insekticid, jeden z nejbezpečnějších (pro savce bezpečný, avšak toxický pro ryby)
- používá se proti mšicím, pavoukům, blechám, klíšťatům, hubí dřevokazní mravence, šváby a štěnice, je hlavní složkou insekticidu proti mravencům, používá se i na výrobu dlouhodobě účinných insekticidních moskytiér (proti přenašečům malárie)
- deltamethrin se používá současně s permethrinem, cypermethrinem (což jsou také pyretroidy) nebo s organofosfátovými insekticidy (malathion, fenthion)
- **Agrion Delta** – účinná složka také **deltamethrin**
- **Karate** – účinnou složkou je syntetický pyrethroid **λ-cyhaltrin**, má i repelentní účinek
- **Cyperkill** – obsahuje účinnou složku **cypermethrin**

Dalším přírodním insekticidem je **nikotin - 3 -(1-methyl-pyrrolidin-2-yl)pyridin**, který se izoluje z tabákového odpadu suspendovaného v alkalickém vodném prostředí destilací s vodní parou. Kondenzát obsahující nikotin se extrahuje organickým rozpouštědlem, ze kterého se vysráží ve formě soli, většinou síranu. Nikotin působí kontaktně a fumigantně, jeho rezidua působí maximálně dva dny.

nikotin



Insekticidní účinky má např. i **řepkový olej**. Tvoří 55 % prostředku **BIOOIL**, který hubí mšice, svlušky, puklice.

Česnekový olej je hlavní složkou prostředku **Biodým do skleníku**.

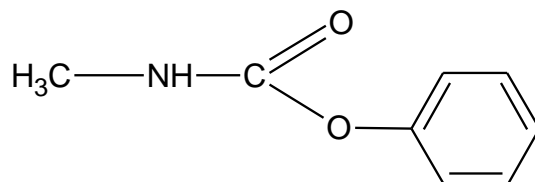
Insekticidně mohou působit i **produkty chlorace terpenických uhlovodíků v terpentýnu**. Terpentýn je směs uhlovodíků získaná z pryskyřičnatých částí rostlin destilací s vodní parou. Může působit kontaktně i požerově, směs produktů může obsahovat až 70 % organicky vázaného chloru.

7.5.3.3 Insekticidy na bázi synteticky připravených látek

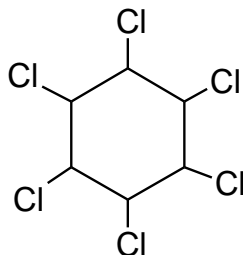
Insekticidní účinky má mnoho nejrůznějších organických látek a existuje obrovské množství prostředků s nejrůznějšími obchodními názvy.

K hubení mšic se používá prostředek **Pirimor**, což je **karbamátový insekticid (pirimikarb)**. Ve skupině pesticidů na bázi kyseliny karbamové je významný například

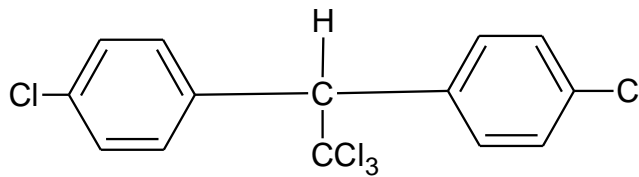
N-methylfenylkarbamát.



Hexachlorcyklohexan je insekticid kontaktní, fumigantní i požerový. Prodává se pod názvy např. **Lindan, Gamacid, Dymogan**. Vzhledem k jeho vlastnostem bylo v mnoha zemích jeho používání zakázáno nebo omezeno. Je složkou šamponu proti vším, přípravku proti svrabu, používá se na ochranu proti parazitům na dřevo, vlnu, ve chlévech.



DDT – původní systematický název 4, 4'- **dichlordifenyiltrichlormethylmethan**



2,2-bis-(4-chlorfenyl)-1,1,1-trichlorethan

- insekticidní vlastnosti DDT byly objeveny koncem 30. let 20. století (švýcarský chemik P. Miller v roce 1939 obdržel Nobelovu cenu), masově začal být používán proti zahmyzení za 2. světové války ve 40. letech
- po válce našel široké uplatnění jako universální pesticid s požerovým a kontaktním účinkem, dnes je jeho **aplikace silně omezena a téměř všude zakázána**, u nás bylo DDT povoleno pro zemědělskou výrobu do r. 1974
- velmi pomalu se rozkládá, hromadí se v tukových tkáních a tím se kumuluje v organismu
- zpočátku DDT skutečně zachránil mnoho životů (zabránění šíření malárie) – podle Světové zdravotnické organizace asi 25 milionů
- dosud bylo na světě aplikováno několik set milionů tun, byl nalezen i v Antarktidě a dnes obsahuje podkožní tuk obyvatel Země nejméně 12 ppm DDT

- insekticidní účinky vykazují také **organické thiokyanatany**, jako příklad lze uvést **1-butoxy-2-thiokvanoethoxyethan**, který má výborný a okamžitý kontaktní účinek



Kontaktně a požerově mohou působit i **produkty chlorace cyklopentadienu a dicyklopentadienu**. Jsou to např. aldrin, chlordan, dieldrin.

7.5.3.4 Fumiganty

Fumiganty – jsou látky, které jsou používány k plošné a prostorové desinsekci (odhmyzení). Používá se řada látek působících v plynném stavu. Používají se v uzavřených prostorách – domácnosti, sklady, sila apod.

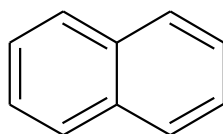
- **kyanovodík** – **HCN** – doba působení asi 24 hodin (dávka 10 g /m³), toxický pro savce
- **methylbromid** – **CH₃Br** – doba působení 2 hod (dávka 30 g /m³), méně toxický pro savce, působí také jako fungicid a rodenticid, v ČR a ostatních státech EU se od 1. 1. 2005 nepoužívá
- **ethylenoxid** - je srovnatelný s methylbromidem, velmi reaktivní látka, vzhledem k možnosti vzniku požáru se řadí při použití oxidem uhličitým
- **trichlornitromethan (chlorpikrin)** – **Cl₃CNO₂** – používá se také jako nematocid, dříve byl zařazen do BCHL

Použití těchto a podobných látek je však vyhrazeno pouze specializovaným firmám, odborně vyškoleným pracovníkům. Do prostor ošetřených tímto způsobem lze vstoupit teprve po velmi důkladném vyvětrání zbytků par účinných látek.

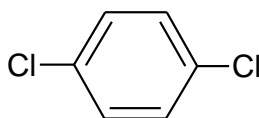
7.5.3.5 Repelenty

Repelenty – látky, které se řadí do skupiny insekticidů, hmyz však nehubí, mají pouze odpuzující (repelentní) účinky. Aplikace musí být provedena preventivně – před napadením hmyzem. Jsou to např.

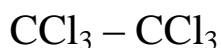
- **naftalen**



- **p – dichlorbenzen**

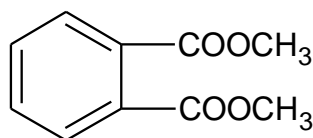


- **hexachlorethan.**

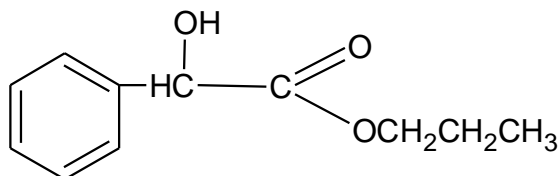


Repelenty používané k ochraně člověka nesmějí dráždit sliznice, pokožku a zejména oči. Obvykle účinkují pouze krátkou dobu. Lze použít následující látky:

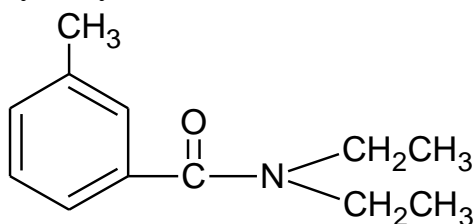
- **dimethylftalát**



- **n-propylester kyseliny mandlové**



- **diethylamid m-toluylové kyseliny**

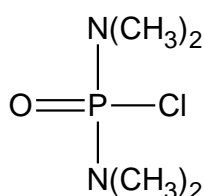


7.5.3.6 Organofosforečné sloučeniny

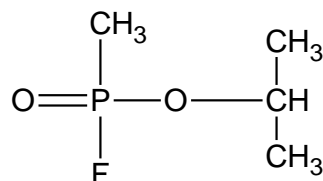
Velkou skupinou látek majících insekticidní účinky jsou **organofosforečné sloučeniny**. Tyto látky blokují tzv. cholinesterázový cyklus. Paralyzují přenos nervových vzruchů ve svalích, vyvolávají křeče např. mezižeberního svalstva, vedou až k zástavě srdeční činnosti. Jsou nebezpečné pro všechny živočišné organismy. Rozhodující je hodnota LD, zda je tato látka pesticid nebo již BChL (bojová chemická látka). Jako pesticidy se používají sloučeniny tohoto typu, které nemají příliš nízké hodnoty LD, nejsou příliš stabilní v přírodních podmínkách a nemají nebezpečné rozkladné produkty. Lze říci, že výzkum těchto fyziologicky účinných látek byl a je velmi těsný a někdy i společný.

Do této skupiny látek patří **schradan**, **tabun**, **sarin**, **soman**, po válce látka označovaná **VX**. **Schradan** ($LD_{50} = 18 \text{ mg/kg}$) patří ještě k insekticidům. K usmrcení člověka stačí jen 10 mg sarinu nebo 5 mg látky VX, u které je hodnota $LD_{50} = 0,075 \text{ mg/kg}$ (myš).

schradan



sarin



Jako organofosforečné pesticidy se používají se používají např.

malathion ($LD_{50} = 1\,000 \text{ mg/kg}$) – výrobek **Fosfotion**, relativně málo toxický pro člověka a teplotně zvěřata obecně

Intrathion ($LD_{50} = 100 \text{ mg/kg}$) – systémový insekticid

Parathion ($LD_{50} = 5 \text{ mg/kg}$) – kontaktní insekticid, působí dlouhodobě, i akaricid

Pozn.: LD_{100} – má význam smrtelné dávky (Letal Dosis), statisticky stanovené nejmenší množství dané látky, které vyvolá uhynutí všech jedinců daného druhu

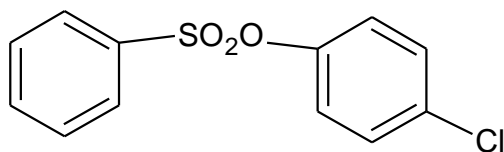
7.5.4 Akaricidy

Skupina pesticidů určených k hubení roztočů.

Akaricidní účinky má např. **permethrin**, který působí také jako insekticid a repelent. Patří do skupiny látek nazvaných **pyretroidy**. Používá se i ve zdravotnictví proti vším a svrabu.

Do této skupiny patří dále **chlororganické** látky – např. **p-chlorfenylbenzensulfonát**, **karbamáty**, **organofosfáty**, ve vinařství **sloučeniny síry**.

p – chlorfenylbenzensulfonát



7.5.5 Rodenticidy

Jsou používány k hubení myši a krysy.

Většinou se používají jako **požerové návnady**, které obsahují jedovaté **solí olova, thalia, barya** nebo **arzenu**. Používá se také **Zn₃P₂** - fosfid zinku.

Jako návnada se používají také některé přírodní látky, např. **strychnin**. Strychnin je alkaloid, který se získává ze semen rostliny kulčiba dávivá. Je velmi hořký, člověk odhalí chuť již při 1ppm (0,000 1%). Je to křečový jed, velké dávky způsobují ochrnutí centrálního nervstva.

Používají se také často **antikoagulační rodenticidy**, což jsou sloučeniny, které zabraňují srážení krve. Látka se postupně akumuluje v těle, k uhynutí nedojde ihned, ale po nějaké době – vnitřním vykrvácením. Tyto účinky má **warfarin** (LD₅₀ = 30 mg/kg).

Zhruba 100 000 ha polí bylo ošetřeno **endrinem**, což je směs polychlorovaných látek na bázi cyklopentadienu (LD₅₀ asi 15 mg/kg). Má též insekticidní vlastnosti. V ČR je od roku 1984 zakázán a v současné době se u nás nepoužívá ani nevyrábí.

7.5.6 Nematocidy

Nematocidy působí proti hád'átkům a červům parazitujícím na kořenech rostlin.

- **oxanyl** (obch. název **Vydate**) – patří do sloučenin typu karbamátů, je toxický pro teplokrevné obratlovce

- proti některým hád'átkům působí i jiné látky, které nejsou vysloveně nematocidy, ale vykazují jistou účinnost, jsou to např.:

carbofuran (karbamát) – v EU zakázán

dusíkaté vápno - granulované dusíkato-vápenaté hnojivo, ničí i vajíčka slimáků, jeho podstatou je kyanamid vápenatý CaCN₂

močovina – CO(NH₂)₂

polysulfidická síra SULKA

7.5.7 Moluskocidy

Používají se k hubení bezobratlých – plzáků a slimáků.

Moluskocidní účinky má např.:

- **methiocarb** – sloučenina ze skupiny karbamátů, vyrábějí se přípravky s obchodním názvem **Mesurool Schneckenkorn a Mesurool 50WG**
- **metaldehyd** – cyklický polymer acetaldehydu, prodává se pod obchodním názvem **Limacid**

8. Organická barviva a pigmenty

Látky, které se používají k dodání barvy předmětům, jsou buď:

barviva – jsou aplikována z roztoku (mohou být i chemicky pozměněná, například redukcí na leukoformu), nebo

pigmenty – používají se ve formě suspenze.

V podstatě lze říci, že barviva jsou organické sloučeniny a mezi pigmenty patří organické i anorganické sloučeniny.

Proč jsou barviva barevná?

Barevnost látek souvisí se schopností pohlcovat nebo odrážet světelné paprsky. To, že něco má barvu je vlastně interakce dané látky se světlem, které látkou prochází nebo se od ní odráží. Látka může být přímo účastna tvorby světla (hoření). Tato interakce ovlivní různým způsobem záření při různých vlnových délkách.

Nejběžnější interakce je předání energie mezi fotonem světla a elektronovými orbitaly atomů nebo molekul. Výsledný efekt (tedy např. to, jakou barvu vidíme) závisí na velikosti molekuly a množství excitovaných elektronů a jejich konjugaci v barevných látkách.

Abychom barvy viděli, potřebujeme detektor – spektrofotometr (při vlnové délce mezi 400 a 800 nm i lidské oko) schopný jev vnímat.

- látka pohlcující paprsky **všech** vlnových délek má barvu **bílou**
- **různě barevné** jsou látky, které pohlcují paprsky jen té či oné vlnové délky

Schopnost pohlcovat světelné paprsky určitých vlnových délek je závislá na struktuře skupiny atomů zvané **chromofory**.

Chromofor – chromophorus (řeč.) – chroma = barva, phoros = „nesoucí“ – nosič
= skupina atomů v molekule, která je zodpovědná za interakci se zářením při dané vlnové délce (např. konjugovaná násobná vazba, bohatá na elektrony)



Chromogen = molekula (látka), která obsahuje chromofor – ne všechny chromogeny jsou však barviva.

Barvivy se stávají teprve tehdy, je-li v chromogenu další skupina atomů, která se nazývá **auxochrom**.

Auxochromy - zlepšují přilnavost chromogenů k barveným materiálům

- zvyšují intenzitu, případně ovlivňují zbarvení chromogenu
- např. - **OH**, - **NH₂**, - **N(CH₃)₂**

Struktura barviva může být během barvení jiná, než po dokončení vybarvování, protože příslušný technologický postup může obsahovat i chemické reakce vedoucí k finální struktuře barviva z vhodných surovin. Změna struktury barviva a tím i jeho vlastností může být součástí barvířské technologie.

Jak dochází k tomu, že se nám určitý předmět jeví jako barevný?

Do oka vstupují **paprsky, které určitý předmět vyzařuje** – rozžhavené železo, hořící svíčka, elektrický oblouk. Látka je přímo účastna tvorby světla.

Nebo jde o **paprsky bezbarvého světla**, které dopadají na povrch předmětů, na němž **se jedna jeho část pohltí a druhá odrazí**. Právě tato odražená část, která už neobsahuje paprsky všech vlnových délek, jak jsou přítomny v bezbarvém světle (určitá část jich zůstala pohlcena), vyvolává v našem oku po dopadu na sítnici barevný vjem.

Pokud na předmět absorbující **oranžovou** část spektra (610 nm) dopadá bílé světlo, tak odražené světlo je vnímáno jako **modrozelené** – v **doplňkové barvě**.

Jestliže bílé světlo prochází předmětem absorbujícím oranžovou část spektra, tak prošlé světlo je vnímáno také v doplňkové barvě jako modrozelené.

<i>Absorbovaná barva</i>	<i>Absorbovaná vlnová délka v nm</i>	<i>Pozorovaná barva</i>
červená	700	zelená
oranžovo-červená	600	modrozelená
žlutá	550	fialová
žluto-zelená	530	červenofialová
modrozelená	500	červená
modrá	450	oranžová
fialová	400	žlutá

Dělení barevných látek

- podle barvy
- podle chemického složení nebo struktury
- podle původu – přírodní nebo syntetické
- podle biologické funkce v rostlině nebo organismu (chlorofyl, hemoglobin)
- podle vlastností – např. rozpustnost

8.1 Přírodní barevné látky

8.1.1 Minerální barviva a pigmenty

okr – směs: oxid železa a hlinka
žlutý okr (žlutohnědý) – oxid železa – limonit
červený okr – s hematitem
bílá – TiO_2 – oxid titaničitý, CaCO_3 – vápenec
černá – uhlí, saze
zelená – malachit
modrá – azurit, tyrkys
červená – rumělka, oxidy a hydroxidy železa

8.1.2 Přírodní barviva

Některé typické příklady

podle barvy

modrá – indigovník barvířský

květy chrpy modré
plody borůvek
plody černého bezu
kůra jasanu ztepilého

žlutá – oddenek kurkumy

světlice barvířská
kořen mrkve
aksamitník vzpřímený
xantofyl ze rmenu barvířského

oranžová – paprika, šafrán

zelená – hnědá – kakao, čaj, henna pravá, bobule řešetláku a ambrozie pelyňkolisté

purpurová – kamejník barvířský

černá a hnědá – uhel, karamel, kůra vlašského ořecháku

bílá – TiO_2

podle původu např.

živočišného původu – sepie (inkoustový vak sepie – melamin)

antický purpur – měchýř mušle surmovky

rostlinného původu – červený alizarin – kořen mořeny barvířské

betain – z červené řepy

pikrokrocín – ze šafránu setého

Při barvení přírodními barvivami se pro zvýšení účinnosti barvení a stálosti barev působilo na barvený objekt (textilii) **mořidlem**. Mořidlo usnadňuje vazbu barevné substance na barvený materiál pomocí nekovalentních vazeb různého druhu. Obvykle se používaly soli,

např. síran hlinitý : kyselý vinan draselný (4:1). Pokud jsou jako mořidla použity soli obsahující např. Cr, Cu, Sn, Fe, může dojít k vybarvení materiálu i na změněnou barvu nebo odstín.

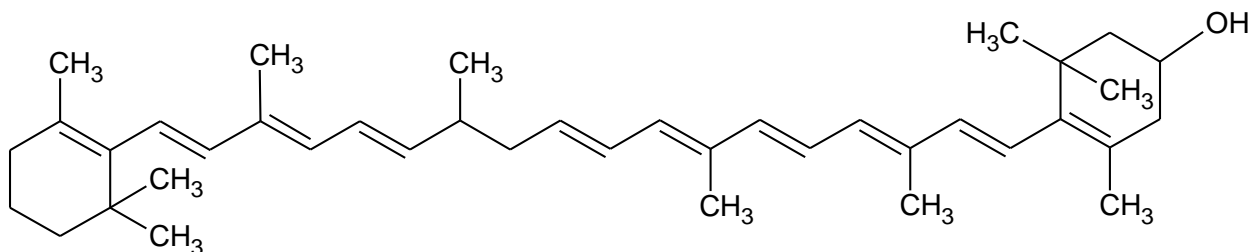
8.1.3 Dělení přírodních barviv podle chemické klasifikace, charakteristika a výskyt

8.1.3.1 Karotenoidy, polyenová barviva

Karotenoidy, které dělíme na karoteny a xantofyly, obsahují systém konjugovaných C = C vazeb a vyskytují se jak v rostlinách, tak u živočichů. Xantofyly jsou kyslíkaté deriváty karotenů.

Karoteny

Nejznámější jsou červené karoteny z **mrkve** (nejhojněji je zastoupen **β-karoten**), karoteny jsou provitaminy A.



β-karoten

Do této skupiny patří také červené barvivo **rajských jablíček** – **lykopen**.

Xantofyly

Velmi rozšířeným xantofylem je dihydroxyderivát α-karotenu – žluté barvivo **lutein**, obsažený spolu s chlorofylem v **zelených částech rostlin**, ve **žlutcích**, v **peří kanárů**, v **květech pampelišek** atd.

Další příklady polyenových barviv:

zeaxanthin – vyskytuje se v **kukuřici**

rubixanthin – v **šípkách**

cryptoxanthin – ve **vaječném žloutku**, v **jahodách**, v **kukuřici**

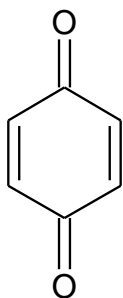
astacin – v ulitách **krabů a langust**.

V semenech keře **annatto** (*Bixa orellana*) je obsaženo červené, oranžové a zlatožluté barvivo **bixin a nor-bixin**. Semena se používají ve Střední a Jižní Americe jako koření. Používají se jako potravinářské barvivo s označením E160b.

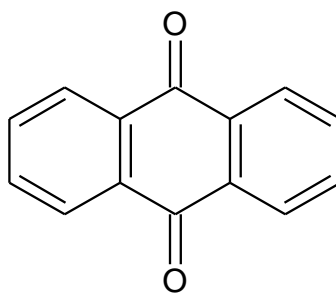
Z oddenku **kurkumy** se získává koření a žluté barvivo **kurkumin**, které je součástí koření kari. Používá se pod označením E 100. Má protizánětlivý účinek a používá se také k potlačování Alzheimerovy choroby.

8.1.3.2 Chinonová a antrachinonová barviva

Tato barviva patří mezi v přírodě mezi nejrozšířenější, ale příliš se na barevnosti přírody nepodílejí, protože se vyskytují hlavně v kůře a kořenech rostlin.

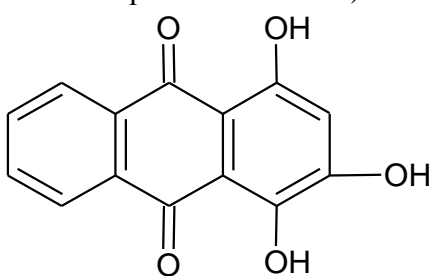


chinon



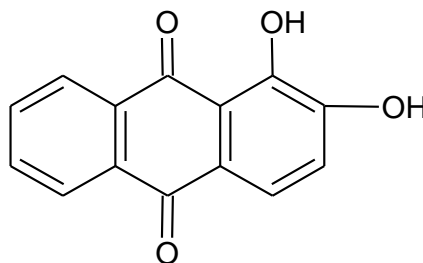
antrachinon

Z kořenů mořeny barvířské se získává **alizarin** společně s **purpurinem** (ten převažuje v mořeně pěstované v Indii).



purpurin

1,3,4-trihydroxy-9,10-antrachinon



alizarin

1,2-dihydroxy-9,10-antrachinon

Alizarin poskytuje intenzivně červenou barvu po interakci s mořidlem (často síran hlinito-draselný a alkálie). Podle kationtu mořidla je vybarvení od červené, fialové, oranžové přes lila až ke hnědé. V roce 1868 byl alizarin syntetizován jako první syntetické barvivo.

Další barviva tohoto typu jsou například:

juglon – obsahuje jej celá řada ořešáků ve slupce ořechu, ale i dalších částech rostliny. Je to tmavé barvivo, kterým se barví na růžovo, hnědo a tmavěhnědo.

lawson – je obsažen v henně, což jsou suché listy keře *Lawsonia inermis*

košenila – nazývá se také šarlat, karmín či agenta, je to červené barvivo, které se používá i bez mořidel. Barví na červenou, růžovo, purpurovo. Získává se z rozdrcených těl oplodněných samiček hmyzu červce nopálového, který žije na opuncích v Mexiku a střední Americe.

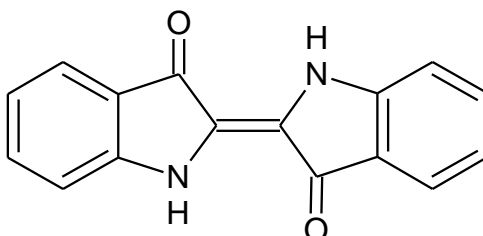
Melaniny také patří k chinonovým barvivům. Vznikají v tělech savců enzymatickou oxidací tyrosinu (aminokyselina). Mají makromolekulární strukturu a způsobují zbarvení kůže, chlupů, vlasů a pigmentaci pokožky. Albínům chybí.

8.1.3.3 Indolová barviva

Indolová barviva používají lidé odedávna.

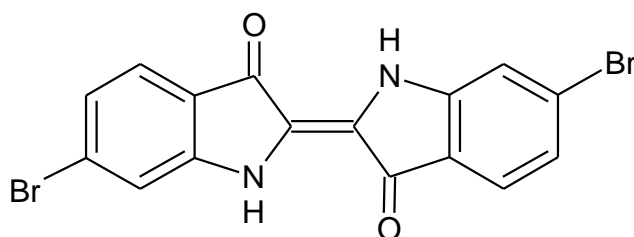
Nejznámější je **indigo**, které používali Římané a Egypťané již ve starověku. Indigo má krásnou modrou barvu. Získává se z rostliny s latinským názvem *Indigofera tinctoria*, indigoovníku. Při barvení se nejprve indigo převede na vodorozpustnou formu tzv. indigoběl (kypu), která je bezbarvá. Při sušení vybarvené látky dochází k oxidaci, indigo přejde do původní formy nerozpustné ve vodě a má opět modrou barvu.

indigo



Do této skupiny patří také dibromderivát indiga – nazývaný také bromované indigo, punicein nebo **antický** (tyrský) **purpur**. Antický purpur se získává rovněž již od starověku z mušlí *Murex*.

antický purpur



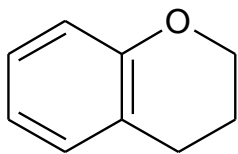
Dalším představitelem je **betanin** z červené řepy (*Beta vulgaris*). Je to intenzivní, nepřiliš stálé barvivo, jehož barva závisí na pH. Používá se pod označením E 162.

8.1.3.4 Pyranová barviva

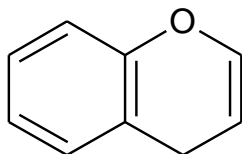
Pyranová barviva jsou obsažena v květech a plodech, a proto značně ovlivňují zbarvení přírody. Jsou odvozena od chromenu a patří mezi ně flavony, isoflavony, flavonoly a anthokyaniny. Ve všech případech jde o glykosidy, které hydrolýzou poskytují cukr a barevný aglykon.

Glykosidy = organické látky, v nichž je jednoduchý monosacharid vázán buď na jiný sacharid, nebo na necukernou složku zvanou aglykon.

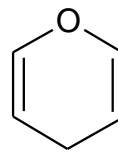
Aglykon = necukerná složka glykosidů.



chroman



chromen



pyran

Příklady pyranových barviv:

apigenin – žlutý, v petrželi a heřmánku

hesperidin – žlutý, v citrusech

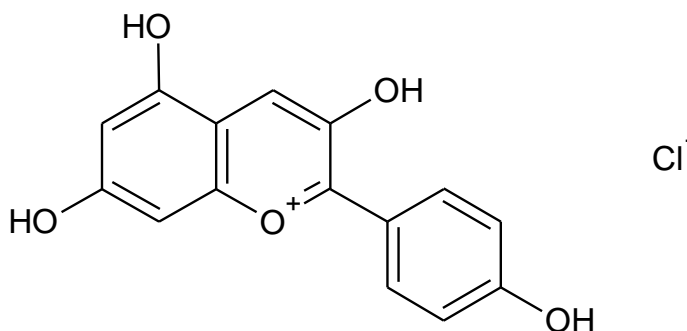
genistein – žlutý, vyskytuje se v běžné kručince lydijské (významný fytoestrogen)

kvercetin – oranžovohnědý, v dubové kůře, čaji, kaštanu koňském

aglykon **rutinu** (ruta) - ovlivňuje průchodnost buněčné stěny

pelargonidin – červený, v pelargóniích

pelargonidin



delfinidin – hnědý, v červeném víně

jeho glykosid **myrtillin-A** – tmavofialový, ve fialce

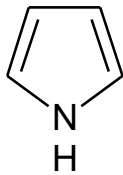
cyanidin – v kyselém prostředí **červený** (růže, třešně, klikva)

v alkalickém prostředí **modrý** (chrpa)

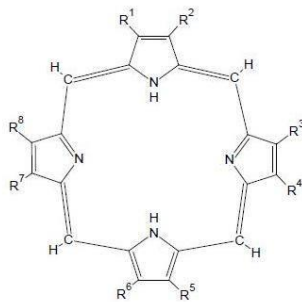
santalín A, santalín B – santal bílý po 10 letech života začne tvořit červené jádro, které obsahuje **červené** santaliny A, B a **žlutý** isoflanolový pigment **santal**

8.1.3.5 Oligopyrrolová barviva

Sloučeniny této skupiny mají společný strukturní základ, který tvoří **čtyři pyrrolová jádra**, která jsou pospojovaná do cyklu nebo za sebou. Cyklické uspořádání vede ke vzniku aromatické sloučeniny, která se nazývá **porfin**, jeho substituované deriváty se nazývají **porfyriny**.



pyrrol



porfin

hem – nebílkovinná složka červeného krevního barviva hemoglobinu

chlorofyl – zelené rostlinné barvivo, skládá se ze dvou strukturně blízkých sloučenin, chlorofylu a a chlorofylu b.

Molekula hemu obsahuje atom dvojmocného železa a molekula chlorofylu atom dvojmocného hořčíku, oba komplexně vázané ke všem čtyřem dusíkovým atomům porfinu.

vitamin B₁₂ – má strukturní základ jen mírně odlišný od porfinu a ve svých molekulách obsahuje komplexně vázaný atom trojmocného kobaltu

bilirubin – hlavní barvivo žluči, oranžovočervené

biliverdin – zelený, žlučové barvivo

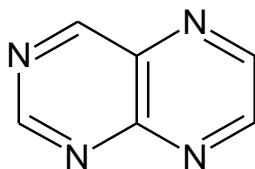
Žlučová barviva vznikají v organismu rozštěpením hemu ze zaniklých červených krvinek v játrech.

myoglobin – je částí proteinů svalů, z 90% je zodpovědný za barvu masa (rozpuštěný ve vodě a zředěných roztocích solí)

8.1.3.6 Pteridinová barviva

Jedná se o sloučeniny nejrůznějších barev, jejich strukturní základ je bicyklický heterocyklus **pteridin**. Velmi často se vyskytují v křídlech motýlů a rybích šupinách.

pteridin



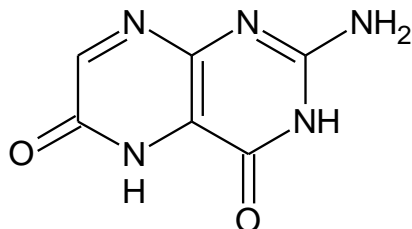
Příklady:

erythropterin – červený, v křídlech motýlů

leukopterin – žlutý, v křídlech motýlů

xanthopterin – oranžový, obsahují jej křídla motýlů, těla krabů, hmyzu a je obsažen v moči

xanthopterin

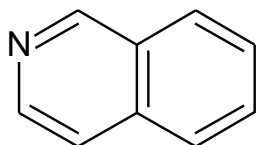


riboflavin - vitamín B₂ – žluté fluorescenční barvivo, volný se vyskytuje jen v oční sítnici, v konjugátech se vyskytuje v játrech, mase telat, jogurtu, sýru, vaječném žloutku, avokádu, ústřicích, ořeších, luštěninách, zrní, brokolici, špenátu a chřestu

8.1.3.7 Isochinolinová barviva

Základní strukturální jednotkou těchto barviv je **isochinolin**.

isochinolin



Krevnice kanadská – krvavě červenou tekutinu, obsahující **isochinolinové alkaloidy**, získanou z červenooranžového oddenku této rostliny používali američtí indiáni k přípravě oranžových, růžových a červených barev.

Další příklady:

sanguinarin - (1%, bezbarvý alkaloid tvořící červené soli)

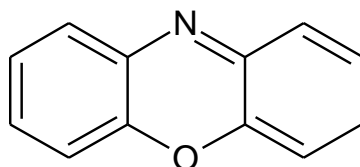
berberin – žlutý

U nás jsou podobné barevné látky obsaženy v **dřítěalu dráči**.

8.1.3.8 Lišejníkové barvy

Základní strukturální jednotkou těchto barev je **fenoxazine**.

Fenoxazine



Základem barviva zvaného **orcein** je **orcin**.

Další názvy pro toto barvivo jsou **orchil**, **orseille (franc.)**, **cudbear**, **C.U.I. Natural Red**, **E182**.

Je to skupina červených, růžových a fialových látek získaných působením amoniaku na určité lišejníky, jednou z nich je i tzv. **lakmus**.

- využívají se lišejníky např. Rocella tinctoria, Ochrolechia tartarea

8.2 Syntetická barviva

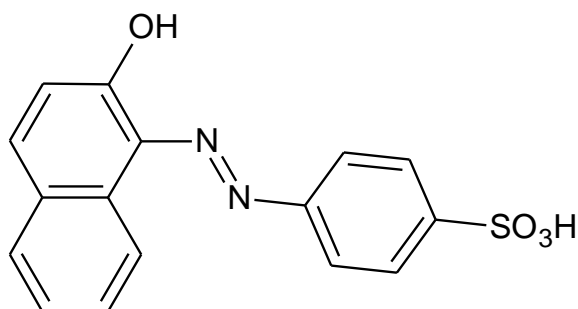
- dělení podle charakteristického chromoforu

8.2.1 Azobarviva

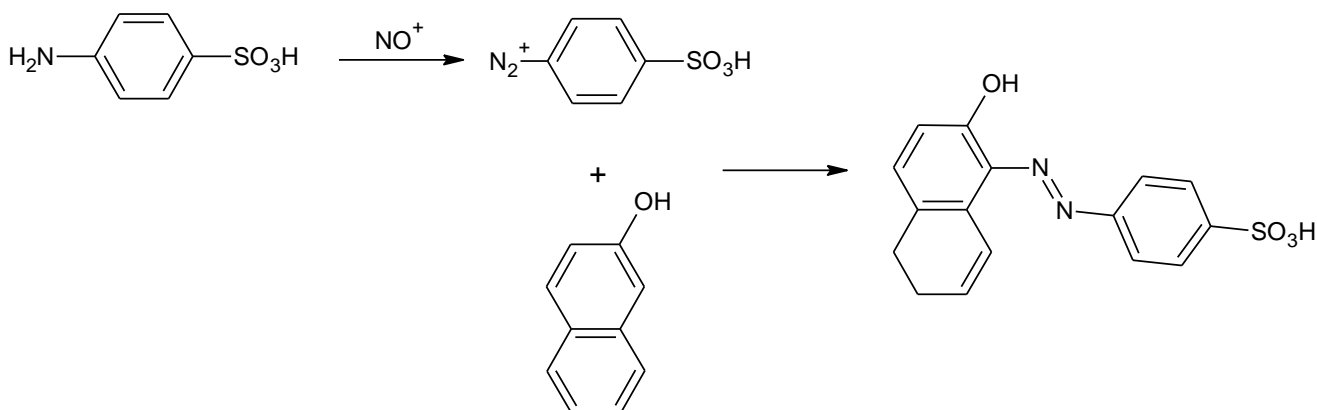
Jedna z nejvýznamnějších skupin syntetických barviv. Nazývá se podle charakteristického chromoforu tvořeného **azoskupinou**.

- N = N -

Do této skupiny barviv patří například **Oranž II**.



Příklad výroby azobarviv – výroba barviva Oranž II.



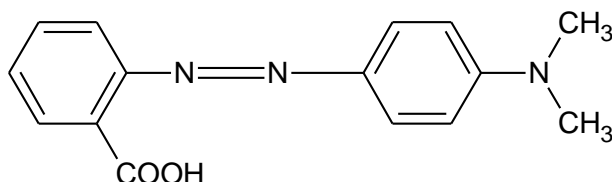
1. stupeň – **diazotace** 4-aminobenzen-1-sulfonové kyseliny alkalickým dusitanem (NaNO_2) ve zředěné kyselině chlorovodíkové - vzniká příslušná diazoniová sůl (aktivní komponenta)

2. stupeň - **kopulace** - diazoniová sůl reaguje s 2-naftolem (pasivní komponenta) a vzniká oranžové barvivo Oranž II

Barvivo se z roztoku vyloučí přidávkem chloridu sodného a produkt se odfiltruje.

Další azobarvivo např.

methylčerveň



Azobarviva se používají k vybarvování vláken a tkanin. Zvláště ceněná jsou barviva, která obsahují sulfoskupiny nebo karboxyly, jimiž se vybarvuje vlna a přírodní hedvábí v kyselé lázni. Tato barviva jsou žlutá až modrá.

Jednoduchá azobarviva (methyloranž a methylčerveň) se používají jako acidobazické indikátory a právě pro svoji barevnou citlivost vůči pH se neuvžívají v textilním průmyslu.

V závislosti na konkrétní aktivní a pasivní komponentě lze vyrobit azobarviva nejrůznějších odstínů (např. černých, modrých a zelených), vhodným výběrem surovin lze také získat tmavší a světlejší odstíny barev.

8.2.2 Sirná barviva

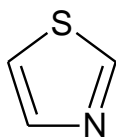
Sirná barviva jsou relativně levná, mají výhodné užitné vlastnosti – hlavně jsou stálá na světle. Lze připravit spektrum sirných barviv od žluté, přes všechny odstíny, až po černě. Významná jsou zelená, modrá a hlavně černá sirná barviva. Nepodařilo se připravit sirná barviva jasných a světlých tónů a červená barviva.

Vyráběných značek je málo, ale vyrábí se ve velkých objemech. Nejvíce se vyrábí Sirná čern T (C.I. Sulphur Black 1) (C.I. = Color Index).

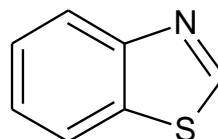
Dělení sirných barviv:

- thiazolová

obsahují thiazolový heterocyklus



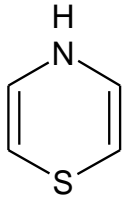
thiazol



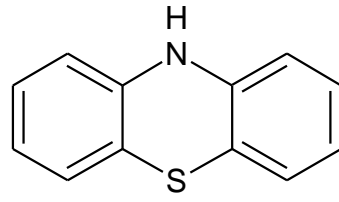
benzothiazol

- thiazinová

jedná se o deriváty dibenzothiazinu (fenothiazinu)



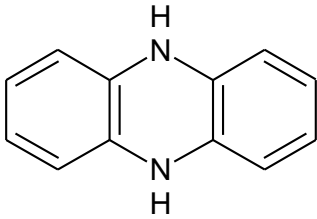
1,4-thiazin



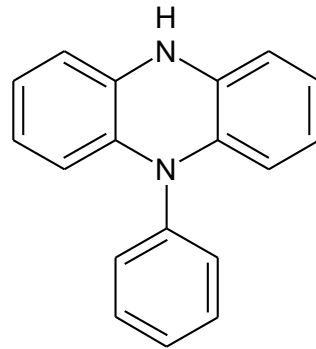
fenothiazin

- diazinová

deriváty dihydrofenazinu a fenyldihydrofenazinu



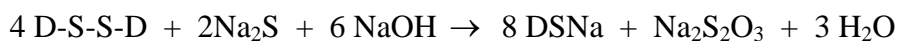
dihydrofenazin



fenyldihydrofenazin

Barviva nejsou rozpustná ve vodě, lze je však působením sulfidu sodného převést do roztoku. Probíhá při tom redukce na leukobázi barviva a to se poté může aplikovat na vlákna. Vybarvení textilu je vyvoláno působením vzdušného kyslíku – oxidací, kterou z leukobáze vzniká opět barvivo ve formě nerozpustného pigmentu.

redukce sirného barviva



Redukovaná forma (leukoforma) je rozpustná při pH >10 (vynikající afinita k celulozovému vláknu), v průběhu barvení dojde k vytažení leukobarviva a následuje oxidace.

oxidace leukoformy na vlákně zpět na sirné barvivo



Výroba

Sírná barviva se vyrábějí tzv. **sířením**. Postup je založen na **zahřívání aromatických nitrosloučenin nebo aminolátek nebo fenolů se sírou, nebo s alkalickými polysulfidy**.

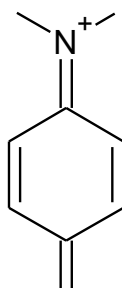
Technologie přípravy sírných barviv za pomoci polysulfidu využívá následující varianty síření:

- bez rozpouštědla, **tavením** směsi polysulfidu sodného s výchozí aromatickou dusíkatou látkou při 200 – 300°C a vyloužením taveniny vodou
- **v roztoku**, zahříváním vodného nebo vodně alkoholického roztoku polysulfidu s výchozí látkou

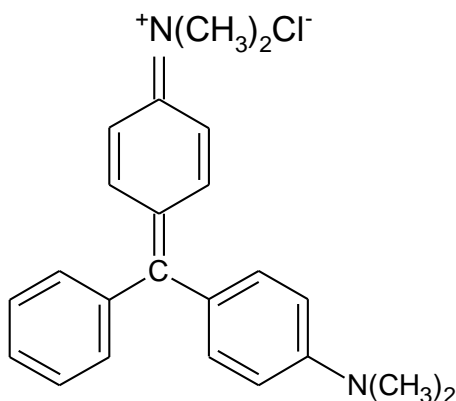
8.2.3 Difenylmethanová a trifenylmethanová barviva

- mají strukturu konjugovaných aromatických cyklů spojených přes centrální uhlíkový atom (jeden z cyklů v chinoidní formě)

- **chromoforem** je chinoidní část struktury s nábojem



Barviva tohoto typu se používají k barvení vlny a hedvábí (po namoření taninem i bavlny). Například **malachitová zeleň**.

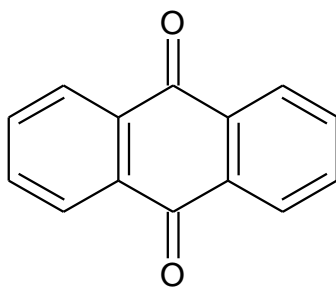


Do této skupiny patří i známý indikátor **fenolftalein**. Užívá se i v lékařství, jako projímadlo. V kyselém prostředí je bezbarvý, v alkalickém červený.

8.2.4 Antrachinonová barviva

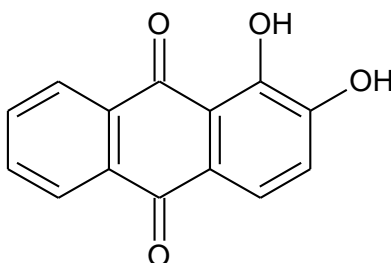
Skupina barviv je nazvána podle základní molekulové struktury – **antrachinonu**, patří sem celá řada jeho derivátů.

antrachinon



Do této skupiny patří např. **alizarin** (vyskytuje se i přírodní), Cellitonova stálá modř B.

alizarin

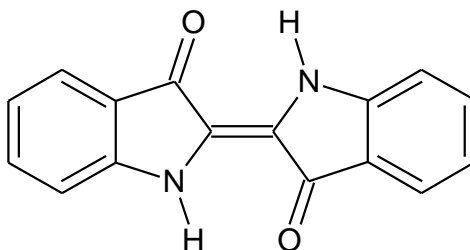


8.2.5 Indigoidní barviva

Nejvýznamnějším představitelem této skupiny barviv je **indigo**. Původně bylo používáno přírodní rostlinné barvivo, později byla určena jeho struktura a v roce 1897 bylo vyrobeno 1. syntetické indigo.

Chromofor indiga - CO - C = C - CO -
| |

indigo



Indigo je **kypové barvivo**. Je nutná redukce k přípravě vodorozpustné formy (leukoforma, indigoběl), pak následuje oxidace na textilním materiálu při sušení.

Postup barvení kypovými barvivy:

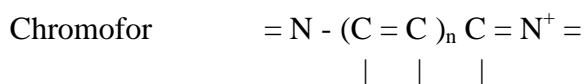
1. kypování – tj. převedení barviva na sodnou sůl leukosloučeniny, jejíž roztok se nazývá kypa (+ Na₂S₂O₄)

2. vlastní vybarvování – adsorpce leukosloučeniny na vlákno a jeho difuze do vlákna
3. oxidace – tj. reoxidace leukosloučeniny na původní kypové barvivo
4. závěrečné zpracování – získání stabilního a čistého odstínu barviva a konečných stálostí vybarvení.

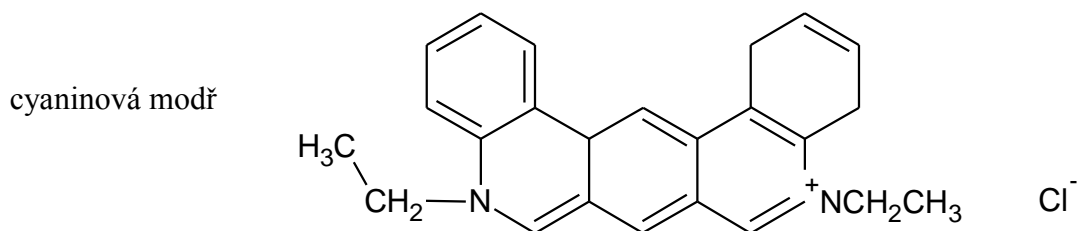
Indigem se barví vlna, bavlna, syntetické hedvábí. Používá se k výrobě **šmolky** k modření prádla.

8.2.6 Cyaninová barviva

Cyaninová barviva mají ve své struktuře charakteristický konjugovaný řetězec dvojných vazeb $-C=C-$ propojující dusíkaté heterocykly – v jednom je kvarterní atom N.

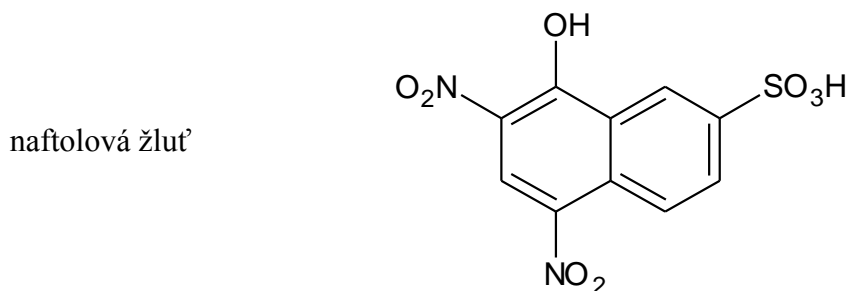


Do této skupiny barviv patří např. **cyaninová modř**.



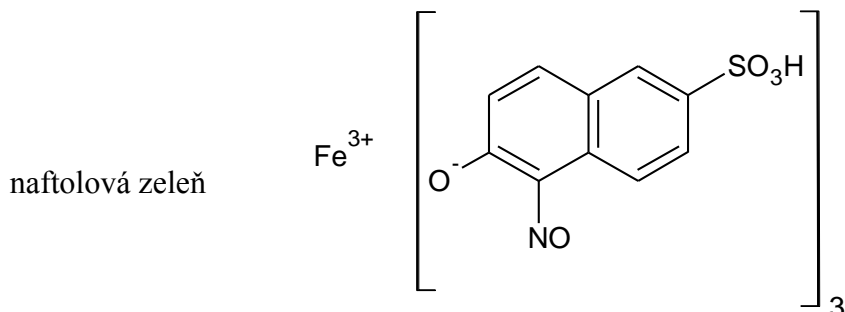
8.2.7 Nitrobarviva

Tato barviva mají ve své struktuře chromofor – **NO₂ (nitroskupinu)**. Jako příklad lze uvést **naftolovou žluť**.



8.2.8 Nitrosobarviva

Nitrosobarviva mají chromofor - NO (**nitrososkupina**). Do této skupiny patří například **naftolová zeleň**.



8.3 Dělení barviv podle využití (barvení vláken)

Přímá barviva

Každé vlákno, v závislosti na materiálu, vyžaduje jiné barvivo. Konstituce barviva musí být taková, aby barvivo mělo **afinitu** k substrátu.

Například pro vybarvování vlny (bílkoviny – aminoskupina) jsou vhodná kyselá barviva (např. obsahující sulfoskupinu), vzniká pak iontová vazba, která fixuje molekuly barviva na vlněné vlákno.

Jiná barviva jsou schopná tvořit komplex s hydroxyskupinami celulózy – vzniká vodíkový můstek. Pokud některé barvivo může tvořit oba druhy vazeb, je vhodné například pro barvení směsi vlna + bavlna.

S rozvojem výroby syntetických vláken (PA, PES, PAN, PP atd.) byly hledány cesty k jejich vybarvování – při jejich barvení se kombinuje **adheze** na povrchu s **penetrací** do povrchové vrstvy. K tomu slouží **disperzní barviva** – aplikace pigmentů ze stabilizované suspenze.

Provádí se také barvení **ve hmotě** – pigment se přidává do směsi již při zvláknování taveniny polymeru.

U některých typů barviv se používají technologie, jimiž se barvivo na vlákne přímo tvoří.

Je to například vznik **azobarviv**, kdy se tkanina napojí roztokem kopulační látky (pasivní komponenta) a potom se protahuje roztokem diazoniové soli (aktivní komponenta) – viz. kap. 8.2.1.

Metalizovanými nebo **mořidlovými barvivy** se vybarvuje tak, že se tkanina napojí (moří) roztokem, v němž je kation polyvalentního kovu (Cr, Al, Fe, Cu) a pak roztokem látky, ze které vznikne barvivo (např. alizarin). Na vláknech vznikne alizarinový lak.

Kypová barviva se redukcí převádějí na leukoformu, která je bezbarvá a vodorozpustná a jejíž roztok se nazývá kypa (k tomu se používá např. sulfid nebo thiosíran sodný. Tkanina se v roztoku – kypě napojí roztokem leukoformy barviva a oxidací vzdušným kyslíkem při sušení se na vlákne vytvoří nerozpustné barvivo (např. indigo – viz. kap. 8.2.5). Podobně se pracuje i se sirnými barvivy – viz. kap. 8.2.2.

V uvedených případech jsou barviva držena na povrchu vláken pouze adhezí velmi jemných částic vytvořeného barviva-pigmentu. Je výhodné, jestliže barvivo vniká i do mikropórů podkladu. Barvivo se může také částečně rozptýlit uvnitř kompaktní povrchové vrstvy – toho se používá u vláken ze syntetických polymerů (disperzní barviva za pomoci tenzidů a při pracovní teplotě blízko pod bodem měknutí syntetických vláken).

Při použití **reaktivních barviv** dochází ke spojení molekuly barviva s povrchovou vrstvou materiálu vlákna chemickou cestou.

8.4 Colour Index, hodnocení barviv

Anglický spolek barvářů a barvířů v technické spolupráci s Americkou asociací textilních chemiků a koloristů vydávají pro komerční účely tzv. Colour Index. (C.I.). Jedná se o přehled všech komerčně používaných barviv. Barviva jsou zde rozdělena do skupin podle použití. Dále jsou zde informace o výrobcích barviva, jejich vlastnosti a pokud výrobce svolil, je uvedena konstituce barviva.

Např. **C.I. VAT BLUE 1** (kypové barvivo indigo)

VAT – třída barviv

BLUE – odstín

1 – identifikační (konstituční) číslo

Jakost barviva je posuzována podle **stálosti vybarvení materiálu**. U vláken a tkanin se posuzuje stálost na slunečním světle, při praní, ve vodě, při žehlení, odolnost proti potu. Existují normované zkušební metody.

8.5 Pigmenty

Pigmenty jsou nerozpustné barevné anorganické i organické látky, používané ve formě suspenze v nátěrových hmotách, plastech apod.

Jsou děleny podle barvy a odstínu na:

1. bílé pigmenty
2. pestré pigmenty – všechny ostatní barevné odstíny

organické pigmenty – vesměs syntetické, barevné, ve vodě nerozpustné sloučeniny

anorganické pigmenty – jsou: přírodní materiály – grafit, kaolin, hlinky

syntetické – saze, chroman olovnatý, oxid chromitý, oxidy Fe

kovové – jemně mleté kovy – Al, Cu, některé slitiny

důležité vlastnosti – kryvost – zjišťuje se tak, že se překrývá rozhraní černá x bílá a posuzuje se rozdíl

stálost – na světle a teple (zejména organické), na vzduchu – odolnost vůči H_2S , CO_2 , SO_2

Použití pigmentů

- polygrafické barvy – suspenze pigmentu v těkavé kapalině
- laky a emaily – suspenze v roztoku pryskyřice
- plnivo – při výrobě papíru, plastických hmot, pryží – ke zlepšení mechanických vlastností, snižují rychlost degradace při stárnutí plastů

Příklady pigmentů

bílé pigmenty

- *titanová běloba* TiO_2 – má největší kryvost a vyjasňovací schopnost, výbornou stálost, není jedovatá

- *zinková běloba* ZnO – má střední kryvost, dobrou stálost na světle i na vzduchu, používá se do nátěrových hmot, jako plnivo do papíru, plastických hmot a pryže

- *lithopon* $BaSO_4 + ZnS$ – má menší stálost na světle, používá se pro výrobu nátěrových hmot, jako plnivo do pryží a plastických hmot, nejlevnější z bílých pigmentů

pestré pigmenty

- železitě - žlutě – částečně hydratované oxidy železa

- červeně – např. Fe_2O_3

- černě – oxid železnato-železitý Fe_3O_4

Používají se k výrobě barev, nátěrových hmot, smaltů.

- minium (suřík) – červený – oxid olovnato-olovičitý Pb_3O_4 ($2PbO.PbO_2$), používá se jako antikoroziní nátěr

- ultramarín – modrý - hlinitokřemičitan s chemicky vázanou sírou, používá se do nátěrových hmot, k optickému bělení papíru a prádla

8.6 Nátěrové hmoty

Nátěrová hmota - při teplotě použití tekutá nebo polotekutá hmota používaná k povrchové úpravě tuhých nebo polotuhých materiálů nebo výrobků.

Tato hmota po nanesení v tenké vrstvě vytvoří po zaschnutí tzv. **film**. Hotový ucelený povlak, který vznikl nanesením a zaschnutím většinou několika nátěrových vrstev (filmů) se nazývá **nátěr**.

Zasychání nátěrové hmoty může mít charakter fyzikální (např. odpaření rozpouštědla nebo disperzního prostředí) nebo chemický (např. polymerace nebo síťování).

8.6.1 Cíle povrchové úpravy

- ochrana materiálu před oxidačními procesy, mechanickým poškozením, vlhkostí apod.
- bezpečnostní – barevné rozlišení (např. barva trubek vedoucích plyn), zvýraznění (snížený průchod apod.)
- estetické

8.6.2 Typy nátěrových hmot

Dělení:

A:

Transparentní – průhledné

- fermeže - vysychavé oleje s přísadami urychlujícími zasychání
- laky - roztoky filmotvorných látek v organických rozpouštědlech
- emulze - emulze nebo disperze filmotvorných látek ve vodě

Pigmentované – neprůhledné

- barvy – vytvářejí hladký, zbarvený, většinou matný film
- emaily – vytvářejí hladký, zbarvený film s vysokým leskem
- tmely – vyplňují póry a nerovnosti podkladu, tekuté až pastovité

B: Podle původu

- **přírodní** – asfaltové, olejové, pryskyřičné
- **polosyntetické** – z derivátů celulózy
- **syntetické** – polymerační, polykondenzační, polyadiční

C: Podle pojiva

- **reaktoplastické** – fenoplastické, aminoplastické, epoxidové, polyuretanové, polyesterové, silikonové
- **termoplastické** – z polymerů vinylových, styrenových, akrylových, z derivátů celulózy, asfaltové, pryskyřičné
- **elastomerní** – z kaučuku přírodního, chloroprenového

D: Podle reaktivity

- **nereaktivní** – termoplastické, elastomerní
- **reaktivní** – reaktoplastické, olejové

E: Podle nosiče

- **disperzní** – termoplastické, elastomerní
- **roztokové** – lihové, vodorozpustné, z derivátů celulózy, termoplastické, elastomerní
- **bezrozpouštědlové** – asfaltové, olejové, reaktoplastické, práškové

F: Podle konzistence

- **tuhé** – asfaltové, práškové
- **kapalné** – disperzní, roztokové

8.6.3 Složení nátěrových hmot

Nátěrové hmoty mají zpravidla kapalnou až těstovitou konzistenci, jsou to směsi – roztoky, emulze, suspenze. Na podklad se nanášejí natíráním, stříkáním, máčením. K nátěrovým hmotám se rovněž řadí ředidla a další pomocné prostředky, které vznik nátěru usnadňují.

Složení nátěrových hmot závisí na druhu, např. **transparentní laky** neobsahují pigmenty, **emulzní nátěrové hmoty** (např. latexy) neobsahují organická rozpouštědla a podle potřeby se ředí vodou.

Složky nátěrových hmot

Plniva – práškové minerální přísady – křída, kaolin, vápenec aj.

Upravují mechanické vlastnosti a zvyšují ochranné účinky nátěrových hmot.

Rozpouštědla a ředidla – lakový benzín, aceton, ethylalkohol, toluen, xylen, ethylacetát.

V nich jsou filmotvorné látky rozpuštěny. Volba rozpouštědla je velmi důležitá. Obvykle se používá směs rozpouštědel o různých bodech varu, aby se odpařovala postupně a usnadňovala se tak difúze vrstvou nátěru a tím se zamezilo tvorbě bublin a nerovností.

Pojivo - filmotvorná látka – adhezní základ po vytěkání rozpouštědla vytvoří nátěrový film, je základní složkou nátěrové hmoty.

Jsou to:

- asfalt
- rostlinné vysychavé oleje (lněný, ricinový)
- deriváty celulózy – nitrocelulóza, ethylcelulóza, benzylcelulóza
- chlorkaučuk – chlorovaný přírodní kaučuk

- přírodní pryskyřice

kalafuna – tuhý zbytek po oddestilování terpentýnové silice z pryskyřice jehličnatých stromů

šelak – přírodní pryskyřice žluté až červenohnědé barvy produkovaná hmyzem červcem lakovým, rozpustný v lihu

kopál – ztvrdlá pryskyřice vyteklá z kmenů (např. kopáloň indická), fosilní se nachází v povrchových geologických vrstvách

- syntetické makromolekulární látky - polyestery
 - epoxidové pryskyřice
 - silikonové materiály
 - animoplasty
 - fenoplasty atd.

Nosiče – v něm jsou filmtvorné látky buď rozpuštěny nebo dispergovány

Zvláčňovadla – zvyšují pružnost vytvořeného filmu

Tenzidy – používají se pro lepší dispergovatelnost pigmentů a plniv (vliv na homogenitu nátěrové hmoty)

Zahušťovadla – rozpustné polymery používané pro úpravu viskozity a stability disperze

Sikativy (sušidla) - katalyticky urychlují oxidační síťování vysychavých olejů a alkydových pryskyřic - olovnaté, kobaltnaté a manganaté soli organických kyselin (např. oleáty)

Dále se přidávají například odpěňovače, fungicidy, regulátory reologických vlastností (deformační chování látek).

8.6.4 Charakteristika některých typů nátěrových hmot

Asfaltové

Jsou používány zejména tmavé tmely. Dají se za tepla velmi dobře nanášet a vytvářejí se z nich izolační vrstvy o tloušťce několika milimetrů. Jsou dost měkké a tepelně nejsou příliš odolné. Jsou také dražší než syntetické nátěrové hmoty.

Celulózové

Jsou ve formě roztoků v organických rozpouštědlech (estery, ketony). Nejvíce se používá nitrocelulóza, acetát celulózy a ethery celulózy. Používají se k úpravě např. kovů, dřeva, papíru, i celofánu.

Lihové

Jsou založené na šelaku, rostlinných pryskyřicích, fenoplastech. Používají se k nátěrům leštěného dřeva (hudebních nástrojů, dražších druhů nábytku). Náhradou za přírodní šelak bývají acetaldehydové pryskyřice (označují se syntetický šelak). Pro zvýšení teploty měknutí těchto pryskyřic se do nich přidávají kovové oxidy nebo hydroxidy.

Olejové

Patří mezi nejstarší. V současné době patří mezi tzv. výběhové typy a v blízké budoucnosti budou vyřazeny z běžného sortimentu. Základem jejich pojiv jsou tzv. vysychavé (tj. nenasycené) oleje (přírodní estery nenasycených mastných kyselin). Mají velký obsah sušiny (až 90 %). Jejich zasychání je vlastně reakce se vzdušným kyslíkem, má charakter

polymerace a vzniká zesíťovaný produkt – nátěr. Vhodné jsou zejména k nátěrům dřeva, jsou odolné vůči povětrnosti, ale ne vůči chemickým činidlům.

Syntetické

Zahrnují široké množství pojiv na základě nejrůznějších polymerů a nosičů disperzního i roztokového typu. První jsou reprezentovány vodou, druhé jak vodou, tak organickými rozpouštědly. Z reaktoplastů se jako pojiv syntetických nátěrových hmot používá zejména modifikovaných, tzv. olejových, alkylů, což jsou rozvětvené polyestery modifikované mastnými kyselinami vysychavých, polovysychavých a nevysychavých olejů.

Silikonové

Snášejí trvalé tepelné namáhání až do 250°C, používají se hlavně ke speciálním teplovzdorným nátěrům, jsou odolné proti povětrnosti i chemickým činidlům.

Termoplasty (polystyren, kopolymery vinylchloridu, deriváty celulózy aj.) a **elastomery** (chlorovaný přírodní kaučuk nebo polychloropren) se používají hlavně ve formě roztoků v organických rozpouštědlech pro chemicky odolné nátěry.

Vodné disperze termoplastů

Zvyšuje se jejich význam jako **latexových nátěrových hmot**. Jedná se zejména o homopolymery a kopolymery vinylacetátu, vinylchlorid, styren a polyakryláty. Byly vlastně prvními představiteli tzv. vodou ředitelných nátěrových hmot, ke kterým dnes kromě latexových patří ještě **vodorozpustné**. Ty jsou založeny na roztocích poměrně nízkomolekulárních pryskyřic ve vodě. Někdy obsahují vodorozpustné nátěrové hmoty i organická rozpouštědla, kterými lze příznivě ovlivnit jejich zpracovatelské vlastnosti.

8.6.5 Ochrana životního prostředí

Při „schnutí“ nátěrových hmot dochází k odpařování organického rozpouštědla. Uzavřený prostor musí být větraný, event. vybavený odsáváním a čističkou. Vhodnější je použití bezrozpouštědlových nátěrových hmot, ředitelných vodou, s velkým podílem sušiny.

Nátěrové hmoty s obsahem olova se omezují a nahrazují jinými, nesmějí se stříkat a při odstraňování starých nátěrů se nesmí dostat do půdy, vody, nesmějí se opalovat ani obrušovat.

Výhodné pro životní prostředí je zavedení práškových nátěrových hmot. Jde o tuhé nátěrové hmoty ve formě prášku (bez obsahu rozpouštědla), které se účinkem zvýšené teploty roztaví na upraveném povrchu a ochlazením se vytvoří nátěrový film.

9. Tenzidy

9.1 Charakteristika a použití tenzidů

Tenzid je látka, která má schopnost **snižovat napětí na fázovém rozhraní**, je to **povrchově aktivní látka**.

Tenzidy snižují povrchové napětí kapalin na jejich rozhraní s plynnými, kapalnými a tuhými látkami.

Této vlastnosti se v praxi velmi často a velmi široce využívá. Některé technologické operace by nebyly bez použití tenzidů vůbec proveditelné, některé velmi těžko proveditelné. Nejdůležitější jsou dispergační, smáčecí a pěnicí účinky. Tenzidy jsou účinnými složkami detergentů (šampony, součásti past, prací prostředky, prostředky na mytí nádobí atd.).

Pro jednotlivé typy použití jsou na bázi tenzidů vyvinuty celé směsi nebo systémy - **pomocné průmyslové prostředky (PPP) a pomocné textilní prostředky (PTP)**.

PPP - pomocné průmyslové prostředky - používají se ve všech odvětvích průmyslu, ale i v domácnostech

- detergenty
- smáčedla
- emulgátory
- dispergátory
- flotační přípravky

Konkrétní **příklady použití** tenzidů:

- hlavní složka pracích a čistících prostředků
- v textilním průmyslu při barvení
- při výrobě plastů jako emulgátory a antistatické prostředky
- jako emulgátory a dispergátory pesticidů a hnojiv
- ve strojírenství jako čistící a odmašťovací prostředky
- přísady do maziv a chladicích kapalin
- jako flotační přísady v uhelném průmyslu
- v potravinářství
- ve farmacii
- v kosmetice atd.

9.2 Dělení tenzidů

Tenzidy se dělí podle struktury molekuly a možnosti její disociace ve vodné fázi na dvě základní skupiny – tenzidy ionické a neionické. Dále u ionických tenzidů hraje roli to, který z iontů způsobuje povrchové efekty – který je povrchově aktivní.

- **neionické** tenzidy
- **ionické** tenzidy - **anionické**
 - **kationické**
 - **amfoterní**

Světová výroba tenzidů činí řádově miliony tun za rok. Vyrábí se asi 50 % anionických tenzidů, 40 % neionických, 9 % kationických a zbytek tvoří amfoterní tenzidy.

9.3 Povrchové napětí

Nejprve je třeba se podívat na strukturu hmoty danou uspořádáním jejích částic na rozhraní dvou nemísitelných fází – např. spodní fáze vodná a vrchní olejová.

nepolární fáze	OLEJ	
-----		fázové rozhraní
polární fáze	VODA	

Vysvětlení:

Molekuly na povrchu jednotlivých fází jsou v kontaktu, ale jsou přitahovány dovnitř své fáze. Relativně se tedy s molekulami druhé fáze odpuzují. Soudržná síla molekul jedné fáze je oproti molekulám jiné fáze charakterizovaná **povrchovým napětím na fázovém rozhraní**.

Jinak:

Mezi molekulami kapalin působí přitažlivé mezimolekulové síly, které na molekuly uvnitř kapaliny působí ze všech směrů, a tak se tyto síly navzájem ruší. Na molekuly u hladiny kapaliny však působí jen přitažlivé síly ve směru k vnitřním molekulám, a tak se na hladině kapaliny vytvoří, zjednodušeně řečeno, povrchová vrstvička molekul mající vlastnosti pružné blány. Síla, která vytváří tuto povrchovou vrstvičku, se nazývá **povrchové napětí**.

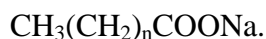
9.4 Strukturní znaky a mechanismus účinku tenzidů

Dobře lze strukturu a účinek tenzidů vysvětlit na konkrétním případě. Vezměme jako příklad všem známé obyčejné mýdlo a mytí a praní. **Mýdlo** patří do skupiny ionických – **anionických tenzidů**.

Špína je v převážné většině směs tuků, v níž jsou zachyceny různé organické a anorganické nečistoty. Mytí a praní jsou bez mýdla nedokonalé. Proč?

Je to proto, že voda a tuk (špína) jsou dvě prakticky nemísitelné kapalně fáze. Příčinou je výše zmiňované **povrchové (mezifázové)** napětí mezi vodou a tukem. Účinek mýdla při mytí a praní spočívá stručně řečeno v tom, že vodný roztok mýdla špínu z pokožky nebo z vláken uvolňuje, vytváří se špínou emulzi a tak lze špínu odplavit, aniž by docházelo k jejímu opětovnému usazení na povrchu tkaniny nebo pokožky.

Mýdla jsou soli vyšších mastných kyselin – nejčastěji sodná, ale i draselná nebo amonná. Mají tedy následující obecný vzorec:



Molekula mýdla má dvě části - a to:

- **COONa** = **hydrofilní** skupina (část molekuly), je rozpustná ve vodě, ale ne v tucích
CH₃(CH₂)_n - = **hydrofobní** část molekuly, je rozpustná v tucích, ale ne ve vodě.

Ve vodě se molekuly mýdla disociují na kation Na^+ a povrchově aktivní anion.



Povrchově aktivní anion má dvě části hydrofilní COO^- a hydrofobní $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n -$.

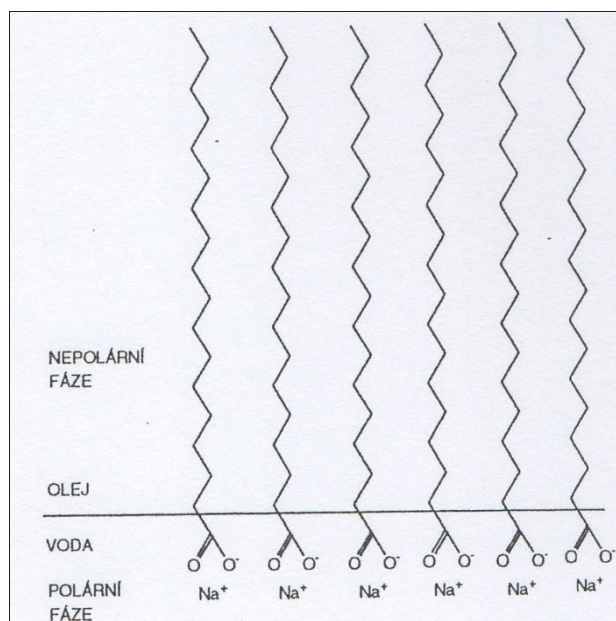
-----●

hydrofobní	hydrofilní
část	část
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n -$	COO^-

Jestliže jsou ve vodě přítomny molekuly mýdla, vytvoří se na fázovém rozhraní vody a tuku téměř monomolekulární vrstvička, v níž je ponořena hydrofilní část molekuly tenzidu do vody a hydrofobní část molekuly do tuku, a tím se mezifázové povrchové napětí mezi vodou a tukem sníží až 20 x.

Jaký je důsledek?

Částice špíny se uvolňují z povrchu a rozptýlí v roztoku, molekuly mýdla je obklopují a vytvářejí tzv. micely, jejichž záporný elektrický náboj je navzájem odpuzuje a tak vznikají stabilní emulze a suspenze nečistot, které se z pokožky nebo prádla odstraní omýváním nebo mácháním v čisté vodě.



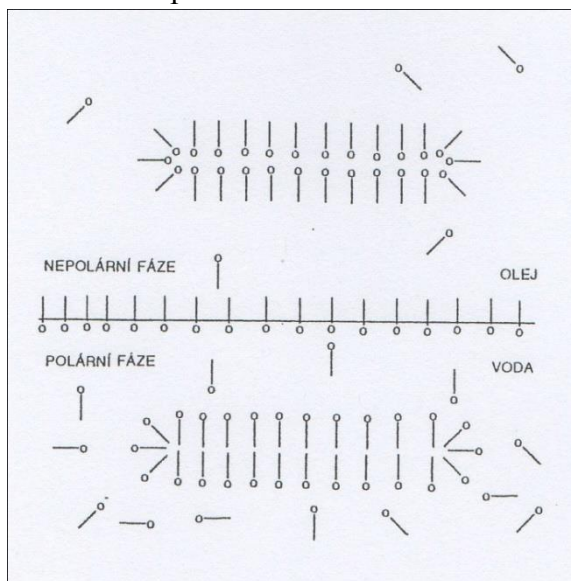
Obr. 17: Anionický tenzid na fázovém rozhraní, [Jiří Eichler: Užité chemie].

Na obrázku je zobrazeno umístění aktivních aniontů mýdla na fázovém rozhraní. Iontový (hydrofilní) konec je orientován k vodné fázi. Hydrofobní uhlovodíkový řetězec má snahu aktivně vyhledat místo, kde by nebyl ve styku s molekulami vody nebo jiného polárního rozpouštědla. To nastane, jestliže se molekula tenzidu umístí na povrch polární kapalné fáze a orientuje se tak, že solvovaný elektrický náboj na jeho konci směřuje do polární kapalné fáze a uhlovodíkový řetězec z této fáze. Výsledkem je vyšší koncentrace povrchově aktivních částic na fázovém rozhraní ve srovnání s koncentrací uvnitř fáze. Tento efekt nastane bez ohledu na kvalitu sousedící fáze, která může být plynná, kapalná nebo tuhá. Jestliže je druhou fází nepolární kapalina, pak má snahu obklopit uhlovodíkový řetězec aniontu a vtáhnout ho dovnitř fáze.

V přítomnosti částic tenzidu v povrchové vrstvě dochází ke kontaktu částic polární fáze s polární částí aktivní částice tenzidu a ke kontaktu částic nepolární fáze s nepolární částí aktivní částice stejného tenzidu. Výsledkem je menší mezifázové napětí.

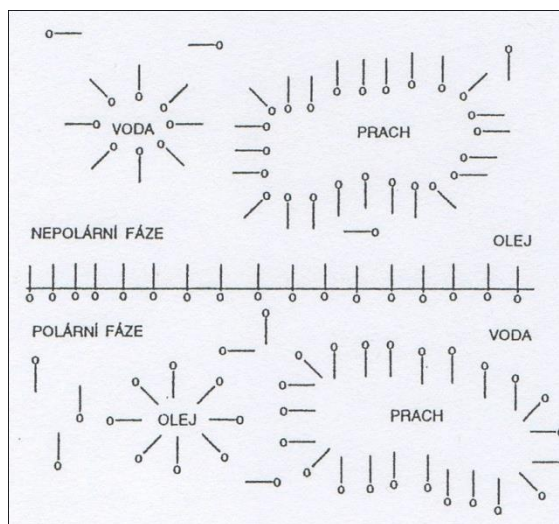
Při zvyšování koncentrace tenzidu se bude ustavovat dynamická rovnováha mezi vyšší koncentrací aktivních částic tenzidu v povrchové vrstvě a nižší koncentrací uvnitř fáze. Budou-li v kontaktu dvě nemísitelné kapalné fáze, pak bude na koncentrace tenzidu působit i jeho dynamická rovnováha v těchto fázích. To bude pokračovat dokud se nevytvoří **monomolekulární vrstva orientovaných částic na celém povrchu sledované fáze**. Další množství tenzidu se již takto umístit nemůže, proto se začnou aktivní částice tenzidu agregovat v celém objemu uvnitř fáze (**kritická micelární koncentrace** – od této koncentrace se molekuly nebo ionty tenzidů shlukují na micely). V polární fázi se budou orientovat svými nepolárními uhlovodíkovými řetězci k sobě a iontovými konci od sebe směrem do polární fáze – vytvoří se tzv. **laminární micela**. Analogicky se mohou vytvořit micely i uvnitř

nepolární fáze. V takovém případě směřují polární konce aktivních částic dovnitř micely a ven nepolární konce s afinitou k rozpouštědлу.



Obr. 18: Struktura laminárních micel, [Pichler, Užitá chemie].

Jestliže ve vodě obsahující mýdlo (obecně tenzid) rozptýlíme kapičky oleje (obecně nepolární nemísitelná fáze), každá olejová částice se obklopí anionty mýdla tak, že uhlovodíkové konce budou směřovat do oleje a iontové konce se svými solvátovými obaly do okolní vodné fáze. Vytvoří se systém **micel**, které budou **naplněny** olejem.



Obr. 19: Struktura naplněných micel, [Pichler, Užitá chemie].

Takovýto disperzní systém **emulze**, suspenze, nebo i pěny, bude relativně stabilní. Je to proto, že k jeho zániku a tedy vytvoření kompaktní olejové fáze je třeba splynutí jednotlivých kapének, které je podmíněno jejich srážkou. Avšak na povrchu všech kapiček disperze (naplněných micel) je stejný elektrický náboj. V uvedeném případě použití mýdla je to záporný náboj aktivního anionu, takže při přibližování kapiček roste elektrostatická odpuzivá síla, která brání srážkám a tak disperzní systém stabilizuje.

V případě, že tenzid bude smáčet povrch částic dispergované tuhé fáze, lze obdobně připravit stabilní **suspenzi** – micely budou naplněny částicemi tuhé fáze. Stejně lze za vhodných podmínek naplnit micelu plynem a vznikne tak stabilní **pěna**.

9.5 Příklady tenzidů a jejich vlastnosti

9.5.1 Anionické tenzidy

Disociují ve vodném prostředí na organický anion a kation, kterým je většinou kov (Na, K, i NH_4^+).

R – (C₆H₄) – SO₃Na alkybenzensulfonany

- relativně levná výroba, mají dobré detergentní a pěnotvorné vlastnosti
- rozvětvené jsou špatně biologicky rozložitelné, nerozvětvené dobře

R – SO₃Na alkylsulfonany

- první syntetická náhrada mýdel ve 30. letech 20. stol. – pro průmyslové účely
- relativně levné a účinné
- rozvětvené jsou špatně biologicky rozložitelné, nerozvětvené dobře

R – CH = CH – CH₂SO₃Na alkensulfonany

- nerozvětvené patří mezi dobře biologicky rozložitelné
- na jejich bázi jsou vyráběny práškové produkty

R – O – SO₃Na sulfáty vyšších alkoholů

R – O (C₂H₄O)_n – SO₃Na alkylpolyglykoethersulfáty

R – COONa soli vyšších karboxylových kyselin (mýdla)

Pozn.: - OSO₃Na – sulfátová skupina, - SO₃Na – sulfonová skupina

Aby ionický tenzid mohl dobře fungovat, musí mít zachovány základní schopnosti – tvořit ionizované roztoky.

Jako příklad lze uvést vliv kationtu na běžný anionický tenzid – **mýdlo**. Ve vodné fázi nemohou být přítomny ionty alkalických zemin, protože by vytvořily s vyššími karboxylovými kyselinami nerozpustné soli a mýdlo by ztratilo vlastnosti tenzidu (pomocí mýdla nelze prát ve vodě obsahující velké množství iontů vápníku a ostatních kovů alkalických zemin).

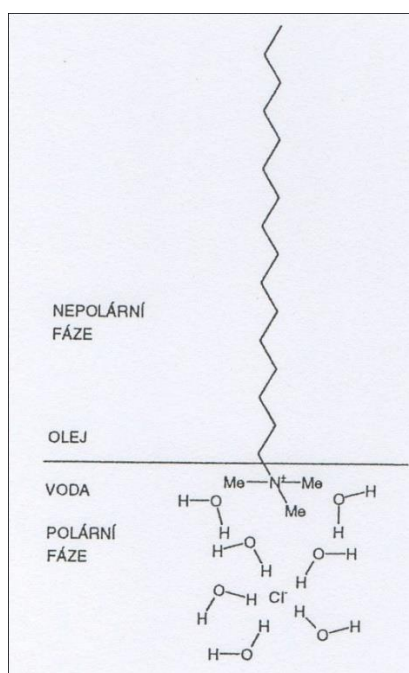
Záleží také na pH vodní fáze. Při nízkém pH (v kyselém prostředí) se zamezí disociaci, protože se vytvoří karboxylové kyseliny, které jsou málo disociované (i málo rozpustné).

Pokud bude přítomna **sulfonová** skupina, potom v případě na ni vázaného dostatečně velkého uhlovodíkového radikálu můžeme předpokládat také vlastnosti anionického tenzidu. Na rozdíl od mýdla, vyšší disociace alkansulfonové kyseliny ve vodě zaručí tenzidový účinek i v kyselém prostředí. A protože soli kovů alkalických zemin sulfonových kyselin jsou rozpustné ve vodě a disociované, není překážkou použití tenzidu i ve vodném prostředí obsahujícím tyto soli.

9.5.2 Kationické tenzidy

U kationických tenzidů je na konci hydrofobního uhlovodíkového řetězce kladný náboj (jednoduchý anion povrchové jevy neovlivňuje).

Příkladem kationického tenzidu může být sůl - halogenid amonia (struktura podobná jako NH_4Cl), který bude mít v kationtu tři malé alkyly a jeden velký s lineární strukturou (např. trimethylcetylamoniumchlorid).



Obr. 20: Solvatace kationického tenzidu, [Pichler, Užitá chemie].

Lze předpokládat, že ve vodě dojde k rozpuštění, disociaci a s vodou kulově symetrické solvataci jednoduchého chloridového aniontu. U kationtu dojde k solvataci pouze kolem kationtového konce a dlouhý uhlovodíkový zbytek bude z vodné fáze odpuzován a zajistí povrchový efekt. Protože jde o sůl silné kyseliny i zásady, nebude povrchový efekt záležet na pH prostředí ani na přítomnosti jiných iontů.

Používají se ve farmacii do mastí a dezinfekčních přípravků. Mají fungicidní účinky, inhibují účinky virů (např. Ajatin, Septonex).

$R - N^+(CH_3)_3 Cl^-$ - kvarterní amoniové soli

$R - N^+(C_5H_5) Cl^-$ - kvarterní pyridiniové soli (R – dlouhý lineární alkyl)

9.5.3 Amfoterní tenzidy

Iontový konec hydrofobní částice nese kladný i záporný náboj současně. Oba náboje jsou obvykle součástí struktury betainového typu.

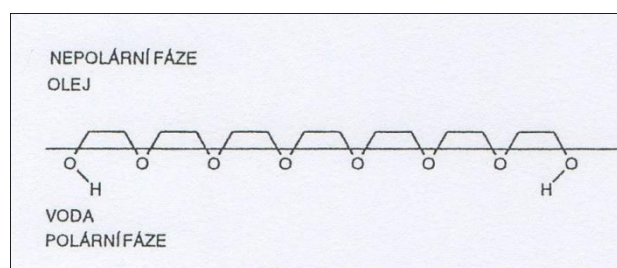
Rozpustnost amfoterních tenzidů a možnost solvatace nábojů závisí na pH prostředí a obecně platí, že mají při určitém pH vodné fáze minimální rozpustnost, což ovlivňuje další vlastnosti tohoto typu tenzidů.

Např. **betainy** $(R^1)_3 - N^+ - R^2 - COO^-$ R^1 – kratší alkyl (např. CH_3 -)
 R^2 – dlouhý alkyl ($-CH_2-$)_n

9.5.4 Neionické tenzidy

Neionické tenzidy ve vodě nedisociují – netvoří ionty. Povrchové efekty neionických tenzidů jsou svázány se strukturou celé molekuly. Tyto látky obsahují ve své struktuře části molekuly s vysokou afinitou k vodě, ale také části hydrofobního charakteru. Vodorozpustnost těchto sloučenin umožňuje přítomnost částí molekuly, které mají silnou afinitu k vodě (polyhydroxysloučeniny, látky s polyethylenglykolovým řetězcem aj.).

Dobré vlastnosti jako tenzidy mají např. **polyethylenglykoly**. V nich jsou polárními (a tedy hydrofilními místy) vazby C – O, a především koncové hydroxylové skupiny, hydrofobními jednotkami jsou ethylenové řetězce. Uspořádání neionogenního tenzidu uvedené struktury na fázovém rozhraní je takové, že jednotlivé kyslíkové atomy směřují do vodné fáze a uhlovodíkové úseky jsou v kontaktu s nepolární fází.



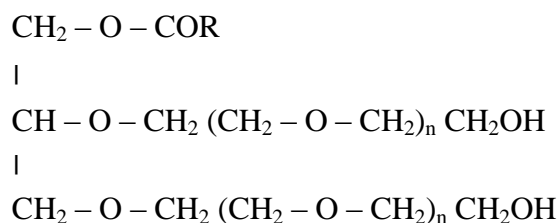
Obr. 21: Polyethylenglykol na fázovém rozhraní, [Pichler, Užitá chemie].

Neionické tenzidy se používají např. do málo pěnících pracích prostředků pro automatické pračky. Pro potravinářské účely se používají mono- a diestery glycerolu s vyššími karboxylovými kyselinami, mono- a diestery těchto kyselin s glukózou, sacharózou.

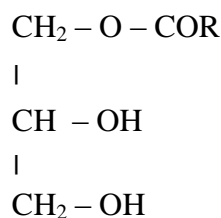
dodecylalkohol, hexadecylalkohol



polyoxyethylenglycerolestery vyšších mastných kyselin



parciální estery glycerolu s vyššími alifatickými kyselinami

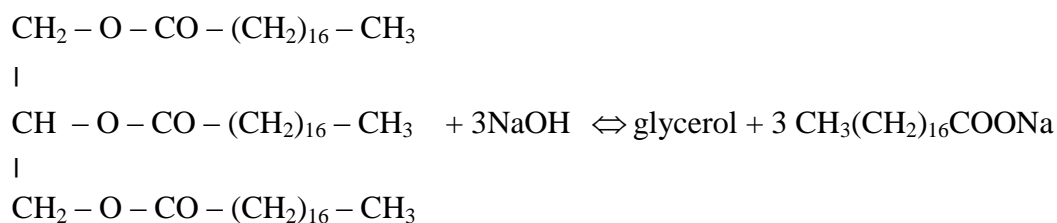


9.6 Výroba mýdla

Mýdla jsou alkalické soli vyšších mastných kyselin. Vyrábějí se zmýdlením tuků a olejů – což je reakce tuku nebo oleje s hydroxidem sodným, draselným nebo amonným.

Sodná mýdla jsou tuhá, draselná mýdla jsou mazlavá a amonná mýdla se používají k medicínálním účelům.

příklad reakce zmýdlnění



triglycerid kys. stearové (tuk)

stearan sodný – **mýdlo**

postup výroby

- základní surovina (živočišný lůj, kostní tuk, rostlinné oleje) se zahříváním a průchodem vodní páry „vaří“ s **NaOH** v nádobách o objemu např. 30 m³ několik hodin (6 až 12 hod)
- vzniká hustá hmota (mýdlový kliš) – ta se rozdělí přidáním NaCl (**vysolení**) na glycerol (spodní louh) a mýdlovou hmotu (jádro) – koncentrace NaCl musí být asi 10 %, při vyšší koncentraci vzniká zrnitá struktura
- jádro se strouhá
- následuje sušení
- přidání aromatických přísad, barviv apod., tvarování

9.7 Degradabilita tenzidů

Rozložitelnost tenzidů se posuzuje podle **biochemické spotřeby kyslíku (BSK)** a dalších analytických ukazatelů. Podle tohoto ukazatele se tenzidy dělí na měkké, odbouratelné a tvrdé.

- **měkké tenzidy** – biologickým rozkladem za běžných podmínek dochází k úbytku většímu než 90 % během 14 dnů (např. nerozvětvené alkansulfonany, alkensulfonany, některé alkylsulfáty)

- **odbouratelné tenzidy** – během 14 dnů se rozloží z 35 až 90 %, biologická degradace je pomalejší, ale možná (např. lineární alkybenzensulfonany, polyethylenoxidové sloučeniny nepřilíš vysokomolekulární)

- **tvrdé tenzidy** – rozloží se pod 35 % za 14 dnů, do této skupiny patří rozvětvené alkybenzensulfonany, látky s vysokomolekulární polyethylenoxidovou strukturou a obecně látky, u nichž je v uhlovodíkové části další větvení nebo substituce (např. halogenem)

Odbourávání tenzidů probíhá snadno, pokud jejich struktura obsahuje lineární, nerozvětvený a nesubstituovaný uhlovodíkový řetězec. Odbouratelné jsou i sloučeniny, které mají v molekulách benzenové jádro. U neionogenních tenzidů na bázi polyethylenoxidu rychlost odbourávání klesá se zvyšujícím se polymeračním stupněm molekul.

Přítomnost tenzidů snižuje samočisticí schopnost ve vodních tocích. Pokud je tenzidu tolik, že dochází k pění, dochází ke zpomalení rozpouštění kyslíku, který je nezbytný pro samočisticí proces. Je také nutné náležitě zředění, protože pochod biologického čištění může probíhat pouze v případě, když je tenzid ve formě roztoku (ne ve formě micel).

10. Polymery

Polymery jsou chemické látky, které se vyznačují zcela neobvyklou šíří vlastností. Ve svých obrovských molekulách mají většinou atomy uhlíku, vodíku a kyslíku, často také atomy dusíku, chloru a dalších prvků.

Základními **přírodními polymery** jsou přírodní kaučuk, polysacharidy, celulóza, škrob a bílkoviny.

Umělá hmota je látka připravená umělou činností člověka (na základě jeho umu) o stejném chemickém složení, v jakém se nachází v přírodě.

Syntetický materiál (hmota) je látka v přírodě neexistující, připravená chemicky (chemickou syntézou).

Základní klasifikace polymerů z hlediska jejich chování za běžné a zvýšené teploty

Polymery

- elastomery (kaučuky)
- plasty - termoplasty
 - reaktoplasty

Elastomer = vysoce elastický polymer, který lze za běžných podmínek malou silou značně deformovat bez porušení a deformace je většinou vratná. Nejpočetnější skupinou elastomerů jsou kaučuky.

Plasty = polymery za běžných podmínek většinou tvrdé, často i křehké. Při zvýšené teplotě se stávají plastickými a tvarovatelnými. Jestliže je změna z plastického do tuhého stavu vratná (opakovatelná), nazýváme je **termoplasty**. Pokud jde o změnu nevratnou (trvalou, neopakovatelnou), protože je výsledkem chemické reakce (často probíhající za zvýšené teploty), mluvíme o **reaktoplastech**.

V této kapitole (a v kapitole 11., která se zabývá vlákny) bude řeč o termoplastech. Elastomery (kaučuky) se zabývá kapitola 13. a reaktoplasty kapitola 12.

Zvláštní skupinu tvoří tzv. **kompozity**. Jsou to polymery kombinované s **plnivými** a **vláknami**. Plnivo může být jemně práškové [např. $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , MgCO_3] nebo vláknité (např. $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Vlákna mohou být skelná, uhlíková, polymerní – orientovaná (např. tkanina) či neorientovaná. Velmi známý kompozit jsou tzv. sklolamináty.

Přehled základních termoplastů

Polyolefiny - polyethylen (PE)

- kopolymery polyethylenu
- polypropylen (PP)
- polybuten (PB)
- fluoroplasty

Vinylové polymery - polyvinylchlorid (PVC)

- kopolymery vinylchloridu
- polyvinylacetát (PVAC)
- polyvinylalkohol (PVAL)
- polyvinylacetal

Styrenové a akrylové polymery - polystyren

- kopolymery styrenu
- akrylové polymery

Polyestery a polyethery - polyethyltereftalát (PET)

- polykarbonáty
- polyethery

Polyamidy a polyuretany - polyamidy (PA)

- polyuretany (PUR)

10.1 Základní pojmy

Polymery mají obrovské molekuly. Jejich molekulová hmotnost se pohybuje v rozmezí od desítek tisíc do milionů. Pro označení polymeru se proto používá také pojem makromolekulární látka a základní stavební částice polymerů jsou makromolekuly. Makromolekuly vznikají spojováním molekul nízkomolekulárních látek – monomerů – chemickými vazbami.

Z molekuly monomeru se jejím zabudováním do makromolekuly polymeru stane základní stavební částice makromolekuly – mer. Makromolekulu polymeru můžeme tedy přirovnat k řetězu, jehož článkem je mer (poly (řeč.) = mnoho, mer (řeč.) = jednotka, polymer = mnoho jednotek). Někdy místo o makromolekulách mluvíme o makromolekulárních řetězcích.

Homopolymer – makromolekulární řetězec tvořený jen mery jednoho druhu (polyethylen, polypropylen, polystyren, polyakrylonitril, polyvinylchlorid apod.).

Kopolymer - obsahuje mery různých druhů.

Kopolymery se dále dělí:

statistický kopolymer – v jeho molekulách jsou mery uspořádány statisticky nahodile

ABBABBBBBBAAAAAABBAABBBBABB

blokový kopolymer – kopolymer, jehož makromolekulární řetězce jsou tvořeny dvěma nebo více bloky merů různého druhu

AAAAAAAAAAAAAAAAABBBBBBBBBBBBBBBBBB

roubovaný kopolymer – kopolymer, který má na základním řetězci z merů jednoho druhu připojeny postranní řetězce z merů jiného druhu

AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA

B	B
B	B
B	B
	B
	B

Stereoizomerie

Ke stereoizomerii dochází u polymerů vznikajících z monomerů s dvojnou vazbou, které obsahují tzv. asymetrický uhlíkový atom (tj. atom, ze kterého nevycházejí ani dvě rovnocenné chemické vazby).

Jestliže dojde při vzniku polymeru ke statisticky náhodnému pospojování molekul monomeru, vzniká nesymetrická struktura **ataktického** polymeru. Pokud se spojí molekuly monomeru s určitou pravidelností, vznikají **taktické** polymery, které se dělí na **izotaktické** a **syndiotaktické**.

Izotaktické polymery mají substituenty (atomy nebo skupiny atomů) na makromolekulárním řetězci uspořádány tak, že toto uspořádání se jeví při pozorování ze všech uhlíkových atomů řetězce stejné.

U **syndiotaktických** polymerů je geometrické uspořádání substituentů takové, že při pozorování z jednoho uhlíkového atomu řetězce se jeví zrcadlově obrácené v porovnání s pozorováním z druhého uhlíkového atomu makromolekulárního řetězce.

Konfigurace

Konfigurace je prostorové uspořádání atomů molekuly vzhledem ke středu prostorové izomerie. Jedná se o stabilní uspořádání, které lze vzájemně přeměnit pouze rozštěpením chemické vazby. Nejznámějším případem je konfigurace **cis** a **trans**. Látky s různou konfigurací nazýváme obvykle **izomery**.

S konfigurací cis a trans se setkáváme u polymerů, jejichž řetězce obsahují dvojnou vazbu. Konfigurace má značný vliv na vlastnosti polymeru.

Moderní makromolekulární teorie vychází z následujících předpokladů:

- makromolekulární řetězce mohou být lineární, rozvětvené nebo uspořádané do prostorové sítě
- makromolekulární řetězce nejsou tuhé útvary, ale díky neustálému pohybu svých jednotlivých samostatně se projevujících úseků, neboli segmentů nabývají různých geometrických uspořádání – různé konformace
- vlastnosti polymerů závisejí na jejich fázovém stavu, molekulové hmotnosti a chemickém složení

Fázový stav

Vzhledem k vysoké molekulové hmotnosti (a neobyčejně vysokému bodu varu) mohou být polymery pouze ve stavu kapalném nebo tuhém. Podle pravidelnosti geometrického uspořádání makromolekulárních řetězců v tuhé fázi je rozlišován vysoce uspořádaný stav **krystalický** a prakticky neuspořádaný stav **sklovitý**. Malou mírou uspořádanosti polymerních řetězců odpovídá sklovitý stav kapalnému, ale jejich schopnost pohybovat se z jednoho místa na druhé, tj. téci, je potlačena. V takovémto stavu se mohou v zásadě vyskytovat všechny amorfní látky.

Pro polymery je charakteristickým ještě přechodový stav mezi sklovitým a kapalným – tzv. **kaučkovitý** stav. Polymer lze v tomto stavu poměrně malou silou značně deformovat, ale nelze jej definovat ani jako kapalinu, protože při deformaci nedochází k nevratnému toku, který charakterizuje plastický stav – **kapalný**.

Polymery mohou existovat ve čtyřech různých fázových stavech:

- krystalickém
- amorfním . sklovitém
 - . kaučkovitém
 - . plastickém.

O tom, ve kterém z těchto stavů se polymer za běžných podmínek nachází a jak široké je teplotní rozmezí existence těchto jeho stavů, rozhoduje především chemické složení a molekulová hmotnost makromolekulární látky.

Rozlišit, jak dalece je makromolekulární látka amorfní kapalinou, látkou tuhou nebo krystalickou je velmi obtížné (pro posouzení se využívají např. teplota zesklenní, teplota tání).

Molekulová hmotnost

Vlastnosti polymerů jsou významně závislé na jejich molekulové hmotnosti. Vysoká molekulová hmotnost je nejdůležitější vlastností, která odlišuje látky vysokomolekulární od nízkomolekulárních. Hodnota molekulové hmotnosti rozhoduje o chování polymeru za různých podmínek. Jestliže má mít polymer alespoň nějakou pevnost, musí být jeho **polymerační stupeň** (počet merů v makromolekule) minimálně v rozmezí od 40 do 80. Teprve po překročení této hranice nabývá polymer významných hodnot mechanické pevnosti. Mechanická pevnost se při rostoucím polymeračním stupni zvětšuje.

Řetězce jedné a téže makromolekulární látky nejsou stejné – jsou různě dlouhé. Proto nelze u polymerů hovořit o molekulové hmotnosti ve stejném smyslu slova jako u látek nízkomolekulárních. Ze stanovené distribuce molekulových hmotností se vypočítává **střední (průměrná) molekulová hmotnost**. Molekulová hmotnost a její distribuce ovlivňují především teplotu měknutí polymerů, jejich rozpustnost, viskozitu roztoků a tavenin, pružnost, pevnost, tepelnou stálost atd.

Sít'ované polymery

Jsou to makromolekulární látky, ve kterých jsou řetězce jejich makromolekul vzájemně spojeny chemickými vazbami – vytvářejí trojrozměrnou prostorovou síť. Vznikají buď zesít'ováním lineárního nebo rozvětveného polymeru, nebo vzájemnou reakcí dvou nebo více monomerů o formální funkčnosti (tj. schopnosti vytvořit chemickou vazbu) větší než 2.

K sít'ování lineárních polymerů dochází při vulkanizaci kaučuku – vzniká pryž. Sít'ování se uplatňuje i u jiných lineárních polymerů – např. polyethylenu, polypropylenu a polyvinylchloridu, které tímto dosáhnou některých významných vlastností – tvarová stálost za zvýšených teplot a zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností.

Lineární polymer, který v řetězci obsahuje reaktivní místa, je schopen reagovat se sít'ovacím činidlem za vzniku chemických příčných vazeb. Příčná vazba spojuje strukturní jednotky různých řetězců. Nejčastější případ v praxi je dvojfunkční příčná vazba, která spojuje dvě strukturní jednotky.

Molekuly (atomy) sít'ovacího činidla se v některých případech stávají součástí příčné vazby např. při vulkanizaci kaučuku sírou. Jindy sít'ovací činidlo pouze přinutí reaktivní místa strukturních jednotek ke vzájemnému spojení a molekula sít'ovacího činidla se nestane součástí příčné vazby (tak je tomu např. při sít'ování účinkem peroxidů, záření apod.).

10.2 Syntéza polymerů

10.2.1 Základní reakce

Syntetické polymery vznikají třemi základními chemickými reakcemi.

- polymerace
- polyadice
- polykondenzace

10.2.1.1 Polymerace

Polymerace je řetězová chemická reakce velkého počtu molekul monomeru, při které vznikají dlouhé makromolekuly polymeru. Při polymeraci se nevytvářejí vedlejší produkty a chemické složení monomeru a polymeru je stejné. Produktem je makromolekulární řetězec, který dorůstá do své konečné délky velmi rychle a v každém stadiu polymerace existují v reakční soustavě vedle sebe nezreagovaný monomer a polymer.

Rychlost polymerace a velikost vznikajících makromolekul je dána rychlostí dílčích dějů, ze kterých se proces skládá.

Jsou to:

Iniciace – počátek reakce, je nutno přivést určité množství energie (aktivační energie), která převádí částice reagující látky do aktivní formy, ve které jsou schopny příslušné chemické reakce. Energií lze dodat ve formě tepla, světla nebo snadno se aktivující látkou (iniciátor).

Propagace – růstová reakce, může při ní dojít k další reakci, která se nazývá transfer (přenos). Při ní se reaktivita aktivní molekuly přenesou na jinou molekulu monomeru nebo

makromolekulu vzniklého polymeru nebo i např. na molekulu rozpouštědla. Na jedné straně dochází k zakončení růstu makromolekuly, na druhé straně se vytvoří nová aktivovaná částice.

Terminace – je to zánik aktivních částic – rekombinace nebo disproportionace.

Podle druhu aktivních částic rozlišujeme polymeraci radikálovou, iontovou a koordinační.

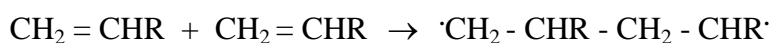
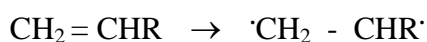
Radikálová polymerace

Polymerace monomeru schopného polymerace může být zahájena účinkem iniciátoru (chemická energie), tepla (tepelná energie), záření neboli radiace (energie záření – radiační).

Dodaná energie, odpovídající aktivační energii, umožňuje překonat odpudivou sílu jednotlivých molekul. Dojde k jejich vzájemnému přiblížení na vzdálenost dovolující jejich srážku, při níž dojde k chemické reakci (polymeraci).

Iniciátory – organické nebo anorganické peroxidy, azosloučeniny – tyto látky se při zvýšené teplotě rozkládají na radikály (dibenzoylperoxid od 70°C) a zahajují reakci (polymeraci).

Teplo – při tepelné polymeraci dochází k reakci účinnou srážkou dvou tepelně aktivovaných molekul monomeru za vzniku tzv. biradikálu vytvořeného z jedné nebo dvou monomerních jednotek.



Záření – při radiační polymeraci aktivuje molekuly monomeru kvantum záření jimi pohlcené. Lze přidat tzv. *senzibilizátory*, což jsou látky, které se účinkem záření snadno rozkládají na radikály. Jsou to také peroxidy a azosloučeniny nebo ketony.

Iniciace vyžaduje největší aktivační energii. Růstová reakce je silně exotermická, probíhá samovolně a vzniklé reakční teplo je nutno odvádět. Polymerace končí ztrátou reaktivity rostoucího radikálu.

Radikálově polymerují např. akrylonitril, akryláty, metakryláty, vinylchlorid, butadien, styren, vinylacetát.

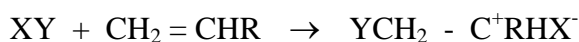
Iontová polymerace

Je to taková polymerační reakce, při které rostoucí konce nebo aktivní centra vznikající makromolekuly vytvářejí polarizovaná seskupení, mezi která je vtahována molekula monomeru.

Počátek polymerace je výsledkem polarizace molekuly monomeru mezi dvěma polárními seskupeními **X** a **Y**.

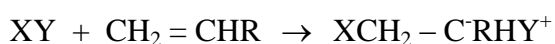
Růstová reakce se uskutečňuje na vzniklých kationtech nebo aniontech.

V případě, že je atom uhlíku vázaný aktivní vazbou kladně polarizován = **polymerace kationtová**. Jako katalyzátory se používají silně kyselá reagující látky (BF_3 , TiCl_4 , SnCl_4 , AlCl_3 , H_2SO_4).



Monomery schopné polymerace jsou např. izobutylen, vinylethery. K ukončení růstu makromolekuly může dojít reakcí kationu s některým aniontem, odtržením atomu vodíku z monomeru, někdy regenerací katalyzátoru.

V případě záporné polarizace tohoto uhlíku = **polymerace aniontová**. Tuto reakci katalyzují silně zásaditě reagující látky např. alkalické kovy nebo jejich alkoholáty.



Aniontově polymerují např. akrylonitril, estery kyseliny metakrylové, styren, butadien. Aniontová polymerace končí spotřebováním monomeru. Nejde o terminaci v pravém slova smyslu, ale pouze jakousi přestávku v růstu. Pokud přidáme monomer – stejný nebo jiný – růst často pokračuje. Proto se takovým polymeracím říká „živé“. K deaktivaci „živých“ konců makromolekul se využívá chemických reakcí (např. s alkoholem, CO_2), toho lze využít např. při chemické modifikaci polymerů.

Koordinační polymerace

Při radikálové a iontové polymeraci monomer reaguje s aktivním koncem vznikající makromolekuly a k růstu polymerního řetězce dochází prostorově neuspořádaně, statisticky náhodně.

Při vzniku prostorově pravidelně uspořádaných makromolekulárních řetězců se monomer včleňuje mezi jejich rostoucí konce a katalyzátor podle přísného geometrického pořádku – koordinovaně. Takové polymeraci říkáme **koordinační** nebo **stereospecifická**.

Vhodné katalyzátory vyvinuli K. Ziegler a G. Natta (nositelé Nobelovy ceny) a proto se reakce nazývá polymerace podle Zieglera a Natty a katalyzátory **Ziegler-Nattovy katalyzátory**.

Používají se při výrobě polyolefinů a kaučuků na základě dienů (lineární polyethylen, izotaktický polypropylen, kopolymery ethylenu s propylenem, cis-1,4-polabutadien a cis-1,4-polyizopren).

Původní katalyzátor vznikl reakcí chloridu titaničitého (TiCl_4) a triethylhliníku $[(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}]$. Dále Natta připravil katalyzátor z alkylhliníku a chloridu titanitého (TiCl_3). Bylo vyzkoušeno mnoho nejrůznějších variant. Lze říci, že při přípravě Ziegler-Nattových katalyzátorů dochází k reakcím sloučenin kovů IV. až VII. skupiny s hydridy, alkylderiváty nebo arylderiváty kovů I. až III. skupiny periodického systému prvků. Při přípravě těchto katalyzátorů dochází ke vzniku velkého množství tepla a příprava může být značně nebezpečná.

10.2.1.2 Polyadice

Sloučeniny, jejichž molekuly obsahují násobné vazby, mohou být kromě vzájemného řetězení schopny adičních reakcí se sloučeninami, jejichž molekuly obsahují vhodné funkční skupiny. Jestliže mají tyto sloučeniny ve svých molekulách alespoň dvě funkční skupiny, může mnohonásobnou adicí vzniknout polymer – taková reakce se nazývá polyadice.

Příkladem může být vznik polyuretanů z diizokyanátů a glykolů:

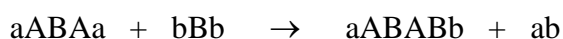
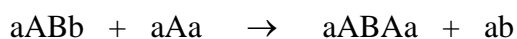
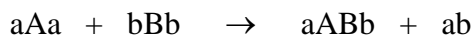


Složení konečného produktu se neliší od složení výchozí směsi. Na rozdíl od polymerace však polyadice poskytuje odlišnou strukturu základního článku produktu od struktury výchozích látek.

10.2.1.3 Polykondenzace

Polykondenzace je sled stejných opakujících se reakcí funkčních skupin výchozích látek. Ke vzniku polymeru je třeba, aby výchozí sloučeniny měly potřebný počet funkčních skupin. Minimálně však dvě v každé molekule vzájemně reagující komponenty. V tomto případě vzniká lineární polymer. Jestliže má některá výchozí látka v molekule více funkčních skupin, vznikají produkty se strukturou prostorové sítě.

Schema polykondenzace:



atd., obecně



Polykondenzace je reakce, při níž vzniká ze dvou nízkomolekulárních látek polymer a nějaká jiná nízkomolekulární látka – většinou voda.

Rozdíl mezi polymerací a polykondenzací je v tom, že produkt polymerace má stejné chemické složení jako výchozí látka, ale produkt polykondenzace má jiné chemické složení než nízkomolekulární látky, ze kterých vznikl.

Molekulovou hmotnost polykondenzátu lze regulovat přidáním monofunkčních látek, které reagují s jeho funkčními skupinami a ukončují růst makromolekul. Vhodnými regulátory molekulové hmotnosti (zastavovači polykondenzace) jsou např. monokarboxylové kyseliny, jednomocné alkoholy nebo aminy.

Polykondenzace probíhá při výrobě bakelitu (fenol + formaldehyd), polyesteru (ethylenglykol + kyselina tereftalová) – je známý jako vlákno Tesil nebo tzv. PET lahve.

10.2.2 Základní způsoby výroby polymerů

Polymer se průmyslově vyrábějí několika základními způsoby.

Pouze omezený počet monomerů může být polymerován všemi způsoby. Vlastnosti polymerů vyrobených různým způsobem se liší a proto se výběr polymerace řídí také požadavky na vlastnosti produktu.

10.2.2.1 Bloková polymerace

Polymerace **samotného monomeru**, kdy s postupující polymerací vzniká stále viskóznější roztok. Ten nakonec ztuhne v **blok**.

Blokovým způsobem se provádí **iontová a radikálová polymerace**.

Nevýhoda - **nesnadný odvod reakčního tepla** a vznik **pnutí** ve hmotě (u velkých výrobků se dokonce může projevit i trhlinami).

Blokově se radikálovou polymerací vyrábějí např. desky z polymethylmetakrylátu (organické sklo) ve formě vyrobené ze dvou skleněných desek.

Blokovou polymerací v rotující formě se vyrábějí z 2-hydroxyethylmetakrylátu (tzv. polymeračním litím) měkké – **kontaktní čočky**. Vklad profesora O. Wichterleho má celosvětový význam.

10.2.2.2 Roztoková polymerace

Pokud se vznikající polymer v monomeru nerozpouští, vylučuje se v jemných částicích. Jestliže přidáme vhodné **rozpouštědlo**, vznikne **roztok polymeru**. Provádějí se tak **iontové a radikálové polymerace**.

Reakční teplo lze odvádět snadněji.

Roztokovou polymerací v prostředí benzínu, cyklohexanu, xylenu za přítomnosti **Ziegler-Nattových katalyzátorů** se vyrábějí např. homopolymery a kopolymery ethylenu a propylenu, butadienový nebo izoprenový kaučuk. Aniontově kopolymery butanu se styrenem.

Akrylonitril se polymeruje ve vodě, v níž se rozpouští, jeho polymer však nikoliv. Proto polyakralonitril z **vodného roztoku vypadává**. Taková polymerace se nazývá **srážecí**.

V jiných případech, kdy je polymer v rozpouštědle rozpustný, se získaných produktů používá přímo jako **lepidel** nebo s přídavkem přísad jako **nátěrových hmot**.

10.2.2.3 Suspenzní polymerace

Při suspenzní polymeraci monomer polymeruje **radikálově**. Byla vypracována jako způsob, kdy lze dobře odvádět reakční teplo.

Monomer obsahující iniciátor se rozptýlí mícháním ve vodě na malé částičky. Velikost částiček (správněji distribuce jejich velikostí) je určena podmínkami míchání, jímž se překonává povrchové napětí, které směřuje ke spojení všech částiček.

S postupující přeměnou monomeru na polymer stoupá viskozita a lepkavost částiček a stoupá nebezpečí jejich slepení na velké shluky. Tomu se zabráňuje **přídavkem látek**, které buď

zvyšují viskozitu vodné fáze (polyvinylalkohol, želatina) nebo **ulpívají na povrchu částic** (různé práškové minerální hmoty, např. mastek) a tím zabraňují jejich shlukování. Odstranění minerální látky z povrchu částic polymeru je poměrně snadné.

Polymer je kvalitativně stejnoměrnější, než vyrobený blokovou polymerací. Výrobky z něj mají lepší mechanické vlastnosti, jsou také dobrými izolátory.

Suzpenzní polymerací se vyrábí např. polystyren nebo polyvinylchlorid.

10.2.2.4 Emulzní polymerace

Radikálová emulzní polymerace monomerů prakticky nerozpustných ve vodě je obdobně jako polymerace suspenzní také disperzní polymerací – její průběh a charakter produktů jsou však odlišné.

Polymer je získáván ve formě latexu, velmi jemné a stabilní disperze polymeru ve vodě, která je buď přímo použitelná pro zpracování nebo je meziproduktem a **suchý polymer** se z ní získává **koagulací**.

Lze snadno odvádět reakční teplo díky disperznímu prostředí – vodě.

Emulzní polymerace je pochod, kterým vzniká z částic monomeru mechanicky rozptýlených ve vodě, obsahující však **emulgátor**, např. mýdlo, a iniciátor. Je to pochod velmi složitý, který probíhá mnoha stádii.

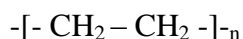
Od suspenzní polymerace se odlišuje přítomností iniciátoru ve vodné fázi a tím, že **každá částice monomeru, chráněná obalem emulgátoru, se při polymeraci mění na prakticky jedinou makromolekulu polymeru** (možnost nepřerušného růstu na vysokou molekulovou hmotnost).

Emulzně polymerují mnohé syntetické kaučuky, zejména homopolymery a kopolymery butadienu (butadienový, butadien-styrenový, butadienakrylonitrilový kaučuk), polyvinylacetát, polyvinylchlorid.

10.3 Polyolefiny

Jsou to homopolymery a kopolymery olefinů – alkenů, jejichž molekuly obsahují jednu dvojnou vazbu.

10.3.1 Polyethylen (PE) (polyethen)



Surovina: pečlivě vyčištěný ethylen, nejčastěji produkt ethylenové pyrolýzy

10.3.1.1 Způsoby výroby

A: vysokotlaký

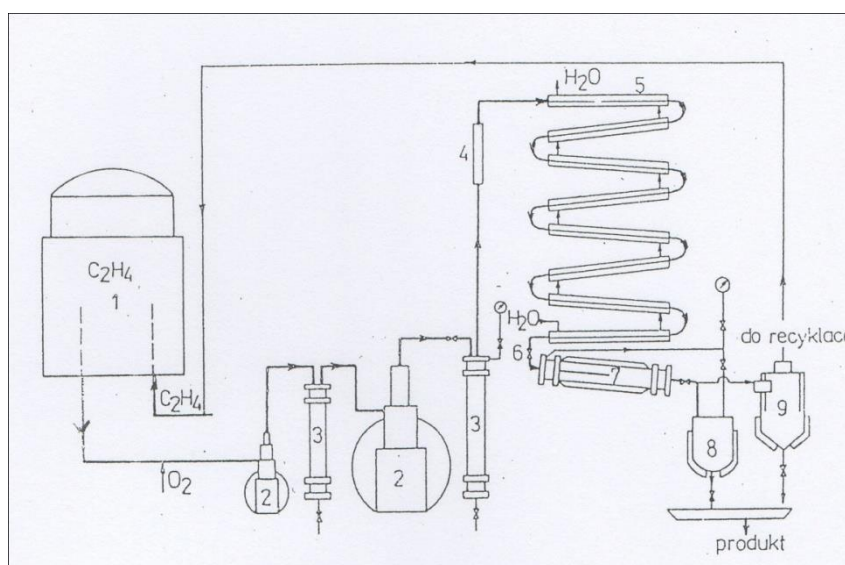
Poprvé se polyethylen podařilo připravit v roce 1935 polymerací ethenu v plynné fázi za tlaku 100 až 200 MPa při teplotě 150 až 400°C, za přítomnosti malého množství kyslíku jako

iniciátoru. Postup byl časem modifikován, kromě polymerace v plynné fázi se dnes uplatňuje také suspenzní, emulzní a roztoková polymerace za vysokého tlaku.

Vysokotlaká výroba PE (Chemopetrol Litvínov)

Polymerace:

- $p = 150 - 300 \text{ MPa}$
- $t = 190 - 200^\circ\text{C}$
- za přítomnosti malého množství O_2 (iniciátor, 0,05 až 0,1 obj.%)
- exotermní reakce, nutno chladit
- polymerace probíhá do spotřebování kyslíku, se zvyšující se koncentrací kyslíku stoupá konverze, ale klesá molekulová hmotnost PE
- vysokotlaký PE má značně rozvětvené řetězce



Obr. 22: Schéma vysokotlaké polymerace ethenu

1 – plynojem, 2 – kompresor, 3 – filtry, 4 – explozní pojistka, 5 – reaktor, 6 – odpouštěcí ventil, 7,8 – odlučovače, 9 – cyklon

- čistý ethylen se smísí s O_2 , stlačuje se kompresory a prochází filtry a explozní pojistkou do **trubkového reaktoru**
- postup roztaveného polymeru je zajištěn sklonem trubek
- v poslední části reaktoru se produkt chladí a plynule vypouští do odlučovačů, v nichž se postupně snižuje tlak
- uvolněný ethen se po průchodu cyklonem recykluje do procesu, výtěžek polymerace v jednom cyklu je 8 – 20 %
- tavenina polymeru ze separátorů se stabilizuje přidávkem antioxidantů a dále zpracovává v extruderu na granulát

Vysokotlaký PE lze připravit také **emulzní polymerací** za použití ionogenních i neionogenních emulgátorů v přítomnosti peroxidů. Patentově jsou chráněny také postupy polymerace v rozpouštědlech (např. benzen, toluen) za iniciace peroxidy. Pracuje se s nižšími tlaky a polymer je méně rozvětvený.

B: nízkotlaký

- katalytický postup, používají se Ziegler-Nattovy katalyzátory - $\text{Al}(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3 + \text{TiCl}_4$, chemismus působení katalyzátoru je složitý, vzniká směs produktů, která je považována za vlastní katalytický systém, v současné době se používá celá řada sloučenin obou kategorií (patentováno)
- největším problémem tohoto postupu je odstranění katalyzátoru z produktu
- tlak 0,8 až 3,5 MPa, polymerace za nižšího tlaku je umožněna objevem Ziegler-Nattových katalyzátorů
- teplota cca 70°C
- vzniká PE s převážně lineární strukturou

Příklad výroby nízkotlakého PE

- ethylen zbavený katalytických jedů (H_2O , O_2) se vede do polymeračního reaktoru, kam se současně přivádí uhlovodíkové rozpouštědlo (C_2H_4 se v něm rozpouští) a suspenze katalyzátoru (v olejové frakci ropy)
- polymerace trvá několik hodin, disperze polymeru v rozpouštědle přepadá do dalšího reaktoru, kam se přivádí CH_3OH nebo H_2 k zastavení polymerace
- polymer se zbaví rozpouštědla a event. katalyzátoru a nakonec se suší

C: středotlaký

- téměř současně s Zieglerovým objevem beztlakové polymerace byla zveřejněna řada patentů amerických firem Philips Petroleum Co. a Standard Oil Co.
- PE se vyrábí za velmi mírných podmínek – tlak do 7 MPa a teplota do 300°C, v prostředí uhlovodíkového rozpouštědla (benzen + homology, tetrahydronaftalen, dekahydronaftalen)
- katalyzátor: oxidy výševalentních kovů Cr, Mo, W, Co na nosiči Al_2O_3 nebo silikoalumině (např. CrO_3 na Al_2O_3 jako nosiči)
- monomer je třeba před polymerací zbavit O_2 a H_2O
- z polymeru je třeba odstranit zbytky katalyzátoru (pro zachování dobrých optických a dielektrických vlastností)
- polymeraci lze provést - s pevným ložem katalyzátoru
 - s katalyzátorem dispergovaným v roztoku monomeru
- středotlakým způsobem je možno vyrobit vysoce krystalický, téměř lineární PE

10.3.1.2 Vlastnosti a použití PE

Existují dva základní typy polyethylenu.

Prvním kriteriem byly postupy, použité k jejich výrobě – nízkotlaký a vysokotlaký PE. Později se ukázalo, že se dá vysokotlakým způsobem vyrobit polymer s vlastnostmi původních nízkotlakých a naopak.

Proto se začala používat **klasifikace dle hustoty**, která je mírou linearity řetězců makromolekul a tudíž i krystalinity polymeru.

Protože všechny vlastnosti lze odvodit od struktury polymeru, je možné považovat za základní kritérium rozvětvení makromolekul. Rozlišujeme lineární a rozvětvený typ polyethylenu:

lineární – o vysoké hustotě PE - HD (z angl. High Density – vysoká hustota)

rozvětvený – o nízké hustotě PE - LD (z angl. Low Density – nízká hustota)

Vliv na vlastnosti má také střední **molekulová hmotnost**.

Chemická odolnost polyethylenu se zvětšuje se stoupající krystalinitou.

-při běžných teplotách **odolává** vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad a solí a jejich roztoků a polárním rozpouštědlům

-odolnost vůči nepolárním rozpouštědlům (zejména za zvýšené teploty) je značně omezena

-při vyšších teplotách neodolává i některým polárním rozpouštědlům (rozpouští se ve vroucím toluenu, benzenu a tetrachlormethanu)

Tepelná odolnost

PE křehne až při -120°C . Za zvýšených teplot jsou předměty z rozvětveného PE tvarově stálé asi do 90°C , předměty z lineárního PE lze sterilizovat vroucí vodou.

Polyethylen je za normálních podmínek bílý a v tenčí vrstvě průhledný. Transparence je tím větší, čím jsou molekuly rozvětvenější a čím je vyšší jejich molekulová hmotnost.

Polyethylen se používá pro technické účely (fólie, trubky, pláště kabelů, kanystry), pro spotřební zboží (hračky, výrobky pro domácnost). Je ve velké míře používán jako obalový materiál (folie, sáčky, lahve atd.).

10.3.1.3 Kopolymery ethylenu

Vyrábějí se kopolymerací za vysokých teplot a tlaků.

- kopolymer **ethylenu s vinylacetátem** - používá se zejména pro výrobu smrštitelných fólií a jako modifikátor vlastností rozvětveného polyethylenu, polypropylenu, polyvinylchloridu a některých dalších, především křehkých termoplastů, které získají větší odolnost vůči rázu

- kopolymery **ethylenu s vinylkarboxylovými kyselinami** (např. metakrylovou) – v nich jsou karboxylové skupiny převedeny na soli kovů I. a II. skupiny, firma Du Pont je zavedla na trh pod obchodním názvem Surlyn (jsou to tzv. ionomery)

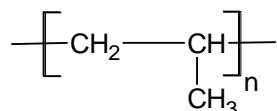
- díky zavedení kovových iontů do krystalického PE se získá transparentní, houževnatý, elastický a málo rozpustný materiál, který si však zachovává termoplasticitu (může být zpracováván jako běžné termoplasty, lépe se potiskuje)

- byly vyvinuty i jiné kopolymery tohoto typu, které se používají např. jako přísady do hlinito-křemičitých cementů pro vyplňování zubních dutin

- kopolymer **ethylenu s propylenem** – vzniká kaučuk vulkanizovatelný organickými peroxidy nebo ionizujícím zářením, je odolný vůči kyslíku a ozónu

- elastomerní kopolymery **ethylenu, propylenu a nekonjugovaných dienů** – jsou vulkanizovatelné sírou

10.3.2 Polypropylen



Surovina: propen, nejčastěji z ethylenové pyrolýzy

10.3.2.1 Výroba

Výroba polypropylenu se v současné době podobá výrobě nízkotlakého polyethylenu. V přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů vzniká z monomeru vysokomolekulární, vysoce krystalický izotaktický polypropylen. Výtěžek izotaktického polypropylenu je vždy vyšší než 90%. Ataktický podíl zhoršující mechanické vlastnosti se vypírá alifatickými uhlovodíky (např. hexan), např. pro zvláknění je třeba více než 95 % izotaktického podílu.

10.3.2.2 Vlastnosti

- polypropylen má prakticky nepolární strukturu, je neprůhledný
- teplota tání obchodních produktů je 160 až 170°C
- ve srovnání s PE má nižší hustotu, menší odolnost vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti, ale vyšší pevnost, tvrdost a odolnost vůči otěru, je méně propustný pro plyny a páry
- ve srovnání s PE je chemicky odolnější, zvláště při vyšších teplotách
- při teplotách nad 80°C se rozpouští v aromatických a chlorovaných uhlovodících
- minerální a rostlinné oleje absorbuje nepatrně, bez změny mechanických vlastností

10.3.2.3 Zpracování a použití

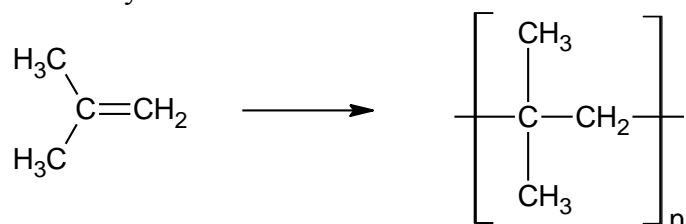
Zpracovává se vstřikováním a vyfukováním na menší a duté předměty, vytlačováním na trubky, desky, profily, výtlačným vyfukováním na fólie. Desky a bloky lze lisovat také z granulí.

Používá se jako obalový materiál – folie, sáčky. Vzhledem k dobrým mechanickým vlastnostem se využívá na součásti strojů a přístrojů (automobilový a spotřební průmysl – součásti vysavačů, kuchyňských přístrojů, nárazníky, dílce přístrojových desek).

Odolává sterilizačním teplotám, proto se používá na dílce injekčních stříkaček a jiné zdravotnické techniky. Využívá se také na výrobu mechanicky a chemicky odolných vláken.

10.3.3 Polyizobutylen

- vyrábí se polymerací izobutylenu



- provádí se kationtová polymerace při nízké teplotě (- 90°C)
- katalyzátory Friedel-Craftsovy (BF₃, AlCl₃)
- methyllalkohol se používá jako rozpouštědlo
- polymerace je okamžitá, polymer je v rozpouštědle nerozpustný
- přidá se horká voda, dojde k rozložení katalyzátoru
- oddestiluje se rozpuštěný monomer
- polymer se odfiltruje, vysuší a zpracovává

vlastnosti a použití:

bezbarvá termoplastická hmota

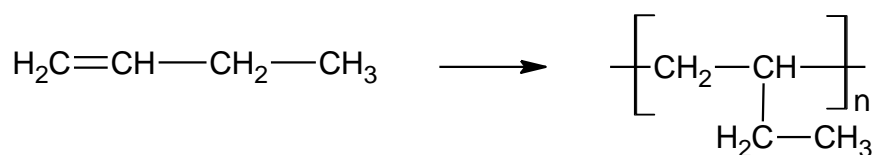
v kapalně formě se zpracovává na minerální oleje, používá se k impregnaci kaučukovité – kaučukovitý polymer

odolává teplotám od - 40 do 90°C, při vyšší teplotě depolymeruje

rozpustný v uhlovodících a chlorovaných uhlovodících, neodolává HNO₃

používá se k výrobě topných duší, membrán, k vykládání nádob, obkládání reaktorů, v elektrotechnice (má dobré elektroizolační vlastnosti), k výrobě folií

10.3.4 Polybuten



Monomer but-1-en, který se získává jako produkt ethylenové pyrolýzy. Patří k novějším typům plastů – 1960 firma Hüls SRN.

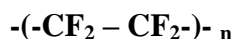
Při výrobě vzniká převážně izotaktický polymer. Má zhruba desetkrát větší molekulovou hmotnost než PE-HD. Je značně odolný vůči tzv. korozi za napětí a tečení. Trubky z tohoto materiálu mohou mít menší tloušťku než z PE a PP.

Dlouhodobě je odolný vůči teplotě 90°C, jeho chemická odolnost a elektroizolační vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů.

Polybuten se zpracovává především na trubky a fólie k výrobě těžkých pytlů. V současnosti se předpokládá rychlý růst jeho výroby a potřeby.

10.4 Fluoroplasty

Nejznámějším a nejrozšířenějším fluoroplastem je **polytetrafluorethylen**.



Začala jej vyrábět ve 40. letech minulého století firma Du Pont pod obchodním názvem **Teflon** (v současné době se používá jako obecný název).

Teflon je velmi tepelně odolný a má mazací schopnosti, proto je užitečný v mnoha oblastech. Používá se v tzv. samomazných třecích ložiscích, tvoří povrch nádobí nebo břitů čepelek a nožů. Vrstvou teflonu lze opatřit např. povrchy nástrojů rypadel a buldozerů (což byla jeho první aplikace), aby na nich neulpívala zemina a lehčeji pronikala do půdy.

Polytetrafluorethylen je vysoce krystalický, pod teplotou tání (327°C) nerozpustný. Chemickou odolnost má vyšší než vzácné kovy, ale i sklo, emaily, smalty nerezavějící oceli apod.

Výroba

Emulzní polymerací vzniká latex, který se např. na nátěry zpracovává přímo. Koagulací latexu se získává polymer v tuhé formě.

Suspenzní polymerace poskytuje práškový polymer.

Pro tváření práškového polytetrafluorethylenu se používají metody podobné jako pro zpracování práškových kovů. Není možné jej lepit na povrch jiného materiálu, proto se k ochraně kovových povrchů obvykle používá sintrování vodných disperzí polymeru. Fólie a desky se získávají seřezáváním z bloků polytetrafluorethylenu. Zpracovává se také na trubky a vlákna. Jeho tváření je však drahé.

Polychlortrifluorethylen $\text{-(-CF}_2\text{ - CFCl-)}_n$ - starší obchodní název **Teflex** a **kopolymer fluorovaného ethylenu s propylenem**

- jsou to látky, které mohou být tvářeny běžnými postupy, ale polytetrafluorethylenu se tepelnou ani chemickou odolností nevyrovnají

10.5 Vinylové polymery

Jsou to jedny z nejdůležitějších plastů. Většinou se získávají polymerací monomerů obecného vzorce $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{R}$ a jejich makromolekuly mají schema:



R =	- Cl	polyvinylchlorid (PVC)
	- OH	polyvinylalkohol (PVAL)
	- O - CO - CH ₃	polyvinylacetát (PVAC)

10.5.1 Polyvinylchlorid a kopolymery

Polyvinylchlorid je společně s polyethylenem a polypropylenem nejmasověji vyráběným syntetickým plastem. Je to proto, že jeho výroba je poměrně levná a má výhodné vlastnosti z hlediska zpracovatelnosti, želatinuje s různými změkčovadly a je značně chemicky odolný.

10.5.1.1 Výroba

PVC se vyrábí suspenzní, emulzní a blokovou polymerací. Je nerozpustný v monomeru, proto je produktem jeho jakékoliv výroby prášek. Většina vyráběného polymeru je vyrobena suspenzní polymerací. Blokový způsob se více rozšířil až v poslední čtvrtině minulého století a poskytuje velmi čistý polyvinylchloridový prášek.

10.5.1.2 Typy PVC, vlastnosti a použití

Neměkčený PVC – zpracovává se bez změkčovadel, pouze se stabilizátory, mazivy a modifikátory na tvrdé výrobky – trubky, profily, desky - **Novodur**

Měkčený PVC – zpracovává se se změkčovadly, vznikají výrobky polotuhé až elastické (fólie, nádoby, hračky, ochranné rukavice apod.) – **Novoplast**

PVC je odolný zejména proti neoxidujícím kyselinám, odolává i zásadám. Jeho odolnost klesá se vzrůstajícím stupněm změkčení a zvyšující se teplotou. Absorpce vody, která je tím vyšší, čím je vyšší obsah změkčovadla, se projevuje mléčným zakalením výrobků.

Z organických rozpouštědel odolává PVC nasyceným uhlovodíkům a alkoholům, botná v ketonech, aromatických a chlorovaných rozpouštědlech.

Zpracovává se při teplotě kolem 180°C (teplota blízká teplotě rozkladu) a často jsou výrobky vystaveny účinku UV záření, proto je důležitá tepelná a světelná stabilizace.

Fyzikální a chemické vlastnosti jsou závislé do značné míry na druhu PVC. Vyniká značnou pevností v tahu a je odolný vůči ohni, což je při některých aplikacích velmi důležitá vlastnost.

10.5.1.3 Kopolymery vinylchloridu

Vinylchlorid má schopnost kopolymerovat s velkým počtem monomerů.

Např.

vinylchlorid + vinylacetát

- používají se pro výrobu fólií, desek (vč. gramodesek), ke zvlákňování, výrobě nátěrových hmot (laky a barvy na základě roztoků v organických rozpouštědlech nebo jako latexy pro impregnaci tkanin, při povrchové úpravě papíru apod.)

- mají nižší teplotu měknutí, vyšší transparentci, vyšší rozpustnost v polárních rozpouštědlech

vinylchlorid + akrylonitril

- používají se především pro výrobu vláken, která se vyznačují značnou chemickou a biologickou odolností, pevností a jsou prakticky nehořlavá

- vlákna slouží k výrobě technických tkanin (např. filtračních), ale také koberců, příkrývek, ložního prádla atd.

- výrobky z těchto tkanin se ve vodě nesmršťují

vinylchlorid + ethylen + vinylacetát

- používá se k výrobě vlnitých střešních krytin, obkladů fasád, okenních rámců, trubek a profilů, zásuvek do nábytku

- mají dostatečnou tvrdost a současně houževnatost a jsou odolné vůči stárnutí

10.5.2 Polyvinylacetát

Vyrábí se radikálovou polymerací (emulzně, suspenzně i blokově nebo roztokově). Na trh je dodáván jako prášek, ve formě roztoků v organických rozpouštědlech nebo jako latex.

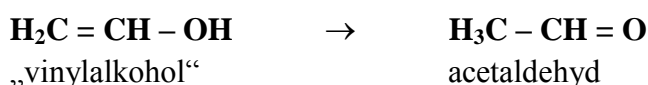
Je poměrně stálý, v závislosti na střední molekulové hmotnosti měkne v rozmezí 80° až 200°C.

Odolává olejům, petroleji a etherům, rozpouští se v alkoholech, ketonech, chlorovaných a aromatických uhlovodících. Polymery s nižší molekulovou hmotností mohou absorbovat až 20% vody.

Používá se k výrobě lepidel - Kanagom (roztok polyvinylacetátu v acetonu), roztokových nátěrových hmot (často s nitrocelulózou) a latexů (nátěrové hmoty pro vnitřní použití, disperzní lepidla, apretury tkanin).

10.5.3 Polyvinylalkohol

Je to polymer, který se nezískává z monomeru – vinylalkohol neexistuje. Produktem všech reakcí, které by jej mohly zdánlivě poskytnout je acetaldehyd (pokud je hydroxylová skupina na stejném uhlíku, který je vázán dvojnou vazbou, dochází k přesmyslu ještě ve stavu zrodu).



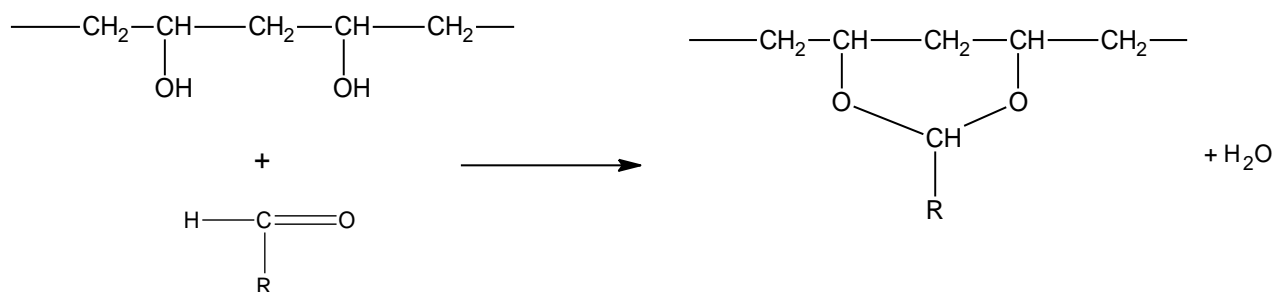
Polyvinylalkohol se proto vyrábí **hydrolýzou polyvinylacetátu**, proto polyvinylalkohol vždy obsahuje určité množství polyvinylacetátových skupin, které tento polymer modifikují a jsou příčinou jeho proměnných vlastností.

Polyvinylalkohol svým chováním připomíná želatinu. Používá se v potravinářství pro přípravu ovocného želé, v chemickém průmyslu jako ochranný koloid pro suspenzní polymerace, dále jako zahušťovadlo pro barvy, k výrobě lepidel a impregnačních hmot odolných proti benzínu, rozpouštědlům, olejům a tukům.

Vyrábí se z něj obalové folie, chirurgické nitě, textilní vlákna, hadice, těsnění a další výrobky.

10.5.4 Polyvinylacetal

Vznikají kondenzací polyvinylalkoholu s aldehydy v kyselém prostředí.



Např.

polyvinylformal (R=H) - používá se v kombinaci s fenolformaldehydovými pryskyřicemi k výrobě elektroizolačních laků na vodiče, dále k výrobě lepidel na kovy a kličů pro lisované desky z překližkového dřeva

polyvinylbutyral (R=C₃H₇)

- nízkoviskózní typy slouží k výrobě laků na hliníkové folie a tuby a základních nátěrů na kovy

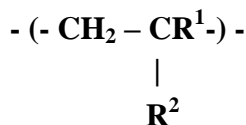
- středněviskózní typy jsou v kombinaci s fenoplasty a aminoplasty surovinou pro vypalovací laky na kovy, které musí odolávat silnému mechanickému namáhání

- vysoceviskózní typy se používají hlavně jako adhezivní mezivrstva při výrobě bezpečnostních skel

10.6 Styrenové a akrylové polymery

Styrenové polymery lze zařadit i do vinylových polymerů.

Obecné schema:



Dosazením za $\text{R}^1 = \text{H}$

a za $\text{R}^2 = -\text{C}_6\text{H}_5$ (fenyl) dostaneme polystyren (PS)

$\text{R}^2 = -\text{CO-O-H}$ kyselinu polyakrylovou

$\text{R}^2 = -\text{CO-O-R}^3$ polyalkylakryláty

$\text{R}^2 = -\text{CN}$ polyakrylonitril (PAN)

za $\text{R}^1 = -\text{CH}_3$

$\text{R}^2 = -\text{CO-O-H}$ kyselinu polymetakrylovou
 $\text{R}^2 = -\text{CO-O-R}^3$ polyalkylmetakryláty

Pro technicky nejdůležitější polymery můžeme za alkyl $-\text{R}^3$ dosadit metyl ($-\text{CH}_3$), ethyl ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) nebo butyl ($-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$).

Při $-\text{R}^1 = -\text{H}$ pak dostaneme polymethylakrylát, polyethylakrylát a polybutylakrylát.

Při $-\text{R}^1 = -\text{CH}_3$ vznikne polymethylmetakrylát, polyethylmethakrylát a polybutylmetakrylát.

10.6.1 Polystyren a kopolymery

10.6.1.1 Výroba polystyrenu

Lze jej připravit nejrůznějšími polymeračními technikami – radikálovou i iontovou, blokovou, roztokovou, emulzní i suspenzní. Během jednoho roku dokonce styren zpolymeruje samovolně (z 80%). V praxi se však používá především radikálová polymerace a nejdůležitějšími způsoby výroby jsou blokový a suspenzní.

Pro kvalitu produktu je rozhodující kvalita monomeru.

Styren se vyrábí z benzenu alkyací a následnou dehydrogenací bočního řetězce. Styren se čistí vakuovou destilací s přidávkem inhibitoru polymerace na čistotu 99,8 %.

Suspenzní polymerace

- stabilizátor suspenze: terciární fosforečnan vápenatý, polyvinylalkohol apod.
- polymerace v reaktorech se provádí převážně diskontinuálním způsobem
- do reaktoru se za míchání načerpá styren, demineralizovaná voda a plastifikátor (minerální olej, butylstearát), který příznivě ovlivňuje zpracovatelnost polystyrenu
- pak se přidá připravený stabilizátor suspenze a iniciační systém (dibenzoylperoxid + terc. butylperoxybenzoát, tj. organické peroxidy)
- obsah reaktoru se za míchání vyhřeje na 85° – 90°C a při této teplotě se udržuje 7 hodin, pak se teplota zvýší na 125°C a udržuje se další 2 hodiny
- po ukončení polymerace je nutno okyselením roztoku na pH = 2 převést nerozpustný fosforečnan vápenatý do roztoku – kvůli čirosti polystyrenu
- perličky polymeru se oddělí od vodné fáze, evakuací se zbaví nezreagovaného monomeru, suší se a desintegrují

10.6.1.2 Vlastnosti polystyrenu

- polystyren je tvrdý, křehký, vodojasný polymer (denní světlo propouští z 90%), je lesklý a má vynikající elektroizolační vlastnosti
- je dostatečně odolný vůči oxidaci, ale nehodí se pro venkovní použití – fotooxidací žloutne a křehne
- rozpouští se v aromatických a chlorovaných uhlovodících, esterech a ketonech
- odolává účinkům alkoholů, minerálních olejů a zásad
- lze jej použít do teploty 75°C
- dobře se vybarvuje na širokou paletu odstínů transparentních i krycích
- snadno se zpracovává vstříkváním

10.6.1.3 Použití polystyrenu

- výroba nenáročného spotřebního zboží – kelímky, misky, podnosy, dětské hračky
- pěnový polystyren – ve stavebnictví pro tepelnou a zvukovou izolaci a v obalové technice
- výroba elektrotechnických součástí
- výroba nátěrových hmot odolných vůči kyselinám a zásadám
- měkčené polystyrenové folie (zvláště tzv. orientované) – lesklé, průhledné, odolné vůči vodě s elektroizolačními vlastnostmi

10.6.1.4 Výroba lehčeného polystyrenu

Vyrábí se suspenzní polymerací:

- polymerace se provádí v přítomnosti těkavých rozpouštědel (nizkovroucí alifatické uhlovodíky), ve kterých je rozpustný monomer, ale nerozpustný vznikající polymer
- při polymeraci vznikají perličky polystyrenu s obsahem těkavého rozpouštědla, které se po ochlazení reakční směsi izolují a dále zpracovávají předpěňováním ve vroucí vodě

- přitom unikající těkavá rozpouštědla vytvoří ve změkklém polymeru dutinky a objem perliček se tak mnohonásobně zvětší
- předpěněné perličky polystyrenu se po několika dnech, kdy se na vzduchu odstraní zbytky rozpouštědla difuzí, zpracovávají ve formách vyhřívaných parou.

10.6.1.5 Kopolymery styrenu

Významné jsou kopolymery styrenu s **akrylonitrilem**, **butadienem** a **methylmetakrylátem**. Řeší se hlavně základní nedostatek polystyrenu – jeho křehkost.

- představitelem **houževnatého styrenového plastu** je **roubovaný kopolymer styrenu** na butadienový nebo butadienstyrenový kaučuk
- **mechanicky modifikované typy** houževnatého polystyrenu se vyrábějí mísením standardního polystyrenu s elastomerem (hůře se zpracovávají, jsou méně kvalitní než roubované polymery a nejsou průhledné, houževnatost je několikanásobně vyšší)
- houževnatý polystyren se zpracovává vstřikováním, vytlačováním a vakuovým tvarováním – vyrábí se různé nádoby, kontejnery, zásuvky do nábytku, potřeby pro domácnost, díly chladniček, elektropřístroje atd.
- kopolymer **styren + akrylonitril** se vyrábí roztokovou polymerací
- je v porovnání s houževnatými typy polystyrenu tvrdší, lesklejší a transparentnější
- chemicky je nejodolnější ze všech styrenových plastů – odolává olejům, alifatickým uhlovodíkům
- dlouhodobě vydrží teplotu 85°C a krátkodobě až 95°C
- má horší elektroizolační vlastnosti, než klasický polystyren a žluté zabarvení
- používá se na výrobky vyztužené skleněnými vlákny
- vyrábí se z něho technické výrobky – kryty projektorů, součástky vnitřního vybavení automobilů apod.
- kopolymer **styrenu s methylmetakrylátem** má ve srovnání s PS vyšší odolnost vůči povětrnosti, teplotě a rozpouštědlům
- zpracovává se především vstřikováním
- terpolymery **akrylonitril + butadien + styren (ABS)** – má značnou chemickou odolnost a zvýšenou houževnatost při zachování dostatečné pevnosti i tuhosti materiálu
- ABS se nejčastěji zpracovává vstřikováním a vytlačováním, povrch může být galvanicky pokoven, výrobky z ABS se používají ve strojírenství, automobilovém průmyslu, při stavbě lodí, ve stavebnictví, uplatňují se ve výrobě kompozitních materiálů, tj. polymerů vyztužených např. skleněnými vlákny
- terpolymery **methylmetakrylát + butadien + styren (MBS)** – ve srovnání s ABS jsou tvrdší, mají také vysoký lesk a navíc jsou průhledné, mechanické vlastnosti jsou nižší než u ABS, používají se v obalové technice (lahve, průhledné nádoby a jako náhrada skleněných potrubí)

10.6.2 Akrylové polymery

- do této skupiny jsou zařazeny kyselina polyakrylová, polymethakrylová, jejich estery, amidy a nitrily, jsou vyráběny jako homopolymery i kopolymery
- mají vynikající transparentnost a odolnost vůči povětrnosti
- používají se jako nátěrové hmoty, plasty, vlákna – jejich použití je velmi rozsáhlé
- akryláty a methakryláty polymerují účinkem tepla, světla a iniciátorů na viskózní až tuhé hmoty, během polymerace se uvolňuje značné množství tepla

10.6.2.1 Polyakryláty

- podle druhu a molekulové hmotnosti se používají především ve formě disperzí (latexů) jako nátěrové hmoty, lepidla, ale také jako folie
- zvláštní vlastnosti má polymethyl- α -chlorakrylát – je tvrdší, pevnější, má vyšší tepelnou odolnost, patří do skupiny samozhášivých polymerů
- polymethylakrylát se používá pro výrobu lepicí folie pro bezpečnostní skla (stejně jako polyvinylbutyral)

10.6.2.2 Polymethakryláty

- nejpoužívanější je **polymethylmethakrylát** (organické sklo, plexisklo, Umaplex)
- dobře odolává zředěným roztokům kyselin, zásad i solí i oxidační atmosféře, alifatickým uhlovodíkům a minerálním olejům
- je čirý a zcela bezbarvý a tyto vlastnosti si zachovává po léta i v náročných klimatických podmínkách – propustnost světla je kolem 92% v celém spektru, včetně blízké ultrafialové oblasti
- vykazuje tzv. tvarovou paměť – např. vrácení vytvarované desky do původního stavu po jejím zahřátí na teplotu tvarování nebo vyšší
- použití je velmi široké – stavebnictví, spotřební průmysl, lékařství, optika, elektrotechnika, elektronika, bižuterie

10.6.2.3 Polyakrylonitril

- vyrábí se roztokovou polymerací, není termoplastický, rozkládá se při 350°C
- z běžnějších rozpouštědel se rozpouští pouze v dimethylformamidu
- jeho roztok se zpracovává tzv. suchým způsobem na textilní vlákno vynikající kvality
- polyakrylonitril se při vyšších teplotách mění na produkt černé barvy, který má cyklickou strukturu makromolekul – využití pro výrobu uhlíkových vláken a polovodičů

10.6.2.4 Hydrogely

- jsou to kopolymery odvozené od methakrylových esterů obsahujících nejméně jednu hydroxylovou skupinu v postranním makromolekulárním řetězci
- základním monomerem pro jejich výrobu je 2-hydroxyethylmethakrylát (HEMA), síťují se odpovídajícími diestery, hlavně ethylenglykoldimethakrylátem
- jsou výborně snášitelné s živou tkání a používají se k výrobě kontaktních čoček

Pozn. hydrogel = polymer bobtnající ve vodě

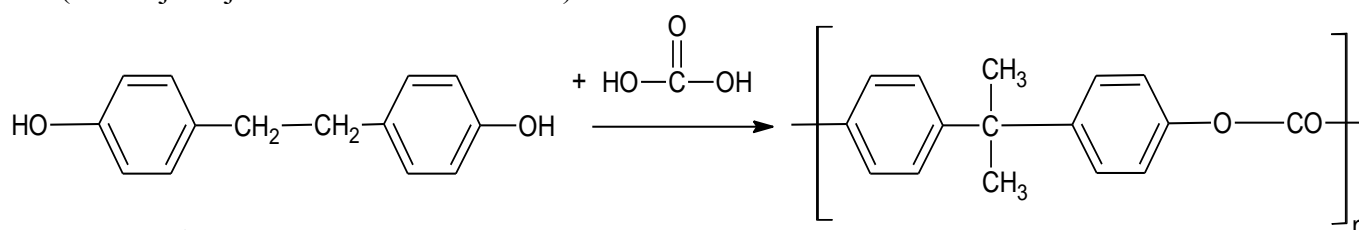
10.7 Polyestery a polyethery

10.7.1 Polyethyltereftalát (PET)

popsán v kapitole 11. Vlákna

10.7.2 Polykarbonáty

Jsou to obecně polyestery kyseliny uhličitě a dihydroxysloučenin. Výhodné z hlediska vlastností a přístupnosti jsou polykarbonáty na základě 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propanu (označuje se jako dian nebo Bisfenol A).



vlastnosti

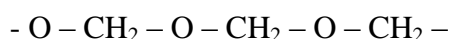
- spojují mnoho velmi dobrých vlastností, kterých nebylo prozatím souhrnně dosaženo u žádného termoplastu
- výborné dielektrické vlastnosti (stálé v rozmezí -70 až +140°C)
- výborné mechanické vlastnosti
- malá nasákavost, jsou transparentní a odolné vůči povětrnostním vlivům
- chemická odolnost a snadná zpracovatelnost
- jsou fyziologicky nezávadné, bez chuti a zápachu

použití

- trubky, tyče, profily
- výroba folií
- polykarbonáty lze lisovat, třískově obrábět, svařovat horkým vzduchem, lepit (roztokem polykarbonátu v methylenchloridu)

10.7.3 Polyethery

Nejjednodušší je **polyoxymethylen** (polyformaldehyd).



Vzniká polymerací formaldehydu v přítomnosti aminů nebo kvarterních amoniových solí.

vlastnosti

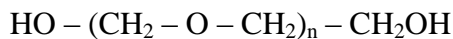
- tepelná a chemická odolnost
- extrémně nízká propustnost pro plyny
- se změnou teploty se jen málo mění fyzikální vlastnosti (od běžných do 120°C)
- na formaldehyd se rozkládá až při teplotě nad 220°C
- nepatrná nasákavost vody

použití

- konstrukční plast – výroba ozubených kol, ložisek, krytů strojů a přístrojů, uzávěry benzinových nádrží, balení kosmetických přípravků, výroba aerosolových nádobek

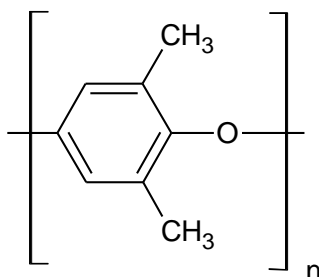
Polyethylenoxid

Vzniká **polymerací ethylenoxidu** např. v přítomnosti vody, fenolů, aminů a lze připravit produkty v širokém rozmezí molárních hmotností, lineární, rozvětvené, s různými koncovými skupinami. Podobně lze polymerovat i propylenoxid.



- **nízkomolekulární** – viskózní kapalina, **výšemolekulární** je látka voskovitá, rozpustný ve vodě, nerozpustný v alkanech, používá se v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu jako zvláčňovadlo
- **vysokomolekulární** – krystalický polymer, měkne při teplotě kolem 67°C, zpracovává se vstřikováním, vytlačováním, válcováním, dále jako zahušťovadlo latexů, k apretaci textilu, jako vodorozpustný obalový materiál, srážedlo při čištění vod

Polyfenylenoxid se vyrábí oxidační polykondenzací 2,6-xylenolu, katalyzátor chlorid měďnatý a např. pyridin, ve směsi benzenu s ethanolem, ve které se rozpouští monomer a z níž vypadává polymer.



Je velmi tvrdý, pevný a houževnatý (lepší než polykarbonáty, polyamidy a terpolymery ABS (akrylonitril, butadien, styren), má vynikající elektroizolační vlastnosti.

Pro lepší zpracovatelnost se modifikuje 30% až 40% houževnatého polystyrenu. Tyto typy trvale odolávají teplotám 90°C (při vyztužení skleněnými vlákny až 120°C) a snášejí mráz do -40°C.

Použití – na výrobu krytů elektrických přístrojů, nástrojů vyžadujících sterilizaci. Výrobky lze galvanicky pokovit.

10.8 Polyamidy a polyuretany

10.8.1 Polyamidy

popsány v kapitole 11. Vlákna

10.8.2. Polyuretany

Polyuretany jsou z chemického hlediska kombinací polyesterů a polyamidů. Lze je vyrobit z různých vícefunkčních izokyanátů a látek, které obsahují hydroxylové skupiny.

Nejvýznamnější jsou polyuretany vyráběné polyadici hexamethylendiizokyanátu (1,6-diizokyanátohexanu) $O=C=N-(CH_2)_6-N=C=O$ a but-1,4-diolu $HO-(CH_2)_4-OH$.

výroba – z obou složek přímo nebo v prostředí rozpouštědla (lepší odvod tepla), střední molární hmotnost polymeru je dána teplotou v reaktoru, dobou setrvání v roztaveném stavu a molárním poměrem monomerů

vlastnosti

- silně krystalická bílá hmota, teplota tání kolem $180^{\circ}C$, nad $220^{\circ}C$ dochází k rozkladu na složky
- nižší navlhavost, lepší elektroizolační vlastnosti, větší odolnost vůči vodě, kyselinám a povětrnosti ve srovnání s polyamidem

použití

- zvlákňují se, ale pouze na technická vlákna (pro textilní použití nejsou vhodná – drsný omak, špatná barvitelnost, silný elektrostatický náboj)
- výroba lehčených hmot – vyrábějí se **tvrdé pěny** (izolační materiál ve stavebnictví a strojírenství) nebo **měkké pěny** (matrace, laminování textilu, obaly, výroba izolačních a těsnících pásků, obchodní název „molitan“)
- mají rozsáhlé použití jako lehčené a nelehčené plasty, vlákna, elastomery, syntetické usně, licí pryskyřice, lepidla, nátěrové hmoty, dokonce i pro výrobu pneumatik

11. Vlákna

Výroba syntetických vláken technických a textilních

Vlákna hrají v životě člověka nezastupitelnou roli, pomáhají uspokojovat jeho základní potřeby.

Z vláken se vyrábí široký sortiment zboží – oblečení, bytové textilie, podklad pro podlahové krytiny, technická vlákna (např. pro výrobu pneumatik, klínových řemenů, hadic), výroba sítí, lan, nejrůznějších materiálů pro stavebnictví, zemědělství, jako plnivo pro plasty (např. tkanina pro výrobu laminátů) atd.

11.1 Základní dělení vláken podle původu

Přírodní textilní vlákna

- **rostlinná** - vlákna ze semen (bavlna)
 - vlákna ze stonků (len, konopí, juta)
 - vlákna z listů (sisal, manilské konopí)
 - vlákna z plodů (kokos)

- **živočišná** - vlna (ovčí, mohérová, kašmírová, angorská, velbloudí, lamí)
 - chlupy (zaječí, králičí, kozí)
 - žíně
 - přírodní hedvábí

- **minerální** – azbest

Chemická textilní vlákna

- **vlákna z přírodních polymerů** (získávají se chemickým zpracováním přírodní suroviny)
 - vlákna z regenerované celulózy (měďnatá, viskózová)
 - vlákna z derivátů celulózy (diacetátová a triacetátová)
 - vlákna z regenerovaných bílkovin – živočišných (kaseinová, keratinová) nebo rostlinných (arašídová, sojová)

- **vlákna ze syntetických polymerů** (syntetická vlákna)
 - polyamidová
 - polyesterová
 - polyakrylonitrilová
 - polyvinylchloridová
 - polypropylenová
 - polyuretanová
 - aramidová

Textilní suroviny mají rozdílné fyzikální a chemické vlastnosti. Určení druhu textilního vlákna bez mikroskopu a speciálních chemikálií není jednoduché a je pouze orientační (např. spalovací zkouška). Navíc textilní výrobky často obsahují směsi textilních vláken.

11.2 Vybrané základní pojmy

Vlákna je nutné zpracovat v **nit**.

U viskóзовého a acetátového vlákna a u dlouhých syntetických vláken se nit vytvoří sdružením několika vláken a jejich mírným zakroucením.

Krátká textilní vlákna (bavlna, len, vlna) je nutno urovnat do rovnoběžné polohy protahováním v **pramen**, jehož protahováním a zakrucováním pak vzniká **přást**. Po protažení se přást dotáčí na určitý počet zákrutů a vytvoří se **příze**.

Příze mohou být **jednoduché** (z jednoho pramene) a **skané** (ze dvou nebo více jednotlivých nití).

Česané příze – mají krátká vlákna vyčesaná a dlouhá vlákna urovnaná do rovnoběžné polohy. Příze je hladká.

Mykané příze – silnější, objemnější, jsou vyrobeny z kratších vláken, která nelze česáním dokonale urovnat do rovnoběžné polohy. Příze je chlupatá, konce vláken vystupují z příze.

11.3 Přírodní vlákna

11.3.1 Vlákna rostlinného původu

Bavlna

- rostlinné chmýří ze semen bavlníku
- barva bílá, žlutá, krémová, méně často hnědá nebo šedá
- snadno pohlcuje vodu (až 21% obsah vlhkosti)
- v podstatě je bavlna čistá celulóza, vlákna jsou měkká a jemná
- určení: spalovací zkouška – hoří rychle, jasným plamenem, vzniká malé množství lehkého popela, je patrný zápach celulózy
- použití: velmi široké – osobní prádlo, oděvy, stolní a ložní prádlo, dekorační textilie atd.

Len

- vlákna ze stonků rostliny (lýková vlákna)
- vlákna jsou poměrně dlouhá, proto je vyrobená příze pevná
- vlákna jsou méně pružná ve srovnání s bavlnou
- snadno pohlcuje vodu (až 20% vlhkosti)
- dobře vede teplo, proto působí chladivě
- určení: ve vazbě jsou viditelné nestejně silné nitě, kápnutím oleje se vytvoří průsvitná skvrna, při hoření se chová podobně jako bavlna
- použití: oblečení (prádlo i svrchní oděv), sítě, nitě, krejčovská plátna, stolní prádlo (ubrusy, utěrky)

Konopí

- je podobné lnu
- vlákna jsou pevnější než lněná, hrubší, tužší, jsou silně zdřevnatělá a málo ohebná
- určení: spalovací zkouška je podobná jako u lnu
- použití: plachtoviny, stanová plátna, pytloviny, hadice, vazné osnovy pro koberce, provaznické zboží, rybářské sítě

Juta

- vlákno se podobá vláknům lnu a konopí, je však velmi zdřevnatělé
- barva žlutá až hnědá
- pevnost vlákna je mnohem menší než u lnu a konopí a působením světla, tepla a vlhka se dále snižuje (jutové výrobky se nedoporučuje prát)
- určení: spalovací zkouška shodná jako u lnu a konopí
- použití: obalové tkaniny, pytloviny, hrubé koberce, tkaniny k výrobě linolea apod.

11.3.2 Vlákna živočišného původu

Vlna

- využívá se ovčí srst, srst angorských a kašmírských koz, srst angorských králíků, lamí a velbloudí srst

ovčí vlna - bílá, s nádechem do žluta, má šupinkový povrch umožňující plstivost (působením vlhka a tepla je keratin tvárnější, šupinky se pohybem zaklesávají a vlna se zaplštíuje)

- vlna je špatný vodič tepla (vlněné výrobky hřejí)
- vlákno je pevné za sucha i za mokra, tažné, velmi pružné
- určení: vlákna hoří pomalu, škvaří se, zanechávají tmavou kuličku, která zapáchá po spálené rohovině, koncentrovaná kyselina dusičná ji zbarvuje na žluto, vlákno je citlivé na působení alkalických roztoků
- použití: látky, klobouky, koberce, příze na pletení atd.

Přírodní hedvábí

- ztuhlý výměšek housenek přástevníků, vylučovaný při zakuklování
- hedvábí pravé pochází od bource morušového, plané hedvábí (tusak) od volně žijících přástevníků
- vlákno má dvě vrstvy – vnější vrstva je tvořena tzv. hedvábným klihem – surové hedvábí se nejprve odklíží např. varem ve vodě
- vlákno je bílé, nažloutlé až žluté, po odklížení téměř bílé
- přírodní hedvábí je nekonečné vlákno, má vysoký lesk, dobrou navlhavost a barvitelnost
- určení: hoří čadivě, škvaří se rychleji než vlna, vytváří křehkou lesklou kuličku a při hoření zapáchá po spáleném bílku, koncentrovaná kyselina dusičná hedvábí zbarvuje žlutě, vroucí 10 %ní roztok NaOH pravé hedvábí rozpouští
- použití: šatovky, prádlo, punčochy, plyše. koberce apod.

11.4 Zvlákňování polymerů

Jsou to způsoby zpracování, při kterých se z roztoku, z taveniny nebo z plastifikovaného vláknotvorného polymeru protlačováním otvory trysek získávají vlákna.

11.4.1 Zvlákňování z roztoku

Tímto způsobem se zvlákňují např. deriváty celulózy, homopolymery a kopolymery akrylonitrilu a vinylchloridu.

Velmi důležitá je volba rozpouštědla. Rozpouštědla pro zvlákňovací roztoky by měla mít nízkou viskozitu, velkou rozpouštěcí schopnost pro daný polymer, teplotu varu ne nižší než 50°C, co nejmenší hořlavost, výbušnost a zdravotní závadnost. Měla by být snadno regenerovatelná, dostupná a měla by mít nízkou cenu.

Po rozpuštění polymeru se jednotlivé šarže homogenizují, filtrují a odvzdušňují. Při zvlákňování dochází k opětovnému získání tuhého polymeru ve formě vlákna – vysrážením (tzv. mokrý způsob) nebo vysušením (tzv. suchý způsob).

11.4.1.1 Mokrý způsob

Roztok vláknotvorného polymeru je protlačován zvlákňovací tryskou do srážecí lázně, kde se kapalné vlákno zpevní natolik, že je schopno odtahu a dalšího zpracování.

Někdy dochází i k chemické reakci zvlákňovaného roztoku a zvlákňovací lázně (např. výroba viskózních vláken). Postup je buď jednoláznový (srážení polymeru z roztoku a jeho chemický rozklad probíhají současně v jedné lázni) nebo dvouláznový (polymer se z roztoku sráží odděleně od chemického rozkladu).

11.4.1.2 Suchý způsob

Při tomto způsobu se vychází z koncentrovanějších (a tedy i viskóznějších) roztoků. To umožňuje větší odtahové rychlosti než u mokrého způsobu. Proto půdorys zpracovatelského zařízení může být menší, ale výška vyšší, protože je nutná dlouhá zvlákňovací šachta pro odpaření rozpouštědla (stroj pro suchý způsob bývá vysoký asi 6 m, pro mokrý způsob necelé 2 m).

Při zvlákňování z roztoku suchým způsobem dochází ke zpevnění kapalného vlákna odpařením rozpouštědla. Vzduch, který odchází ze šachty, je veden k regeneraci.

11.4.2 Zvlákňování z taveniny

Z taveniny se zvlákňují polymery, které se při teplotách tavení nerozkládají a u kterých lze snadno dosáhnout vyhovující viskozity taveniny. Tento způsob se využívá pro zvlákňování polyamidů, polyesterů, dále např. některé tepelně stálé estery a ethery celulózy – např. triacetát celulózy nebo ethylester celulózy.

Ve srovnání se zvlákňováním z roztoku má tento způsob mnoho výhod. Nepracuje se s rozpouštědly – odpadají náročné operace jako rozpouštění polymeru, filtrace viskózních

roztoků, odvzdušňování roztoků, regenerace rozpouštědel. Odtahové rychlosti jsou 3x až 5x vyšší než při zvlákňování z roztoku.

Tento způsob má však i své nevýhody – složitější a materiálově náročnější zpracovatelské zařízení, protože z taveniny se polymery zvlákňují při vysokých teplotách (často nad 220°C) a v neoxidující atmosféře.

Zařízení pro zvlákňování z taveniny – násypka, tavicí rošt, jímka taveniny, čerpadlo, filtr, zvlákňovací tryska, zvlákňovací šachta, odtahové zařízení, navíjecí cívka.

Obdobou je **zvlákňování v plastickém stavu**. Při tomto způsobu se zplastikovaný materiál protlačuje vysokým tlakem otvory trysky. Používá se hlavně pro polymery, které snadno degradují a jsou špatně rozpustné v běžných rozpouštědlech, takže pro ně není vhodné zvlákňování z taveniny ani z roztoku. Takto se zvlákňují např. homopolymery a kopolymery vinylidenchloridu nebo polyolefiny.

11.5 Syntetická vlákna

11.5.1 Polyamidová vlákna (PA)

Charakteristika polyamidu

Polyamidy jsou lineární polymery charakterizované hlavním polymerním řetězcem, ve kterém se pravidelně střídají skupiny - CO - NH - s větším počtem methylenových skupin - CH₂ -.

Výroba a zvlákňování polyamidu

Nejčastěji se vyrábějí

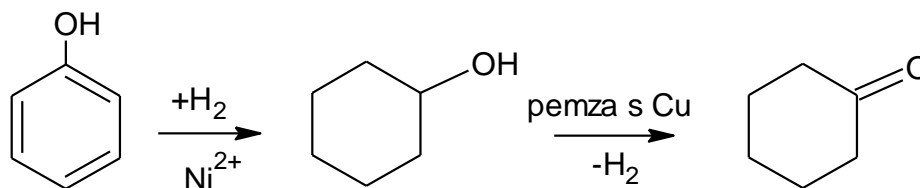
- polymerací cyklických aminů (laktamů) – **polymerací kaprolaktamu** vzniká polykaprolaktam (polyamid 6, PA-6, jedna komponenta o 6 uhlících)
- polykondenzací diaminů s dikarboxylovými kyselinami, např. **polykondenzát hexamethyldiaminu s kyselinou adipovou** (polyamid 66, PA-66, dvě komponenty po 6 uhlících)

11.5.1.1 Polyamid 6 (kapronový typ)

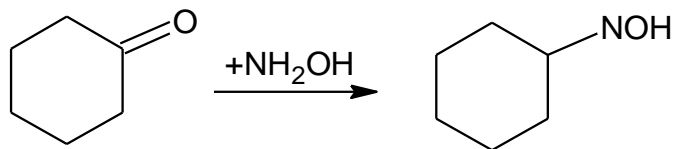
Výroba monomeru

Základní surovinou pro výrobu kaprolaktamu je fenol.

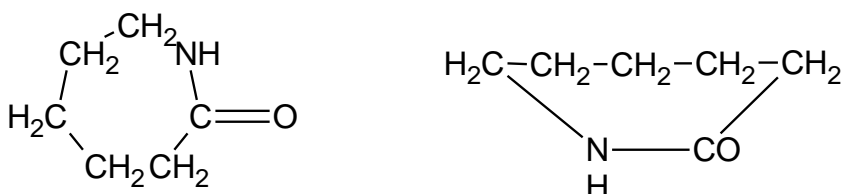
Hydrogenací fenolu se získá cyklohexanol a oxidací cyklohexanolu cyklohexanon.



Reakcí cyklohexanonu s hydroxylaminem se získá oxim cyklohexanonu.



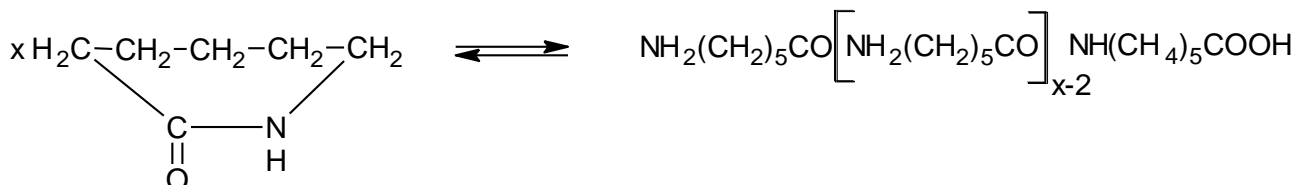
Působením H_2SO_4 a volného SO_3 dochází k přesmyku (Beckmanův př.) a vzniká laktam kyseliny ϵ – aminokapronové kyseliny = kaprolaktam.



ϵ - **kaprolaktam** – bílá, krystalická hmota (kousky)

Před polymerací se laktam taví (b. t. 65°C) a filtruje svíčkovým filtrem. Taví se v kotli z nerezavějící oceli s míchadlem. Kotel má plášť na parní vytápění.

Polymerace se provádí v autoklávu, který má topný plášť. Vyhřívá se speciálním topným médiem.



Polymerace

Aniontová (alkalická) polymerace

Dostatečně rychle probíhá při teplotách nad 150°C . K iniciaci se používá alkalických kovů, jejich hydridů, alkoholátů a hydroxidů.

Výroba odlitků z alkalického polyamidu je velmi jednoduchá, pracuje se při teplotách od 150 do 200°C , kdy má laktam nízkou viskozitu, snadno se zhomogenizuje s katalyzátorem a nalije do formy, kde zpolymeruje za 2 až 30 minut.

Hydrolytická polymerace

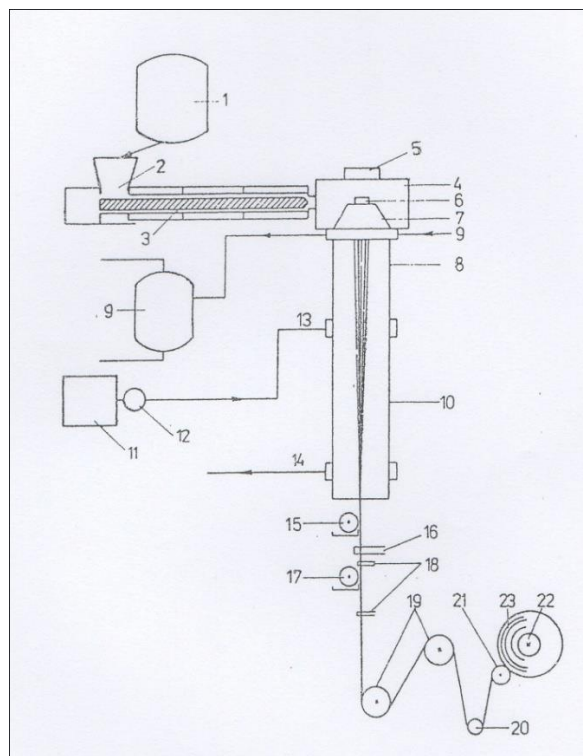
Polykaprolaktam vzniká přes mezistupeň kyseliny 6-aminokapronové. Jako aktivátor se vedle vody používá také přídatek kyselých reagujících látek, které působí jako katalyzátory hydrolyzy nebo stabilizátory molekulové hmotnosti vznikajícího polymeru. Surový hydrolytický polyamid obsahuje vždy **volný kaprolaktam** (až 10%). Musí se odstranit buď vypíráním z granulí vodou (na 1 %) nebo odpařením z taveniny (na 2 až 3,5 %), jinak by zhoršoval fyzikálně-mechanické vlastnosti vláken.

Zvlákňování

Vysušený granulát se **roztaví** na tavicích roštích nebo extruderu a tavenina o teplotě 270°C (b.t. 214 –218°C) se **tryskami protlačuje** do zvlákňovací šachty s přívodem chladicího vzduchu a dále se vede na navíjecí zařízení.

Zvlákňování může navazovat také přímo na nepřetržitou polymeraci.

V dalších operacích se vlákna **dlouží** a textilně upravují. Čerstvě vyrobené vlákno má poměrně malou pevnost a velkou tažnost a dlužením se zvýší pevnost vlákna. Při dlužení se makromolekuly narovnávají a ukládají víceméně paralelně podél osy vlákna (zvyšuje se stupeň orientace makromolekul). Dloužení se provádí přímo na zvlákňovacích strojích nebo při skaní (vytvářejí se zákruty na niti) hedvábí. Po seskání se vlákno zušlechťuje: odstranění monomeru praním horkou vodou, sušení v tunelových sušárnách a soukání na kónické cívky.



Obr.23: Schéma zvlákňování a navíjení technického polyamidového vlákna

1 – zásobník, 2 – extrudér, 3 – šnek, 4 – zvlákňovací blok, 5 – zubové čerpadlo, 6 – dávkovací čerpadlo, 7 – trysky, 8 – zvlákňovací šachta, 9 – přívod páry, 10 – chladicí šachta, 11 – klimatizace vzduchu, 12 – filtr, 13,14 – chladicí vzduch, 15,17 – preparační válečky, 16 – zachytávač slepenců, 18 – vodič, 19 – galety, 20 – napínací váleček, 21 – přítlačný váleček, 22 – navíjecí zařízení, 23 – návin vlákna

11.5.1.2 Polyamid 66 (nylonový typ)

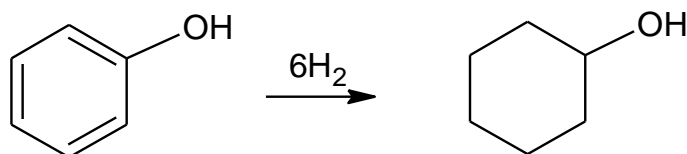
Vlákno tohoto typu se vyrábí z **AH soli**, která se skládá z kyseliny adipové a hexamethyldiaminu v molárním poměru 1:1.



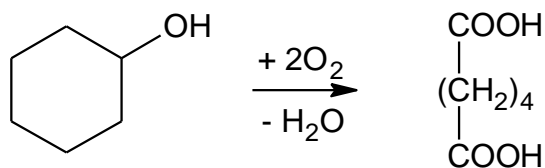
Schema výroby AH soli:

Základní surovinou je opět fenol.

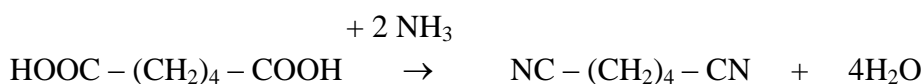
Hydrogenací fenolu se získá cyklohexanol.



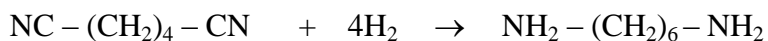
Oxidací cyklohexanolu kyselinou dusičnou HNO_3 se získá kyselina adipová (což je první složka AH soli).



Do kyseliny adipové se pod tlakem zavedou nitrilové skupiny ($+\text{NH}_3$).



Získá se dinitril kys. adipové, ze kterého se katalytickou hydrogenací připraví hexamethyldiamin.



Směs kyseliny adipové a hexamethyldiaminu v ekvimolárním množství tvoří tzv. AH sůl (nylonová sůl).



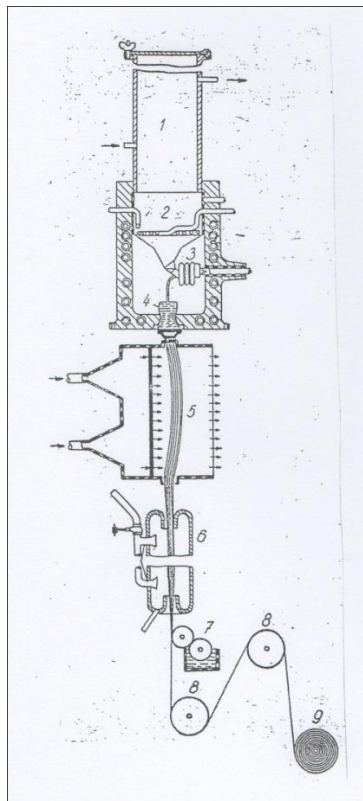
Polykondenzace

Polykondenzace se provádí v autoklávu. Roztok AH soli v methanolu se zahřívá na 220 – 230°C, vzniká roztok oligomeru ve vodě. Po odstranění vody za teplot 270 – 280°C dojde k dokončení polykondenzace. Produkt se z autoklávu vytlačí dusíkem a granuluje. Také tavení polymeru a zvlákňování je nutno provádět v prostředí dusíku. Voda vznikající při polykondenzaci se musí z autoklávu odstraňovat. Polymer téměř neobsahuje monomery, odpadá operace praní a sušení (na rozdíl od výroby Polyamidu 6).

Schema polykondenzace



Zvlákňování



Obr. 24: Schema zvlákňovacího stroje na polyamidové vlákno

Zásobník (1) se plní hmotou, ve spodní části zásobníku je umístěn elektrický tavicí rošt (2). Na tavicím roštu (2) se hmota taví a tavenina stéká k dávkovacímu čerpadlu (3). Čerpadlem se tavenina dávkuje do trysky (4) (před tryskou je síťka a křemenný písek k zachycení tvrdých částíček). Z trysky vychází nit do šachty (5), ve které proudí dusík, a dále jde do vzduchové šachty (6), kde se dochlazuje. Šachty (5) a (6) jsou vysoké 3 – 4 m. Po východu ze šachty prochází nit olejovacím zařízením (7), aby se eliminoval statický náboj, vede se po vodicích válcích (8) a navíjí se na cívku (9).

11.5.1.3 Vlastnosti a použití polyamidů

PA 6 (alkalický)

- vysoká hodnota polymeračního stupně 300 až 500
- obsah nízkomolekulárních látek extrahovatelných vodou pod 5%
- malá hořlavost, vysoká odolnost vůči oděru, značná houževnatost
- **použití:** na výrobu **součástí strojů, přístrojů a zařízení** (např. pouzdra kluzných ložisek, ozubená kola, řemenice, kalolisové desky, nosné kladky, transportní válce)

PA 6 (hydrolytický)

- má stupeň polymerace kolem 150
- větší navlhavost
- rozpouští se jen ve fenolech, kyselině mravenčí a ledové kyselině octové
- má dobré mechanické vlastnosti
- **použití:** lze jej použít vzhledem k mechanickým vlastnostem jako **konstrukční materiál**, ale **především** se zpracovává na **textilní vlákna**
- **technická vlákna** – kordy do koster pneumatik a dopravních pásů, štětiny, žíně, vlasce, vlákna na síta
- **textilní vlákna** – hedvábná, kobercová, stříž

Vlákna

- dobře se vybarvují
- textilie z PA se rychle špiní (statická elektřina), ale také snadno perou
- málo se mačkají
- vlákna jsou značně pevná, mají vysokou oděruvzdornost
- málo odolávají vyšším teplotám (žehlení) a účinkům povětrnostních vlivů (sluneční záření)

PA 66

- polymerační stupeň 100 až 200
- má vyšší teplotu tání, větší pevnost a menší navlhavost než PA6
- neobsahuje žádný monomer, takže se nemusí odstraňovat a lze jej používat i k balení potravin – zpracování na **folie**
- **zvlákňuje se**

Polyamidová vlákna se vyznačují velkou elasticitou (nosičem je skupina -NHCO-) a velkou pevností vlákna. Výrobky z těchto vláken jsou velmi trvanlivé. Nedostatkem je malá schopnost pohlcovat vlhkost (rychle však schnou).

Značný význam má PA stříž, která se spřádá samostatně nebo s vlnou nebo viskozovou stříží. Například vlákno 30 % PA + 70 % vlny má 2x větší trvanlivost než vlákno z čisté vlny.

Ze stříže PA + bavlna se vyrábějí technické tkaniny (pro výrobu např. hnacích řemenů, suken pro papírenský průmysl).

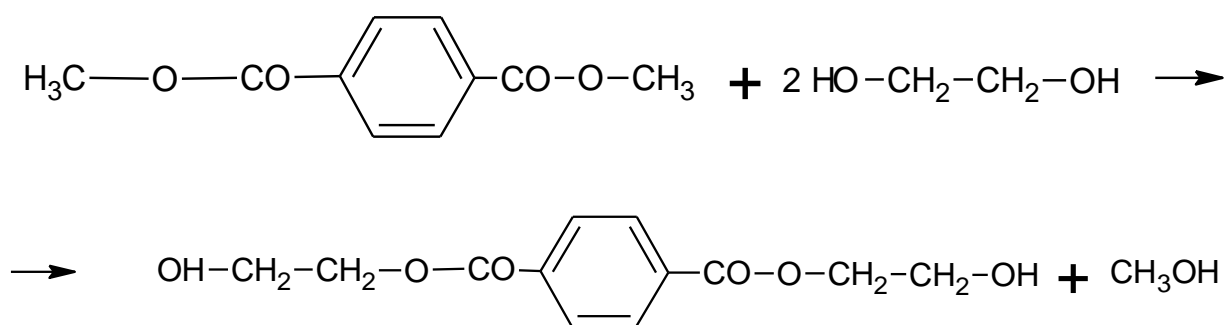
11.5.2 Polyesterová vlákna

Nejvýznamnější z termoplastických polyesterů je v současné době polykondenzát kyseliny tereftalové a ethylenglykolu – **polyethylentereftalát**.

11.5.2.1 Výroba polyethylentereftalátu

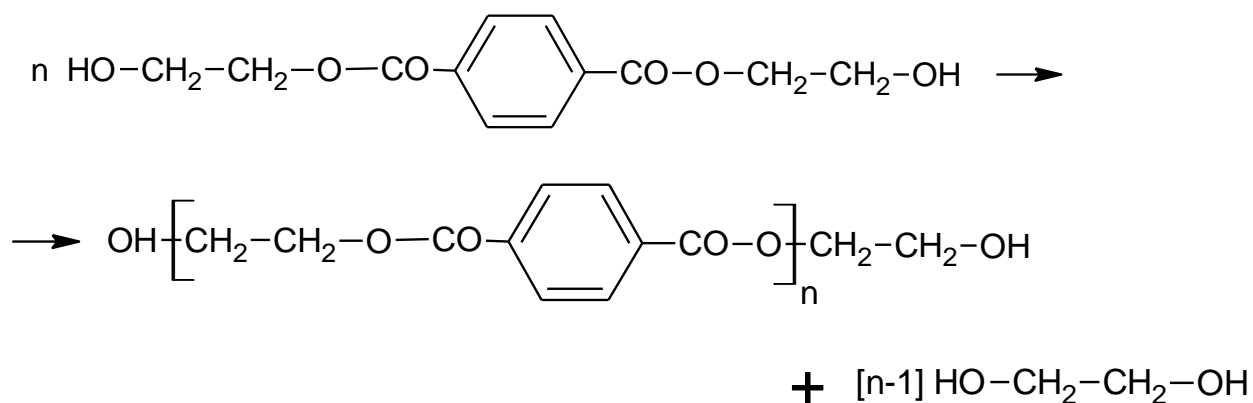
Vyrábí se dvoufázově.

1. Dimethyltereftalát se tzv. transesterifikuje ethylenglykolem, uvolňuje se methylalkohol.



Teplota se pohybuje mezi 190°C až 195°C.

2. Vzniká polymer za vydestilování přebytečného ethylenglykolu. Polymer vzniká jako viskózní polymerní tavenina.



Tavenina se vytlačuje z autoklávu do vody šěrbinovým otvorem ve spodní části. Tavenina tuhne ve tvaru pásku a seká se na drobné kousky.

11.5.2.2 Zvlákňování, vlastnosti a použití polyethylentereftalátu

Polyethylentereftalát je surovinou hlavně pro výrobu vláken a v menším rozsahu pro výrobu fólií. Zvlákňuje se z taveniny a vyrobené vlákno se dluží za zahřívání.

Vlákna

- méně mačkavá než vlna
- méně navlhají, rychleji schnou a mají větší stálost na světle než vlákno z PA

- odolávají zředěným roztokům kyselin a hydroxidů
- obtížně se vybarvují, protože nebotnají ve vodě
- stříž má podobnou pružnost a omak jako vlněná stříž, ale navíc je nemačková a rychle schne, proto se vyrábí stříž na základě kombinace polyethyltereftalové a vlněné stříže (zachová si prodyšnost vlny)
- podobně se kombinuje s polyakrylonitrilovou nebo viskózovou stříží nebo s bavlnou
- zpracovávají se na spotřební textilie
- výroba technických tkanin, lan, oplétání vodičů elektrického proudu

Folie

- vyrábí se vytlačováním, mechanickou pevností předčí fólie ze všech ostatních termoplastů
- zachovávají si pružnost až do velmi nízkých teplot (-70°C)
- odolávají teplotám do 130°C
- odolávají olejům
- jsou čiré a mají vynikající elektroizolační vlastnosti, málo propouštějí vlhkost a plyny
- nevýhoda – poměrně vysoká cena
- používají se v elektrotechnice, jako podložky pro výrobu magnetofonových a videorekordérových pásek a filmů
- z polyethyltereftalátu se vyrábějí **lahve** na kapalné zboží, především nápoje

11.5.3 Vlákná z dalších syntetických polymerů

polyakrylonitrilová vlákna

- charakteristika polymeru kap. 10.6.2
- polyakrylonitril lze zvlákňovat z roztoku suchým nebo mokrým způsobem
- vyrobená textilní vlákna mají vynikající vlastnosti, příjemný omak, často se stříž zpracovává s vlněnou stříží na směsné vlákno
- vlákna z kopolymeru **vinylchloridu s akrylonitrilem** mají dobrou chemickou a biologickou odolnost, jsou pevná a prakticky nehořlavá – slouží k výrobě technických tkanin, ale i koberců, příkrývek, ložního prádla apod.

polypropylenová vlákna

- charakteristika PP kap. 10.3.2
- zvlákňuje se z taveniny
- vzniklá vlákna jsou mechanicky a chemicky odolná

polyuretanová vlákna

- charakteristika polyuretanu kap. 10.8.2
- čerstvě vyrobené vlákno se dluží
- předčí vlákna polyamidová stálostí proti povětrnostním vlivům, jsou však tužší

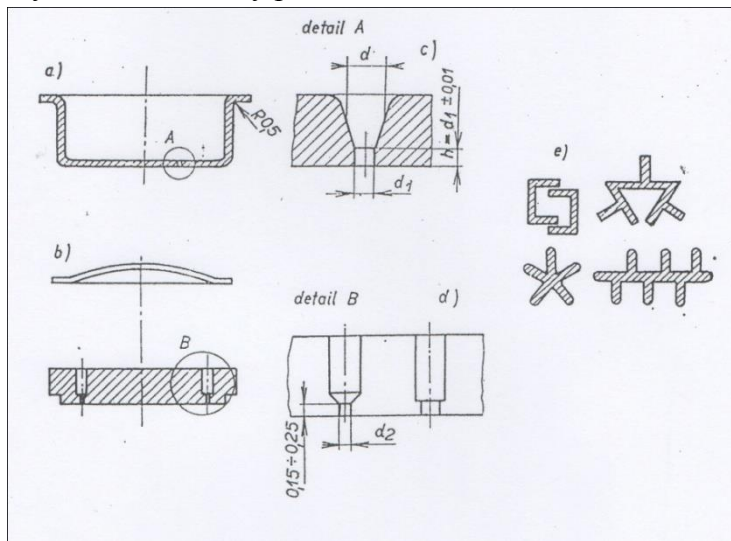
- používají se především k technickým účelům – výroba sítí a rybářského nářadí, lodních lan apod.

vlákna z polyvinylalkoholu

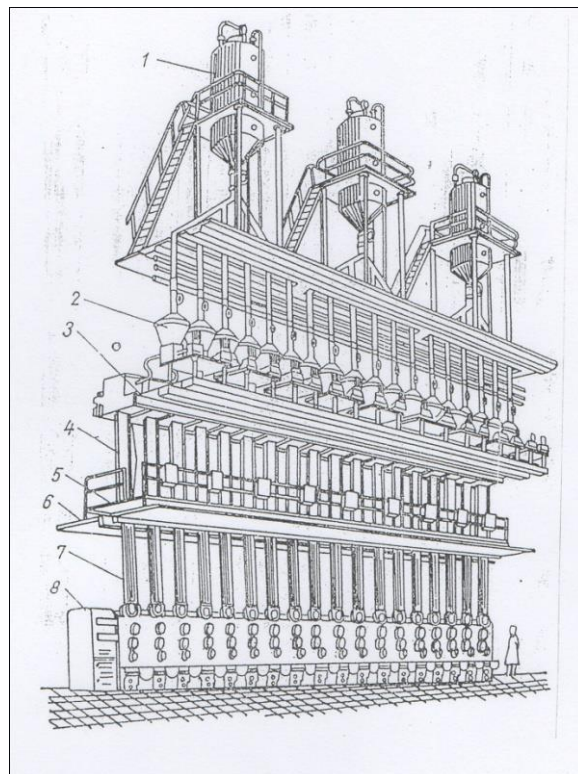
- charakteristika polymeru kap. 10.5.3
- vyrábějí se textilní vlákna a chirurgické nitě

aramidová vlákna

- jsou to vlákna aromatická polyamidová (např. - NH - aryl - CO -)
- podle typu jsou vysoce mechanicky pevná nebo termostabilní



Obr. 25: Trysky na zvlákňování z viskózy a taveniny polymerů



Obr. 26: Zvlákňovací linka na suché zvlákňování s individuálními taviči

1 – zásobníky drtě, 2 – tavící rošty, 3 – obslužná plošina (+ zubová čerpadla), 4 – ofukovací šachty, 5 – plošina (kontrola zvlákňování a funkce šachet), 6 – konstrukce 1. patra, 7 – dochlazovací šachty, 8 – navíjecí stroj

12. Syntetické pryskyřice – reaktoplasty

Reaktoplasty jsou polymery, které přecházejí chemickou reakcí z lineárního do zesíťovaného stavu a tato změna je nevratná (vytvrzení). Starší název **termosety**.

Jsou to plasty, které přidáním vytvrzovacího prostředku nebo zahřátím přecházejí do nerozpustného a netavitelného stavu.

12.1 Fenoplasty

Jsou to prakticky první zesíťované polymery, patří mezi nejstarší a velmi rozšířené syntetické makromolekulární látky (původní název Bakelit). Jedná se o polykondenzáty aldehydů, nejčastěji **formaldehydu**, a **fenolu**. Struktura, fyzikální a chemické vlastnosti jsou závislé na:

- druhu a poměru reakčních složek
- použitím katalyzátoru
- pH.

12.1.1 Rezoly, rezity

Polykondenzace se vede ve dvou stupních:

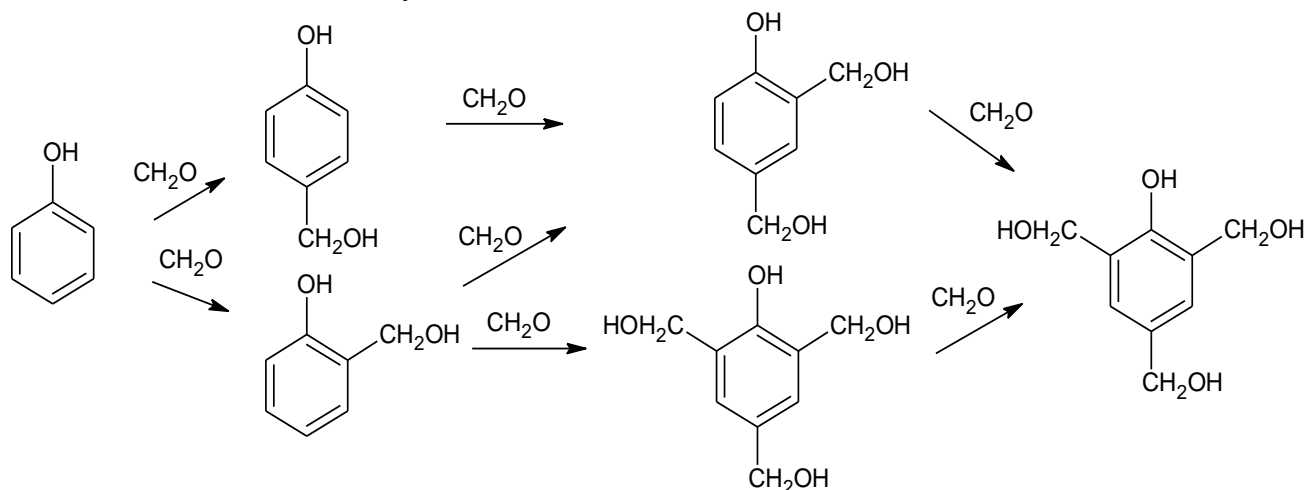
1. stupeň – příprava nízkomolekulárního a tavitelného produktu – vznik **rezolu**
2. stupeň – produkt se převede v zesíťovaný, nerozpustný a netavitelný polykondenzát – vzniká **rezit**

Podmínky výroby rezolu

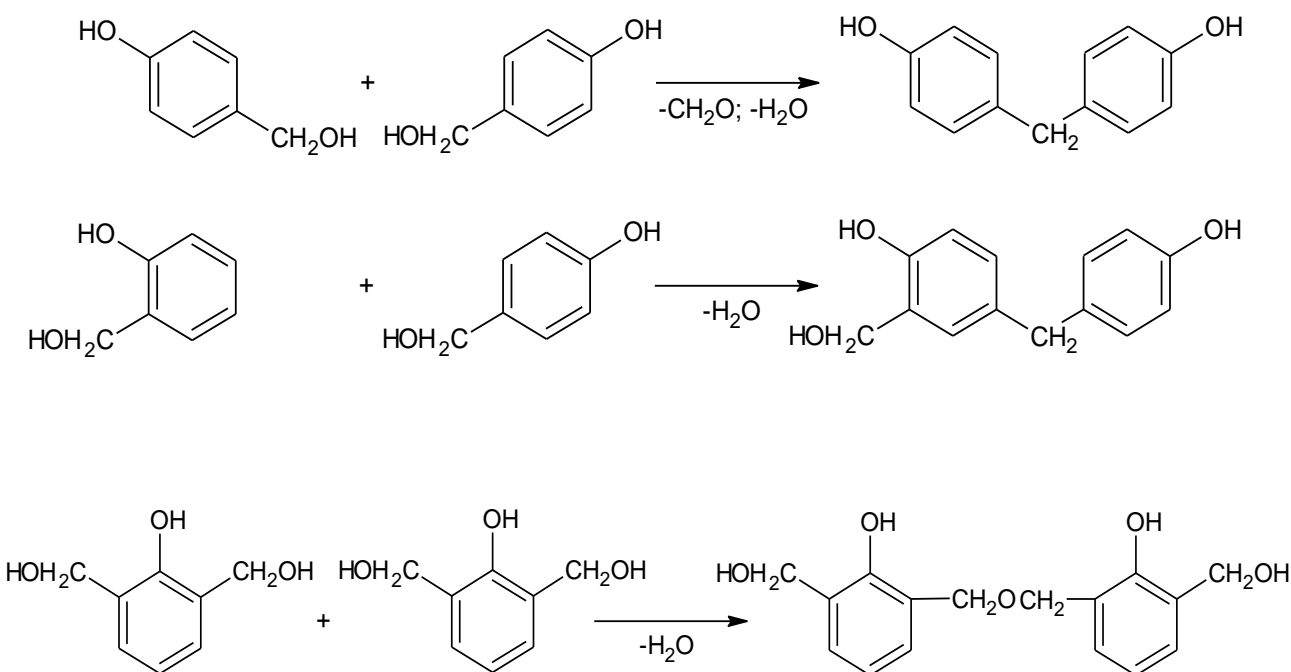
- **přebytek formaldehydu** – 1 až 2 moly formaldehydu na 1 mol fenolu
- **alkalické prostředí** – nejčastější katalyzátor **NaOH** (pH 7 – 12)
- teplota 20 až 70°C

Resoly jsou charakterizovány přítomností reaktivních methylolových skupin.

Reakční schéma vzniku methylolfenolů:



Methylolfenoly jsou velmi reaktivní, kondenzují navzájem a vznikají methylenové -CH₂- a dimethylenetherové -CH₂-O-CH₂- můstky mezi fenolickými jádry.



Resoly jsou kapalné nebo polotuhé látky, rozpustné v organických rozpouštědlech, jsou charakterizovány přítomností hydroxymethylových skupin -CH₂OH v řetězci.

Rezol lze převést **na rezit** dvěma způsoby

- zahříváním na 170 – 190°C
- účinkem kyselých katalyzátorů

Rezity jsou na rozdíl od rezolů pevné, nerozpustné v organických rozpouštědlech a netavitelné trojrozměrné makromolekuly.

12.1.2 Novolaky

Podmínky výroby novolaku

- přebytek fenolu – většinou na 1 mol fenolu připadá 0,5 - 0,8 molu formaldehydu
- kyselé prostředí

Se zvyšující se koncentrací formaldehydu vznikají novolaky s větší střední molekulovou hmotností, při poměru složek 1:1 vzniká netavitelná sesíťovaná pryskyřice, jejíž makromolekuly jsou do trojrozměrné struktury pospojovány methylenovými můstky (tyto produkty nemají praktické využití).

Na vlastnosti novolaků má vliv také teplota a doba polykondenzace – vyrábějí se typy s teplotou měknutí 70°C, 95°C a 105°C.

Novolaky jsou charakteristické nepřítomností reaktivních funkčních skupin – jsou tedy netvrditelné, trvale termoplastické a rozpustné v organických rozpouštědlech (např. v acetonu a alkoholu).

Novolaky s užitečnými vlastnostmi nejsou příliš vysokomolekulární látky (střední molární hmotnost od 0,4 do 0,8 kg.mol⁻¹).

Nejstarším použitím novolaků je **náhrada šelaku** při výrobě lihových laků. Dnes technicky nejvýznamnějším použitím je jejich zpracování s hexamethylenetetraminem na **lisovací hmoty**.

12.1.3 Zpracování a použití fenoplastů

lisovací hmoty

- připravují se většinou s plnivou (obsah kolem 30 až 60 %), která zlepšují vlastnosti výlisků
- jako plniva se používají látky organické (útržky tkanin, dřevná moučka, vlákna) i anorganické (slída, grafit, kaolin apod.)
- použití v elektrotechnice, stavebním a strojírenském průmyslu

vrstvené hmoty (lamináty)

- fenolické pryskyřice slouží jako pojivo vrstev tkanin, papíru, dřeva

kyselinovzdorné tmely

- dodávají se ve formě prášků a roztoků

samonosné konstrukční prvky

- především desky pod označením např. faolit (směs pryskyřice a azbestu, kyselinovzdorný, tepelně odolný – do 130°C) – výroba potrubí, čerpadel apod.

licí pryskyřice

lakařské pryskyřice

lepidla

lehčené hmoty

pojivo při výrobě slévárenských pískových forem, brzdových a spojkových obložení, brusných kotoučů atd.

rezolové pryskyřice – pro vytvrzování a impregnaci papíru a textilu

12.2 Aminoplasty (aminoprskyřice)

Jsou to reakční produkty aminosloučenin (**močovina, melamin, anilin** a jejich deriváty) s aldehydy – převážně **formaldehydem**. Tyto produkty účinkem tepla nebo katalyzátoru mohou dále reagovat a přejít na vytvrzené makromolekulární hmoty.

Základními jednotkami aminoprskyřic jsou adiční produkty aminosloučeniny s formaldehydem – tzv. methylolderiváty aminosloučenin. Ty se pak s další polykondenzací za odštěpení vody spojují na výšemolekulární prskyřice.

Hlavními druhy aminoprskyřic jsou močovinoformaldehydové a melaminoformaldehydové prskyřice.

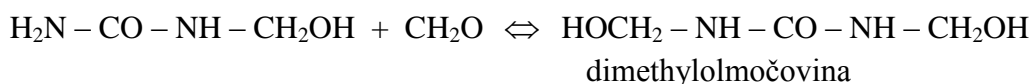
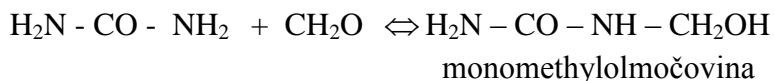
K výrobě aminoprskyřic se nejčastěji používá vodný roztok formaldehydu, proto produkty (jde-li o aminomethylolové sloučeniny), vznikají ve formě pasty. Vodné roztoky se pak zahušťují nebo suší a vznikají viskózní roztoky nebo práškové hmoty.

12.2.1 Močovinoformaldehydové prskyřice

Základními surovinami jsou močovina $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ a formaldehyd CH_2O . Mohou vzniknout různé produkty podle toho, jaký je molární poměr výchozích složek, pH reakční směsi, teplota, katalyzátory.

12.2.1.1 Princip přípravy

V prvním stadiu přípravy dochází k adičním reakcím:

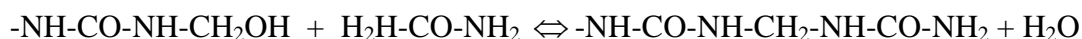


Tyto reakce probíhají nejlépe v neutrálním prostředí při mírné teplotě.

Methylolové skupiny jsou **velmi reaktivní** a snadno navzájem reagují za vzniku dimethylenetherových můstků:

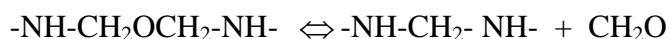


- mohou reagovat s vodíkem aminoskupin za vzniku methylenových vazeb



- při těchto reakcích může dojít k větvení a sesítování molekul – močovinu tedy můžeme z hlediska uvedených reakcí považovat za čtyřfunkční a formaldehyd za dvojfunkční – reakce proto v konečné fázi vedou k sesítovaným produktům

- ke vzniku methylenových můstků dochází také odštěpením formaldehydu z dimethylenetherových můstků za vyšších teplot



- uvolněný formaldehyd může dále reagovat s volnými aminovými vodíky přítomných produktů

12.2.1.2 Výroba

Probíhá ve dvou stupních:

1. stupeň

- kondenzace 1 mol močoviny + 2 a více molů formaldehydu, ve slabě kyselém nebo slabě zásaditém roztoku při teplotě do 90°C

- získávají se vysokoviskózní vodné roztoky pryskyřic

2. stupeň

- odpařením těchto roztoků za sníženého tlaku se získá vysokoviskózní vodojasná pryskyřice o vyšší sušině vhodné pro lepidla a lisovací hmoty (jde o relativně nízkomolekulární produkty, vyšší viskozita je způsobena asociací –OH skupin)

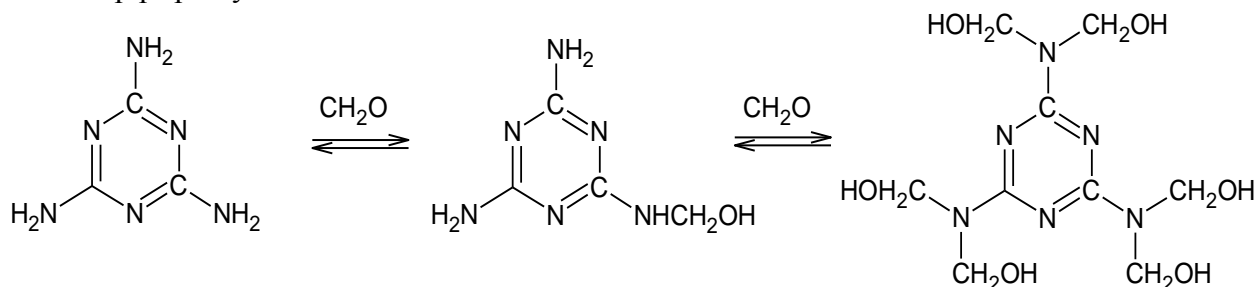
Další kondenzací dojde k **sesítování** a vytvoření sklovitých polykondenzátů - vzniká **termoset**, který je ve všech rozpouštědlech nerozpustný.

K další kondenzaci a sesítování dojde buď působením **tepla** (130 až 160°C) nebo po přidavku **kyselých katalyzátorů** (HCl, NH₄Cl). Hustota sesítování závisí na výchozím molárním poměru močoviny a formaldehydu.

12.2.2 Melaminoformaldehydové pryskyřice

Vznikají **kondenzací formaldehydu a melaminu**.

Princip přípravy:



Vzniká monomethylolmelamin až hexamethylolmelamin - to je nejstálejší methylolderivát a lze jej izolovat v čisté formě. Ostatní methylolmelaminy jsou velmi reaktivní.

Kondenzace melaminu s formaldehydem probíhá při pH 8 až 8,6 a teplotě 60 až 90°C. Kondenzace se vede za tepla do určitého stupně podle snášlivosti produktu s vodou a pak se ochlazením přeruší. Při dalším působení vyšší teploty by rozpustná pryskyřice přešla v tvrdý, nerozpustný, trojrozměrně sesíťovaný polykondenzát.

Produkty vznikající při další polykondenzaci methylolmelaminů jsou složitější než z dimethylolmočoviny, hlavní reakce jsou však obdobné a probíhají za odštěpení vody nebo formaldehydu.

Vytvrzení probíhá za normální teploty velmi zvolna, rychle za **přítomnosti kyselých katalyzátorů** nebo **za tepla** (podobně jako u močovinoformaldehydových pryskyřic). Vytvrzování probíhá při lisování, kterým se dodává výrobkům z těchto pryskyřic konečná forma.

12.2.3 Použití aminoplastů

Z hlediska zpracování rozdělujeme aminoplasty na technické pryskyřice, lisovací hmoty, vrstvené hmoty (lamináty) a lehčené hmoty.

technické aminopryskyřice

- zahrnují lepidla a pojiva, pryskyřice impregnační, lakařské a licí, pryskyřice používané jako pomocné prostředky k úpravě textilu a papíru, pryskyřice slévárenské
- jsou to pryskyřice v nevytvrzeném stavu - vlastně meziprodukty z hlediska konečných výrobků, vytvrzují se až po aplikaci na jiné materiály tvořící podstatu výrobku, např. textil, dřevo, papír, slévárenský písek a vzniká upravený původní materiál – překližka, vodovzdorný papír, nemačková tkanina, slévárenská forma

lisovací hmoty

- skládají se z pryskyřice a přísad
- základní přísadou jsou **plniva** (bělená dřevná celulóza, dřevná moučka, anorganická plniva), **maziva** (např. soli kyseliny stearové nebo olejové), **změkčovadla** (např. estery kyseliny ftalové a glycerolu, soli kyseliny mléčné, polyestery), **barviva** (oxidy zinku, titanu, železa, ultramarín, organické pigmenty), **tvrdidla** (např. hexamethylentetramin, epoxysloučeniny, uhličitan amonný)
- lisovací hmoty se připravují **smícháním** pryskyřice ve formě málo viskózního roztoku (nebo tužší pasty nebo prášku) s přísadami, po **vysušení** se směs rozdrťí a **rozemele** na prášek nebo **granuluje**

vrstvené a lehčené hmoty

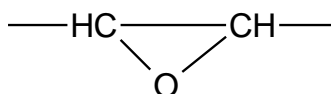
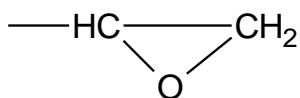
- používají se především jako dekorační a stavební materiály

12.2.4 Vlastnosti aminoplastů

- výrobky z aminoplastů odolávají běžným organickým rozpouštědlům, slabým kyselinám a zásadám, zředěným roztokům silných kyselin a zásad
- melaminové jsou chemicky odolnější než močovinnové
- aminoprskyřice lze barvit i pastelovými barvami, nepáchnou po fenolu, proto jsou vhodné i při výrobě nábytku, obkladového materiálu ve stavebnictví apod.

12.3 Epoxidové prskyřice

Jsou to prskyřičné látky, jejichž řetězce obsahují většinou více než jednu epoxidovou (oxiranovou, ethylenoxidovou) skupinu.

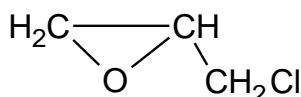
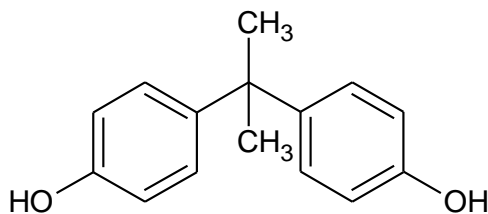


Epoxidová skupina je velmi reaktivní – reaguje s velkým počtem sloučenin na sesíťované makromolekulární produkty, které mají vynikající vlastnosti (např. velká adheze k většině ostatních materiálů, chemická odolnost, minimální smrštění při vytvrzování).

Vyrábějí se ve Spolku pro chemickou a hutní výrobu v Ústí nad Labem.

12.3.1 Výroba, vytvrzování

Nejběžnější typ epoxidové prskyřice je vyráběn alkalickou kondenzací **dianu** [2,2'-bis(4-hydroxyfenyl)propan] a **epichlorhydrinu** [(chlormethyl)oxiran].



Molární poměr dianu a epichlorhydrinu ovlivňuje molekulovou hmotnost prskyřice. Při poměru 1:1 by teoreticky měla vzniknout jedna makromolekula, při poměru 1:2 nejmenší jednotka epoxidových prskyřic dian-bis(glycidylether).

Jako **katalyzátor** se nejčastěji používá vodný roztok hydroxidu sodného.

Vytvrzení epoxidových prskyřic se nejčastěji provádí polyadicí sloučenin s aktivním vodíkovým atomem na epoxidové skupiny.

Nejčastěji se jako tvrdidla používají polyaminy, polythioly, anhydridy polykarboxylových kyselin a prskyřice obsahující reaktivní methylolové skupiny jako jsou fenol-, močovino- a melaminoformaldehydové prskyřice.

- primární a sekundární alifatické a cykloalifatické polyaminy, vícefunkční thioly a thiokyselny – vytvrzují epoxidové pryskyřice již za běžné teploty, hlavní vytvrzení proběhne během několika hodin, zcela je dokončeno během několika dní (urychlení zvýšením teploty)
- anhydridy polykarboxylových kyselin – nejdůležitější skupina tvrdidel, používají se pro zalévací, impregnační a laminační pryskyřice v elektrotechnice a jako nátěrové hmoty, vytvrzování probíhá za teplot 100° až 200°C několik hodin
- pryskyřice – vytvrzování také při teplotách od 100° do 200°C
- příklad polyaminu: diethylentriamin $\text{H}_2\text{N CH}_2\text{CH}_2 \text{NH CH}_2\text{CH}_2 \text{NH}_2$

12.3.2 Vlastnosti epoxidových pryskyřic

- bezbarvé až nažloutlé hmoty, kapaliny až tvrdé, křehké látky
- za běžných podmínek jsou prakticky neomezeně skladovatelné
- nízkomolekulární typy jsou rozpustné v aromatických uhlovodících, vysokomolekulární především v ketonech a esterech
- velmi dobře odolávají zásadám i zředěným roztokům anorganických i organických kyselin
- jejich chemická odolnost stoupá s molekulovou hmotností a stupněm sesíťování
- značný vliv má druh tvrdidla (při použití anhydridů dikarboxylových kyselin např. obsahují menší koncentraci hydroxylových skupin – jsou méně navlhavé, tvrdidla s aromatickým jádrem zase vedou k větší teplotní odolnosti než alifatická tvrdidla)
- technicky nejvýznamnější epoxidové pryskyřice mají střední molární hmotnost 400 až 4 000, jsou to viskózní kapaliny až pryskyřice s b.t. do 155°C, rozpustné a tavitelné produkty, které lze zesíťovat a převést do nerozpustného a netavitelného stavu

12.3.3 Použití epoxidových pryskyřic

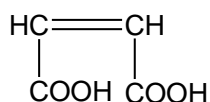
- nátěrové hmoty
- lisovací hmoty
- zalévací hmoty
- lepidla
- lakařské pryskyřice
- pojiva skelných laminátů

12.4 Polyesterové pryskyřice

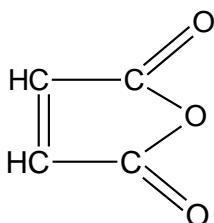
Jedná se o produkty polyesterifikace nenasyčených dikarboxylových kyselin nebo jejich anhydridů s dioly – nenasyčené polyesteru.

Nejpoužívanější suroviny:

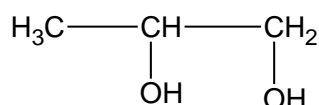
kyselina fumarová



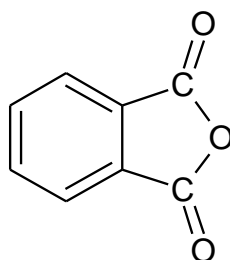
maleinanhydrid



propylenglykol



V praxi se nenasycené polyesteru připravují většinou ze směsí, v nichž jsou i aromatické složky (např. **ftalanhydrid**). V opačném případě je výroba obtížnější a jsou nedostatky ve vlastnostech produktu.



Polyesterifikace se provádí při teplotě 210°C několik hodin, po ukončení se polyester ochladí na 90°C a rozpustí v reaktivním monomeru – nejčastěji **styrenu**, většinou v poměru 7:3. Vzniká reaktoplastická (nenasycená) polyesterová pryskyřice ve formě bezbarvé až nažloutlé viskózní kapaliny.

Vytvrzování těchto pryskyřic je vlastně kopolymerace, která je umožněna nenasyceností polyesteru a reaktivitou nenasyceného monomeru – např. styrenu.

Vytvrzování se iniciuje organickými peroxidy (nejčastěji dibenzoylperoxid), teplota nad 80°C. Při vytvrzování za normální teploty se ještě přidává urychlovač, např. kobaltnaté soli organických kyselin.

Použití:

- výroba knoflíků, bižuterie
- výroba zalévacích hmot
- jako pojivo např. k výrobě umělého kamene z minerální drti

- výroba obkladaček, litých podlah, plastbetonu
- výroba laminátů (výrobky vyztužené skleněnými vlákny) – na výrobu vlnité střešní krytiny, lodí, zásobníků surovin
- tmely, lepidla, bezrozpouštědlové laky

Do této skupiny patří také tzv. **glyptalové pryskyřice**.

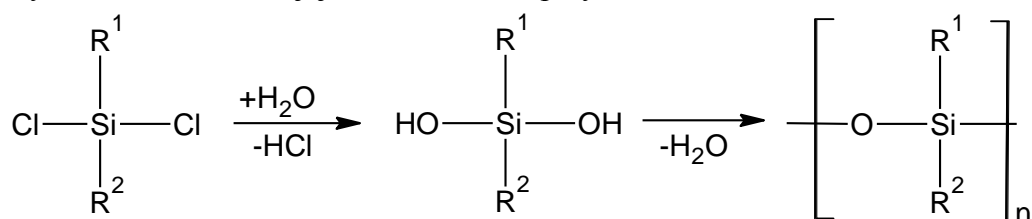
Vyrábějí se např. z kyseliny **ftalové a glycerolu** (nebo pentaerytritolu). Polykondenzace se provádí tak, aby některé – OH skupiny zůstaly neesterifikované. Ty se pak esterifikují vyššími nenasycenými mastnými kyselinami (např. **kyselina linolová, linolenová**).

Takto vzniklé polymery se používají jako laky, protože nenasycené uhlovodíkové zbytky z kyselin se na vzduchu oxidují a vytvářejí silně zesíťované makromolekuly, které dokonale přilnou na nanesený povrch. Vyznačují se vysokým leskem a odolností.

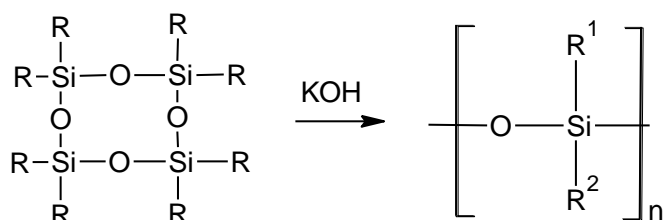
12.5 Silikonové pryskyřice

Polysiloxany neboli silikony lze připravit

- hydrolyzou dichlorsilanů a jejich samovolnou polykondenzací



- polymerací cyklosiloxanů



Polydimethylsiloxan se střední molekulovou hmotností $150 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ je ještě viskózní kapalina, pokud je střední molekulová hmotnost $300 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, produktem je již silikonový kaučuk. Hydrolyza směsi dvoj- a trojfunkčních monomerů (dichlor- a trichlorsilanů) dává rozvětvené až sesíťované makromolekuly silikonových pryskyřic.

Silikonové pryskyřice jsou většinou **smíšené polymethylfenylsiloxany** s reaktivními koncovými skupinami makromolekul, většinou hydroxylovými. Dodávají se ve formě roztoku v toluenu o koncentraci 50 % až 70 %. Mají střední molekulovou hmotnost 1,5 až $3,0 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. K dokončení polykondenzace na sesíťované makromolekuly dochází po odpaření rozpouštědla a zahřívání na teplotu 220°C až 240°C po dobu 1 až 5 hodin.

Vlastnosti

Vytvrzené silikonové pryskyřice dobře odolávají povětrnostním vlivům, dlouhodobě snášejí teploty do 200°C, krátkodobě až 300°C, mají dobré elektroizolační vlastnosti, které se s měnící teplotou mění minimálně.

Použití

Vypalovací laky a skelné lamináty – součásti motorů pracujících za vysokých teplot, nátěry např. na úpravu pekařských forem a plechů, nástrojů na zpracování plastů a kaučuků, úprava kuchyňského nádobí – využití výborných separačních vlastností.

Tzv. silikonové meziprodukty se používají k modifikaci epoxidových i jiných pryskyřic. Za tepla reagují se základní pryskyřicí a zvětšují její odolnost vůči teplu a povětrnostním vlivům.

13. Kaučuky

Kaučuky mají výjimečné postavení, zejména z hlediska objemu výroby patří k nejdůležitějším produktům a zároveň surovinám.

Velmi dlouho měl dominantní postavení přírodní kaučuk, ale zvyšující se spotřeba kaučuků si vynutila rozvoj syntetických kaučuků. V roce 1960 jejich výroba dostihla objem výroby přírodního kaučuku (2,2 mil tun/rok). V současné době se vyrábí asi 15 mil tun/rok nejběžněji používaných syntetických kaučuků.

V současnosti tvoří objem výroby přírodního kaučuku asi 30 % z celkového objemu výroby kaučuků. Ze syntetických kaučuků se nejvíce vyrábí butadienstyrenového kaučuku 30 % a butadienového kaučuku 13% z celkového objemu výroby.

Závažným problémem je značné množství kaučukových odpadních materiálů, které jsou současně cennou surovinou. Jejich likvidaci a zpracování musí být věnována náležitá pozornost.

13.1 Přírodní kaučuk

Přírodní kaučuk patří k nejdůležitějším přírodním makromolekulárním látkám, jak významem, tak množstvím.

Je obsažen ve více než 1 000 druzích vyšších rostlin v podobě mléčné šťávy (vodné disperze) zvané **latex**. Nejvhodnější zdroj je strom *Hevea brasiliensis* a jediný má hospodářský význam. Divoce roste v povodí Amazonky a v současné době je pěstován na plantážích v pruhu asi 1 000 km po obou stranách rovníku. Asi 92 % celkové světové produkce přírodního kaučuku pochází z tropické Asie (Malajsie 40,4 %, Indonésie 30,7 %).

Kaučukový latex je obsažen v buňkách uložených v kůře po celém povrchu stromu. Latex vytéká z naříznutých stromů. Je to bílá mlékovitá kapalina – suspenze kaučukových částic o rozměrech do 3 μm . Ve vodném prostředí jsou obsaženy ještě další látky např. proteiny, cukry, alkoholy, mastné kyseliny i minerální látky. Sušina latexu bývá 35 až 41 % a obsahuje kolem 90 % kaučukového polymeru. Čerstvý přírodní latex má pH 7,0 až 7,2. Na vzduchu dochází ke stárnutí, během 12 až 24 hodin klesá hodnota pH až na 5 a nastává samovolná koagulace. Proti samovolné koagulaci se latex stabilizuje např. amoniakem.

Kaučuk lze z latexu izolovat různým způsobem. Nejvýznamnější je srážení kyselinou mravenčí nebo octovou. Sražené bloky kaučuku se pak perou vodou, ždímají mezi válci a zpracovávají hlavně na tzv. uzený kaučuk – získá se vícedenním uzením při teplotě 40 až 50°C.

Surový kaučuk, jaký se získává koagulací, je hlavně poly-1,4-*cis*- isopren (93 – 95 %). Obsahuje také malé množství proteinů, lipidů, anorganických solí a další složky v nepatrném množství. Přítomné proteiny slouží jako stabilizátory disperze kaučuku ve vodě.

nenasycených řetězců makromolekul se sírou za tepla a mezi řetězci vznikají sírné můstky. Převážně plastický surový kaučuk se přemění na vysoce elastický vulkanizovaný kaučuk – **pryž**. Podle obsahu síry použité při vulkanizaci se pryž dělí na měkkou, polotvrdou a tvrdou (nejtvrdší ebonit).

13.2 Syntetické kaučuky

V současné době se vyrábí velké množství druhů syntetických kaučuků. Podle oblasti použití lze syntetické kaučuky rozdělit na:

- kaučuky pro všeobecné použití
- kaučuky speciální - kaučuky olejovzdorné
- kaučuky teplovzdorné

13.2.1 Kaučuky pro všeobecné použití

Název je odvozen od toho, že z těchto kaučuků se dá vyrábět většina běžných pryžových výrobků – různé díly technické pryže, spotřební zboží, pneumatiky, hadice, dopravní pásy.

Do této skupiny patří především polymery a kopolymery izoprenu a butadienu, nejběžnějším plnivem jsou pro ně saze. V hlavních řetězcích svých makromolekul obsahují dvojně vazby, jsou tedy nenasyčené. K jejich vulkanizaci se proto nejčastěji používá síra, vyžadují přísadu antidegradantů.

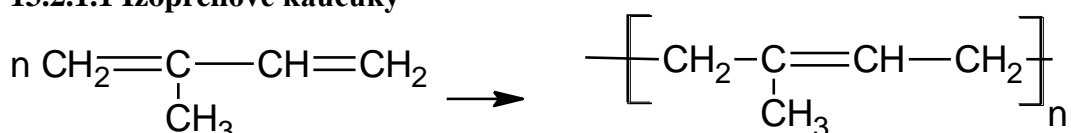
Výjimkou jsou pouze ethylenpropylenové kaučuky, která mají hlavní makromolekulární řetězec nasycený.

Někdy se pro vulkanizaci používají speciální vulkanizační systémy pro dosažení určitých vlastností – např. pryskyřice, pro zvýšení tepelné odolnosti pro butylkaučuk nebo dialkylperoxydy pro ethylenpropylenové kaučuky.

Kaučuky pro všeobecné použití jsou téměř nepolární a proto se rozpouštějí v aromatických a alifatických uhlovodících (např. benzen, benzin, toluen) a chlorovaných rozpouštědlech (např. tetrachlormethan, trichlorethylen). Vulkanizáty v těchto rozpouštědlech botnají.

Pryže z kaučuků pro všeobecné použití značně botnají i v olejích. Výrobky z těchto kaučuků proto nesmějí s oleji a uvedenými rozpouštědly přijít do styku.

13.2.1.1 Izoprenové kaučuky



Izoprenový kaučuk můžeme označit jediný jako **umělý**, protože je to člověkem připravený **analog přírodního kaučuku**. Přírodní kaučuk obsahuje 99,9 % cis-1,4-polyizoprenu.

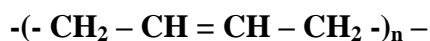
Historicky nejstarší izoprenový kaučuk vyráběný roztokovou polymerací katalyzovanou alkyllithiovými sloučeninami obsahoval 92 % cis-1,4-polyizoprenu.

Novější druh o čistotě 96% se vyrábí koordinační **polymerací katalyzovanou stereospecifickými katalyzátory Ziegler-Nattova typu** (komplexy trialkylaluminia). Pokud se vyjde z extrémně čistého izoprenu, lze stereospecifickou polymerací vyrobit kaučuk s obsahem cis-1,4-polyizoprenu vyšším než 98 %.

Syntetický polyizopren lze kombinovat s přírodním kaučukem, avšak omezeně – do 20 %, event. do 50 % (u novějších typů).

13.2.1.2 Butadienové kaučuky

Jsou to homopolymery butadienu, které se většinou vyrábějí **roztokovou polymerací** za přítomnosti **Ziegler-Nattových katalyzátorů** (obsahují 95 až 98 % cis-1,4-polybutadienu a 1 až 3 % trans-1,4-polybutadienu). Je to nejstarší typ syntetického kaučuku pro všeobecné použití.

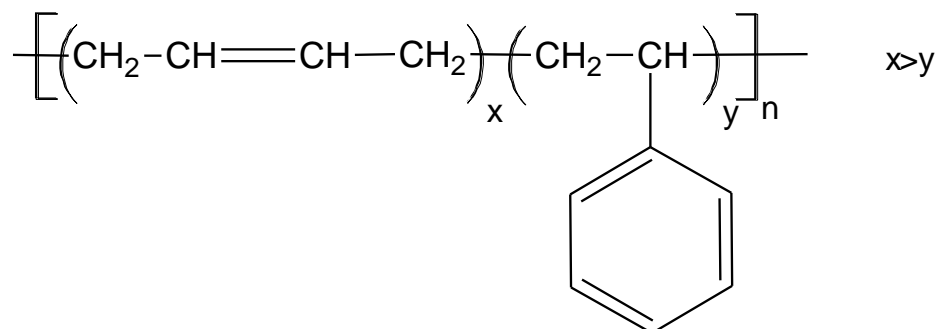


vlastnosti a použití

- většinou se samostatně pro výrobu pryže nepoužívají, hůře se zpracovávají
- jejich vulkanizáty však mají vysokou odolnost vůči oděru, proto se butadienový kaučuk přidává do směsí, kde je tato vlastnost požadována – pro krycí vrstvy dopravních pásů a na běhouny pneumatik (kombinuje se s kaučukem přírodním, izoprenovým a butadienstyrenovým)
- polybutadien také zvyšuje mrazuvzdornost pryže

13.2.1.3 Butadienstyrenové kaučuky

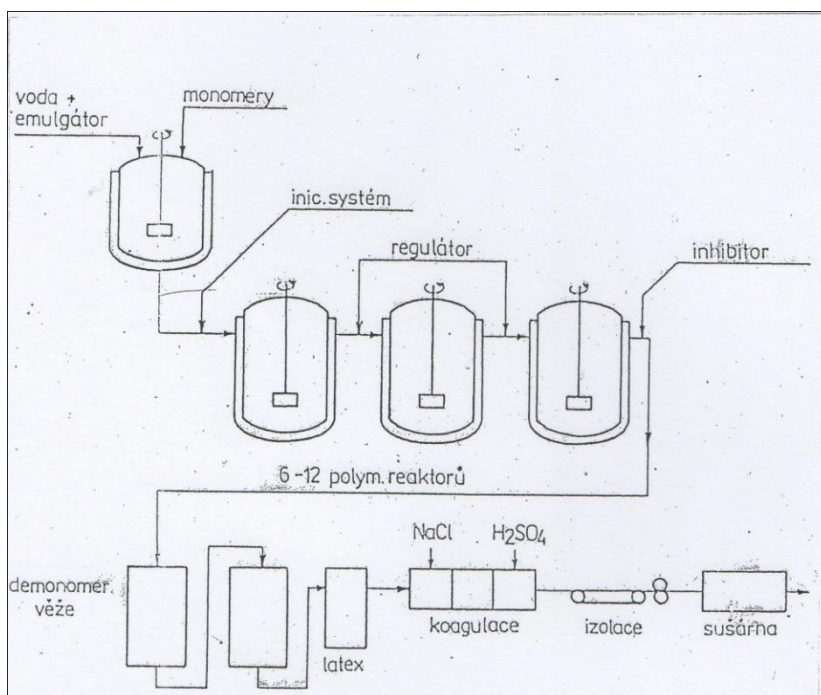
Jsou to kopolymery butadienu a styrenu, je nejdůležitějším druhem kaučuku pro všeobecné použití.



Butadienstyrenové kaučuky pro všeobecné použití jsou statistické kopolymery, které obsahují většinou 23 % až 25 % styrenu.

Výroba

- v současné době nejčastěji tzv. **studený proces – radikálová emulzní kopolymerace** při 5°C
- redoxní iniciační systém (α -kumenylperoxid + síran železnatý)
- výroba je kontinuální, probíhá v 6 až 12 nerezových reaktorech, tlak 0,35 MPa, pH emulze 8 až 10
- do 2. reaktoru se obvykle přidává regulátor polymerace, který omezuje vznik vícerozměrných polymerů (používají se organické sloučeniny síry – např. alkylthioláty – obecný vzorec $RSNa$ v množství 0,2 až 0,5 %)
- polymerace se vede do konverze asi 60 %, ukončí se přidávkem inhibitoru
- směs se vede do demonomerizačních věží, kde se butadien uvolní postupným snižováním tlaku a styren při sníženém tlaku 6,5 kPa parou
- latex (24 % kaučuku) se stabilizuje antioxidanty
- koagulace a izolace kaučuku z latexu se provádí přidávkem $NaCl$ nebo zředěné H_2SO_4
- koagulát se dezintegruje, propírá a suší
- kaučuk obsahuje 5 % až 7 % mastných nebo pryskyřičných kyselin, které vznikají rozkladem emulgátoru
- v ČR vyrábí Kaučuk v Kralupech nad Vltavou a má obchodní název **Kralex**



Obr. 27: Schéma výroby butadien-styrenového kaučuku

- butadienstyrenový kaučuk se vyrábí také **roztokovou polymerací** za přítomnosti **alkyllithiových katalyzátorů**
- tyto typy neobsahují organické kyseliny, proto jsou hůře zpracovatelné než vyrobené emulzní polymerací
- jsou doporučovány na běhouny pneumatik

Další typy butadienstyrenových kaučuků

- tzv. **vysokostyrenové**

samoztužené – obsahují 40 % až 55 % styrenu – použitelné i jako základní elastomer v kaučukové směsi

- tzv. **butadienstyrenové pryskyřice** – obsahují 70 % až 79 % styrenu – používají se nejčastěji jako ztužující organická plniva o malé hustotě ve směsích přírodního kaučuku, běžných druhů butadienstyrenového, butadienakrylonitrilového nebo chloroprenového kaučuku – nejvíce se jich spotřebuje na podešve v obuvnictví

- tzv. **termoplastické butadienstyrenové kaučuky** – jejich výroba je umožněna zvláštním rysem kopolymerace butadienu se styrenem v alifatickém rozpouštědle – butadien má mnohem větší reaktivitu než styren, který reaguje až po vyčerpání butadienu v reakční směsi

- nejčastěji se vyrábějí termoplastické blokové kopolymeru typu styren-butadien-styren, tak, že se do systému postupně dávkuje styren, po jeho zpolymerování butadien a nakonec opět styren

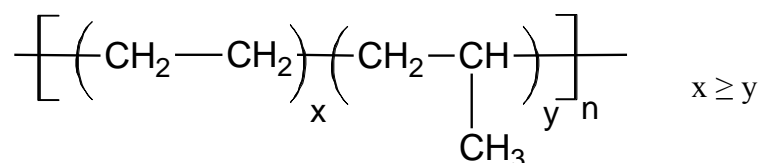
- je možné je zpracovávat analogicky termoplastům, tj. bez vulkanizace, na materiály, které za běžných teplot mají vlastnosti podobné pryži (za zvýšených teplot však přecházejí do plastického stavu – nelze je použít na výrobu teplovzdušných materiálů)

- používají se také v obuvnictví na podešve

13.2.1.4 Ethylenpropylenové kaučuky

Vyrábějí se roztokovou kopolymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů.

Základním typem je **kopolymer ethylenu s propylenem**.



Řetězce jeho makromolekul obsahují monomerní jednotky nahodile rozložené, jsou zcela nasycené a proto jsou velmi odolné vůči degradaci. Hmotnostní poměr ethylen: propylen se u průmyslově vyráběných druhů pohybuje od 1:1 do 3:1. Lze jej vulkanizovat pouze peroxidy, nejčastěji se používá dikumylperoxid.

Terpolymery ethylenu a propylenu s **nekonjugovaným dienem** (např. cyklopentadien nebo hex-1,4-dien) obsahují dvojně vazby jen na postranních substituentech, takže hlavní řetězec je také plně nasycený. Lze je vulkanizovat sírou, ale používají se také pryskyřice i peroxidy (zejména je-li požadována vysoká tepelná odolnost a malá trvalá deformace).

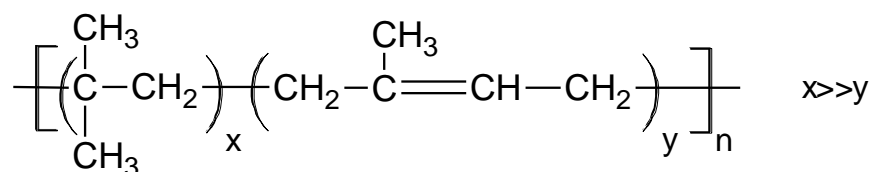
Použití

- opláštění kabelů, střešní krytiny – všude tam, kde je požadována vysoká odolnost vůči stárnutí

- těsnění sterilizátorů v potravinářském průmyslu nebo lékařství – odolnost vůči vysoké teplotě a zdravotní nezávadnost

13.2.1.5 Butylkaučuky

Jsou to kopolymery izobutylenu s izoprenem. Vyrábějí se kationtovou kopolymerací. Jejich řetězce se skládají z izobutylenových jednotek, mezi nimiž jsou statisticky nahodile rozmístěny izoprenové jednotky.



Jednotlivé druhy se liší především stupněm nenasycenosti, který je určován obsahem izoprenových jednotek (s ním roste i rychlost vulkanizace).

V 60. letech byla zvládnuta jeho chlorace a bromace. Kaučuky modifikované halogeny jsou schopny kovulkanizace s ostatními kaučuky pro všeobecné použití (využití např. směsí pro vnitřní vrstvy bezdušových pneumatik).

Sírou se vulkanizují také směsi butylkaučuku k výrobě duší (malá propustnost pro plyny a páry). Pro zvýšení odolnosti vůči zvýšeným teplotám (např. pro membrány lisů na pneumatiky nebo značně tepelně namáhaná těsnění a jiné součástky motorů a strojů) lze vulkanizovat fenolformaldehydovými pryskyřicemi.

13.2.2 Olejovzdorné kaučuky

Tyto kaučuky se od kaučuků pro všeobecné použití liší především svou polaritou. Mají však velmi rozdílnou odolnost vůči olejům. Čím je polárnější olej, tím polárnější musí být kaučuk, ze kterého je vyrobena pryž, která mu má odolávat.

- nepolární oleje – často se používá chloroprenový kaučuk (má také vysokou odolnost vůči povětrnostním vlivům)

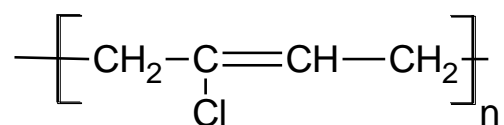
- pro polárnější – butadienakrylonitrilové kaučuky s různým obsahem akrylonitrilu

- akrylátové kaučuky, chlorsulfonovaný polyethylen až po fluoruhlíkové kaučuky, které odolávají prakticky všem mazivům a tekutým palivům a dokonce i zředěným kyselinám oxidační povahy (jsou však nejdražší, jsou velmi odolné vůči dlouhodobému působení vysokých teplot, proto jsou spíše řazeny mezi kaučuky teplovzdorné)

- polysulfidové kaučuky jsou vůbec nejodolnější vůči olejům, nejsou však teplovzdorné

13.2.2.1 Chloroprenové kaučuky

Chloroprenový kaučuk byl vyráběn jako první syntetický kaučuk, který svými vlastnostmi převyšoval přírodní kaučuk. Vyrábět jej začala v roce 1931 firma Du Pont (USA) pod značkou Neoprene. Tento název se často používá jako obecné označení chloroprenového kaučuku.



Polychloropren má velkou elasticitu, malou hořlavost a velmi dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům. Z těchto důvodů má stále významné postavení mezi syntetickými kaučuky.

V současnosti se vyrábí výhradně emulzní polymerací. Monomerní jednotky chloroprenu jsou spojeny převážně v poloze trans-1,4. Od gutaperči se tedy liší pouze záměnou atomu chloru za methylovou skupinu, proto má chloroprenový kaučuk sklon k samovolné krystalizaci.

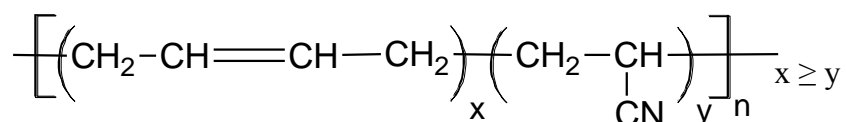
Tzv. **studenou polymerací při teplotě 10°C** se získají málo rozvětvené druhy – označují se jako „rychle krystalizující“. Používají se hlavně na výrobu lepidel, která dávají velkou pevnost spoje brzy po zaschnutí (i když spoj ještě nezvulkanizoval).

Kaučuky se „střední rychlostí krystalizace“ mají nejlepší mechanické vlastnosti, ale horší zpracovatelnost než tzv. **teplé druhy** „pomalu krystalizujících“, **polymerovaných při 45°C**. Ty mají dobrou zpracovatelnost (kalandrování, vytlačování) – použití hlavně v kabelářském průmyslu.

Chloroprenové kaučuky se nejčastěji vulkanizují **vulkanizačním činidlem**, které je kombinací oxidu zinečnatého a oxidu hořečnatého (**ZnO + MgO**). Síťovací reakce spočívá v tom, že jsou odštěpeny atomy chloru a na jejich místě vznikají příčné etherické vazby.

13.2.2.2 Butadienakrylonitrilové kaučuky

Jedná se o statistické kopolymery butadienu a akrylonitrilu. Někdy jsou nazývány nitrilkaučuky.



Vyrábějí se emulzní polymerací, podobně jako butadienstyrenové kaučuky. Převažují tzv. studené typy polymerované při teplotě kolem 5°C.

Podle obsahu vázaného akrylonitrilu je lze rozdělit na tři skupiny:

- s nízkým obsahem akrylonitrilu (18 % až 26 %)
- se středním obsahem akrylonitrilu (30 % až 35 %)
- vysokým obsahem akrylonitrilu (40 % až 50 %).

Obsah akrylonitrilu ovlivňuje především olejovzdornost. Čím více akrylonitrilu, tím větší odolnost vůči olejům. Kromě toho se snižuje mrazuvzdornost (při nízkých teplotách „křehne“), ale zvyšuje se odolnost vůči zvýšené teplotě a nepropustnost pro plyny.

Nitrilkaučuky silně botnají v ketonech a v chlorovaných uhlovodících.

Obtížně se zpracovávají, proto je nutno přidávat změkčovadla (např. dibutylftalát).

Použití

- výroba hadic, těsnění, membrán, rukavic
- výroba povrchů polygrafických strojů
- výroba klínových řemenů, dopravních pásů
- využívá se jeho odolnosti vůči olejům, palivům, brzdové kapalině apod.

13.2.2.3 Akrylátové kaučuky

Jsou to polymery a kopolymery esterů kyseliny akrylové – zejména ethylakrylátu, butylakrylátu a akrylonitrilu. Jako komonomery se většinou používají halogenderiváty. Např.

kopolymer ethylakrylát + cca 3 % 2-chlorethylvinylether

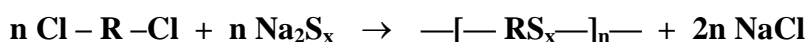
- polymerace se provádí buď v suspenzi nebo v emulzi
- iniciace nejčastěji peroxidisíranem draselným nebo amonným
- teplota cca 50°C
- reakce se nemusí zastavovat a konverze je prakticky 100 %ní
- **vulkanizace:** alkalicky reagujícími látkami – např. draselná a sodná mýdla
- **vlastnosti:** odolnost vůči oleji a zvýšeným teplotám (do 160°C)
- **použití:** hadice na olej, pryžové součástky do motorů pracujících při vysokých obrátkách, vyložení nádob, dopravní a pohonné pásy, světle zbarvené výrobky a teplovzdušná lehčená pryž

13.2.2.4 Polysulfidové kaučuky

Jsou známy pod označením Thiokol (firma Thiokol Chemical Co., USA).

Výroba

Vyrábějí se polykondenzační reakcí organického α,ω -dichloridu s polysulfidem sodným.



- reakce probíhá ve vodné emulzi, vzniká nejdříve latex polysulfidového kaučuku, ze kterého se polymer vysráží
- vulkanizace se provádí oxidy kovů, především oxidu zinečnatého (ZnO) – buď samotných nebo v kombinaci s organickými i anorganickými činidly

Vlastnosti

- vynikající odolnost vůči botnání v olejích a mírně polárních rozpouštědlech
- odolávají ozonu a povětrnosti (neobsahují dvojné vazby)
- velmi malá propustnost pro plyny
- zapáchají při zahřívání, proto se zpracovávají v omezeném množství
- tepelná odolnost jejich vulkanizátů je malá

Použití

- tiskařské válce a jiné výrobky, které nesmějí botnat v rozpouštědlech

13.2.3 Teplovzdorné kaučuky

Hlavními představiteli teplovzdorných kaučuků jsou kaučuky fluoruhlíkové a silikonové, které lze současně označit i za mrazuvzdorné.

13.2.3.1 Silikonové kaučuky

Silikonové kaučuky jsou lineární polysiloxany (viz. kap. 12. Syntetické pryskyřice).

Vlastnosti

- malá závislost jejich fyzikálních vlastností na teplotě ve velmi širokém teplotním rozmezí (používají se běžně v rozmezí teplot -60°C až 180°C)
- vulkanizáty mají horší fyzikální vlastnosti ve srovnání s uhlovodíkovými kaučuky při běžných teplotách (příčinou je malá mezimolekulární soudržnost řetězců silikonového kaučuku)
- používají se zejména pro teploty nad 150°C , do 180°C vykazují dlouhodobou odolnost v suchém prostředí
- ve vlhku za zvýšených teplot a hlavně v páře degradují – důsledek hydrolýzy základního řetězce
- částečně jsou odolné vůči botnání v olejích

Použití

- izolace tepelně namáhaných vodičů v kabelářském průmyslu
- pro tepelně namáhané součástky ve strojírenství a v automobilovém průmyslu
- elektrotechnika, elektronika
- ve stavebnictví jako zalévací hmoty a tmely
- v průmyslu potravinářském, chemickém, farmaceutickém
- pro dobrou snášenlivost s lidským organismem se v lékařství používají jako implantáty a také jako kontaktní čočky

Druhy

- **polydimethylsiloxan** – používá se do licích, nátěrových a tmelových směsí
- **methylvinylpolysiloxan** – obsahuje kolem 0,2 % vinylových skupin, které substituují methylové skupiny, používá se jako elastomer, pryž odolává teplotám až do 200°C
- **methylfenylvinylpolyxiloxany** – makromolekuly mají navíc substituované ještě fenylovými skupinami, jsou základem pro výrobu pryží používaných při nízkých teplotách – až do -90°C
- **methyltrifluorpropylvinylpolysiloxany** – jsou používány k výrobě pryží odolávajících řadě rozpouštědel a raketovým palivům
- **methylvinylborpolysiloxany** – pro výrobu adhezivních směsí, např. pro samolepící elektroizolační pásy

Vulkanizace

- organické peroxidy – při teplotách od 115° do 250°C

Kapalné silikonové kaučuky, jejichž molekuly jsou zakončeny hydroxylovými skupinami, se vulkanizují za běžné teploty alkoxyxiloxany (směs hermeticky uzavřená v tubě je stabilní, avšak za přítomnosti vzdušné vlhkosti hydrolyzují acetátové skupiny vulkanizačního činidla na hydroxylové a ty kondenzací s hydroxylovými skupinami makromolekul kaučuku poskytují trojrozměrnou síť vulkanizátu), vedlejší produkt kyselina octová se rychle odpaří.

13.2.3.2 Fluorouhlíkové kaučuky

Jsou to kopolymery vinylidenfluoridu s dalšími fluorovanými monomery. Nejběžnější je hexafluorpropylen, dále např. tetrafluorethylen, trifluorchlorethylen.

Výroba

- emulzní radikálová kopolymerace, jako iniciátory se používají organické nebo anorganické peroxidy, teplota kolem 100°C a tlak od 2 do 10 MPa

Vulkanizace

- diaminy nebo dithioly v přítomnosti oxidů kovů (nejpoužívanější MgO, který dává pryži největší teplovzdornost)

Vlastnosti

- mají největší odolnost vůči vysoké teplotě
- jsou elastické od -25°C, dlouhodobě odolávají teplotám do 200° až 230°C
- současně jsou nejvíce odolné vůči olejům i značně agresivním chemikáliím (aromatickým, silným kyselinám, mírně alkalickým roztokům)
- mají vynikající odolnost vůči páře a účinkům oxidačních látek (kyslík, ozon, kyselina dusičná)
- patří k nejdražším druhům speciálních kaučuků

13.3 Odpady z opotřebovaných pryžových výrobků a jejich využití

Opotřebovaných pryžových výrobků vzniká obrovské množství (pneumatiky, dopravníkové pásy, hadice atd.). Hlavní podíl představují pneumatiky. Obsahují cenné suroviny a dle toho je třeba s nimi nakládat.

13.3.1 Spalování

Energetické zhodnocení při kterém se celé pneumatiky spalují v rotačních cementářských pecích. Využije se **teplo** (výhřevnost 25 – 30 GJ/t, ušetří se až 20 % ušlechtilých paliv), **železo** (při teplotách kolem 1 200°C se oxiduje na oxid železa, který se zúčastňuje reakcí v cementářském slínku) a **síra** (část se váže do slínku a stává se součástí konečného produktu, zbytek se usazuje ve výměňkovém systému predehřivačů ve formě alkalických síranů).

13.3.2 Materiálové zhodnocení

Pryž se několikastupňově drtí na nožových drtičích na **granulát** velikosti 0-5 mm.

Postup:

- pneumatiky se roztrhají na kusy o velikosti 5 x 4 cm
- opakované drcení – drť o velikosti 0,5 x 1 cm
- magnetická separace kovového kordu
- další mletí – vzniká granulát o velikosti zrna 0,4 – 4 mm
- granulát prochází soustavou vibračních sít, nadsítné se vrací před třetí mlýn, odsátím se oddělí textilní vlákna
- drcení probíhá za normální teploty, lze však využít kryogenní drcení – od něho se však upouští pro vysoké náklady (na 1 kg pneumatik je třeba 0,6 kg kapalného dusíku)
- z velkých pneumatik (např. pro nákladní automobily, traktory) je třeba před drcením nejprve ručně odstranit patní ocelové lano

Použití:

Hrubá frakce se přidává k spodním nosným **asfaltovým vrstvám vozovek**. Jemnější granulát v množství 3-8 % do asfaltových obrusných povrchů vozovek. Pryž dodává povrchové vrstvě

vozovky vyšší tuhost za vyšších teplot a vyšší elasticitu za nižších teplot, zabraňuje vyjíždění kolejí. Zvýšená elasticita přispívá v zimě k rozrušování vrstvy námrazy. Zvyšuje se i drsnost vozovky a snižuje hladina hluku při přejezdu vozidel (až o 50 %).

Jemný granulát je možné použít jako velmi účinný **sorbent** k zachytávání ropných látek (oleje, parafin, nafta, benzin), glycerinu, ethanolu, methanolu, ftalátů a dalších látek, které se rozlijí při ekologických haváriích a jsou na vodní hladině, silnicích apod. Drť je schopna okamžité adsorbce, z povrchu se odstraňuje smetením, z vodní hladiny odsátím nebo jemným sítem. Drť plave po hladině, po použití se spálí.

Spojováním hrubších drtí kapalnými polybutadieny se získává probarvitelný materiál ve tvaru desek (na protihlukové stěny) nebo hmotu k odlévání (pružné povrchy hřišť, pryžové dlažby).

Ocelový kord se z rozdrčených pneumatik získá magnetickou separací a předává se do hutí.

Textilie (polyester, polyamid, viskóza) se získávají v podobě chuchvalců vláken a používají se jako plnivo do odhlučňovacích desek, jako náhrada geotextilií.

Recyklací pneumatik se získá 15 % železného šrotu, 15 % textilních vláken a 70 % pryže. Pouze malá část pneumatik se využije ke zpevnování svahů v dopravním stavitelství.

13.3.3 Protektorování

Obroušení ojetého povrchu, nanesení nového běhounu a jeho vulkanizace. Prodlužuje se životnost pneumatiky, ale pouze se oddálí nutnost zabývat se odloženými pneumatikami.

13.3.4 Regenerace

Provádí se účinkem tepla za použití páry, změkčovadel a regeneračních olejů. Regenerace pryže se provádí **v rotujících kulových vařácích**. Vařáky se naplní rozemletou drtí a drť se zpracovává při teplotě 140 – 290°C a tlaku 0,6 – 7 MPa. Kvalita regenerátu je horší než kvalita surového kaučuku a proto se do směsí přidává jen v množství kolem 10 % na spotřebu surového kaučuku.

Lze provádět i **mechanickou regeneraci** ve vysoce výkonných hnětacích strojích. Odporem při hnětení se materiál rychle zahřeje na teplotu 200 – 290°C. Regenerace trvá několik minut, mohou se přidávat změkčovadla a peptizační přísady. Regenerát je obtížněji zpracovatelný.

Znám je i tzv. **ponořovací způsob (dip proces)**. Větší kusy odpadní pryže se vloží do drátěných košů a ponoří do roztaveného asfaltu zahřátého na regenerační teplotu. Textil přitom zuhelnatí a zůstane v regenerátu. Po 30 minutách se koše vytáhnou a po ochlazení se regenerát mechanicky zjemňuje.

13.3.5 Pyrolýza

V ČR se nepoužívá. Provádí se ve fluidním reaktoru při teplotě cca 450°C, do něhož se dávkuje rozdrčená pryž. Získá se pevná fáze, pyrolýzní olej a pyrolýzní plyn. Produkty se používají jako paliva. Tento způsob vyžaduje značné investiční a provozní náklady.

13.3.6 Ozónová technologie

Jde o rozklad pneumatik působením ozonu na pryžovou drť, čistou textilní tkaninu a ocelové kordy. Technologie je čs. patentem.

14. Potravinářské výrobní technologie

14.1 Výroba cukru

14.1.1 Výroba cukru v ČR

Průmyslová výroba cukru začala na našem území roku 1831, k zásadnímu rozvoji došlo až po roce 1850. Řepářství ovlivnilo příznivě rozvoj rostlinné a živočišné výroby a došlo také k rozvoji strojírenství a dalších oborů navazujících na zpracování cukru a melasy.

Koncem 90. let 20. století se v ČR vyrábělo 450 – 500 tis. tun cukru ročně, což plně kryje domácí spotřebu. Případný export je omezen (systém EU) na maximálně 10% roční spotřeby.

Dle pravidel EU lze v ČR pěstovat cukrovku na 75 tis. ha.

V České republice jsou nejvhodnější podmínky pro pěstování cukrovky v Polabí, dolním Povltaví, v údolí Ohře, v okolí řek Haná, Morava, Dyje a Opava.

14.1.2 Princip výroby cukru

Princip spočívá v řadě za sebou navazujících procesů. Surovinou je cukrová řepa, v některých oblastech cukrová třtina.

14.1.2.1 Příprava surovin

Kořen cukrovky se nejprve zbaví nečistot, rostlinných a minerálních příměsí pomocí mechanických a hydraulických operací. Vypranou řepu je nutno za pračku dezinfikovat, aby nedošlo ke kontaminaci zařízení. K dezinfekci povrchu vyprané řepy se používá vápenné mléko, suspenze chlorového vápna, roztok chlornanu sodného nebo prostředek na bázi aktivního jodu.

14.1.2.2 Dezintegrace

Řepa je rozřezána na sladké řízky na řezačkách. Řezačky jsou deskové nebo bubnové.

14.1.2.3 Extrakce

Při těžení šťávy se uplatňují dva fyzikální pochody – volná extrakce a difuze.

Množství látek řepné šťávy při volné extrakci závisí na povrchu řízků a stupni otevření řepných buněk řezem (asi 1/3 buněk). Difuzí látek řepné šťávy buněčnou stěnou se získají zbývající 2/3 množství cukru. Aby byla buněčná stěna propustná pro sacharozu, je třeba denaturace zahřátím na teplotu nad 70°C. Při extrakci a difuzi přecházejí z řepné šťávy i z dřeně do roztoku kromě sacharózy i další látky, především pektiny, bílkoviny a popeloviny. Extrakci je nutné vést tak, aby do roztoku přecházelo co nejméně pektinových látek. Pektiny se při následujícím čištění šťáv odstraní pouze z jedné třetiny. To se děje za následujících podmínek – teplota nesmí přesáhnout 80°C, doba pobytu řízků v extraktoru do 120 minut, pH je třeba udržovat okolo 5,8.

Vyslazené řízky jsou důležitým odpadem při zpracování cukrovky. Je to cenné krmivo, které lze zkrmovat přímo nebo konzervovat silážováním nebo sušením.

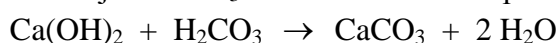
14.1.2.4 Čištění šťáv

Surová šťáva opouštějící extraktor obsahuje vedle sacharosy řadu dalších rozpuštěných látek, které je třeba odstranit – jde především o koloidně dispergované látky, bílkoviny, saponin, polysacharidy, barevné látky atd.

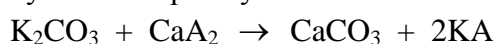
Přímé získání cukru ze surové šťávy je technicky velmi obtížné a drahé, surová šťáva se čistí (epurace). Tento proces se skládá z následujících operací: *předčeření, dočeření, 1. saturace, separace kalu, 2. saturace, filtrace a úprava lehké šťávy před odparkou.*

Surová šťáva se čistí pomocí vápenného mléka a oxidu uhličitého. Vápenné mléko je vhodné a poměrně levné. Přebytek vápna z roztoku se odstraňuje saturací oxidem uhličitým (vzniká sraženina uhličitanu vápenatého, který se používá jako dobrý adsorpční a filtrační prostředek).

1. saturace – hlavní cíl je vysrážet krystalický uhličitan vápenatý, na jehož povrchu se potom adsorbují povrchově aktivní látky, barevné látky a další necukerné látky. Vzniklý kal obsahující CaCO_3 se musí odstranit např. na kalolisech.



2. saturace – hlavní úkol je snížit obsah vápenatých solí ve šťávě na minimum a zvýšit čistotu šťávy. Nejdůležitější reakcí 2. saturace je reakce alkalických uhličitánů s rozpustnými vápenatými solemi, především solemi karboxylových kyselin a vede k maximálnímu vysrážení vápenatých solí.



14.1.2.5 Zahušťování

Šťávy se zahřívají nejčastěji v trubkových výměnících nebo v moderních deskových výměnících. Využívá se teplo brýdových par nebo horkých kondenzátů.

Dále je šťáva vedena na odparku, kde je lehká šťáva o sacharizaci 15% zahuštěna na těžkou šťávu o sacharizaci 60 – 65 %.

Zahušťování cukrové šťávy je realizováno odpařováním ve víceúrovňových vakuových odparkách. Snížením bodu varu roztoku je potlačena tvorba karamelu, který dává surovému cukru nažloutlou až světle hnědou barvu.

14.1.2.6 Krystalizace

Cukerné roztoky jsou schopné tvořit přesycené roztoky. Přesycený cukerný roztok lze získat z nasyceného roztoku překročením rovnovážné koncentrace (např. snižováním teploty nasyceného technického roztoku) – obsahuje více rozpuštěného cukru než odpovídá nasycenému roztoku. Tento přebytečný cukr vykristaluje, když se do roztoku přidají krystalky cukru a roztok se zaočkuje. V cukrovarech se při krystalizaci pracuje s přesycenými roztoky, které se získávají *odpařováním vody v zniči* nebo *ochlazováním cukrovin* v krystalizátoru.

Svařování cukerných roztoků se provádí za sníženého tlaku, dochází k odpařování vody a ke krystalizaci sacharosu z přesycených roztoků. Lze jej provádět v periodických zrnících (v současné době převažují) nebo kontinuálně. Získává se cukrovina, což je krystalizát, heterogenní směs krystalů a matečného sirobu. Cukrovina vypuštěná ze zrníčů je v krystalizátorech homogenizována s mísícím sirobem a za stálého míchání dále krystaluje při postupném ochlazování.

Oddělení krystalů a matečného sirobu se provádí na filtračních odstředivkách, které mohou být periodické nebo kontinuální.

Cukr, který se obvykle získá z první krystalizace, je tzv. *surový cukr*, který v povrchové vrstvě krystalů obsahuje zbytky matečného sirobu. *Melasa* je matečný sirob od poslední cukroviny a jsou v ní koncentrovány téměř všechny necukry. Melasa je významná surovina pro výrobu ethanolu, droždí, kyseliny mléčné, citronové, aminokyselin, betainu, některých organických rozpouštědel a je významnou složkou krmných směsí.

14.1.2.7 Rafinace

Cílem rafinace je vyrobit bílý cukr žádaného druhu, složení a ve vhodném balení. Základní operací rafinace je afinace surového cukru. Při afinaci se odstraní zbytky matečného sirobu, který ulpěl na povrchu krystalů surového cukru. Nejprve je nutno surový cukr rozmístit s mísícím sirobem v afinačním mísidle na umělou cukrovinu – záděl. Dojde k ovlhčení krystalů, naředění barevných látek a popelovin a k jejich rozptýlení v mísícím sirobu. Jako mísící sirob se používá cukerný roztok, který je čistší, obsahuje méně barevných látek a popelovin než zbytky matečného sirobu ulpělého na krystalech surového cukru.

Záděl se odstřeďuje na afinačních odstředivkách s dělením sirobů. Po odmetání matečného sirobu, zeleného afinačního sirobu (čistota 82 – 85 %) se provádí vlastní afinace, tj. oplachování cukru v odstředivce vodou nebo čistým cukerným roztokem. Sirob odmetaný při afinaci se nazývá bílý afinační sirob (čistota 85 – 88 %). Cukr, který se takto získá, se nazývá afináda a má čistotu 99,5 % a její výtěžek je okolo 80 %. Rozpuštěním afinády ve vodě, lehké šťávě nebo v sirobu se získá klér, který se alkalizuje vápenným mlékem, filtruje v naplavovacích filtrech a případně odbarvuje pomocí aktivního uhlí nebo odbarvovacích ionexů.

14.1.2.8 Sušení, třídění, balení

Sušení se provádí v různých typech sušáren – bubnové, talířové, fluidní, turbinové. Teplý cukr za sušárny ztrácí dokrystalizací část vázané vody, a proto je výhodná dlouhá dopravní trasa od sušárny k chladiči a silu, kde je cukr skladován. V chladiči je cukr intenzivně profukován studeným vzduchem, cukr se ochladí na 20°C. Chladiče jsou často konstruovány jako součást sušárny.

Následuje tzv. stabilizace cukru, kdy cukr pozvolna uvolňuje vázanou vlhkost. Uvolněnou vodu je nutno odvést provětráváním suchým vzduchem (za normální teploty provětráváním v síle 5 – 6 dní nebo při teplotě 45 – 55°C po dobu 24 – 48 hodin).

Suchý krystal se třídí podle velikosti na třasadlech nebo vibračních třídících. Vytříděný krystal se plní do příslušných obalů (pytle, sáčky atd.). Kromě krystalu (v sortimentu bílého

cukru převažuje – 60%) se vyrábějí také lisované kostky (10%) a mletý cukr (15%). Pro průmyslové použití se vyrábějí různé druhy tekutých cukrů a afinovaný cukr.

14.2 Výroba tuků a olejů

14.2.1 Význam a využití olejů a tuků

Tuky a oleje patří mezi základní potraviny. Kromě nutričního významu se uplatňují také jako chemická surovina, případně jako palivo. Tukový průmysl zpracovává především oleje a tuky rostlinného původu z olejnatých semen a z dužin plodů. Živočišné tuky přicházejí do tukového průmyslu z průmyslu masného nebo mlékárenského.

Základním produktem tukového průmyslu je plně **rafinovaný rostlinný olej**, který se používá ve studené kuchyni. Oleje obsahující kyselinu linolenovou není vhodné používat pro smažení a fritování, protože má nižší oxidační stabilitu.

Dalším hlavním výrobkem jsou emulgované tuky (emulze voda v oleji), které jsou známé pod názvem **margariny** a **pokrmové tuky** (známé pod názvem 100%ní tuky).

Rafinované rostlinné oleje se používají také k výrobě **majonézy** (emulze olej ve vodě). Vyrábějí se také tzv. **tukové speciality** pro čokoládovnický průmysl, kde jsou požadovány speciální vlastnosti.

Oleje a tuky se používají také pro nepotravinářské účely – pro výrobu olejů na svícení a mýdla. Oleje a tuky jsou také významnou surovinou pro výrobu detergentů a významnou alternativou petrochemických surovin (a v budoucnu zřejmě jedinou).

14.2.2 Klasifikace lipidů

Společným znakem lipidů je přítomnost mastných kyselin o 4 až 30 atomech uhlíku. Lipidy jsou velmi heterogenní skupina látek, do které patří např. tuky, vosky.

Lipidy lze dělit podle různých aspektů, například podle konzistence (oleje, tuky, vosky), podle původu (rostlinné, živočišné, rybí), podle jejich chování na vzduchu (vysychavé, polovysychavé, nevysychavé).

V současné době se dává přednost dělení **podle chemického složení**.

14.2.2.1 Homolipidy

Jsou to estery vyšších mastných kyselin a alkoholů.

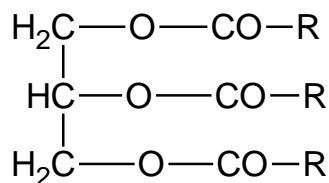
a) vosky

- estery mastných kyselin s jednofunkčními alkoholy

b) oleje a tuky

- estery mastných kyselin s glycerolem – tzv. **triacylglyceroly**

obecný vzorec



14.2.2.2 Heterolipidy

Sloučeniny, které kromě mastných kyselin a alkoholů obsahují ještě další složku, např. P (fosfor), N (dusík), případně S (síru).

Vyskytují se ve všech živočišných i rostlinných tkáních a buňkách, mají nezastupitelnou roli. V tucích se běžně vyskytují v množství 0,1 – 1 %. Vaječný žloutek obsahuje až 15 – 20 % heterolipidů. Oleje z rostlinných surovin obsahují 0,2 - 4,0 % fosfolipidů.

Nejvýznamnější jsou **fosfolipidy**, **lipamidy**.

14.2.2.3 Komplexní lipidy

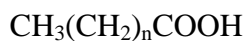
Jsou makromolekulární látky, v nichž je lipidová složka vázána vodíkovými můstky nebo jinými fyzikálními vazbami na složku nelipidovou např. protein, polysacharid apod. Ve formě lipoproteinů je vázána většina tkáňových lipidů. Nejvíce jsou prostudovány lipoproteiny krevního séra.

14.2.3 Základní stavební jednotky lipidů

14.2.3.1 Mastné kyseliny

Mastné kyseliny jsou nejdůležitější složkou lipidů.

- nasycené



n = 0 – 40 až 50, většinou 4 až 32

V přírodních materiálech je **n většinou sudé číslo**, tedy v molekule je sudý počet uhlíků. V živočišných tucích se v malém množství (do 1 až 2 %) vyskytují také mastné kyseliny s lichým počtem uhlíků. Mastné kyseliny se 6 až 8 uhlíky jsou úplně nebo značně rozpustné ve vodě.



- nenasycené

Významná a nutričně nezastupitelná složka lipidů, nejvýznamnější jsou kyseliny s 18 uhlíky v řetězci, v přírodních materiálech se tyto kyseliny prakticky nevyskytují s lichým počtem atomů C.

kyselina olejová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
kyselina palmitolejová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
kyselina linolová	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
kyselina linolenová	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$

14.2.3.2 Alkoholy

Jsou druhou hlavní složkou lipidů.

V olejích a tucích je alkoholovou složkou **glycerol** (propan-1,2,3-triol), v některých syntetických tucích např. **ethanol**, ve voscích převážně **jednofunkční alkoholy alifatické řady**, např. cetylalkohol (1-hexadekanol).

V některých podílech jsou mastné kyseliny vázány na vyšší aminoalkoholy (např. sfingosin).

14.2.3.3 Steroly

Steroly jsou ve všech přírodních lipidech obsaženy v setinách nebo desetínách %. Nejznámější je **cholesterol**. Steroly se vyskytují v olejích a tucích ve formě volných alkoholů nebo esterů s mastnými kyselinami.

14.2.3.4 Vitaminy

Přírodní oleje a tuky obsahují ve větší či menší míře v tuku rozpustné vitaminy.

A, D – především v živočišných tucích

E – v rostlinných olejích

14.2.3.5 Barevné látky

Nejvýznamnější jsou karotenoidy a deriváty chlorofylu.

14.2.4 Hlavní suroviny

Objem světové výroby olejů a tuků přesáhl v roce 2000 objem 100 Mt/r, rychleji roste produkce rostlinných olejů a tuků, výroba živočišných tuků roste pomaleji a výroba rybích tuků stagnuje.

Podle množství vyráběného oleje představuje nejvýznamnější olejninu **sója** (v roce 1995 16 Mt/r sójového oleje) a **palma olejná** (14,5 Mt/r palmového oleje). Dále se vyrábí **olej řepkový** (10 Mt/r), **slunečnicový** (7,5 Mt/r), **bavlníkový** (5 Mt/r), **podzemnicový** (4 Mt/r), dále olej kokosový, sezamový, olivový, palmojádrový, lněný a ricinový. Vyrábí se i další druhy oleje, které mají spíše místní význam (klíčkové, čajový, tabákový, makový atd.).

V České republice je hlavní surovinou **řepka olejná** – roční produkce v letech 1999 až 2001 byla na úrovni 1 Mt, což je 0,4 Mt oleje. Slunečnice má jen okrajový význam, jako technická olejnina se uplatňuje jen.

Z **živočišných tuků** (údaje rok 1995) má největší význam **hovězí lůj** (7 Mt/r), **vepřové sádlo** (6 Mt/r) a **máslo** (8 Mt/r, tj. 6,5 Mt mléčného tuku/r).

Hovězí lůj se využívá hlavně k výrobě toaletního mýdla a pro výrobu mastných kyselin.

Vepřové sádlo je typický tuk do tukových těst a pro smažení, má velmi dobrou oxidační stabilitu.

Kravský mléčný tuk se nejčastěji konzumuje jako máslo, má výhradně potravinářské použití, nejdražší tuk.

14.2.5 Získávání rostlinných olejů a tuků

Získávají se :

- z dužin plodů (palmový, olivový, avokádový) – je nutné je zpracovat ihned po sklizni na místě, plody nelze přepravovat
- ze semen, bobů – sem patří většina olejů, semena je možné dlouhodobě skladovat, přepravovat

Dále bude popsána výroba olejů ze semen (zpracování bobů je analogické).

14.2.5.1 Skladování semen

Do tukových závodů přicházejí semena v odpovídající kvalitě (posklizňová úprava je záležitostí zemědělské prvovýroby).

Semena jsou skladována v silech. Musí se skladovat pod hodnotou kritické vlhkosti, jsou tak minimalizovány biochemické změny

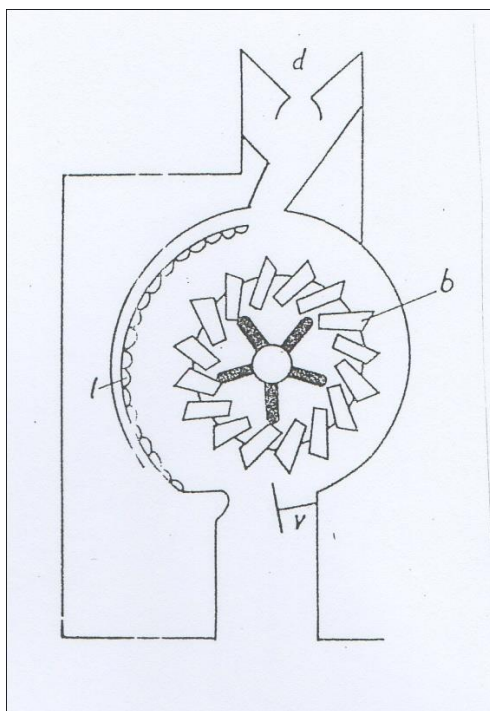
14.2.5.2 Úprava semen

Patří sem loupání semen, mletí semen a klimatizace semen.

Loupání semen (odslupkování)

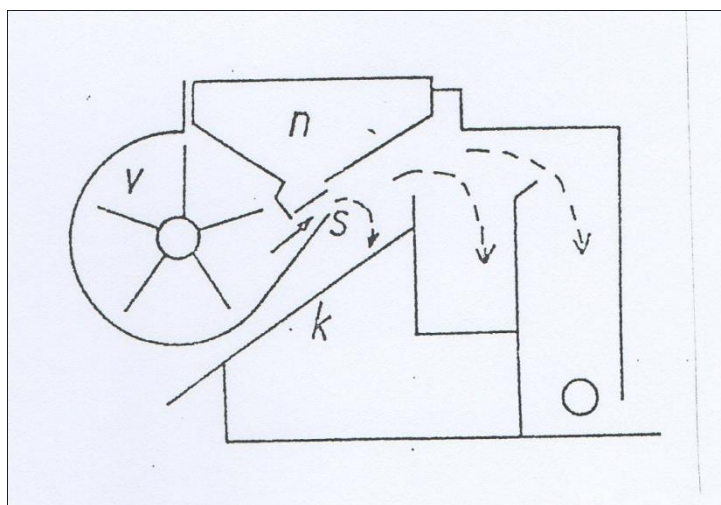
Loupání se neprovádí u všech semen a vždy. Loupají se sójové boby (pokud se mají získat kvalitní bílkoviny), slunečnice (pro snížení podílu vosků v oleji, menší spotřeba rozpouštědla při extrakci, zmenšení objemu materiálu při zpracování), semena podzemnice olejná. Většinou se neloupají semena řepky.

Loupání se provádí např. na tzv. bicí loupačce. Následuje oddělení slupek od semen. K tomu může sloužit např. aspirátor.



Obr. 28: Loupačka s bicím elementem

d – dávkovač, b – bicí element, l – ocelové lišty vnějšího bubnu, v – výstup do aspirátoru

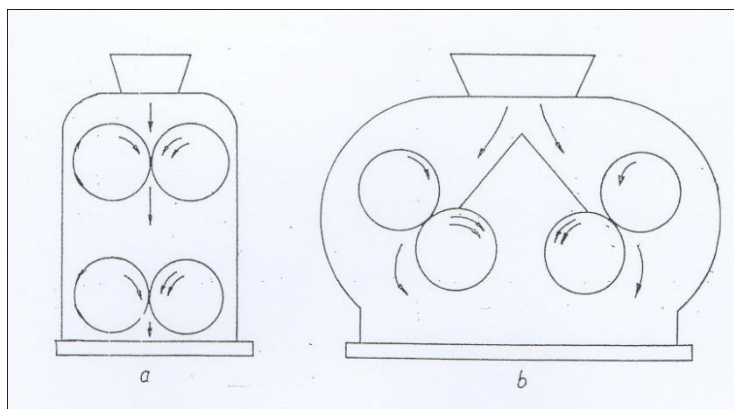


Obr. 29: Aspirátor

v – ventilátor, n – násypka, s – otvor pro vhánění vzduchu, k – šikmé síto

Mletí semen

Používají se mlecí stolice s horizontálním, vertikálním nebo diagonálním uspořádáním rýhovaných válců. Válce se otáčejí nestejnou rychlostí proti sobě. Kapacita stolic bývá 60 až 400 t/den. Dosáhne se částečného mechanického narušení pletiv, případně buněk. Získá se namleté semeno o velikosti částic 0,5 – 2 mm.



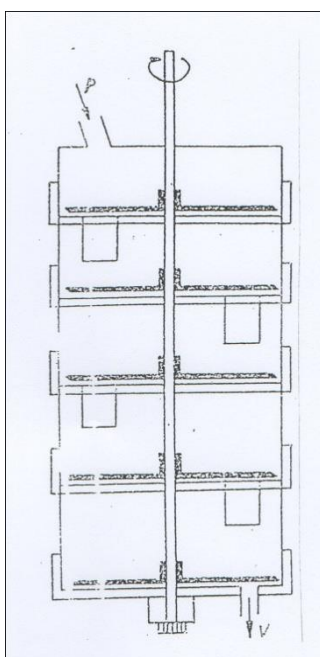
Obr. 30: Mlecí stolice
a - horizontální, b – diagonální

Klimatizace

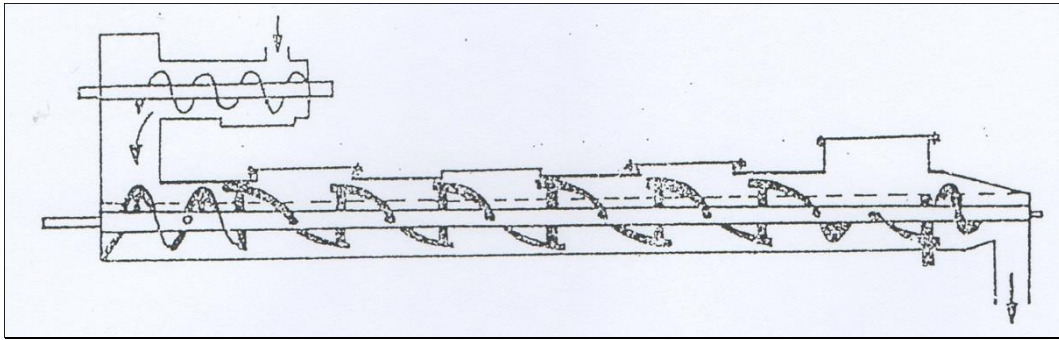
Klimatizace je působení kombinace fyzikálně-chemických a biochemických pochodů na namleté semeno. Klimatizace probíhá ve dvou fázích. Nejprve se působí přímou sytou parou za zvýšené teploty (dle druhu semen 85 – 110°C), ve druhé fázi se provádí sušení nepřímým ohřevem. Obsah vody se upravuje tak, aby materiál měl optimální mechanické vlastnosti.

Proces se provádí na tzv. **nahřívacích pánvích**, což jsou vertikální zařízení o 5 až 7 patrech. V horních patrech se působí horkou parou, ve spodních dochází za stálého míchání k sušení. Z nahřívací pánve se materiál vede do šnekového lisu.

Klimatizace se provádí také v horizontálních klimatizátorech (**šneková nahřívací pánev**), kde je materiál posouván a současně míchán šnekem nebo systémem lopatek. Klimatizátor je tvořen třemi vodorovnými klimatizačními válci s dvojitým pláštěm.



Obr. 31: Patrová nahřívací pánev
p – přívod suroviny, v – výstup klimatizovaných semen



Obr. 32: Šneková nahřívací pánev

14.2.5.3 Procesy získávání olejů

V současné době se oleje a tuky získávají z rostlinných semen dvěma základními pochody a to **lisováním** (mechanické oddělení oleje z rostlinných pletiv za tlaku) a **extrakcí** (extrakce oleje z rostlinných pletiv organickým rozpouštědlem – většinou hexanem). Řada významných výrobců kombinuje oba pochody. Extrahovaný a lisovaný surový olej se po odstranění nečistot obvykle dále zpracovávají společně.

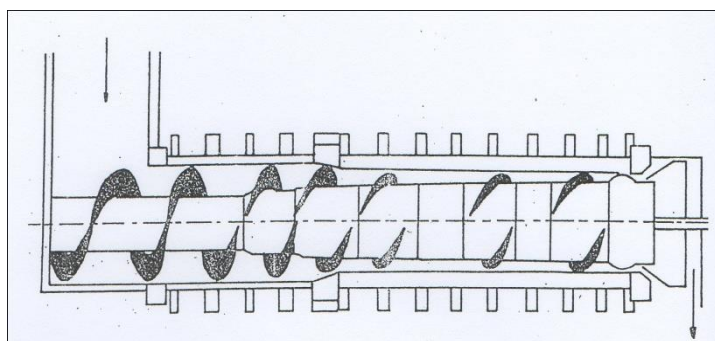
Jedním z kritérií rozhodujících o volbě procesu je obsah oleje v surovině. Olejiny s obsahem pod 25 – 30% oleje se již nelisují.

Používají se následující technologická schémata:

- **kombinace technologie předlisování – dolisování, případně dvojitě lisování**
- **kombinace technologie předlisování – extrakce** (asi 2/3 představuje surový lisovaný olej a 1/3 surový extrahovaný olej)
- **technologie přímé extrakce**

Lisování - předlisování semen

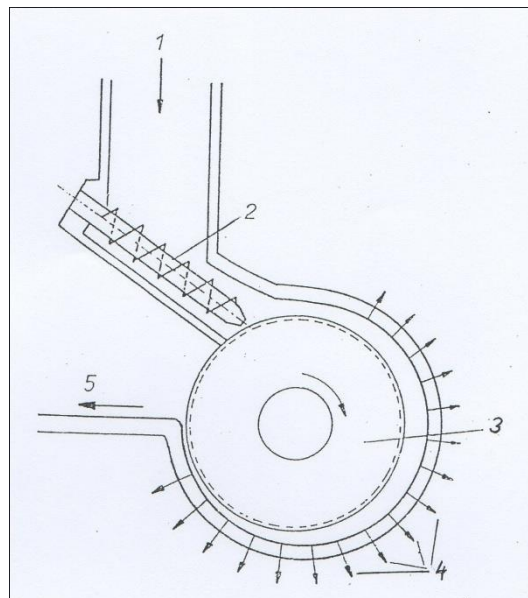
V současné době se používají téměř výhradně kontinuální šnekové lisy. Uvolnění oleje se dosahuje mechanicky – stlačením rozemletých semen, olej vytéká vytvořenými kapilárami. Podle konstrukce, způsobu použití a stupně odlisování oleje se používají: **předlisy**, **dolisy** a kombinované **dvojitě lisy**.



Obr. 33: Šnekový předlis

Lis se skládá ze šnekovice se závity a mezikroužky, nachází se uvnitř cedřákového koše s lamelami. Štěrbiny mezi lamelami odtéká olej.

- materiál je dávkován do lisu – první závit je dávkovací
- otočením o jeden závit dojde ke stlačení – zmenšení objemu jednotkového množství materiálu (tento efekt se směrem k výstupu z lisu zvětšuje)
- mezi jednotlivými závity jsou mezikroužky, kde dochází k poklesu tlaku, k expanzi, která má za následek další narušení buněk (podél šnekovice tak dochází ke střídání komprese a expanze)
- lis je ukončen říditelným kónusem, který vymezuje štěrbinu pro odchod vylisovaného materiálu (výlisky, pokrutiny)
- výlisky z předlisů jsou dávkovány do procesu extrakce, případně do dolisů
- pokrutiny z dolisů se po namletí používají jako krmivo



Obr. 34: Rotační lis

1 – vstup suroviny, 2 – podávací šnek, 3 – rýhovací válec, 4,5 – výtok oleje

Olej, který odchází z lisu obsahuje 1 – 10% nečistot (pevné fáze) a je nutné jej čistit.

- 1. stupeň – vibrační síto
- 2. stupeň – semikontinuální deskové filtry, kde je předčištěný olej čerpadlem dávkován do filtru, filtrační koláč se vrací před vstup do lisu
- surový lisovaný olej je čerpán do zásobníku

Extrakce olejnatých semen a výlisků

Úprava materiálu před extrakcí

V technologii předlisování-extrakce jsou vstupujícím materiálem do extrakce výlisky, které se obvykle neupravují.

V technologii přímé extrakce (u zpracování sóji) se provádí podobná úprava jako před lisováním. Sójové boby se čistí, odslupkují, klimatizují a následně vločkují. Vločkování

je analogický proces mletí, používají se vložkovací stolice, které mají hladké válce – vzniknou vločky o síle do 0,2 -0,35 mm.

Používaná rozpouštědla

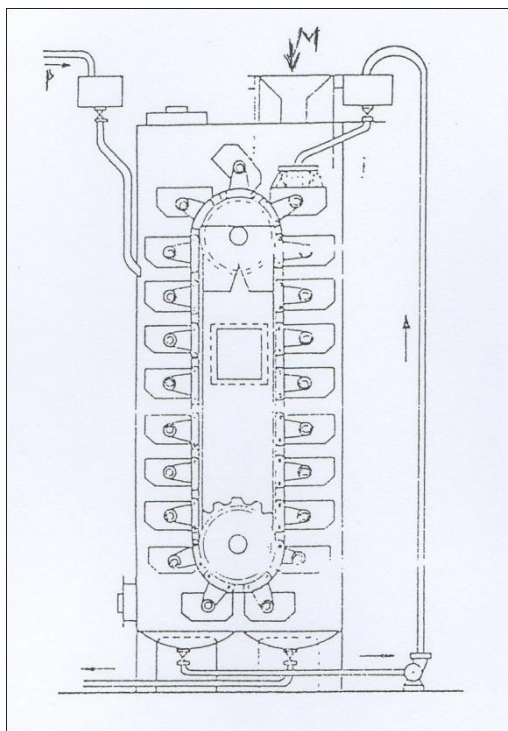
Na rozpouštědlo jsou kladeny vysoké požadavky: vysoká rozpustnost oleje za nízkých teplot, vysoká selektivita pro extrakt – triacylglyceroly, chemická inertnost vůči všem složkám, požadavky na nízkou toxicitu, hořlavost a výbušnost, nízká viskozita a povrchové napětí, snadno odstranitelné z miscely (= roztok oleje v rozpouštědle) a ze šrotu, nízké výparné teplo, úzká destilační křivka, nemísitelné s vodou, nízká zátěž pro životní prostředí. Žádné rozpouštědlo však nemůže vyhovět všem požadavkům.

Jako rozpouštědlo se v celosvětovém měřítku používal nejprve extrakční benzin (gasoline) a nakonec **technický hexan**.

Extrakce

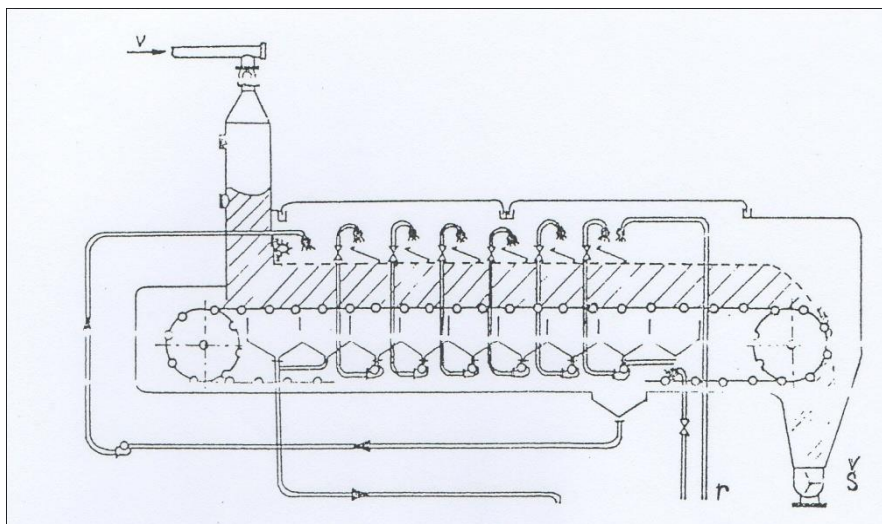
Extrakci lze provádět šaržově nebo kontinuálně s poloprotiproudým nebo protiproudým tokem výlisků a miscely. Extraktory se dále dělí na ponorné – imerzní a skrápěné – perkolační. Současné moderní extraktory používané v Evropě jsou perkolační, protiproudé, pracující kontinuálně s denním výkonem 0,5 -1 kt (největší mají výkon 2 – 2,4 kt/den).

Vstupující výlisky se smáčejí koncentrovanou miscelou (30%), postupně jsou protiproudě extrahovány, šrot s nízkým obsahem oleje přichází do kontaktu s čistým hexanem. Poslední sekce slouží jako odkapávací.



Obr. 35: Vertikální průtokový extraktor

M – vstup suroviny, P - polomiscela



Obr. 36: Horizontální průtokový extraktor

v – vstup materiálu, *š* – výstup šrotu, *r* – vstup rozpouštědla

Zpracování miscely

Na talířových semikontinuálních filtrech se odfiltruje pevný podíl. Hexan se odpaří za sníženého tlaku ve dvou stupních na odparkách s klesajícím filmem. Ve třetím stupni se odpaří zbylá 3 - 4 % hexanu na zbytkovou hodnotu 10 – 50 ppm na stripovací koloně. Principem je destilace hexanu s vodní parou za sníženého tlaku. Páry hexanu se vedou na kondenzátory.

Zpracování šrotů

Provádí se v toasteru účinkem přímého parního ohřevu (destilace hexanu s vodní parou) a nepřímého ohřevu (snížení obsahu vody – sušení). Šroty jsou dále dochlazovány. Používají se jako krmivo v zemědělských závodech přímo nebo se zpracovávají do krmných směsí. Sójové šroty lze použít i pro výrobu potravin.

14.2.6 Rafinace a modifikace olejů a tuků

14.2.6.1 Rafinace

Výsledným produktem rafinace je plně rafinovaný rostlinný olej s minimální koncentrací fosfolipidů (0 – 1 ppm), volných mastných kyselin (0,1 – 0,2 %), barviv (slabě nažloutlé kapaliny) a z hlediska vůně a chuti je neutrální. Rafinace se dělí na několik dílčích pochodů, cílem je upravit surový olej tak, aby byl vhodný k lidské výživě.

- **hydratace – odslizení** – založena na působení vody (2 – 3 %), roztoků kyselin a polyfunkčních kyselin (ortofosforečná, citronová) na glycerofosfolipidy, glykolipidy a další látky s afinitou k vodě. Dochází ke koagulaci – vyvločkování při 60 – 90°C. Vločky se oddělí sedimentací nebo odstředěním.

- **alkalická rafinace (neutralizace)** – odstranění volných mastných kyselin, založena na neutralizaci volných mastných kyselin vodným roztokem hydroxidu sodného za vzniku

mýdel, která přecházejí do vodné fáze. Vznikající mýdlový kal se rozloží kyselinou sírovou na rafinační mastné kyseliny, které se využijí k technickým účelům.

- **bělení olejů** – odstraňují se barviva (např. karotenoidy), podstatou procesu je adsorpce barviv na bělicí hlince bentonitového typu. U obtížně bělitelných olejů je možné přidávat aktivní uhlí. Bělení probíhá v kontinuálních bělicích, bělicí hlinka je plynule dávkována do proudu oleje. Po bělení následuje filtrace oleje. Použitá hlinka je problematický odpad, polorafinovaný olej se používá přímo pro ztužování.

- **deodorace** – poslední rafinační krok, deodoruje se bělený olej. Jedná se o destilaci s vodní parou – oleje představují netěkavou složku. Za vhodných podmínek jsou odstraňovány nežádoucí pachové a chuťové látky (aldehydy, ketony, alkoholy aj.), malá množství mastných kyselin a např. steroly, jejichž odstranění není žádoucí.

- **fyzikální rafinace** – jedná se o destilační postup odstraňování volných mastných kyselin za analogických podmínek jako probíhá deodorace. Podmínkou je předchozí hydratace a bělení. Ze senzorkého hlediska tento postup splňuje nároky, které jsou kladeny na deodoraci. Z ekonomického hlediska je tento postup vhodný i pro oleje s vyšším obsahem volných mastných kyselin.

V současnosti technologie fyzikální rafinace ve spojení s technologií úplného odsazení vytlačuje technologii alkalické rafinace.

Postup s využitím alkalické rafinace

- hydratace – odsazení
- alkalická rafinace
- bělení
- deodorace

Postup s využitím fyzikální rafinace

- hluboké odsazení
- bělení
- fyzikální rafinace

14.2.6.2 Modifikace olejů

Lipidický základ pro výrobu **emulgovaných tuků** (margariny) a **pokrmových tuků** se nazývá **tuková násada** a je tvořena minimálně dvěma složkami.

- první složka je rafinovaný olej („měkký olej“)
- druhá složka je tzv. strukturní tuk, který je zodpovědný za výsledné fyzikální vlastnosti tukové násady

Pouze malá část přírodních rostlinných olejů má vyhovující konzistenci (jako např. palmový olej). Většina vyprodukovaných lipidických surovin jsou kapalné („měkké“) oleje. Proto byla zavedena technologie parciální katalytické hydrogenace dvojných vazeb mastných kyselin rostlinných olejů. Tato technologie převažovala až do 80. let minulého století. V současné

době dochází k postupnému omezování technologie ztužování a je nahrazována technologií transesterifikace (přeesterifikace). Důvodem je tlak na snižování koncentrace *trans*-izomerů v Severní Americe a v Evropě. Doplňující technologií je frakcionace (krystalizace) vhodných směsí triacylglycerolů.

14.2.6.3 Ztužování – hydrogenace olejů

Rozlišuje se:

Parciální katalytická hydrogenace

- stupeň konverze 30 – 40 %, získávají se tuky vhodné konzistence pro emulgované a pokrmové tuky, při konverzi 10 – 15 % se snižuje koncentrace polyenových mastných kyselin s cílem zvýšit oxidační stabilitu olejů (např. fritovací oleje)
- dvojně vazby mastných kyselin jsou částečně nasycovány vodíkem za přítomnosti heterogenního niklového katalyzátoru, současně dochází k uplatnění izomeračních pochodů, především geometrické a polohové izomerace dvojných vazeb

Totální hydrogenace

- stupeň konverze je kolem 99 %, získají se tak plně ztužené tuky, které obsahují pouze nasycené mastné kyseliny, bod tání těchto ztužených tuků je nad 60°C
- jako takové nemají přímé potravinářské uplatnění, jsou to výchozí látky pro další procesy
- jejich hlavní využití je pro výrobu strukturních tuků v technologii transesterifikace triacylglycerolů

Technologie procesu

Hydrogenace se provádí v autoklávech o obsahu 5 – 30 t. Autoklávy jsou míchané, mají teplosměnné plochy pro nepřímý ohřev parou a pro chlazení vodou, možnost připojení vakuového systému, zařízení pro rozvod vodíku a jeho cirkulaci.

Jako katalyzátor se téměř výhradně používá nikl na nosiči (SiO₂ – křemelina). Koncentrace současných katalyzátorů jsou 0,01 – 0,1 % hm. pro parciální hydrogenaci a 0,1 – 0,2 % hm. pro totální hydrogenaci. Katalyzátor se obvykle používá opakovaně tak, že se část odstraní a přidá se určité množství čerstvého katalyzátoru.

Pro selektivní vedení procesu jsou vhodné teploty v rozmezí 180 – 200°C, tlak vodíku 0,2 – 0,4 MPa a intenzivní míchání.

Do autoklávu se za vakua napustí přehřátý olej (až 140°C), dohřeje se na teplotu min. 170°C. Při této teplotě se nasaje suspenze oleje s katalyzátorem a autokláv se buď natlakuje nebo se napustí vodík a recirkuluje se čerpadlem, které vodík vhání pod míchadlo. Nastává exotermní reakce, reaktor se musí chladit, aby teplota nepřesáhla 200°C. Ztužuje se do dosažení odpovídající koncentrace dvojných vazeb (kontrola dle indexu lomu) nebo žádané konzistence (kontrola podle bodu tání). Reaktor se odtlakuje, resp. se přestane cirkulovat vodík. Vsádka se ochladí (při rekuperaci ve vnějším výměníku) na teplotu asi 90°C a vede se na uzavřený filtr. Po oddělení katalyzátoru se hydrogenovaný tuk zpravidla podrobuje úplné rafinaci. Ztužené tuky se skladují v nádržích 10 – 15°C nad bodem tání.

14.2.6.4 Přeesterifikace olejů

Jedná se o změnu polohy acylů (R - CO -) uvnitř molekuly triacylglycerolu a o výměnu acylů mezi dvěma molekulami triacylglycerolů, oba pochody vždy probíhají souběžně.

Chemicky – alkalicky katalyzovaná transesterifikace se ukončuje obvykle až po dosažení rovnováhy. Tento proces se označuje jako *neřízená přeesterifikace – randomizace*, tj. počet a koncentrace jednotlivých triacylglycerolů je dán statisticky náhodně. Obvykle se pracuje nad bodem tání všech přítomných složek.

Rovnováhu transesterifikace je možné ovlivnit pouze snížením teploty, tak, aby došlo ke krystalizaci nejvýše tající složky. V tavenině se pak ustaví rovnováha (opět randomizace). Toto uspořádání se nazývá *řízená přeesterifikace*.

V současné době je reakce katalyzována alkalicky (alkalické katalyzátory mají nulovou selektivitu). Vývoj a výzkum přiblížil možnost enzymatické katalýzy lipasami (podle typu použité lipasy je možné řídit selektivitu procesu).

V současnosti se přeesterifikací vyrábí strukturní tuk na bázi plně ztužených a frakcionovaných rostlinných olejů, které se liší délkou řetězce mastných kyselin (vyloučení *trans*-kyselin, limitace cholesterolu vyloučením živočišných tuků).

Technologie procesu

Šaržová přeesterifikace se provádí v reaktorech o obsahu 5 – 30 t. Reaktory jsou míchané, mají teplosměnné plochy pro nepřímý ohřev parou a pro chlazení vodou, možnost připojení k vakuovému systému.

Do reaktoru se napustí odvážené složky triacylglycerolů, směs se zahřeje na 100 – 110°C a za sníženého tlaku se vysuší a poté se nasaje práškový alkalický metoxid (popř. ethoxid) v množství 0,1 – 0,3 %hm. Při teplotě 80 – 110°C za míchání za sníženého tlaku nebo v přítomnosti dusíku (s vyloučením kyslíku) reaguje směs 0,5 – 1 hod. Potom se při nižší teplotě rozloží vodou katalyzátor a vzniklý alkalický roztok mýdel se oddělí (na odstředivce), následuje praní vodou, bělení a deodorace. Jinak lze přerušit reakci roztokem kyseliny (fosforečná, citronová), následuje bělení a fyzikální rafinace (oddestilování vzniklých volných MK).

14.2.6.5 Frakcionace tuků

Je to čistě fyzikální způsob, kterým lze získat směsi triacylglycerolů vhodné konzistence z potenciálních vhodných směsí:

- přírodní směsi triacylglycerolů (palmový olej, další tuky z palem, živočišné tuky – lůj, kravský mléčný tuk)
- směsi získané interesterifikací, případně parciální katalyzovanou hydrogenací.

Frakcionace je dělení směsi triacylglycerolů podle bodu tání jednotlivých složek za dané teploty nebo podle rozpustnosti jednotlivých složek ve vhodném organickém rozpouštědle. Krystaly pevné fáze se oddělí od kapalné fáze.

14.2.7 Použití olejů a tuků v potravinářství

14.2.7.1 Rafinované rostlinné oleje

Základní použití je ve studené kuchyni jako salátové oleje. Pro smažení nejsou vhodné, protože mají nízkou oxidační stabilitu. Oleje jsou základní složkou majonéz. Pro smažení a fritování se vyrábí speciální oleje se zvýšenou oxidační stabilitou.

14.2.7.2 Emulgované tuky (margariny)

Jsou to vlastně emulze vody v oleji. Základ tvoří tuková násada. Olejová fáze tukové násady tvoří spojitou fázi, s tím, že část triacylglycerolů je přítomna ve formě krystalů, tedy v pevné fázi – jako druhý disperzní podíl. Vodná fáze tvoří hlavní disperzní podíl. U levnějších výrobků je to skutečně voda, u dražších výrobků je vodná fáze na bázi syrovátky, zředěná na bázi odstředěného mléka.

Tuková násada – připraví se smícháním strukturního tuku (tuků) s rafinovaným rostlinným olejem v poměru podle požadované konzistence produktu. Přidávají se složky rozpustné v tuku – emulgátor, barvivo, vitaminy rozpustné v tucích, aroma rozpustné v tuku.

Vodná fáze – mikrobiologicky nezávadná pitná voda, syrovátka (připravená ze sušené syrovátky v pitné vodě). Před výrobou se odvážené množství zahřeje na emulgační teplotu a přidají se složky rozpustné ve vodě – sůl, kyselina mléčná a citronová, aroma rozpustné ve vodě. Postupně se upouští od používání konzervačních prostředků.

Technologie procesu

- příprava tukové násady a vodné fáze – lze realizovat kontinuálně nebo šaržově (častěji), připraví se odvážené množství obou fází s přísadami
- emulgace – v emulzní nádobě, vznikne jedna šarže hrubé emulze
- vysokotlakým čerpadlem je směs čerpána do kontinuální části linky – soustava 2 – 3 votátorů (oškrabované chladiče chlazené kapalným amoniakem), zde dojde k dokončení emulgace a k postupnému chlazení-podchlazení ($40 \rightarrow 28 \rightarrow 18^\circ\text{C}$), kdy začíná nukleace
- kolíčkový krystalizátor – zde dojde ke zvýšení teplota na 25°C a pokračuje nukleace, začíná fáze růstu krystalů
- následuje další votátor a směs se ochladí na $10 - 12^\circ\text{C}$
- uzravač – emulze se temperuje na $12 - 15^\circ\text{C}$, pokračuje krystalizace
- balení
- margarín se skladuje při teplotě 15°C , po 2 – 3 dnech je dokončen proces krystalizace za vzniku prostorové mřížky a tím se ustalují jeho vlastnosti

14.2.7.3 Pokrmové tuky

Jsou to směsi rafinovaných rostlinných olejů a tuků, případně i směsi s živočišnými tuky (např. sádlem). Neobsahují vodu. Je to široká paleta tuků – pekárenské tuky se zvýšenou oxidační stabilitou (ztužené tuky), tuky na fritování hranolků, na smažení pokrmů. Šlehané

pokrmové tuky dusíkem mají vysokou oxidační stabilitu a používají se na smažení (Ceres soft).

Technologie výroby

- obvykle se vyrábějí na stejném zařízení jako emulgované tuky

- směs tuků včetně např. emulgátoru se čerpá do votátoru

další postup je analogický jako u výroby emulgovaných tuků

- u šlehaných tuků se před votátorem dávkuje do směšovače dusík

- do této skupiny lze zařadit výrobu tuků a olejů pro specifické účely (tuky pro čokoládovny, pro výrobu cukrovinek, tukových náplní do trvanlivého pečiva, tukových polev apod.)

15. Použitá a doporučená literatura

- Pašek J., Seifert R.: Surovinová základna výroby organických látek. VŠCHT Praha, Praha 1991
- Blažek J., Rábl V.: Základy zpracování a využití ropy. VŠCHT Praha, Praha 2006
- Pichler J.: Užitá chemie. MU, Přírodovědná fakulta, Katedra organické chemie, Brno 1999
- Fikr J., Kahovec J.: Názvosloví organické chemie. Rubico, Olomouc 2002
- Ducháček V.: Polymery-výroba, vlastnosti, zpracování, použití. VŠCHT Praha, Praha 2005
- Kadlec P. a kol.: Technologie potravin I. VŠCHT Praha, Praha 2008
- Kadlec P. a kol.: Technologie potravin II. VŠCHT Praha, Praha 2008
- Večeřa Z. a kol.: Chemie pro všechny, SNTL, Praha 1990
- Slezák M.: Ekologické aspekty chemických technologií a technologie zpracování odpadů (2.část). Univerzita Pardubice, Pardubice 2004
- Prokopová I.: Makromolekulární chemie. VŠCHT Praha, Praha 2007
- Kuta A.: Technologie a zařízení pro zpracování kaučuků a plastů. VŠCHT Praha, Praha 2007
- Svoboda J.: Organická chemie I. VŠCHT Praha, Praha 2005
- Šňupárek J.: Makromolekulární chemie. Univerzita Pardubice, Pardubice 2009
- Opava Z.: Chemie kolem nás. Albatros, Praha 1986
- Červinka O., Dědek V., Ferles M.: Organická chemie. Informatorium, Praha 1991
- Mleziva J., Kálal J.: Základy makromolekulární chemie. SNTL/ALFA, Praha 1986
- Dufek M., Hoch K.: Průmyslová chemie. ČVUT Praha, Praha 1992
- Čopíková J. a kol.: Přírodní barevné látky. Chemické listy 99, 802-816 (2005)
- Kolektiv: Vývoj chemického průmyslu v Československu 1918-1990, VŠCHT Praha, Praha 2000
- Hromádko J. a kol.: Využití bioethanolu jako paliva ve spalovacích motorech. Chem.Listy 105, 122-128 (2011)
- Hromádko J. a kol.: Technologie výroby biopaliv druhé generace. Chem. Listy 104, 784-790 (2010)
- www.agroklad.cz
- profizahrada.cz/se/cz/stories
- agromanualshop.cz/agro
- <http://cs.wikipedia.org/wiki>
- www.garten.cz/se/cz/stories
- www.projektysipvz.gytool.cz (11.7.2013)
- www.plp.cz/produkty.php (9.1.2013)
- www.chempoint.cz/papir-surovina-pro-vyrobu-bioethanolu (4.1.2013)
- <http://cs.wikipedia.org/wiki/Bioethanol> (4.1.2013)
- <http://cs.wikipwdia.org/wiki/Bionafta> (4.1.2013)
- <http://biom.cz/cz/odborne-clanky> (9.1.2013)
- kubusz.net/Jahoda/Vystup/bioethanol.doc (9.1.2013)
- <http://www.bioethanole85.cz> (9.1.2013)
- <http://www.vodni-tepelne-elektrarny.cz/energetika-geografie-cr.htm> (25.9.2012)

<http://www.fospaliva.wz.cz/page02.htm> (12.9.2012)
<http://www.zamniplyn.cz/doprava/> (17.7.2012)
<http://www.zemniplyn.cz/plyn/default.htm> (16.7.2012)
<http://www.ceskarafinerska.cz/cz/> (22.5.2012)