

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

NÁVRH NOVÉHO ZPŮSOBU ČIŠTĚNÍ POLYETERPOLYOLŮ POMOCÍ
ZEOLITŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

Bc. MAREK HEDVIGY

BRNO 2013



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

NÁVRH NOVÉHO ZPŮSOBU ČIŠTĚNÍ POLYETERPOLYOLŮ POMOCÍ ZEOLITŮ

PROPOSAL FOR A NEW METHOD OF PURIFICATION OF POLYETHER POLYOLS BY ZEOLITS.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. MAREK HEDVIGY

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Krištín

BRNO 2013



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	FCH-DIP0669/2012	Akademický rok: 2012/2013
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	Bc. Marek Hedvigy	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce:	Ing. Michal Krištín	
Konzultanti:	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.	

Název diplomové práce:

Návrh nového způsobu čištění polyeterpolyolů pomocí zeolitů

Zadání diplomové práce:

Zpracování základní rešerše na téma procesu výroby polyéterpolyolů a jejich cílových kvalitativních parametrů. V experimentální části vykonání série pokusů pro snížení obsahu draslíku a sodíku v polyéterpolyolech a navrhnutí vhodného technického řešení.

Termín odevzdání diplomové práce: 3.5.2013

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Marek Hedvigy
Student(ka)

Ing. Michal Krištín
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2013

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Diplomová práca sa zberá sledovaním cieľových kvalitatívnych parametrov polyéterpolyolu – Slovaprop G-160, ktoré sú: obsah sodíka a draslíka, farba, kyslosť a obsah vody. Najdôležitejším parametrom bol obsah sodíka a draslíka, pretože úlohou diplomovej práce bolo dosiahnuť po čistiacom procese vyhovujúci obsah sodíka a draslíka pomocou zeolitu (ZeoCem Micro 200) a zlepšiť tak efektívnosť čistiaceho procesu a filtrácie vo výrobe polyéterpolyolu Slovaprop G-160.

Diplomová práca sa v teoretickej časti zaoberá spôsobom výroby a charakteristickými vlastnosťami polyéterpolyolov na výrobu polyuretánových pien.

V experimentálnej časti bolo vykonaných deväť sérií pokusov, čím boli získané závislosti obsahu sodíka a draslíka na teplote, hmotnosti Pyrofosu a obsahu zeolitu. Na základe laboratórnych pokusov bol navrhnutý nový spôsob čistiaceho procesu polyéterpolyolu. Daným spôsobom čistenia bude možné skrátenie doby výroby Slovaprop G-160, pretože sa z reakčného procesu odstráni hydrolyza a v závere procesu sa skráti doba odvodňovania na polovicu.

ABSTRACT

This diploma thesis covers the tracking of final quality parameters of polyether polyol – Slovaprop G-160, which are: amount of sodium and potassium, color, acidity and amount of water. The most important parameter was the amount of sodium and potassium, because the aim this thesis was to achieve satisfactory amount of sodium and potassium after the purification process with use of zeolite (ZeoCem Micro 200) and to improve the effectivity of the purification and filtration process in the production of polyether polyol – Slovaprop G-160.

In theoretical part, Diploma thesis deals with the method of production and characteristics of polyether polyols for the production of polyurethane foams.

Practical part consists of nine series of experiments in order to get additions of amount of sodium and potassium to temperature, weight of Pyrofos and amount of zeolite. Based on laboratory test a new way of purification process of polyether polyols was developed. With this new purification process the production time of Slovaprop G-160 will be shorten thanks to removal of hydrolysis from the reaction process and in the end of the process the time needed for drainage is reduced in half.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

Polyéterpolyoly, čistenie, zeolit

KEYWORDS

Polyether polyols, purification, zeolite

HEDVIGY, M. *Návrh nového způsobu čištění polyeterpolyolů pomocí zeolitů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 60 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Michal Krištín.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracoval samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citoval. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť použitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....
podpis študenta

POĎAKOVANIE

Chcel by som poďakovať Ing. Michalovi Krištínovi za jeho priateľský prístup a ústretovosť, ako aj za cenné rady a pripomienky pri spracovávaní mojej diplomovej práce.

OBSAH

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČASŤ	9
2.1.	Polyoly.....	9
2.1.1.	Úvod.....	9
2.2.	Základná chémia polyuretánov.....	12
2.2.1.	Reakcie izokyanátov s alkoholmi.....	12
2.2.2.	Reakcie izokyanátov s vodou.....	12
2.2.3.	Reakcie izokyanátov s uretánmi.....	13
2.2.4.	Reakcie izokyanátov s močovinovými skupinami.....	13
2.2.5.	Reakcie izokyanátov s karboxylovými kyselinami.....	13
2.2.6.	Dimerizácia izokyanátov.....	14
2.2.7.	Trimerizácia izokyanátov.....	14
2.2.8.	Reakcie izokyanátov s epoxidovými zložkami.....	15
2.2.9.	Reakcie izokyanátov s cyklickými anhydridmi.....	15
2.2.10.	Technika predpolyméru.....	18
2.3.	Všeobecná charakteristika oligopolyolov.....	19
2.3.1.	Hydroxylové číslo	20
2.3.1.1.	Hydroxylový percentuálny podiel.....	22
2.3.2.	Funkčnosť.....	22
2.3.3.	Molekulová hmotnosť a molekulová hmotnostná distribúcia.....	23
2.3.4.	Ekvivalentná hmotnosť	24
2.3.5.	Obsah vody.....	24
2.3.6.	Primárny hydroxylový obsah	24
2.3.7.	Reaktivita	26
2.3.8.	Merná hmotnosť	26
2.3.9.	Viskozita.....	27
2.3.10.	Farba.....	27
2.3.11.	Číslo kyslosti	27
2.4.	Všeobecný technologický postup výroby polyéterpolyolov	29
2.4.1.	Príprava alkalického iniciátora.....	29
2.4.2.	Aniónová polymerizácia alkylénoxidov iniciovaná polyolovým štartérom	29
2.4.3.	Doreagovanie reakčnej zmesi.....	30
2.4.4.	Odstránenie nezreagovaných alkylénoxidov.....	30
2.4.5.	Čistenie PEPO od alkalického katalyzátora	30
2.4.6.	Stabilizovanie PEPO	31
2.4.7.	Prečerpanie do výsledného zásobníka.....	31
2.5.	Charakteristika použitého zeolitu	31
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	35
3.1.	Vzorka	35
3.2.	Chemikálie.....	35
3.3.	Zariadenia a pomôcky	35
3.4.	Metódy.....	35
3.4.1.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť Pyrofosu	35
3.4.1.1.	Postup čistenia.....	35

3.4.1.2.	Poznámka	36
3.4.2.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť Pyrofosu	37
3.4.2.1.	Postup čistenia.....	37
3.4.2.2.	Poznámka	37
3.4.3.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)	37
3.4.3.1.	Postup čistenia.....	37
3.4.3.2.	Poznámka	37
3.4.4.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)	38
3.4.4.1.	Postup čistenia.....	38
3.4.4.2.	Poznámka	38
3.4.5.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť teploty	38
3.4.5.1.	Postup čistenia.....	38
3.4.5.2.	Poznámka	38
3.4.6.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)	39
3.4.6.1.	Postup čistenia.....	39
3.4.6.2.	Poznámka	39
3.4.7.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)	39
3.4.7.1.	Postup čistenia.....	39
3.4.7.2.	Poznámka	39
3.4.8.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (3)	40
3.4.8.1.	Postup čistenia.....	40
3.4.8.2.	Poznámka	40
3.4.9.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G 160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (4)	40
3.4.9.1.	Postup čistenia.....	40
3.4.9.2.	Poznámka	40
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA	42
4.1.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu	42
4.2.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu	43
4.3.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1).....	45
4.4.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1).....	46
4.5.	Suchý spôsob čistenia Slovaprog G-160 pre závislosť teploty	48
4.6.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2).....	49
4.7.	Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2).....	50
4.8.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (3).....	52

4.9.	Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (4).....	53
5	ZÁVER.....	56

1 ÚVOD

Polyuretán bol prvýkrát syntetizovaný Dr. Ottom Bayerom reakciou polyéterového diolu s diizokyanátom [1].

Polyuretány, ktoré majú relatívne krátku históriu (cca 65 rokov) sa stali dynamickou skupinou polymérov. Ich použitie je širokospektrálne ako napríklad: peny, elastoméry, termoplasty, izolanty, spojivá, tesnenia, obaly, nátery, vlákna, autosedačky a iné. Polyuretány prispeli k skvalitneniu každodenného ľudského života.

Termín „polyol“ sa v organickej chémii používa pre nízkomolekulárne organické látky, jednoznačne identifikované ako molekulové entity, ktoré majú viac než dve hydroxy skupiny (napr. glykol – etán-1,2-diol, sorbitol – hexán-1,2,3,4,5,6-hexaol). Termín „polyol“ sa často používa v súvislosti s polyuretánovým priemyslom. Táto monografia je zameraná na oligomérne polyoly, hlavne nízkomolekulárne polyméry s terminálnymi hydroxylovými skupinami, nazvané všeobecným termínom „oligopolyoly“. Tieto oligopolyoly nie sú jedinečné molekulárne formy, sú podobné všetkým polymérom, napríklad v zmesi homologických foriem s rôznymi mólovými hmotnosťami. Pred termínom „polyol“ sa používal termín oligomérneho reťazca, napr.: polyéterpolyoly, polyesterpolyoly, polykarbonátpolyoly, akrylpolyoly, Mannichove polyoly atď.

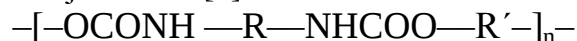
Na prípravu oligopolyolov sa používa mnoho reakcií ako napríklad: polymerizácia s otvorením kruhu cyklických monomérov pomocou kationového a koordinačného mechanizmu, polykondenzačné reakcie (polyesterifikácia, transesterifikácia, Mannichova reakcia, fenol–aldehydová kondenzácia) alkoxyllácia, radikálová polymerizácia, zmena dvojitej väzby v hydroxy skupinách (epoxidácia–hydrolýza, hydroxylácia, hydroformylácia, ozonolýza-redukcia), oxidácia a amidačné reakcie [1].

2 TEORETICKÁ ČASŤ

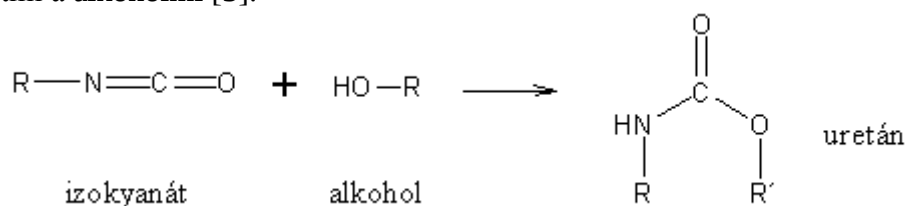
2.1. Polyoly

2.1.1. Úvod

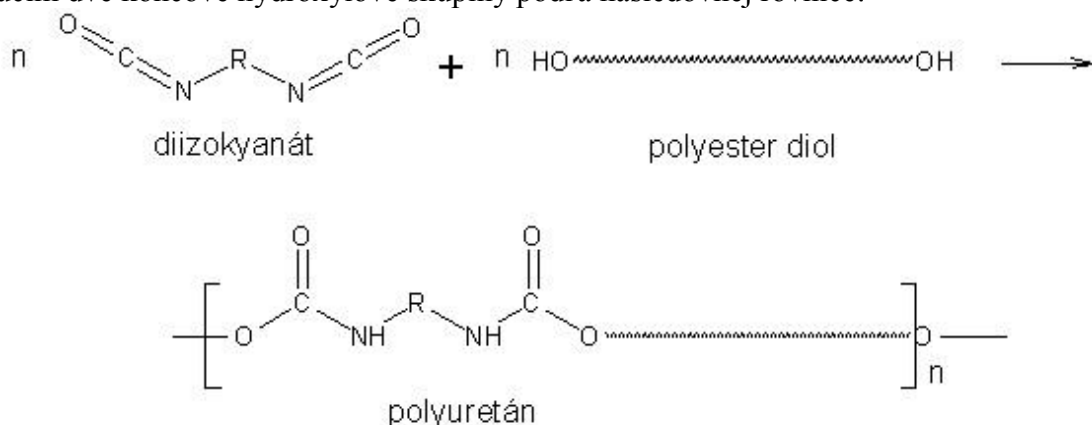
Polyuretány sú špeciálnou skupinou hetero-reťazových polymérov, charakterizovaných nasledovnou štruktúrnou jednotkou [2]:



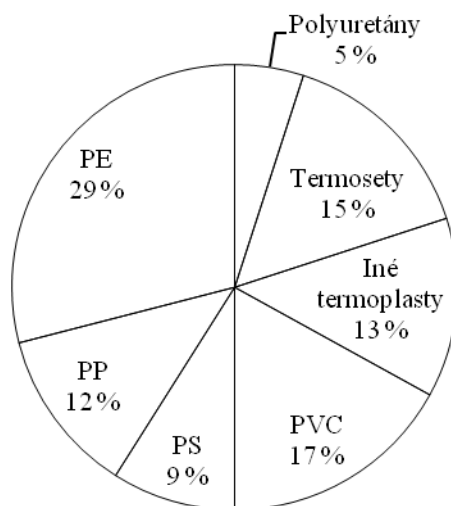
Uretánové skupiny $-\text{NH}-\text{COO}-$ sú estery karbamidovej kyseliny, hypoteticky nestabilnej (za normálnych podmienok nedosiahnuteľnej) kyseliny $[\text{R}-\text{NH}-\text{COOH}]$. Uretánové skupiny je možné syntetizovať rôznymi metódami, ale najdôležitejšou reakciou je reakcia medzi izokyanátmi a alkoholmi [3]:



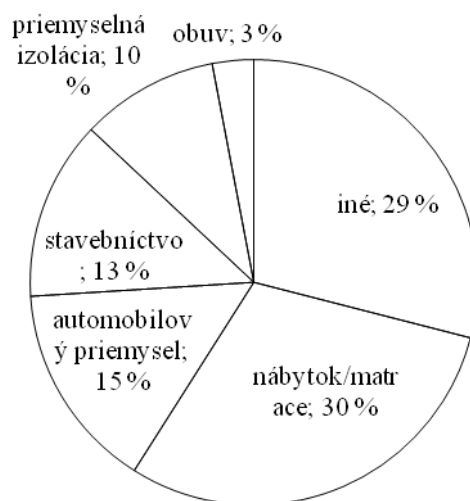
Prvý polyuretán bol syntetizovaný Dr. Ottom Bayerom reakciou diizokyanátu s polyesterom, majúcim dve koncové hydroxylové skupiny podľa nasledovnej rovnice:



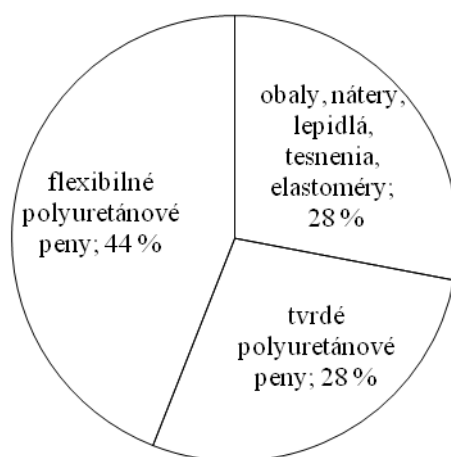
Polyuretány tvoria len 5 % z celosvetovej spotreby polymérov (obrázok 1). Obrázok 2 zobrazuje hlavné využitie polyuretánov a obrázok 3 znázorňuje, že okolo 72 % z celkových celosvetovo používaných polyuretánov sú peny (flexibilné, semiflexibilné a tvrdé peny).



Obrázok 1: Svetová produkcia polyuretánov a plastov [1]

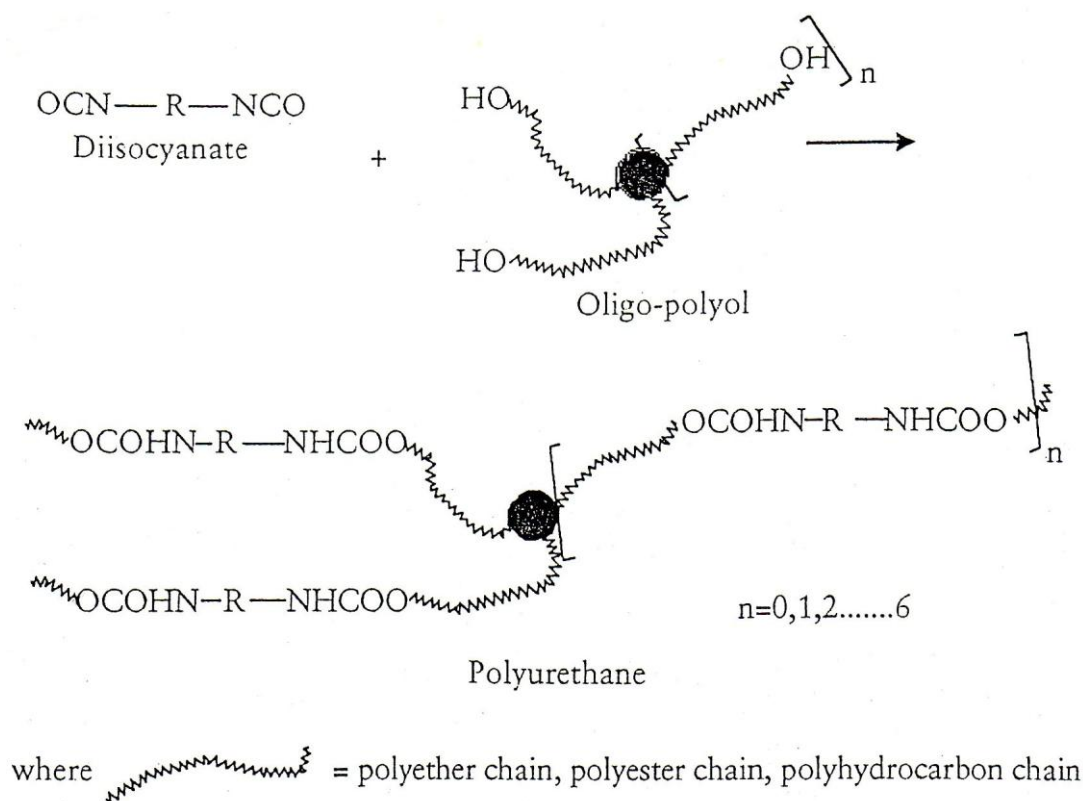


Obrázok 2: Hlavné využitie polyuretánov [1]



Obrázok 3: Svetová spotreba polyuretánov 2000–2002 [1]

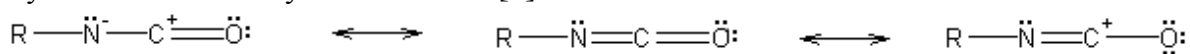
Vzhľadom na praktické a aplikačné využitie môžeme polyuretány rozdeliť do dvoch hlavných kategórii: pružné polyuretány (flexibilné peny, elastoméry, obaly, lepidlá, vlákna) a tvrdé polyuretány (tvrdé polyuretánové peny, konštrukčné peny, výrobky nahradzujúce drevo, pevné polyuretány) [1]. Uvedená všeobecná klasifikácia polyuretánov je založená prevažne na oligopolyolovej štruktúre. Teda hlavná reakcia syntézy polyuretánov je:



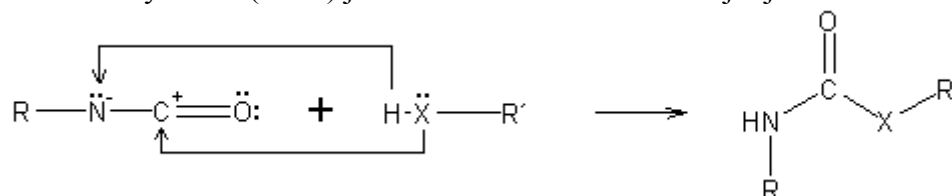
Obrázok 4: Hlavná reakcia syntézy polyuretánov [1]

2.2. Základná chémia polyuretánov

Vysoká reaktivita izokyanátovej skupiny so zložkami obsahujúcimi aktívny vodík môže byť vysvetlená nasledovnými štruktúrami [5]:



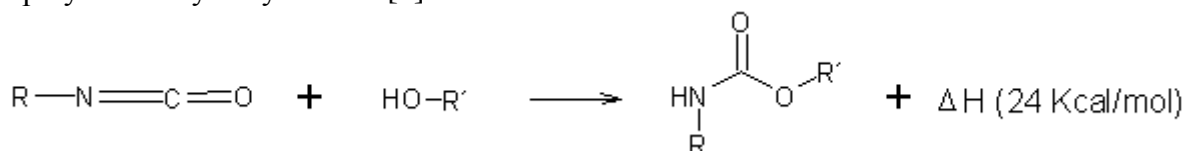
Elektrónová hustota je vyššia na kyslíkovom atóme, zatiaľ čo atóm uhlíka má najnižšiu elektrónovú hustotu. Spôsobuje to, že atóm uhlíka má kladný náboj, kyslíkový atóm má záporný náboj a dusíkový atóm prechodný záporný náboj. Reakcia izokyanatanu so zložkami obsahujúcimi aktívny vodík (HXR) je v skutočnosti adícia na dvojitej väzbe uhlík-dusík:



Nukleofilné centrum zložiek obsahujúcich aktívny vodík (kyslíkové atómy v prípade hydroxylových skupín alebo dusíkové atómy v prípade amínov) atakuje elektrofilný atóm uhlíka a pridáva vodík k dusíkovému atómu –NCO skupiny. Skupiny odoberajúce elektróny zvyšujú reaktivnosť –NCO skupín a naopak skupiny darujúce elektróny znižujú reaktivnosť –NCO skupín, oproti zložkám obsahujúcim aktívny vodík. Aromatický izokyanatan (R = aryl) je reaktívnejší než alifatický izokyanatan (R = alkyl). Sterická prekážka v –NCO alebo v HXR' skupine zjavne zmenšuje reaktivnosť [5].

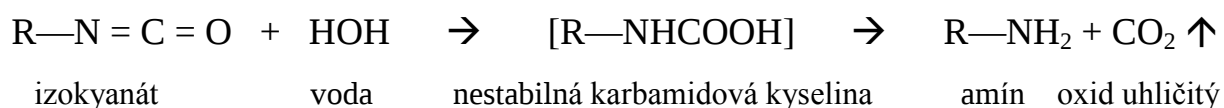
2.2.1. Reakcie izokyanátov s alkoholmi

Reakcia medzi izokyanátmi a alkoholmi je najdôležitejšia exotermická reakcia spojená s polyuretánovými syntézami [1]:

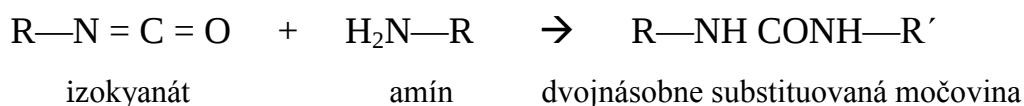


2.2.2. Reakcie izokyanátov s vodou

Reakcia medzi izokyanátmi a vodou vedie k tvorbe plynného oxidu uhličitého a močovínovej skupiny [7]. Táto reakcia je veľmi výhodná pre tvoriaci sa plyn, ktorý je nevyhnutný pre pórovitú štruktúru polyuretánových pien.



Amíny reagujú veľmi rýchlo s ostatnými molekulami izokyanátu a vytvárajú symetrickú disubstituovanú močovinu:



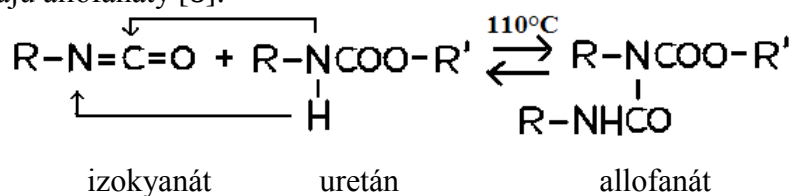
Reakcia izokyanátu s vodou je exotermickejšia než reakcia s alkoholmi a celkové uvoľnené teplo na jeden mól vody je okolo 47 kcal/mol. Je evidentné, že jeden mól vody reaguje s dvomi –NCO skupinami. Je to veľmi dôležité z dôvodu, aby sa dalo vypočítať korektné množstvo izokyanátu potrebného pre polyuretánovú formuláciu.

Pri výrobe polyuretánových pien je voda považovaná za chemické nadúvadlo, pretože tvorba plynu je dôsledkom chemickej reakcie.

Reakcia medzi izokyanátmi a alkoholmi (alebo vodou) je katalyzovaná terciárnymi amínmi so slabou stérickou prekážkou, niektoré z nich môžu obsahovať kovové zložky (cín, olovo alebo ortuť), ako napr.: trietyléndiamín, bis(2-dimetylaminoetyl)éter, N,N-dimetylcyklohexylamín, N,N-dimetyletanolamín, dibutylcín laurát a oktánan cínatý.

2.2.3. Reakcie izokyanátov s uretánmi

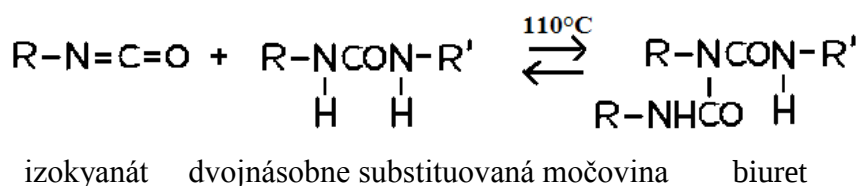
Uretánové skupiny môžu byť považované za zložky obsahujúce aktívny vodík, čo je spôsobené atómom vodíka prepojeného s atómom dusíka. Reakciou izokyanátu s uretánovou skupinou vznikajú allofanáty [8]:



Z dôvodu odčerpávania elektrónov na karbonylových skupinách má uretánová skupina oveľa nižšiu reaktivitu než amínová skupina –N–H, a aby sa podporil vznik allofanátu, sú potrebné vyššie teploty (väčšie ako 110 °C). Je dôležité pripomenúť, že vznik allofanátov je vratná reakcia.

2.2.4. Reakcie izokyanátov s močovinovými skupinami

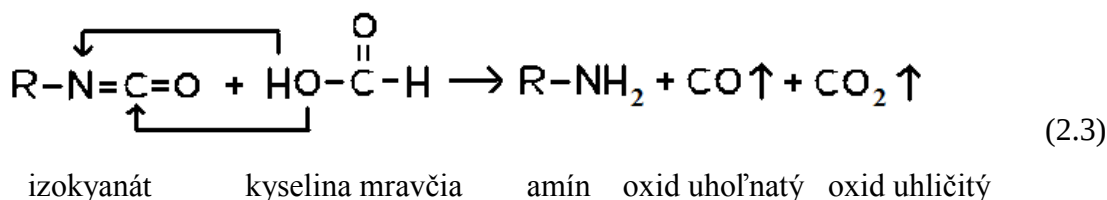
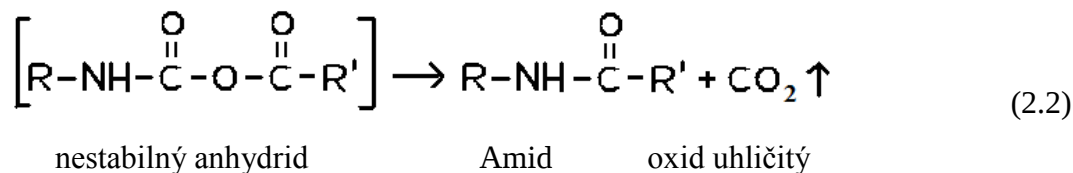
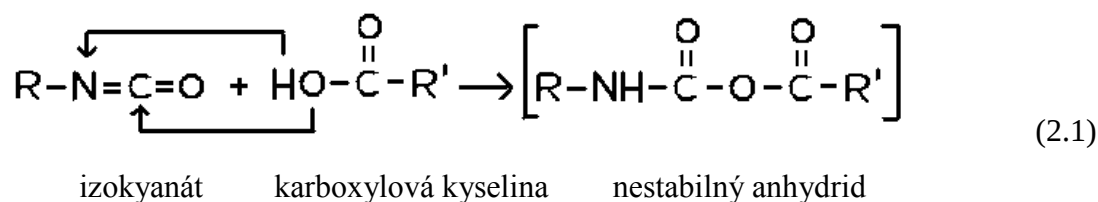
Podobne ako pri vzniku allofanátu, –N–H skupina močoviny reaguje s izokyanátom za vzniku biuretu:



Tiež podobne pri vzniku allophanátov, reakcia medzi močovinou a izokyanátom je rovnovážna reakcia a potrebuje taktiež vyššiu teplotu (viac ako 110 °C). Použitie nadbytku izokyanátu je v skutočnosti dodatkovým zdrojom sieťovania [1].

2.2.5. Reakcie izokyanátov s karboxylovými kyselinami

Reaktivita izokyanátov ku karboxylovým kyselinám je oveľa nižšia ako pri reakciách s amínmi, alkoholmi a s vodou. Finálnym produktom je amid a plynný oxid uhličitý:

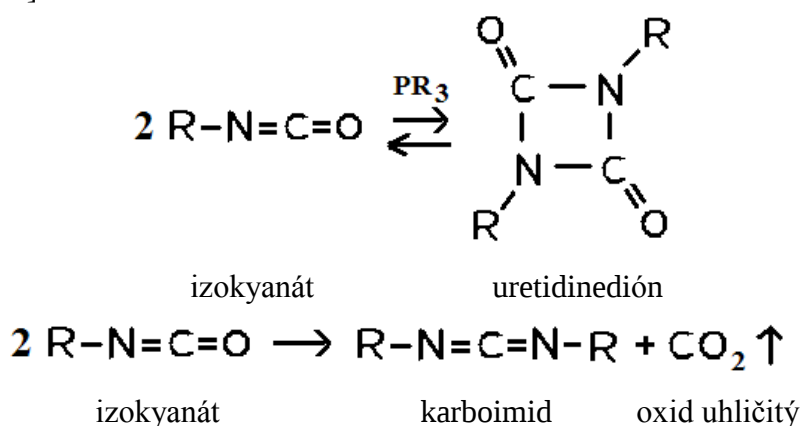


Špeciálnym prípadom je reakcia izokyanátovej skupiny s kyselinou mravčou. Jeden mól kyseliny mravčej generuje dva móly plynu: jeden mól oxidu uhličitého a jeden mól oxidu uhoľnatého. Kyselina mravčia (podobne ako voda) je považovaná za reakčné nadúvadlo (rovnica 2.3).

Izokyanáty majú niektoré dôležité reakcie bez prítomnosti aktívnych zložiek. Tieto reakcie sú dôležité v polyuretánovej chémii, dimerizácii, trimerizácii, tvorbe karbodiimidov a pri reakciách s epoxidovanými cyklickými anhydridmi [1].

2.2.6. Dimerizácia izokyanátov

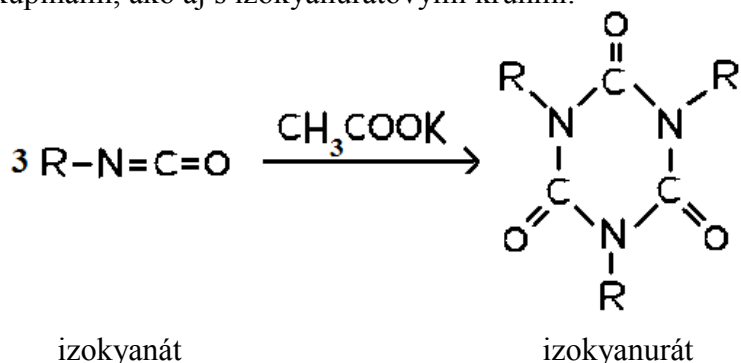
Izokyanáty poskytujú dva typy dimerizačných reakcií: vznik uretidinediónov alebo karbodiimidov [18]:



2.2.7. Trimerizácia izokyanátov

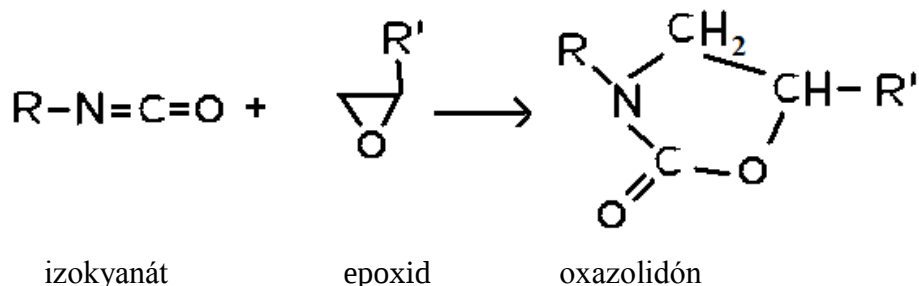
Trimerizácia izokyanátov je dôležitá reakcia $-\text{NCO}$ skupín, ktorá prebieha v prítomnosti špeciálnych katalyzátorov (ako napr. octan draselný, tris(dimetylaminometyl)fenol a iné) za vzniku heterocyklických izokyanurátových pien, čím vzniká vysoko sieťovaná štruktúra [9]. Reakcia sa používa pri výrobe izokyanurátových a uretánizokyanurátových pien, kde je potrebný nadbytok izokyanátu (izokyanátový index 200–600) [19]. Uretánové skupiny sú

prítomné vo výslednej štruktúre, získanej z reakcie –NCO skupín s oligopolyolovými hydroxylovými skupinami, ako aj s izokyanátovými kruhmi.



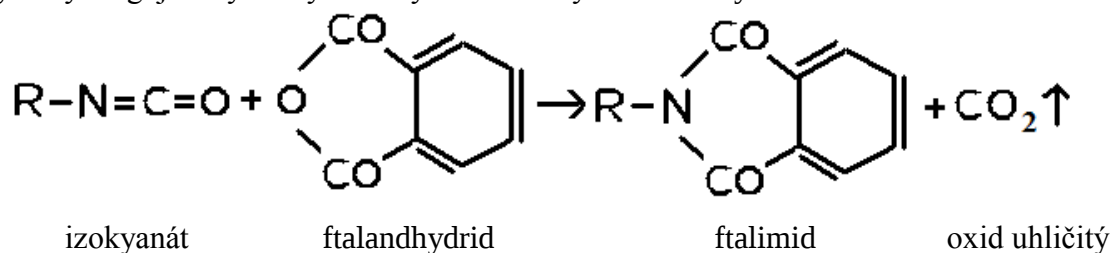
2.2.8. Reakcie izokyanátov s epoxidovými zložkami

Reakcia izokyanátovej skupiny –NCO s epoxidovými kruhmi v prítomnosti špeciálnych katalyzátorov vedie ku vzniku cyklických uretánov (oxazolidónov):

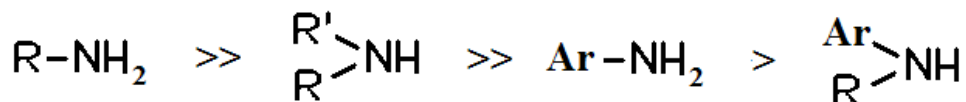


2.2.9. Reakcie izokyanátov s cyklickými anhydridmi

Izokyanáty reagujú s cyklickými anhydridmi na cyklické imidy:

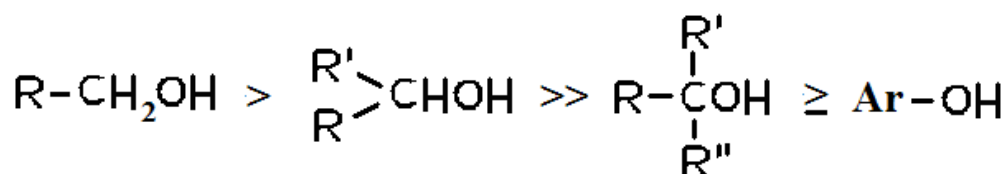


Tabuľka 1 zobrazuje relatívne reakčné rýchlosti izokyanátov voči rôznym zložkám obsahujúcim aktívny vodík. Všetky amíny sú oveľa reaktívnejšie ako hydroxylové zložky. Relatívne poradie je nasledujúce:



prim. alifatický amín >> sek. alifatický amín >> prim. aromatický amín > sek. aromat. amín

Primárne hydroxylové skupiny sú reaktívnejšie ako sekundárne hydroxylové skupiny a oveľa reaktívnejšie než terciárne alebo fenolické hydroxylové skupiny:



hydroxyl > sekundárny hydroxyl >> terciárny hydroxyl $\geq$ fenolový hydroxyl

Primárne hydroxylové skupiny sú približne trikrát reaktívnejšie ako sekundárne hydroxylové skupiny a dvestokrát reaktívnejšie ako terciárne hydroxylové skupiny [1].

Aby sme porozumeli závislosti efektu polyolovej štruktúry na vlastnosti polyuretánov, potrebujeme minimálne množstvo informácií o štruktúre a reaktivite izokyanátov.

Tabuľka 1: Relatívna reaktivita izokyanátov voči rôznym zložkám obsahujúcim aktívny vodík [1]

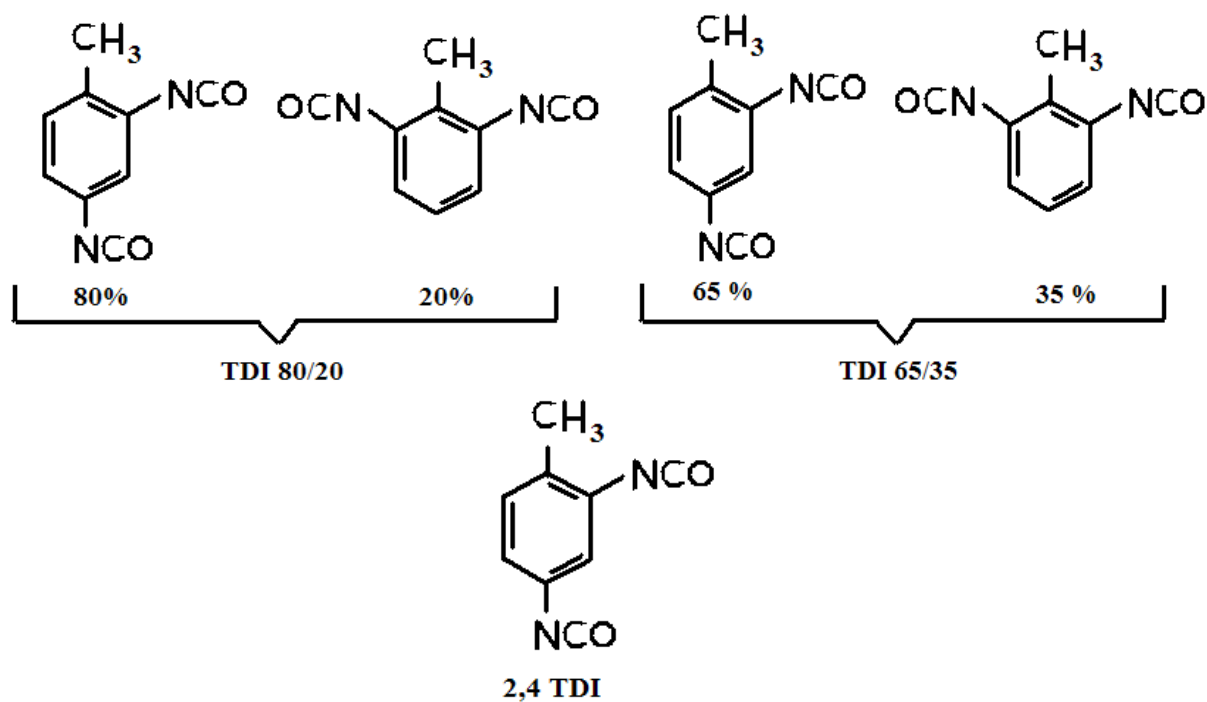
Zložky obsahujúce aktívny vodík	Vzorec	Relatívna reakčná rýchlosť (nekatalyzovaná pri 25 °C)
Primárny alifatický amín	R-NH ₂	2500
Sekundárny alifatický amín	R ₂ -NH	500–1250
Primárny aromatický amín	Ar-NH ₂	5–7,5
Primárny alkohol	R-CH ₂ -OH	2,5
Voda	HOH	2,5
Karboxylová kyselina	R-COOH	1
Sekundárny alkohol	R ₂ -CH-OH	0,75
Močovina	R-NH-CO-NH-R	0,375
Terciárny alkohol	R ₃ -C-OH	0,0125
Fenolický alkohol	Ar-OH	0,0025–0,0125
Uretán	R-NH-COOR	0,0025

Oligopolyoly pre polyuretány sú uvádzané na trh vo veľkom počte typov a štruktúr. Avšak, v praxi sa používajú obmedzené typy izokyanátov. Najdôležitejšie izokyanáty sú aromatické izokyanáty ako napr.: toluén diizokyanát (TDI) a difenylmetán diizokyanát (MDI). Alifatické izokyanáty ako hexametylén diizokyanát (HDI), izoforon diizokyanát (IPDI) alebo 4,4'-dicyklohexyl diizokyanát (HMDI) sa používajú v oveľa menšej miere, a to len pre špeciálne aplikácie [17]. TDI je komerčne používaná zmes izomérov 2,4 a 2,6 (TDI 80/20 má 80 % 2,4 TDI a 20 % 2,6 TDI; TDI 65/35 má 65 % 2,4 TDI a 35 % 2,6 TDI) alebo 2,4 TDI ako čistý izomér. Najdôležitejšie použitie TDI je vo výrobe flexibilnej polyuretánovej peny. Štruktúry obchodných TDI sú uvedené na obrázku 5 [10]:

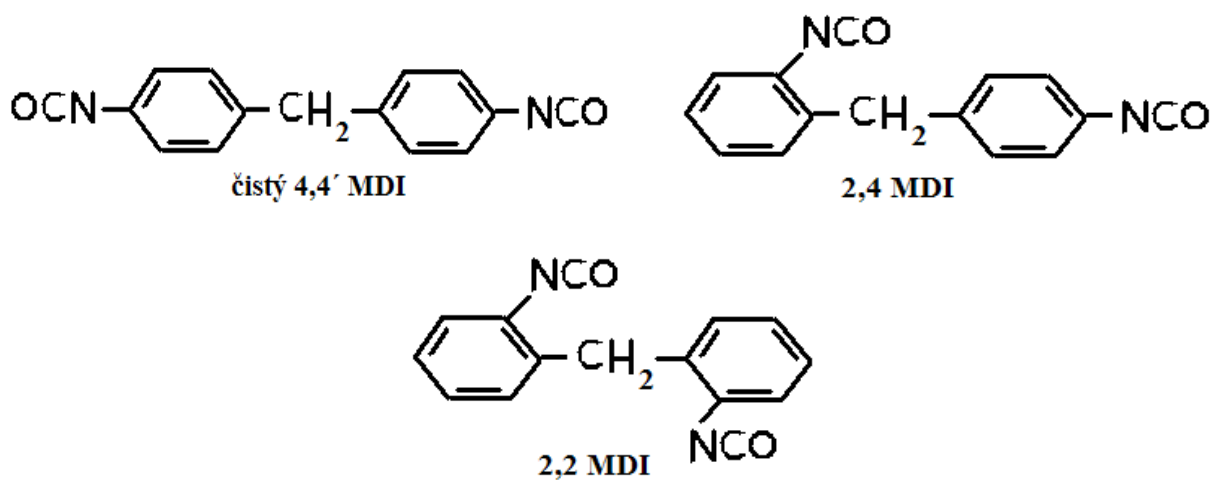
Druhý najvýznamnejší aromatický izokyanát je MDI, predávaný sa v rôznych formách a funkčnostiach, z ktorých sú najdôležitejšie: čistý MDI, surový MDI a polymérny MDI (PAPI).

Čistý MDI má dve –NCO skupiny/mol, je používaný hlavne 4,4' izomér, ale je možné použiť aj 2,2 a 2,4 izoméry. Hlavné použitie čistého MDI (hlavne 4,4' izoméru) je: polyuretánové

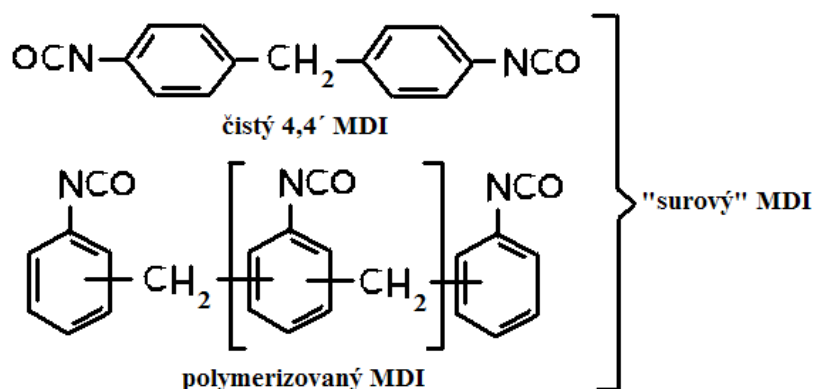
elastoméry, mikrobunkové elastoméry a niektoré flexibilné peny. Štruktúry čistých izomérov MDI sú zobrazené na obrázku 6.



Obrázok 5: Chemické štruktúry obchodných toluén diizokyanátov (TDI) [1]



Obrázok 6: Chemické štruktúry čistých MDI [1]



Obrázok 7: Chemická štruktúra surového MDI [1]

Surový MDI je zmesou izoméru 4,4' MDI (cca 48–50 %) a izomérov s vysokou molekulovou hmotnosťou (MW), ktoré majú 3, 4, 5 a viac aromatických kruhov s funkčnosťou 2–3 –NCO/mol (pozri obrázok 7).

Tabuľka 2: Hlavné charakteristiky komerčných TDI [1]

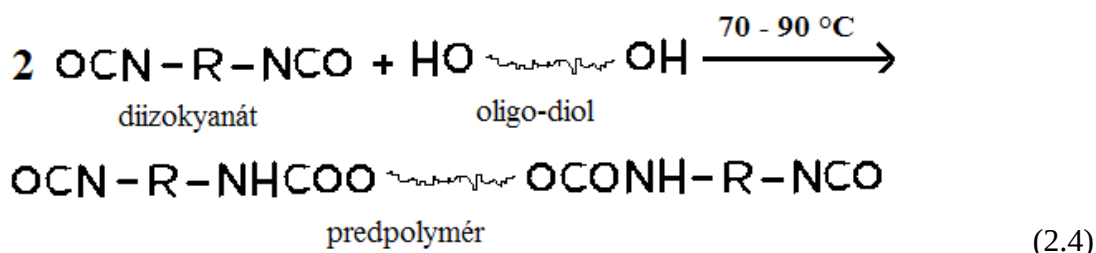
Druh	TDI 80/20	TDI 65/35	2,4 TDI
Forma	kvapalná	kvapalná	kvapalná
Molekulová hmotnosť (g/mol)	174,16	174,16	174,16
Ekvivalentná hmotnosť (g/OH skupinu)	87,08	87,08	87,08
Bod varu (°C pri 0,101 MPa)	251	251	251
Bod tuhnutia (°C)	14	8,5	21,4

Tabuľka 3: Hlavné charakteristiky komerčných MDI [1]

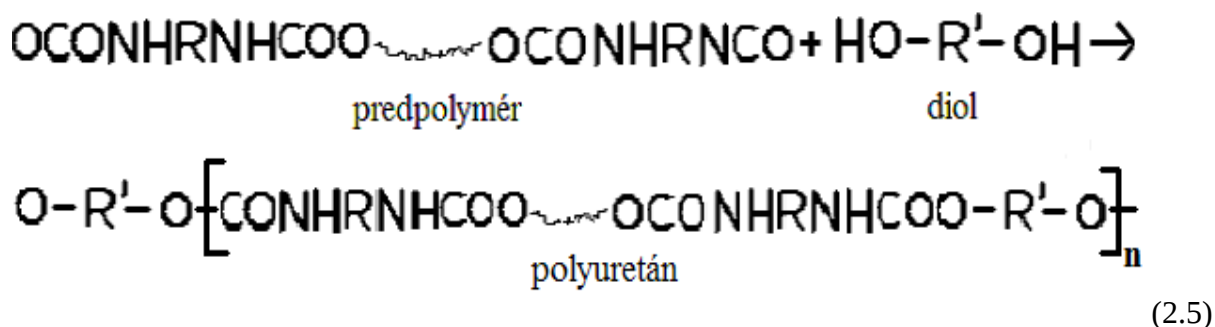
Druh	Čistý MDI 80/20	Polymerizovaný MDI 65/35
Forma	pevná	kvapalná
Molekulová hmotnosť (g/mol)	250	>450
Funkčnosť (–NCO skupín/mol)	2	2–3
Ekvivalentná hmotnosť (g/OH skupinu)	125	>225
Bod varu (°C pri 665 Pa)	194	-

2.2.10. Technika predpolyméru

Predpolyméry vznikajú reakciou diizokyanátu s oligopolyolom pri mólovom pomere (diizokyanát) : (OH skupina) 1 : 1, v skutočnosti len jedna skupina diizokyanátu reaguje s jednou skupinou polyolu. Vytvorí sa štruktúra s voľnými koncovými –NCO skupinami, ktorá sa nazýva „predpolymér“ (pozri rovnicu 2.4):



Pri reakcii predpolyméru s reťazovým rozširovačom (etylénglykol, dietylénglykol, bután-1,4-diol alebo diamín) sa tvoria polyuretány s vysokou molekulovou hmotnosťou (pozri rovnicu 2.5):



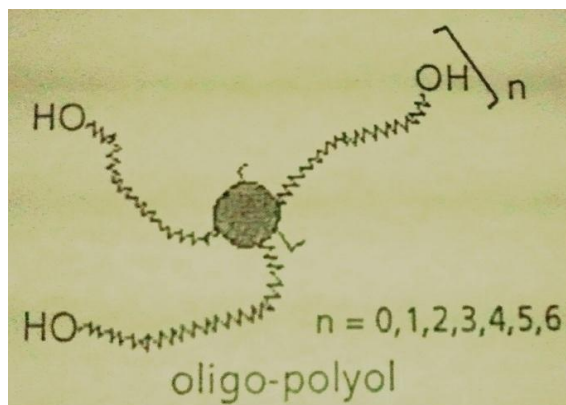
Táto „technika predpolyméru“ sa často využíva pri výrobe polyuretánových elastomérov, obalov, náterov, tesniacich prostriedkov, flexibilných pien, monokomponentov polyuretánov, atď [1].

2.3. Všeobecná charakteristika oligopolyolov

Polyoly používané v polyuretánovom priemysle sa delia zo štruktúrneho hľadiska do dvoch skupín. Prvú skupinu tvoria polyoly s nízkou molekulovou hmotnosťou, ktoré majú pevnú a konkrétnu molekulovú hmotnosť (napr.: propylénglykol, etylénglykol, dipropylénglykol, dietylénglykol, bután-1,4-diol, neopentylglykol, trietanolamín, glycerol, atď). Tieto polyoly sú bežne používané v polyuretánovom priemysle ako reťazové rozširovače (polyoly s dvomi hydroxylovými skupinami nazývanými dioly) alebo ako sieťovače (polyoly s viac ako dvomi hydroxylovými skupinami/mol, napr.: trioly, tetraoly, atď) [12].

Druhú skupinu polyolov tvoria polyméry s nízkou molekulovou hmotnosťou (oligoméry s maximálnou molekulovou hmotnosťou 10000 daltonov) s koncovými hydroxylovými skupinami, nazývanými oligopolyoly, ktoré majú priemernú molekulovú hmotnosť a molekulovú distribúciu homologických foriem.

Všeobecný vzorec oligopolyolov je znázornený na obrázku 8:



Obrázok 8: Hlavný vzorec oligopolyolov pre polyuretány [1]

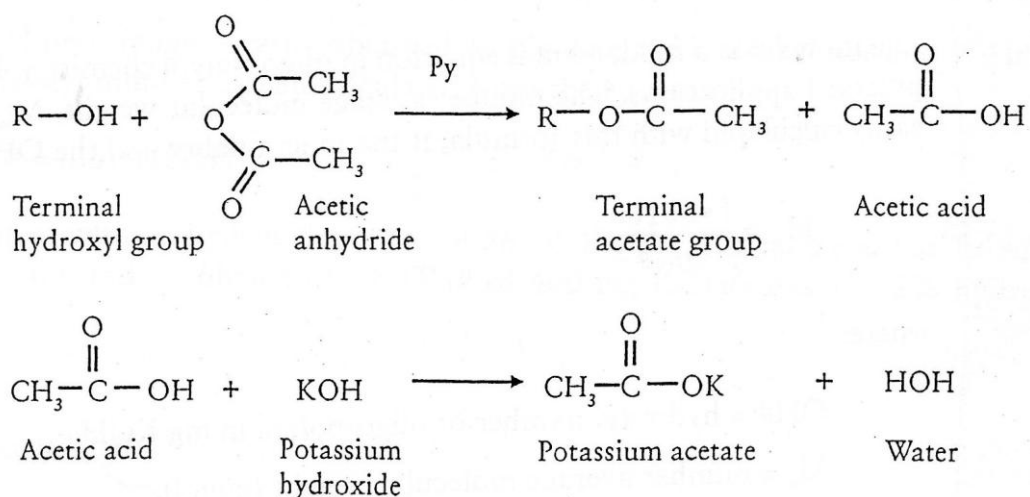
kde:

-  → chemická organická štruktúra (alifatická, cykloalifatická, aromatická, heterocyklická, atď.),
-  → oligomerický reťazec (polyéterový reťazec, polyesterový reťazec, polyuhl'ovodíkový reťazec, polysiloxánový reťazec, atď.),
-  → koncová hydroxylová skupina,
- n → počet reťazcov odvodených z jednej hydroxylovej skupiny,
- $f = n + 2$ (celkový počet hydroxylových skupín/mol = funkčnosť).

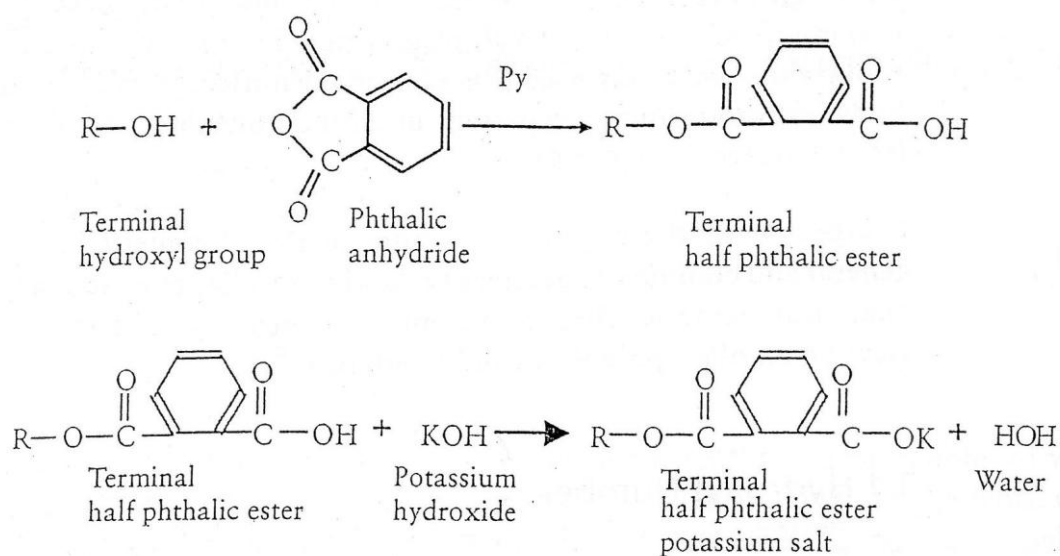
Oligopolyoly môžu mať dve až sedem, maximálne osem hydroxylových skupín/mol. Polyoly s vyšším počtom hydroxylových skupín/mol sú zriedka používané (napr. polyoly s dendritickou štruktúrou). Oligopolyoly s jednou hydroxylovou skupinou/mol sú prítomné vo všetkých polyéterpolyoloch na báze propylénoxidu.

2.3.1. Hydroxylové číslo

Prvou všeobecnou charakteristikou oligopolyolov je prítomnosť koncových hydroxylových skupín. Hydroxylové číslo je definované ako kvantitatívny podiel množstva hydroxylových skupín, ktoré sú k dispozícii pre reakciu s izokyanátmi. Hydroxylové číslo (alebo hydroxylový index) je vyjadrené v mg KOH/g vzorky. Najdôležitejšia analytická metóda pre stanovenie hydroxylového čísla (OH#) je reakcia koncových hydroxylových skupín s organickými anhydridmi (anhydrid kyseliny octovej alebo anhydrid kyseliny fťalovej) [1]. Kyslé karboxylové skupiny vyplývajúce z tejto reakcie sú neutralizované s ekvimolárnym množstvom hydroxidu draselného.



Obrázok 9: Reakcia s anhydridom kyseliny octovej [1]



Obrázok 10: Reakcia s anhydridom kyseliny ftalovej [1]

Obrázky 9 a 10 znázorňujú, že na jednu hydroxylovú skupinu je pri neutralizácii spotrebovaný jeden mol KOH (56 100 mg KOH). Uvažujeme molekulovú hmotnosť (MW) nejakého oligopolyolu, číselný stred molekulovej hmotnosti (M_n), počet hydroxylových skupín/mol, funkčnosť (f). Hydroxylové číslo tohto oligopolyolu je vypočítané nasledovným spôsobom: na 1 mol oligo-polyolu majúceho f hydroxylových skupín/mol je potrebných $f \cdot 56\,100$ mg KOH. Ak chceme dosiahnuť hydroxylové číslo (OH#) vyjadrené v mg KOH/g, celkové množstvo KOH v miligramoch musíme vydeliť číselným stredom molekulovej hmotnosti (M_n) oligopolyolu:

$$\text{OH\#} = (f \cdot 56\,100)/M_n \quad (2.6)$$

Rovnica 2.6 je základnou rovnicou, ktorá má dôležité praktické využitie v chémii oligopolyolov. Ak je funkčnosť (f) a hydroxylové číslo ($\text{OH\#}$) známe, môžeme vypočítať číselný stred molekulovej hmotnosti (M_n) oligopolyolov podľa rovnice [1]:

$$M_n = (f \cdot 56\,100)/\text{OH\#} \quad (2.7)$$

kde:

$\text{OH\#}$ = hydroxylové číslo oligopolyolu v mg KOH/g,

M_n = číselný stred molekulovej hmotnosti (g/mol),

f = funkčnosť,

56 100 = ekvivalentná hmotnosť KOH v miligramoch.

2.3.1.1. Hydroxylový percentuálny podiel

Hydroxylový percentuálny podiel (% OH) je ďalšou charakteristikou vyjadrujúcou koncentráciu hydroxylových skupín v určitom polyole [1]. Súčet atómových hmotností v OH skupine je $16+1 = 17$ g/OH skupinu.

Hydroxylový percentuálny podiel je definovaný ako gravimetrický percentuálny podiel všetkých hydroxylových skupín v danej molekule oligopolyolu:

$$\% \text{ OH} = (f \cdot 17)/M = (f \cdot 17)/(f \cdot 56\,100/\text{OH\#}) \rightarrow \% \text{ OH} = \text{OH\#}/33 \quad (2.8)$$

Hydroxylový percentuálny podiel je ľahko vypočítaný vydelením hydroxylového čísla ($\text{OH\#}$) číslom 33. Hydroxylové číslo je potom vypočítané podľa rovnice:

$$\text{OH\#} = 33 \cdot (\% \text{ OH}) \quad (2.9)$$

2.3.2. Funkčnosť

Funkčnosť je druhá dôležitá charakteristika oligopolyolov a je definovaná ako počet hydroxylových skupín na jednu molekulu oligopolyolu [1]. Určiť funkčnosť oligopolyolu nie je jednoduché. Stará metóda je založená na zisťovaní konverzie v gélovom bode reakcie, medzi polyolom a diizokyanátom. Funkčnosť je stanovená pomocou dobre známej Floryho rovnice $p = 2/f$, kde p je konverzia v gélovom bode a f je stredná funkčnosť reakčného systému.

Na stanovenie funkčnosti polyéterpolyolov bola vypracovaná NMR metóda. Najpoužívanejšia a najpraktickejšia metóda na stanovenie funkčnosti sa opiera o odhad molekulovej hmotnosti (MW) oligopolyolov. Spomenutá metóda platí pre zložky z nízkou molekulovou hmotnosťou (MW <10 000 jednotiek Daltona) ako aj pre plynovú tlakovú osmometriu (VPO) alebo gélovú permeačnú chromatografiu (GPC). Funkčnosť je vypočítaná podľa základnej rovnice 2.10:

$$M_n = (f \cdot 56\,100)/\text{OH\#} \quad (2.10)$$

V prípade zmiešania dvoch oligopolyolov s rozdielnymi funkčnosťami (f_1 a f_2) bude ekvivalentná funkčnosť zmesi oligopolyolov (f_e) vypočítaná podľa rovnice 2.11:

$$f_e = x_1 \cdot f_1 + x_2 \cdot f_2, \quad (2.11)$$

kde x_1 a x_2 sú mólové pomery každého oligopolyolu v zmesi, a f_1 a f_2 sú funkčnosti príslušných oligopolyolov.

Priemerná funkčnosť zmesi polyolov môže byť vypočítaná jednoduchým spôsobom, a to vydelením celkového počtu hydroxylových skupín celkovým počtom molekúl.

$$f_e = (\text{celkový počet hydroxylových skupín})/(\text{celkový počet molekúl}); [f_e] = \text{OH skupín/mol}$$

V zložení polyolu sú prítomné:

n_1 = móly polyolu s funkčnosťou f_1

n_2 = móly polyolu s funkčnosťou f_2

n_i = móly polyolu s funkčnosťou f_i

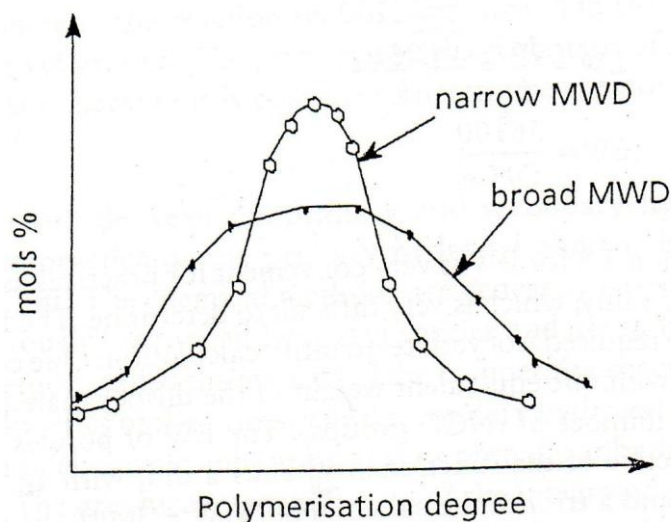
$$f_e = (n_1 \cdot f_1 + n_2 \cdot f_2 + \dots + n_i \cdot f_i)/(n_1 + n_2 + \dots + n_i) \quad (2.12)$$

2.3.3. Molekulová hmotnosť a molekulová hmotnostná distribúcia

Molekulová hmotnosť (MW) oligopolyolov je vypočítaná zo vzťahu 2.13 v prípade, že funkčnosť (f) a hydroxylové číslo (OH#) sú známe. V skutočnosti je to presný spôsob určenia molekulovej hmotnosti kvantitatívnymi analýzami koncových funkčných skupín, v našom prípade hydroxylových skupín.

Molekulová hmotnostná distribúcia (MWD) je dôležitou charakteristikou oligopolyolov, rozlišujúca oligopolyoly od polyolov organickej chémie s nízkou molekulovou hmotnosťou. Rovnako ako u všetkých polymérov, je molekulová hmotnostná distribúcia (alebo index polydisperzity) oligopolyolov daná pomerom medzi molekulovou hmotnosťou (M_w) a priemerným číslom molekulovej hmotnosti (M_n), pričom obidva parametre sú určené pomocou GPC analýzy [12].

$$\text{MWD} = M_w/M_n \quad (2.13)$$



Obrázok 11: Všeobecné aspekty oligopolyolov MWD krivky [1]

Užšia molekulová hmotnostná distribúcia ukazuje, že väčšina molekulových foriem sa nachádza vo veľmi úzkom intervale polymerizačného stupňa. Polyméry s extrémne úzkou MWD sa nazývajú monodisperzné polyméry (všetky makromolekuly majú tú istú molekulovú

hmotnosť), ktoré sa náročne získavajú syntetickými metódami. Reálne monodisperzné polyméry (napr.: bielkoviny, nukleové kyseliny (DNA), atď.) sú produkované len v prírode. Praxou vo výrobe polyuretánov sa dokázalo, že oligopolyoly s úzkou molekulovou hmotnostnou distribúciou poskytujú oveľa lepšie fyzikálno-mechanické vlastnosti výsledných polyuretánov ako oligopolyoly so širokou molekulovou hmotnostnou distribúciou, obzvlášť v oblasti elastických polyuretánov (elastoméry, pružné peny, atď.), ktoré sú založené na vysokej molekulovej hmotnosti oligopolyolov.

2.3.4. Ekvivalentná hmotnosť

Ekvivalentná hmotnosť (EW) oligopolyolov je definovaná ako molekulová hmotnosť oligopolyolu vydelená jeho funkčnosťou:

$$EW = M/f = [(f \cdot 56100)/(OH\#)]/f \rightarrow EW = 56100/(OH\#) \quad (2.14)$$

Rovnica (2.14) pre výpočet ekvivalentnej hmotnosti je veľmi vhodná pre praktické použitie, pretože nezáleží na funkčnosti, ktorá sa náročne určuje. Ekvivalentná hmotnosť (EW) oligopolyolu je veľmi úspešná pri výpočte požadovaného množstva izokyanátu. Jedna ekvivalentná hmotnosť oligopolyolu reaguje s jednou ekvivalentnou hmotnosťou diizokyanátu (molekulová hmotnosť izokyanátu vydelená počtom –NCO skupín) [1]. Ekvivalentná hmotnosť polyolov so zhodným hydroxylovým číslom je rovnaká bez ohľadu na funkčnosť. Ekvivalentnú hmotnosť možno vypočítať podľa vzťahu 2.15:

$$EW = M/f = [(f \cdot 17)/(\% OH)]/f \rightarrow EW = 17/(\% OH) \quad (2.15)$$

2.3.5. Obsah vody

Obsah vody je vyjadrený ako percentuálny podiel voľnej, nechemicky viazanej vody v oligopolyole [1]. Obsah vody sa stanovuje pomocou klasickej Karl-Fischerovej metódy, ktorá je popísaná podrobne pre oligopolyoly v ASTM D4672 a ISO 14897. Pravidlom je, že obsah vody pre väčšinu oligopolyolov je akceptovateľný v rozmedzí 0,05–0,10 %.

2.3.6. Primárny hydroxylový obsah

Koncové hydroxylové skupiny v oligopolyoloch sú len primárne alebo sekundárne hydroxylové skupiny. Z dôvodu nižšej reaktivity s izokyanátmi nemôžu mať oligopolyoly koncové terciárne hydroxylové skupiny alebo fenolové skupiny. Primárne hydroxylové skupiny sú približne 3–3,3-krát reaktívnejšie ako sekundárne hydroxylové skupiny v nekatalyzovaných reakciách s izokyanátmi.

Oligopolyoly obsahujúce koncové primárne hydroxylové skupiny sú reaktívnejšie v reakcii s izokyanátom, než oligopolyoly majúce iba sekundárne hydroxylové skupiny. Obsah primárnych hydroxylových skupín oligopolyolov je dôležitá charakteristika, pretože je možné určiť potenciálnu reaktivitu s izokyanátom.

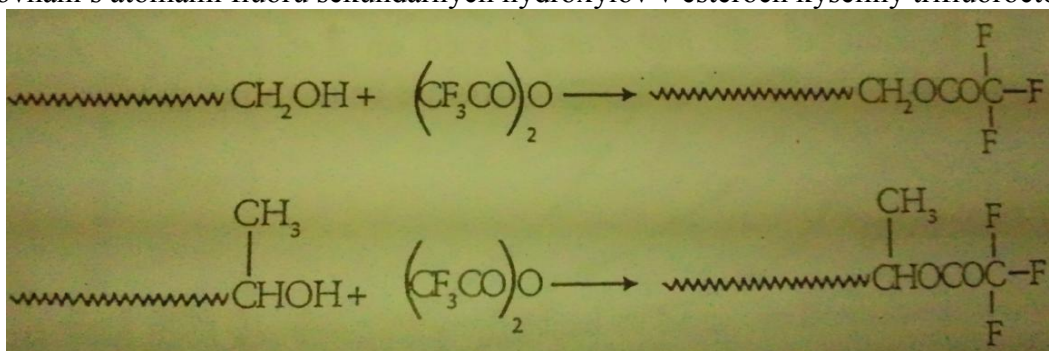
Veľká podobnosť medzi primárnymi a sekundárnymi hydroxylovými skupinami sťažuje praktické určenie obsahu primárnych hydroxylových skupín pri reakciách so špecifickými chemickými reagentmi. Chemické metódy (v skutočnosti analytické kinetické metódy) sú obvykle založené na rozdielnej reaktivite hydroxylových skupín. Prvá metóda, nazývaná metódou konkurenčných reakčných kinetík sa zakladá na kinetike druhého poriadku primárnych a sekundárnych hydroxylových skupín v reakciách so všeobecným reagentom,

menovite anhydridom kyseliny octovej alebo anhydridom kyseliny ftalovej (metóda Hanna a Siggia).

Špecifickým reaktantom na stanovenie primárnej hydroxylovej skupiny je trifenylchlórmetán, ktorý má veľmi reaktívny chlórový atóm a masívny substituent (trifenylmetyl). Kvôli sterickej prekážke trifenylchlórmetánu sa prednostne uskutočňuje selektívna reakcia s primárnymi hydroxylovými skupinami. Žiaľ, presnosť nie je veľmi vysoká, pretože sekundárne hydroxylové skupiny reagujú len vo veľmi malom rozsahu (8–10 %). Ak pred stanovením kalibračnej krivky bude vykonaný a skorigovaný reálny obsah primárnych hydroxylových skupín znížením množstva zreagovaných sekundárnych hydroxylových skupín, dosiahneme presnejšiu metódu [13].

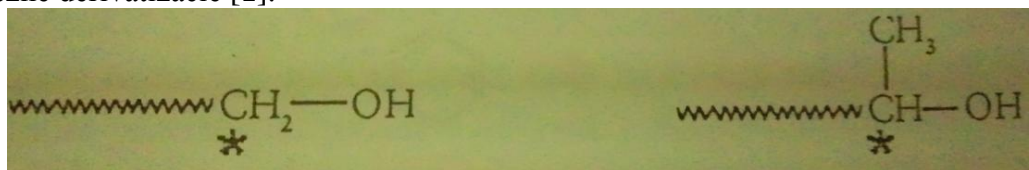
Metóda je veľmi jednoduchá a vyžaduje iba neutralizáciu výslednej kyseliny chlorovodíkovej so silným zásaditým roztokom so známou koncentráciou. Najpresnejšie a najpoužívanéjšie metódy na stanovenie primárnych hydroxylov sú dve NMR spektroskopické metódy a to: ^{19}F NMR a ^{13}C NMR. Obe metódy sú podrobne popísané v ASTM D4273.

Testovacia metóda A – ^{19}F NMR spektroskopia, je založená na derivatizácii koncových skupín oligopolyolu s anhydridom kyseliny trifluóroctovej. Atóm fluóru v estere kyseliny trifluóroctovej z primárnych hydroxylov má úplne rozdielny chemický posun v porovnaní s atómami fluóru sekundárnych hydroxylov v esteroch kyseliny trifluóroctovej.



^{19}F NMR (presnejšia ako ^{13}C NMR) metóda je jednou z najpresnejších metód na stanovenie primárnych hydroxylov. Je vhodná pre oligopolyoly (najmä polyéterpolyoly) s hydroxylovými číslami v rozmedzí 24–300 mg KOH/g a primárnym hydroxylovým percentom v rozmedzí od 2 do 98 %.

Metóda B – ^{13}C NMR spektroskopia, je založená na rozdielne chemických posunov zodpovedajúcich atómu uhlíka spojeného s primárnym hydroxylom (asi 61–63 ppm, vnútorný štandard tetrametylsilán) v porovnaní s chemickými posunmi zodpovedajúceho atómu uhlíka spojeného so sekundárnou hydroxylovou skupinou (okolo 69–70 ppm s tetrametylsilanom ako vnútorným štandardom). ^{13}C NMR metóda je jednoduchá, pretože nepotrebuje žiadne predbežné derivatizácie [1].



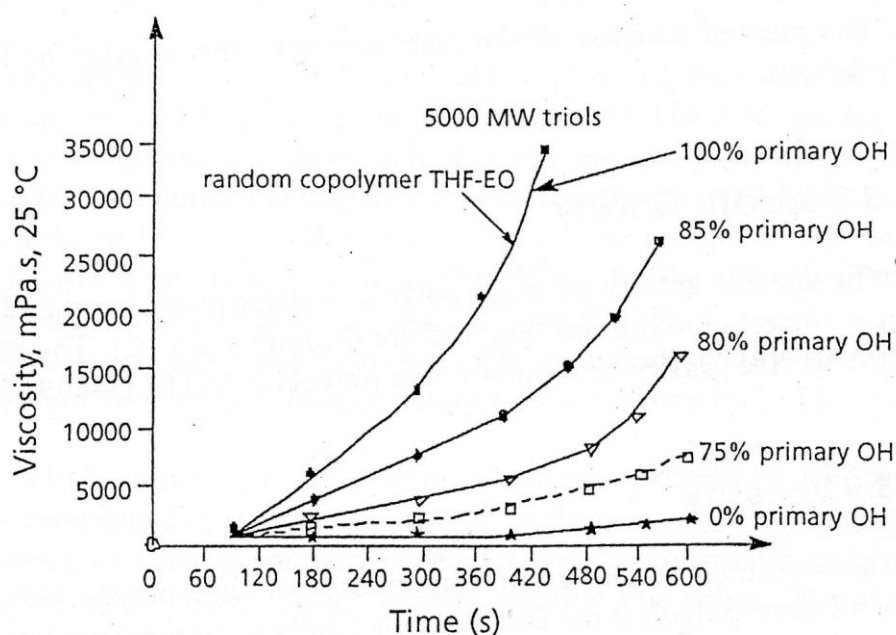
^{13}C NMR metóda je vhodná pre oligopolyoly s hydroxylovými číslami v rozmedzí 24–109 mg KOH/g a obsahom primárnych hydroxylov v rozmedzí 10–90 %. V oboch spektroskopických NMR metódach je povrch zodpovedajúci primárnym hydroxylovým

skupinám vydelený súčtom povrchov zodpovedajúcich primárnym a sekundárnym hydroxylovým skupinám. Podiel sa vyjadruje v percentách.

2.3.7. Reaktivita

Všetky oligopolyoly sa používajú na vytváranie polyuretánov s vysokou molekulovou hmotnosťou v reaktívnom procese, čoho je dôsledkom reakcia koncových hydroxylových skupín oligopolyolov s polyizokyanátmi. Reaktivita oligopolyolov pri výrobe polyuretánov je veľmi dôležitá praktická vlastnosť. Reaktivita je mierou reakčnej rýchlosti oligopolyolov s izokyanátmi z dôvodu, aby vznikom finálny polyuretánový polymér. Jednou praktickou metódou je meranie viskozity v čase pomocou Brookfieldovho viskozitného testu (BVT), špeciálne používaného na stanovenie reaktivity etylénoxidu limitovaných polyéterpolyolov. Obrázok 12 zobrazuje vplyv obsahu primárnych hydroxylov na reaktivitu etylénoxidu limitovaného polyétertriolu od molekulovej hmotnosti 5000 jednotiek Daltona [1].

Je známe, že oligopolyoly s nízkou reaktivitou (0 % primárnych hydroxylov, majúce iba sekundárne hydroxyly) majú najmenší nárast viskozity v čase. Naopak, polyoly (85–100 % obsahu primárnych hydroxylov) s veľmi vysokou reaktívnosťou, majú najväčší nárast viskozity v čase.



Obrázok 12: Vplyv obsahu primárnych hydroxylov na reaktivitu oligopolyolov. THF: tetrahydrofurán, EO: etylénoxid [1]

2.3.8. Merná hmotnosť

Merná hmotnosť oligopolyolov sa stanovuje klasickou metódou pomocou pyknometra pri konštantnej teplote (zvyčajne 25 °C). Štandardná testovacia metóda na stanovenie mernej hmotnosti polyolov je ASTM D4669 [14].

2.3.9. Viskozita

Viskozita je dôležitá vlastnosť oligopolyolov. Špeciálnou charakteristikou všetkých oligopolyolov je skutočnosť, že prakticky všetky z nich sú kvapalné pri izbovej teplote alebo pri nižších teplotách (40–60 °C). Táto skutočnosť je veľmi dôležitou technologickou výhodou, pretože vysoká molekulová hmotnosť polyuretánového polyméru je dosiahnutá len použitím kvapalných a ľahko spracovateľných medziproduktov s nízkou alebo strednou viskozitou. Viskozita naznačuje spracovateľnosť oligopolyolu [1].

Viskozita oligopolyolu sa určuje pomocou Brookfieldovho viskozimetra. Štandardná testovacia metóda na stanovenie viskozity oligopolyolov je ASTM D 4878. Skladá sa z dvoch testovacích metód, A a B, použiteľných pre viskozity v rozmedzí 0,01–1000 Pa·s, alebo pre pevné polyoly (napr. polytetrahydrofurán) pri 50 °C. Skúšobná metóda A je určená pre oligopolyoly s veľmi vysokou viskozitou.

2.3.10. Farba

Štandardná testovacia metóda na stanovenie farby oligopolyolov (podľa Gardnerovej alebo APHA farebnej stupnice) je ASTM D4890 [1]. APHA farebná stupnica sa používa pre veľmi svetlé alebo bezfarebné oligopolyoly (napr. polyéterpolyoly s vysokou molekulovou hmotnosťou alebo polyesterové polyoly). Gardnerova farebná stupnica sa používa pre oligopolyoly, ktoré majú intenzívnejšiu farbu, žltej až hnedej farby (napr. polyéterpolyoly založené na sacharóze alebo polyoly na báze o-toluéndiamínu). Svetlá farba oligopolyolov zvyšuje ich obchodnú hodnotu a je známkou toho, že produkt nebol zdegradovaný počas procesu syntézy.

2.3.11. Číslo kyslosti

Reakcia oligopolyolov s polyizokyanátmi je katalyzovaná terciárnymi amínmi. Prítomnosť zvyškovej kyslosti znižuje katalytickú aktivitu terciárnych amínov pri acidobázickej neutralizácii. Aby sa zabránilo negatívnemu vplyvu na reaktivitu pri syntéze polyuretánu, je veľmi dôležité starostlivo kontrolovať kyslosť oligopolyolov. Číslo kyslosti udáva množstvo kyslých skupín v oligopolyole. Je vyjadrené ako množstvo hydroxidu draselného v miligramoch potrebného na neutralizáciu jedného gramu vzorky kyselín. Stanovenie čísla kyslosti je dôležité pre správne určenie a korekciu hydroxylového čísla (OH#). Pre väčšinu oligopolyolov je najvyššia prípustná hodnota čísla kyslosti v rozmedzí 0,05–0,10 mg KOH/g. Pre niektoré polyoly (polyesterové polyoly alebo reaktívne retardéry horenia) sa maximálna prípustná kyslosť pohybuje okolo 2 mg KOH/g. Číslo kyslosti polyolov sa stanovuje podľa ASTM D4662 [16].

Niektoré oligopolyoly majú špecifické a zvláštne vlastnosti, ktoré budú zhrnuté v nasledujúcich riadkoch. Napríklad: nenasýtenosť a obsah etylénoxidu sú charakteristické pre polyéter polyoly a pre kopolymér propylénoxid – etylénoxid. Obsah fosforu a brómu je charakteristický pre reaktívne retardéry horenia, aromaticita je charakteristická pre aromatické polyoly.

Bez ohľadu na chemické štruktúry oligopolyolov môžeme zhrnúť niektoré ich všeobecné a spoločné charakteristiky:

- Všetky oligopolyoly majú nízku molekulovú hmotnosť polymérov, v rozsahu charakteristickom pre oligoméry (molekulová hmotnosť <10000 jednotiek Daltona).

- Všetky oligopolyoly majú telechelické koncové hydroxylové skupiny s nízkou molekulovou hmotnosťou polymérov (hydroxylové skupiny ukončené telechelickými oligomérmi).
- Všetky oligopolyoly majú primárne alebo sekundárne hydroxylové skupiny, ale nemajú terciárne hydroxylové skupiny.
- Všetky oligopolyoly majú funkčnosť a počet hydroxylových skupín na jeden mól v rozsahu 2–8 hydroxylových OH skupín/mól.
- Transformácia všetkých oligopolyolov v polyuretánových polyméroch s vysokou molekulovou hmotnosťou je založená na reaktívnych procesoch v dôsledku chemickej reakcie.
- Všetky oligopolyoly sú kvapalné pri izbovej teplote (25 °C) a pri nižších teplotách (40–60 °C), vzhľadom na nízku viskozitu sú veľmi ľahko spracovateľné na polyuretány s vysokou molekulovou hmotnosťou.
- Všetky oligopolyoly sú charakterizované všeobecnými a spoločnými fyzikálno-chemickými vlastnosťami, ktoré sa stanovujú spoločnými testovacími metódami.

Tabuľka 4: Základné typy oligopolyolov [1]

Oligopolyoly pre elastické polyuretány	Oligopolyoly pre pevné polyuretány
Polyalkylénoxidové polyoly (polyéterpolyoly)	Polyéterpolyoly
Polymérne polyoly (plnené polyoly)	Amínové polyoly
Polytetrahydrofuránové polyoly	Polyoly založené na kondenzácii
Polyesterové polyoly	Polyesterové polyoly
Polybutadiénové polyoly	Polyoly z obnoviteľných zdrojov
Akrylové polyoly	Retardéry horenia (polyoly)
Ostatné oligopolyoly	Nové štruktúry oligopolyolov
	Polyoly pre chemické zhodnocovanie polyuretánových odpadov

2.4. Všeobecný technologický postup výroby polyéterpolyolov

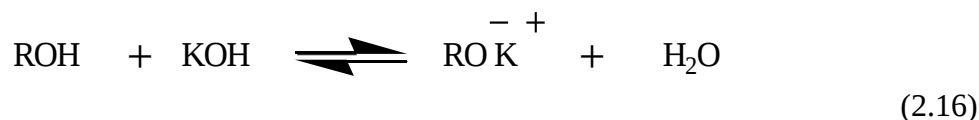
Priemyselný proces syntézy polyéterpolyolov pri použití alkalických katalyzátorov pozostáva z nasledovných krokov [1]:

- príprava alkalického roztoku iniciátora (štartéra),
- aniónová polymerizácia alkylénoxidov iniciovaná polyolovým štartérom,
- doreagovanie reakčnej zmesi,
- odplynenie reakčnej zmesi (odstránenie nezreagovaných alkylénoxidov),
- čistenie PEPO od alkalického katalyzátora,
- stabilizovanie PEPO.

2.4.1. Príprava alkalického iniciátora

Štartér polyol (glycerol, trimetylolpropán) sa zmieša so 40–50% vodným roztokom KOH (NaOH) alebo s pevným KOH (NaOH) v samostatnom reaktore pri teplote 50–70 °C.

V reaktore prebieha reakcia 2.16:



Po rozpustení a zhomogenizovaní katalyzátora sa zmes postupne vyhreje na teplotu 110–130 °C. Následne sa za prúdenia dusíka vákuovo oddestiluje reakčná voda. Destilácia za zníženého tlaku (cca 3 kPa) prebieha dovtedy, kým obsah vody neklesne pod 0,2 %. Účelom oddestilovania vody z iniciátora polyadičnej reakcie je zabránenie tvorby polyéterdiolov v reakcii vody s alkylénoxidmi, čo v konečnom dôsledku vedie k znižovaniu funkčnosti finálneho polyétertriolu, a tým aj k zhoršeniu spracovateľnosti na výslednú PU penu.

2.4.2. Aniónová polymerizácia alkylénoxidov iniciovaná polyolovým štartérom

Aniónová polymerizácia PO spočíva v postupnom pridávaní PO do alkalického iniciátora pri teplote 105–125 °C a tlaku 0,3–0,5 MPa. Dávkovanie PO je potrebné riadiť tak, aby sa udržiavala v stanovenom rozsahu teplota a tlak. Vzhľadom na nízku teplotu varu PO (33,6 °C) je pri kontakte s horúcou reakčnou zmesou odparovaný, čím sa vytvára tlak. Ak je v priebehu polyadičnej reakcie tendencia poklesu tlaku v systéme, znamená to, že dávkovanie PO sa môže zvýšiť pri dodržiavaní teplotných podmienok. Reakcia je exotermická a preto je potrebné reakčné teplo zo zmesi odvieť účinným chladením. Reakcia sa uskutočňuje v tlakovom zariadení v inertnej atmosfére.

Ako prvým technologickým problémom pri polyadičnej reakcii sa javí zvyšovanie objemu od iniciátora až po finálny PEPO. Čiže pri výrobe PEPO s MH 3000 Daltonov je objem teoreticky zvýšený tridsaťkrát, vzhľadom na pôvodný objem iniciátora. U PEPO s MH 6000 jednotiek Daltona je to teoreticky až 54–65-krát. Pretože východiskové množstvo iniciátora na dosiahnutie žiadanej MH je veľmi malé a je potrebné jeho intenzívne miešanie, polymerizačná reakcia sa s výhodou delí na dva samostatné kroky v dvoch samostatných zariadeniach:

- v prvom kroku sa pripraví polyéterpolyol s MH 550–700 jednotiek Daltona, tzv. predpolymér,
- v druhom kroku sa z predpolyméru pripraví finálny PEPO.

Alkoholátové skupiny sú veľmi citlivé na oxidáciu a preto je potrebné počas celého procesu polyadičnej reakcie, aj pri skladovaní predpolyméru zabrániť prístupu vzduchu.

Druhým problémom v technológii výroby PEPO je, že otváranie oxiránového kruhu je exotermický proces (22,7 kcal/mol pre PO a 26,7 kcal/mol pre EO). Z reakčnej zmesi je potrebné odvádzať reakčné teplo chladením cez plášť reaktora alebo použitím tzv. slučkového reaktora, majúceho vonkajší výmenník tepla s cirkuláciou reakčnej zmesi. Rýchla eliminácia reakčného tepla pri polyadičnej reakcii je veľmi dôležitým faktorom pri násadovom spôsobe prípravy PEPO a kontrole celkového času dávkovania alkylénoxidov. Neúčinný chladiaci systém vedie k predĺženiu polyadičnej reakcie a tým k zvýšeniu spotreby energií na udržiavanie reakčnej teploty v danom rozsahu [15].

2.4.3. Doreagovanie reakčnej zmesi

Po nadávkovaní celkového predpísaného množstva alkylénoxidu sa nezreagovaný monomér rozpustený v reakčnej zmesi nechá ešte počas dvoch hodín doreagovať za stáleho miešania pri reakčnej teplote (100–125 °C), pokiaľ neklesne tlak na hodnotu 0,1 MPa [1]. Tento krok je dôležitým pri zvýšení výťažku PEPO a minimalizovaní nezreagovaného monomérneho alkylénoxidu.

2.4.4. Odstránenie nezreagovaných alkylénoxidov

Nezreagovaný monomérny alkylénoxid sa z reakčnej zmesi odstraňuje v dvoch krokoch:

- v prvom kroku sa reakčná zmes prebubláva dusíkom pri polymerizačnej teplote,
- v druhom kroku sa vákuovo (1 333–26 664 Pa) pri reakčnej teplote počas jednej hodiny odstráni nezreagovaný alkylénoxid [1].

2.4.5. Čistenie PEPO od alkalického katalyzátora

Zo surového, odplyneného PEPO obsahujúceho 0,2–0,3 % KOH (NaOH) je potrebné eliminovať K (Na) na úroveň 5–10 ppm. Alkalický ión katalyzuje trimerizačnú reakciu izokyanátových skupín na izokyanurátový kruh. Táto reakcia je extrémne nežiaduca pri príprave predpolyméru, špeciálne pre prípravu elastomérov a pružných pien (na báze MDI flexibilných PU pien). Ak je obsah draselného iónu vyšší ako 10–15 ppm, má vyrobený prepolymer tendenciu gélovať počas skladovania v zásobníku. Pre niektoré špeciálne aplikácie prípravy predpolyméru je požadované mať vo výslednom PEPO obsah draselného iónu 2 ppm [1].

Čistenie surového alkalického polyéterpolyolu aplikovaného v priemysle je možné uskutočniť niekoľkými spôsobmi:

- neutralizáciou v prítomnosti kyselín, následne kryštalizáciou vznikutej soli a filtráciou,
- spracovaním s pevnými adsorbentmi,
- spracovaním s pevnými anorganickými zlúčeninami,
- spracovaním s iónomeničmi,
- čistenie extrakčným spôsobom,
- iné metódy.

2.4.6. Stabilizovanie PEPO

Polyéterpolyoly tvorené jednoduchými alifatickými éterickými väzbami sú veľmi náchylné na autooxidáciu už pri skladovaní na vzduchu pri izbovej teplote. Tento jav vysvetľuje labilnosť vodíkových atómov umiestnených v alfa pozícií. Terciárny vodíkový atóm z PO jednotiek je veľmi citlivý na radikálové reakcie. Na ochranu PEPO pred samooxidáciou a termooxidáciou sa pridáva do čisteného PEPO 2000–5000 ppm antioxidantov, akými sú maskované fenoly, alkylované difenylamíny, fenotiazín, substituované difenylamíny atď.

Stabilizácia PEPO má dva ciele:

- chránenie polyéterpolyolového reťazca počas skladovania pri izbovej teplote,
- chránenie polyéterpolyolového reťazca pred termooxidačnou degradáciou, najmä v PU procesoch, kde je vysoká teplota, čiže pri vypeňovaní blokov PU pien (antipripaľujúci efekt).

Homogenizácia stabilizátora s PEPO sa realizuje v skladovacích zásobníkoch mixážnym systémom pri nízkej až mierne zvýšenej teplote [1].

2.4.7. Prečerpanie do výsledného zásobníka

Výsledný produkt sa po vyhovujúcej analýze (kvalitatívne a kvantitatívne parametre) prečerpá do príslušného skladového zásobníka [1].

2.5. Charakteristika použitého zeolitu

Prírodné zeolity tvoria jednu z najpočetnejších mineralogických skupín a vznikajú ako produkt premeny vulkanických skiel impaktného pôvodu, plagioklasu, nefelínu, biogénneho kremeňa aluminosilikátových gélov, účinkom kapilárnych, hydrotermálnych, prípadne presakujúcich atmosférických vôd pri rôznych fyzikálno-chemických podmienkach prostredia [4]. V súčasnosti sa pojmom zeolity označuje veľká skupina asi 430 anorganických materiálov, z toho vyše 80 je prírodných. Priemyselne sa môže využívať deväť horninotvorných zeolitových materiálov – klinoptilolit, heulandit, mordenit, ferrierit, chabazit, erionit, filipsit, laumonit a analcím.

Zeolity sa z chemického hľadiska zaraďujú medzi hydratované hlinitokremičitany a vzhľadom na svoju štruktúru majú unikátne fyzikálnochemické vlastnosti. Štruktúra klinoptilolitu je založená na trojrozmernej kostre zloženej z tetraédrov $(\text{SiO}_4)^{4-}$ navzájom pospájaných cez atómy kyslíka, pričom časť atómov kremíka je nahradená atómami hliníka $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Takto sa vytvára charakteristická priestorová štruktúra so značným výskytom dutín, pospájaných do kanálikov, v ktorých sú uložené kationy kovov (kompenzujúce deficit náboja vyvolaný náhradou iónov Si^{4+} iónmi Al^{3+}) alebo molekuly vody. Trojrozmerná mriežka zeolitov všeobecne obsahuje pravidelne sa opakujúce otvory, ktoré rozmermi odpovedajú jednoduchým molekulám plynov až väčším molekulám (0,3–0,8 nm). V týchto kanálikoch sa môžu zachytávať látky tuhého, kvapalného a plynného skupenstva. Rozmery kanálikov sú dostatočne veľké na to, aby do nich mohli vniknúť molekuly o rozmeroch niekoľkých desiatin nanometra a adsorbovali sa. Kationy uložené v zeolite sa v roztoku ľahko uvoľnia a na ich

miesto sa môže adsorbovať iný kation alebo molekula. Celkový objem týchto dutých priestorov je 24–32 %.

Priestorovým spájaním jednotlivých typov sekundárnych stavebných jednotiek a ich kombináciami sa vytvára trojrozmerná štruktúra, charakteristická pre každú zo 167 v súčasnosti známych zeolitových štruktúr. Každá zeolitová štruktúra je označená trojpísmenovým kódom, napr. klinoptilolit patrí do štruktúrneho typu HEU, charakterizovaného štruktúrou prírodného zeolitu – heulanditu. Trojrozmerná mriežka zeolitov všeobecne obsahuje pravidelne sa opakujúce otvory, ktoré rozmermi odpovedajú jednoduchým molekulám plynov až väčším molekulám (0,3–0,8 nm). Kationy uložené v zeolite sa v roztoku ľahko uvoľnia a na ich miesto sa môže adsorbovať iný kation alebo molekula.

Prírodné zeolity sú väčšinou znečistené minerálmi na báze hliníka a kremíka, ako sú vulkanické sklo, kristobalit, živce, kremeň a podobne, čo negatívne ovplyvňuje ich kvalitu. V Slovenskej republike sú horninotvorné zeolity reprezentované klinoptilolitom, mordenitom a analcímom nachádzajúcim sa na okraji Východoslovenskej neogénnej panvy medzi obcami Vranov, Kučín, Nižný Hrabovec, Majerovce a Pusté Čemerné. Zeolitové tufy dosahujú mocnosť 90–120 m a vypočítané prognózne zásoby sa odhadujú na $5 \cdot 10^7$ ton. Mineralogickým štúdiom sa zistilo, že základným minerálom v zeolitových tufoch je klinoptilolit. Tvoria ho kryštály veľkosti 1–10 nm, ktoré sú zrastené s okolitým prostredím a nedajú sa z neho izolovať.

Slovenský zeolit z Nižného Hrabovca je sivozelený a obsahuje 40–70 % klinoptilolitu, 8–10 % živcov, 6–10 % kristobalitu, 2–5 % kremeňa a 13–30 % vulkanického skla. Primárnym kationom v slovenskom prírodnom zeolite je draslík, v iných typoch to môže byť sodík, vápnik, horčík, železo a podobne. Pomer Si/Al V slovenskom klinoptilolite sa pohybuje v rozmedzí 3,4 až 5,2. Má veľmi dobré termické vlastnosti, bez zmeny odoláva teplotám do 600 °C [4].

V mikropóroch prírodných zeolitov sa dobre adsorbujú, resp. vymieňajú jednomocné, nehydratované kationy s malým priemerom, napr. Cs^+ a NH_4^+ , nie však kationy viacmocné a hydratované, ktorých je väčšina. Tento nedostatok nevyváži ani dostupnosť, nižšia cena a vysoká radiačná stabilita prírodných zeolitov v porovnaní s inými, hlavne syntetickými typmi sorbentov.

Sorpcia na ionexoch patrí medzi základné spracovateľské technológie kvapalných odpadov, pri ktorej sa redukuje ich objem a zabezpečuje sa fixácia kationov kovov, vrátane rádionuklidov, do formy vhodnej na uloženie do úložiska. Pri súčasných ekologických problémoch sa do popredia dostáva príprava a štúdium nových materiálov, medzi ktoré patria aj chemicky modifikované zeolity, ktoré touto úpravou získavajú nové originálne vlastnosti. Sorpčná kapacita prírodných zeolitov sa zvyšuje hlavne ich chemickou úpravou. Väčšinou sa využíva iónová výmena, pri ktorej sa zeolit transformuje na monokationovú formu, napr. Na-zeolit, K-zeolit a pod., a modifikácia pôsobením hydroxidov alebo kyselín.

Zeolit má široké využitie v poľnohospodárstve, chovateľstve, stavebníctve, pri ochrane životného prostredia a v rôznych odvetviach priemyslu [4]. Rozsiahle možnosti využitia zeolitu vyplývajú predovšetkým z týchto špecifických fyzikálnochemických vlastností:

- vysoká iónová výmena a selektivita,
- reverzibilná hydratácia a dehydratácia,
- vysoká schopnosť sorpcie plynov,
- vysoká termostabilita,
- odolnosť voči agresívnym médiám.

OZNAČENIE MATERIÁLU

Názov materiálu	Prírodný zeolit
Chemický názov	Hydratovaný alumosilikát alkalických kovov a kovov alkalických zemín
Minerálna forma	Klinoptilolit
Štruktúra	Tektosilikát
Emprický vzorec	$(\text{Ca}, \text{K}_2, \text{Na}_2, \text{Mg})_4 \text{Al}_8 \text{Si}_{40} \text{O}_{96} \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$

FYZIKÁLNO-MECHANICKÉ ÚDAJE

Teplota mäknutia	1 260 °C
Teplota topenia	1 340 °C
Teplota tečenia	1 420 °C
Pevnosť v tlaku	33 MPa
Merná hmotnosť	2 200–2440 kg/m ³
Objemová hmotnosť	1 600–1 800 kg/m ³
Vzhľad a zápach	sivozelený – bez zápachu
Pórovitosť	24–32 %
Efektívny priemer pórov	0,4 nm
Hutnosť	70 %
Belosť	70 %
Tvrdosť podľa Mohsa	1,5–2,5
Nasiakavosť	34–36 %
pH	6,8–7,2

ÚDAJE O REAKTIVITE

Stabilita voči kyselinám	79,50 %
Termická stabilita	do 450 °C
Rozpustnosť vo vode	0
Nebezpečný rozklad	žiadny
Nebezpeč. polymerizácia	nevyskytuje sa
Toxicita	netoxický

CHEMICKÉ ZLOŽENIE

SiO₂	65,0–71,3 %
Al₂O₃	11,5–13,1 %
CaO	2,7–5,2 %

K₂O	2,2–3,5 %
Fe₂O₃	0,7–1,9 %
MgO	0,6–1,2 %
Na₂O	0,2–1,3 %
TiO₂	0,1–0,3 %
Si/Al	4,8–5,4 %

MINERALOGICKÉ ZLOŽENIE (typické)

Klinoptilolit	84 %
Kristobalit	8 %
Ílová sl'uda	4 %
Rutil	0,1–0,3 %
Kremeň	stopy

IÓNOVÝMENNÉ VLASTNOSTI

Celková výmena	Ca²⁺	0,64–0,98 mol/kg
	Mg²⁺	0,06–0,19 mol/kg
	K⁺	0,22–0,45 mol/kg
	Na⁺	0,01–0,19 mol/kg

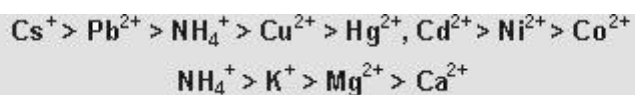
Čiastková výmenná kapacita NH₄⁺ min. 0,70 mol/kg

Celková výmenná kapacita NH₄⁺ 1,2–1,5 mol/kg

Sorpcia vodnej pary dehydratovanou horninou:

- pri 20 °C a rel. vlhkosti 52 % 7,5–8,5 g H₂O/100 g
- pri 20 °C a rel. vlhkosti 98 % 13,5–14,5 g H₂O/100 g

SELEKTIVITA



3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1. Vzorka

Na všetky čistiace procesy bola použitá vzorka z prevádzky výroby PEPO. Bol použitý jeden typ produktu (Slovaprop G-160) z dvoch várok, ktoré boli označené ako Slovaprop G-160/3 a Slovaprop G-160/7. Vzorka Slovaprop G-160/3 na čistiace procesy bola pripravená na prevádzke dňa 22. 2. 2012 a vzorka Slovaprop G-160/7 bola pripravená dňa 19. 3. 2012. Tieto vzorky boli analyzované ihneď po odobratí z prevádzky (tabuľka 5 a 6).

Tabuľka 5: Počiatočné hodnoty sledovaných parametrov Slovaprop G-160/3

Alkalita (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,820	277,4	0,024	150

Tabuľka 6: Počiatočné hodnoty sledovaných parametrov Slovaprop G-160/7 analýze

Alkalita (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
1,096	233,8	0,016	150

3.2. Chemikálie

- Dusík, stlačený, AIR PRODUCTS Slovakia, s.r.o.,
- Disodium Pyrophosphate (Pyrofos), Zakłady Chemiczne „Alwernia“ S.A.,
- ZeoCem Micro 200, ZEOCEM, a.s.,
- Dicalit Perlit, Dicalite Europe n.v.

3.3. Zariadenia a pomôcky

- Miešadlo Z.M.E: Motoruch MSR-1, Niepołomice,
- termostat – Two position temperature controller RT 1, Laboratorní přístroje PRAHA,
- papierový filter – Hobra Školník S 40 N, 08001129,
- ohrevné hniezdo LTHS 1000, Brněnská drutěva, v.d.,
- laboratorné váhy Radwag® WPS 3100/C/2 s presnosťou 0,01 g,
- tlakové filtračné zariadenie.

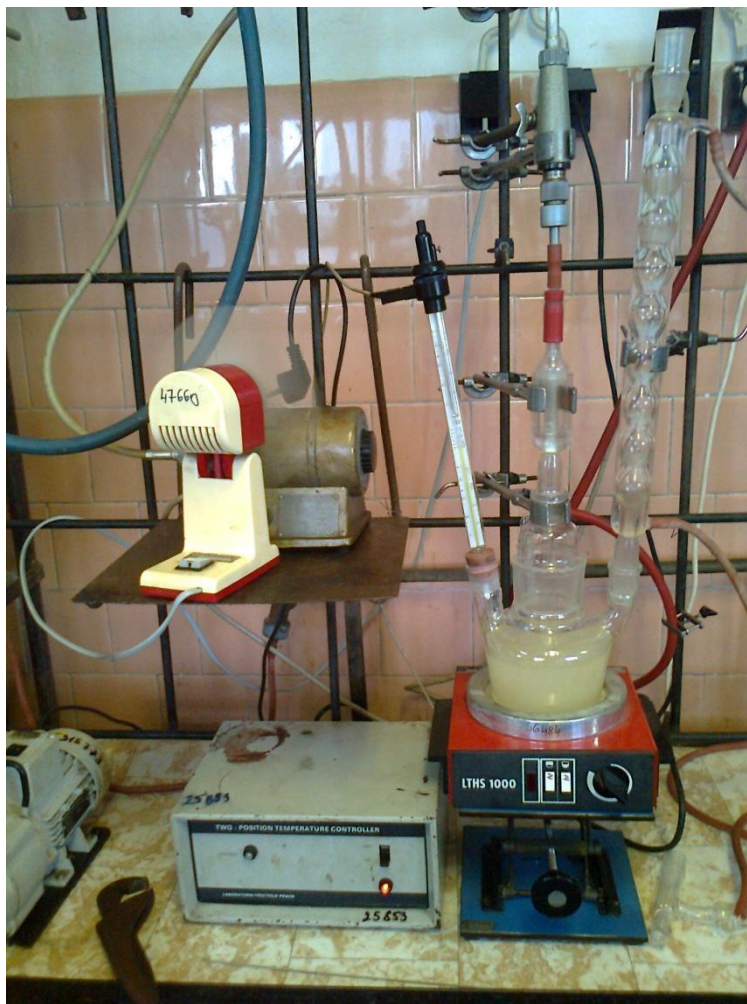
3.4. Metódy

3.4.1. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu

3.4.1.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparatura a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 115 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 115 °C bolo pridaných 5,0 g demineralizovanej vody. Po jednej hodine hydrolýzy bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 %

(prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.



Obrázok 13: *Aparatúra na čistenie vzorky Slovaprop G-160*

3.4.1.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menila hmotnosť Pyrofosu. Na prevádzke vo výrobe PEPO sa používa 75 kg Pyrofosu/12000 kg vzorky (jedna várka), čo je v prepočte 6,25 g Pyrofosu/1000 g vzorky. Z tohto dôvodu bol zvolený rozsah 65–95 kg Pyrofosu/12000 kg vzorky (65 kg, 75 kg, 85 kg a 95 kg). To je v prepočte (5,42; 6,25; 7,08 a 7,92) g Pyrofosu/1000 g vzorky.

3.4.2. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu

3.4.2.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 115 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 115 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.2.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menila hmotnosť Pyrofosu. Na prevádzke vo výrobe PEPO sa používa 75 kg Pyrofosu/12000 kg vzorky (jedna várka), čo je v prepočte 6,25 g Pyrofosu/1000 g vzorky. Z tohto dôvodu bol zvolený rozsah 65–95 kg Pyrofosu/12000 kg vzorky (65 kg, 75 kg, 85 kg a 95 kg). To je v prepočte (5,42; 6,25; 7,08 a 7,92) g Pyrofosu/1000 g vzorky.

3.4.3. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)

3.4.3.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 115 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 115 °C bolo pridaných 5,0 g demineralizovanej vody. Po jednej hodine hydrolýzy bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.3.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (3.4.1. a 3.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro 200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,5–0,9 % ZeoCemu Micro 200 (0,5 %; 0,6 %; 0,7 %; 0,8 % a 0,9 %).

3.4.4. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)

3.4.4.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparatura a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 115 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 115 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.4.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro 200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,5–0,9 % ZeoCemu Micro 200 (0,5 %; 0,6 %; 0,7 %; 0,8 % a 0,9 %).

3.4.5. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť teploty

3.4.5.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparatura a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 115 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 115 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,9 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.5.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menila teplota reakčnej zmesi. Keďže bola v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určená teplota reakčnej zmesi 115 °C (teplota je zhodná s teplotou na prevádzke), tak bol zvolený rozsah 110–130 °C (110 °C; 115 °C; 120 °C; 125 °C a 130 °C).

3.4.6. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)

3.4.6.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 120 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 120 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.6.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200 a zmenila sa teplota reakčnej zmesi na 120 °C. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro 200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,3–0,9 % ZeoCemu Micro 200 (0,3 %; 0,4 %; 0,5 %; 0,6 %; 0,7 %; 0,8 % a 0,9 %).

3.4.7. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)

3.4.7.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 120 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 120 °C bolo pridaných 1,67 g demineralizovanej vody. Po jednej hodine hydrolýzy bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, obsah sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Následne bola vzorka odvodňovaná za vákua (10 mm Hg) jednu hodinu pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.7.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro 200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,1–0,5 % ZeoCemu Micro 200 (0,1 %; 0,2 %; 0,3 %; 0,4 % a 0,5 %).

3.4.8. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (3)

3.4.8.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 120 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 120 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Po dočistení ZeoCemom Micro 200 bolo odobratých cca 50 ml vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka. Následne bola vzorka odvodňovaná za vakuu (10 mm Hg) tridsať minút pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.8.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro 200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,3–0,7 % ZeoCemu Micro 200 (0,3 %; 0,4 %; 0,5 %; 0,6 % a 0,7 %). Táto séria pokusov slúžila na overenie predchádzajúcich výsledkov.

3.4.9. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (4)

3.4.9.1. Postup čistenia

Do sulfonačnej banky s objemom 1500 cm³ bolo navážených 1000,00 g vzorky Slovaprop G-160. Podľa obrázku 13 bola zostavená aparátúra a boli nastavené konštantné hodnoty: prívod dusíka, teplota 120 °C a miešanie. Po vyhriatí vzorky na 120 °C bolo pridaných 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu. Po trojhodinovej neutralizácii bolo odobratých cca 200 g vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka. K zvyšnému obsahu vzorky bolo pridaných 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky) ZeoCemu Micro 200 a v miešaní sa pokračovalo dve hodiny. Po dočistení ZeoCemom Micro 200 bolo odobratých cca 50 ml vzorky, ktorá bola prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter (filter bol pred filtráciou vymenený za nový) na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka. Následne bola vzorka odvodňovaná za vakuu (10 mm Hg) tridsať minút pri konštantných podmienkach. Po odvodnení bola vzorka prefiltrovaná cez tvrdý papierový filter (filter bol pred filtráciou vymenený za nový) na tlakovom filtračnom zariadení a podrobená analýze na kyslosť, farbu, obsah vody, sodíka a draslíka.

3.4.9.2. Poznámka

Pre tento postup bola vykonaná séria pokusov a to tak, že sa menil obsah ZeoCemu Micro 200. Keďže bol v predchádzajúcich postupoch (4.4.1. a 4.4.2.) určený obsah ZeoCemu Micro

200 0,5 % (prepočítaných na hmotnosť vzorky), tak bol zvolený rozsah 0,3–0,7 % ZeoCemu Micro 200 (0,3 %; 0,4 %; 0,5 % a 0,6 %). Táto séria pokusov slúžila na overenie predchádzajúcich výsledkov.

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

V priebehu všetkých pokusov boli sledované parametre ako: kyslosť, obsah Na + K, farba a obsah vody. Najdôležitejším parametrom bol obsah Na + K, od ktorého sa odvíjali všetky následné pokusy. Z reakčnej zmesi boli odoberané vzorky dvakrát, a to po neutralizácii Pyrofosom a po úplnom ukončení čistiaceho procesu.

Všetky odobrané vzorky boli stanovené vo firemnom oddelení pre analytické metódy.

V tabuľke 7 sú maximálne povolené hodnoty sledovaných parametrov Slovaprop G-160 po koncovej analýze.

Tabuľka 7: Maximálne hodnoty sledovaných parametrov Slovaprop G-160 po koncovej analýze

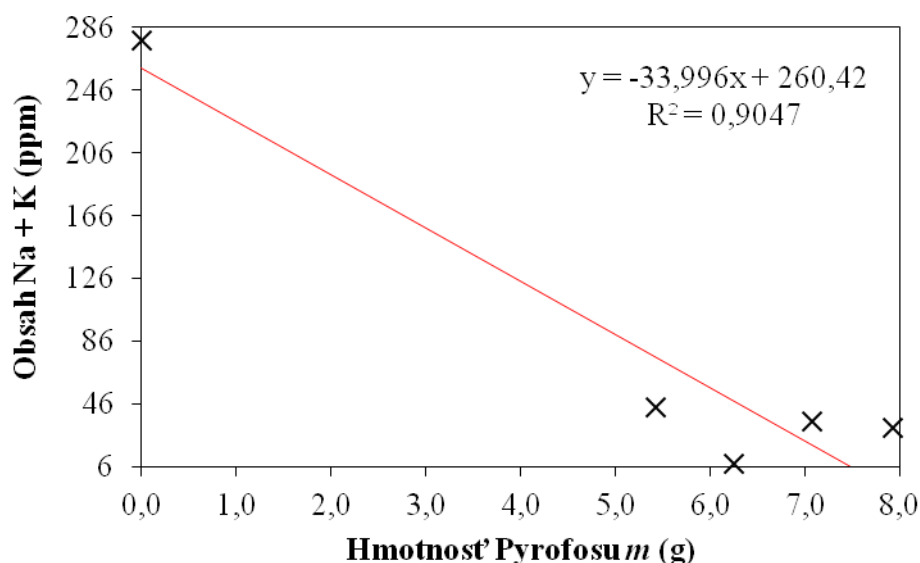
Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
max. 0,100	max. 10,00	max. 0,100	max. 50

4.1. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu

V prvej sérii pokusov pre závislosť Pyrofosu po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 8: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, mokrý spôsob čistenia

Hmotnosť Pyrofosu (g)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
5,42	0,060	43,90
6,25	0,103	8,00
7,08	0,063	35,00
7,92	0,067	31,10



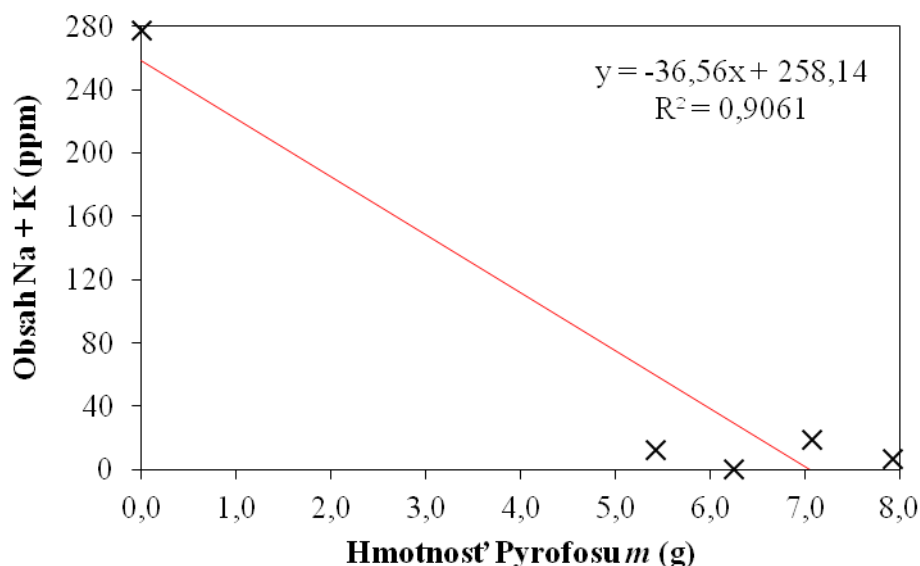
Obrázok 14: Závislosť obsahu Na+K na hmotnosti Pyrofosu po neutralizácii Pyrofosom, mokrý spôsob čistenia

Predpokladalo sa, že výsledky sa budú pohybovať v okolí lineárneho klesajúceho trendu až na jednu nízku hodnotu obsahu sodíka a draslíka (8 ppm). Táto chyba mohla nastať v samotných pokusoch alebo pri analýze vzoriek. Kyslosť vyhovovala požiadavkám podľa tabuľky 7.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 9: Koncová analýza reakčnej zmesi, mokrý spôsob čistenia

Hmotnosť Pyrofosu (g)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
5,42	0,036	12,17	0,038	50
6,25	0,051	0,00	0,035	10
7,08	0,044	19,00	0,056	20
7,92	0,066	7,10	0,040	40



Obrázok 15: Závislosť obsahu Na+K na hmotnosti Pyrofosu po koncovej analýze, mokrý spôsob čistenia

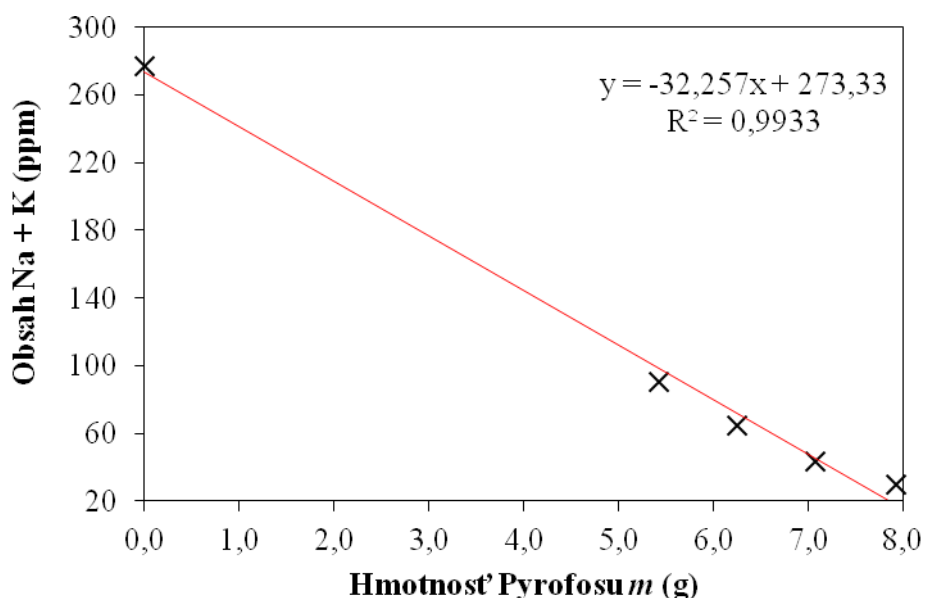
Z obrázku 15 sa očakávalo, že zvyšované množstvo Pyrofosu zníži finálny obsah Na + K. V dvoch pokusoch sa nepodarilo znížiť obsah Na + K pod 10 ppm, čo mohli spôsobiť vyššie spomenuté príčiny. Zvýšené množstvo Pyrofosu zvyšovalo kyslosť, ale i tak bol tento parameter vyhovujúci. Obsah vody a farba rovnako vyhovovali požiadavkám podľa tabuľky 7.

4.2. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť Pyrofosu

V druhej sérii pokusov pre závislosť Pyrofosu po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 10: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

Hmotnosť Pyrofosu (g)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
5,42	0,016	90,70
6,25	0,038	64,80
7,08	0,060	43,55
7,92	0,053	29,90



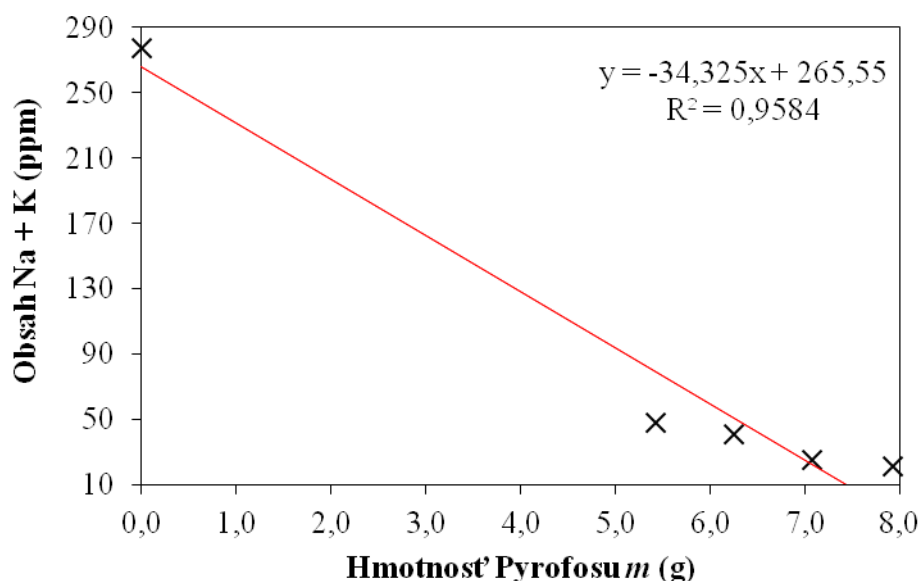
Obrázok 16: Závislosť obsahu Na+K na hmotnosti Pyrofosu po neutralizácii Pyrofosom, mokré spôsob čistenia

V tabuľke 10 bolo vidieť predpokladané znižovanie obsahu Na + K oproti pôvodnému obsahu Na + K. Kyslosť vyhovovala požiadavkám podľa tabuľky 7. Zvýšený obsah Na + K (oproti mokrému spôsobu čistenia) bol očakávaný, pretože sa prejavila absencia hydrolýzy v procese čistenia.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 11: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Hmotnosť Pyrofosu (g)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
5,42	0,029	47,80	0,048	50
6,25	0,028	41,00	0,027	50
7,08	0,049	25,10	0,047	50
7,92	0,025	21,00	0,044	50



Obrázok 17: *Závislosť obsahu Na+K na hmotnosti Pyrofosu po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia*

Z obrázku 17 je vidieť, že sa pri suchom spôsobe čistenia nedosiahol požadovaný parameter podľa tabuľky 7. Z nameraných dát možno usúdiť, že zvyšované množstvo Pyrofosu má priaznivý vplyv na konečný obsah Na + K.

Zo závislostí Pyrofosu pre mokrý a suchý spôsob čistenia sa usúdilo, že v ďalších pokusoch sa bude používať konštantné množstvo Pyrofosu a to 6,25 g. Zvýšené množstvo Pyrofosu by zvyšovalo odpor filtračného koláča, čo by sa prejavilo dlhšou dobou filtrácie. Vysoká cena Pyrofosu taktiež neprospievala úspešnému napredovaniu ďalších pokusov, preto boli ďalšie závislosti zamerané na použitie adsorbentu (ZeoCem Micro 200).

Kyslosť, farba a obsah vody vyhovovali požiadavkám podľa tabuľky 7.

4.3. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)

V tretej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 12: *Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, mokrý spôsob čistenia*

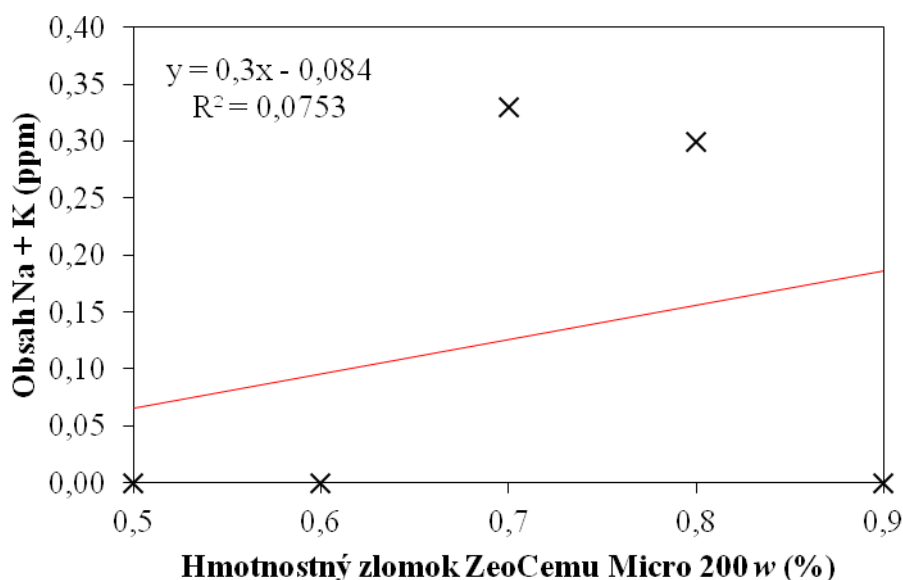
Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
0,5	0,103	8,00
0,6	0,063	29,10
0,7	0,120	11,55
0,8	0,077	23,30
0,9	0,097	12,40

V tabuľke 12 vidieť obsah Na + K v rozsahu cca 8–30 ppm. Tieto hodnoty by mali byť veľmi podobné, pretože postupy v jednotlivých pokusoch boli zhodné a reakčná zmes neobsahovala žiadne množstvo ZeoCemu Micro 200.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 13: Koncová analýza reakčnej zmesi, mokrý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,5	0,051	0,00	0,035	10
0,6	0,026	0,00	0,040	45
0,7	0,067	0,33	0,041	10
0,8	0,027	0,30	0,053	10
0,9	0,042	0,00	0,045	30



Obrázok 18: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, mokrý spôsob čistenia

Podľa obrázku 18 boli dosiahnuté veľmi nízke hodnoty obsahu Na + K takmer v celom rozsahu závislosti. Koeficient spoľahlivosti mal veľmi nízku hodnotu, ale pri takýchto malých množstvách na úrovni ppm sú výsledky výborné. Je dôležité, aby sa dosiahli uspokojivé výsledky aj pre suchý spôsob čistenia.

4.4. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (1)

V štvrtej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 14: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
0,5	0,038	64,80
0,6	0,029	57,70
0,7	0,037	61,80
0,8	0,035	65,80
0,9	0,033	66,30

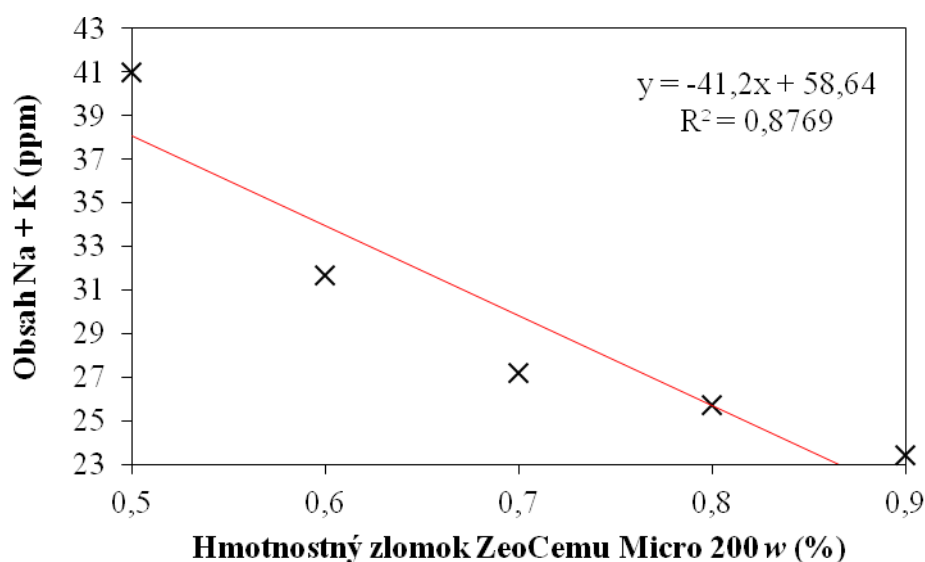
V tabuľke 14 je vidieť, že hodnoty obsahu Na + K sú v relatívne malom rozsahu, čo dalo dobrý predpoklad na uspokojivé výsledky po dočistení ZeoCemom Micro 200.

Následne bolo pridané množstvo ZeoCemu Micro 200 (tabuľka 15) a bol sledovaný jeho vplyv na konečný obsah Na + K.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 15: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,5	0,028	41,00	0,027	50
0,6	0,025	31,70	0,043	50
0,7	0,031	27,20	0,037	50
0,8	0,027	25,70	0,042	30
0,9	0,04	23,40	0,046	50



Obrázok 19: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia

Pri obsahu 0,9 hm. % ZeoCemu Micro 200 bola hodnota obsahu Na + K nad 23 ppm, čím nebol dosiahnutý požadovaný parameter obsahu Na + K (pod 10 ppm). Z dôvodu, aby bol požadovaný obsah Na+K dosiahnutý aj pomocou suchého spôsobu čistenia a tým skrátený čas odvodnenia, pristúpilo sa k zvýšeniu teploty počas čistiaceho procesu. Bola vykonaná séria pokusov, pri ktorých sa menila teplota v rozsahu 110–130 °C.

4.5. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť teploty

V piatej sérii pokusov pre závislosť teploty po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 16: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

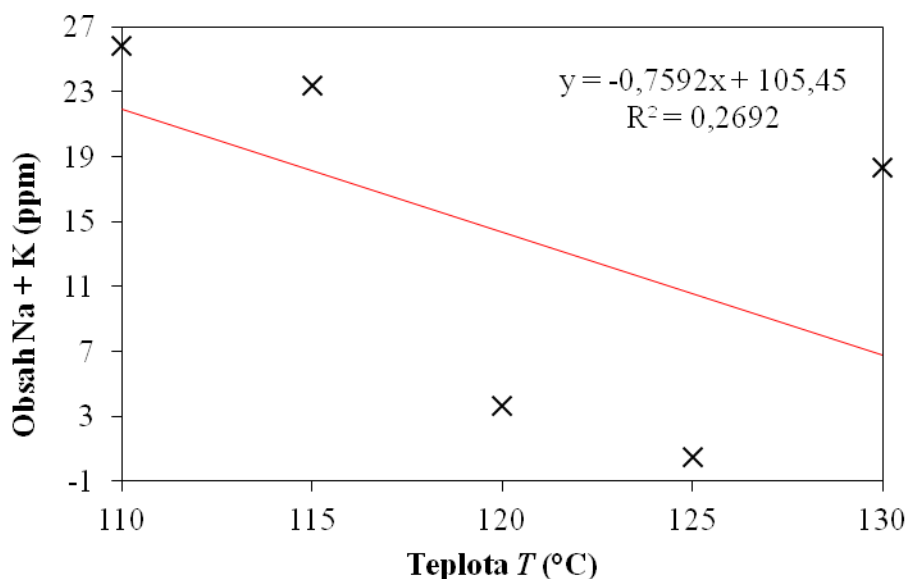
Teplota (°C)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
110	0,034	59,20
115	0,033	66,30
120	0,080	40,60
125	0,054	33,90
130	0,043	55,90

Po neutralizácii Pyrofosom vidieť pozitívny vplyv teploty pri 125 °C, kde vidieť badateľný rozdiel v obsahu Na + K.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 17: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Teplota (°C)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
110	0,042	25,84	0,062	50
115	0,040	23,40	0,046	50
120	0,029	3,68	0,040	30
125	0,017	0,50	0,051	40
130	0,042	18,31	0,019	40



Obrázok 20: Závislosť obsahu Na+K na teplote reakčnej zmesi po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia

Pri teplote 120 °C boli dosiahnuté pozitívne výsledky zvýšenia teploty, čím bol znížený obsah Na + K pod 4 ppm. Ďalším zvýšením teploty na 125 °C bola taktiež potvrdená lepšia účinnosť čistenia, avšak pri teplote 130 °C bol obsah Na + K výrazne zvýšený.

V ďalších pokusoch bola zvýšená teplota čistiaceho procesu na 120 °C. Vyššie teploty by boli nevhodné z dôvodu možnej tepelnej degradácie a zvyšovali by náklady na výrobu polyéterpolyolu.

4.6. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)

V šiestej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 18: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

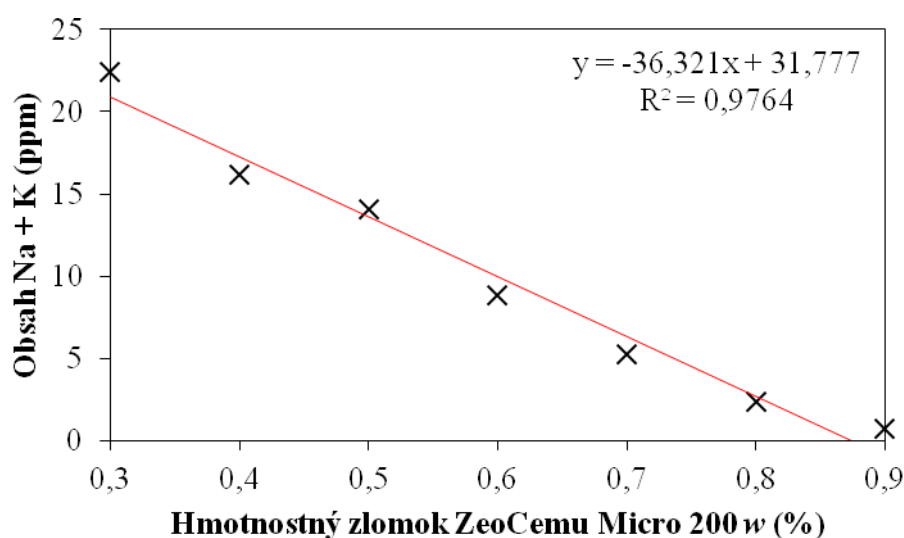
Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
0,9	0,037	24,23
0,8	0,061	15,88
0,7	0,030	22,62
0,6	0,017	22,00
0,5	0,040	21,69
0,4	0,027	35,19
0,3	0,041	22,29

V tejto sérii pokusov vidieť pozitívny vplyv zvýšenej teploty na obsah Na + K. Oproti tabuľke 14 klesli hodnoty obsahu Na + K takmer na jednu tretinu.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 19: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,9	0,043	0,70	0,057	30
0,8	0,033	2,33	0,040	40
0,7	0,017	5,29	0,047	30
0,6	0,030	8,86	0,034	40
0,5	0,031	14,10	0,044	30
0,4	0,042	16,18	0,047	50
0,3	0,032	22,43	0,035	60



Obrázok 21: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia

Touto sériou pokusov bol potvrdený pozitívny vplyv vyššej teploty (120 °C) na čistiaci proces. Z obrázku 21 je vidieť, že pri obsahu 0,6 hm. % ZeoCemu Micro 200 sa podarilo znížiť obsah Na + K pod 9 ppm.

V ďalších pokusoch bol použitý mokrý spôsob čistenia, ale s menším (približne tretina) obsahom vody ako tomu bolo v metódach 3.4.1. a 3.4.3.

4.7. Mokrý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (2)

V siedmej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 20: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, mokrý spôsob čistenia

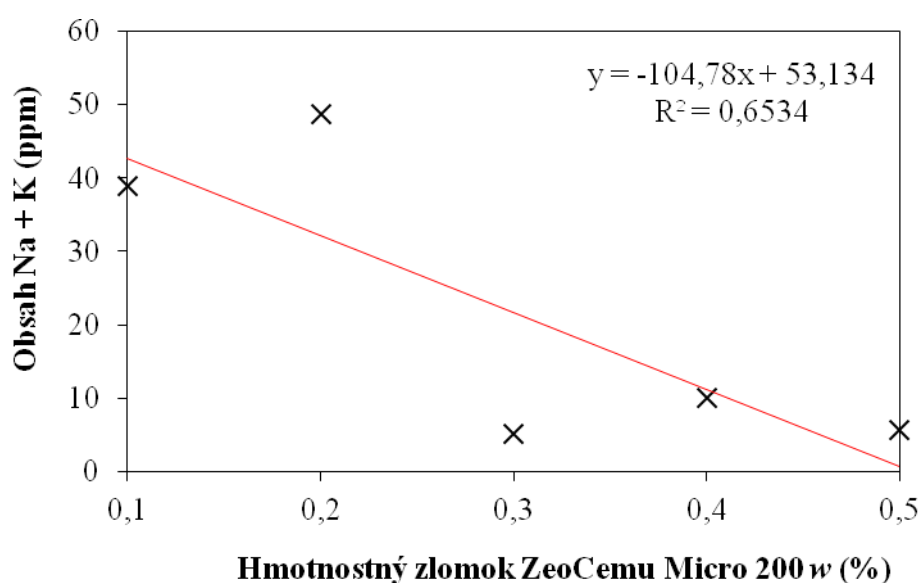
Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)
0,1	0,058	16,00
0,2	0,034	40,21
0,3	0,065	16,35
0,4	0,052	27,50
0,5	0,052	27,08

Z tabuľky 20 možno opäť usúdiť, že zvýšená teplota má pozitívny vplyv na zníženie obsahu Na + K aj pre mokrý spôsob čistenia. Pozitívny vplyv vody sa taktiež potvrdil, pretože sa dosiahli približne rovnaké hodnoty obsahu Na + K ako v tabuľke 18.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 21: Koncová analýza reakčnej zmesi, mokrý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,1	0,047	38,87	0,040	50
0,2	0,037	48,60	0,045	50
0,3	0,044	5,20	0,054	40
0,4	0,043	10,10	0,036	40
0,5	0,039	5,73	0,036	40



Obrázok 22: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, mokrý spôsob čistenia

Podľa obrázku 22 bolo viditeľné, že namerané výsledky nemali lineárny charakter, čo spôsobilo komplikované určenie vhodného pridaného množstva ZeoCemu Micro 200. Hydrolýza napomohla k zníženiu pridaného množstva ZeoCemu Micro 200 na 0,3–0,4 %, oproti 0,5–0,6 % pri suchom spôsobe čistenia. Na druhej strane, pridanie vody na prevádzke by spôsobilo vyššiu časovú náročnosť a dlhšie odvodnenie. Preto sa v nasledujúcich pokusoch používali výhradne suché spôsoby čistenia.

4.8. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (3)

V ôsmej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosu boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 22: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,042	23,08	0,322	40
0,4	0,031	19,95	0,317	60
0,5	0,032	19,24	0,273	80
0,6	0,044	17,17	0,308	80
0,7	0,036	21,65	0,339	80

Z tabuľky 22 je vidieť, že po neutralizácii Pyrofosom sú hodnoty obsahu Na + K priaznivé, z čoho možno predpokladať uspokojivé výsledky po koncovej analýze.

Po pridaní ZeoCemu Micro 200 a pred odvodnením boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 23: Analýza reakčnej zmesi po pridaním ZeoCemu Micro 200 a pred odvodnením, suchý spôsob čistenia

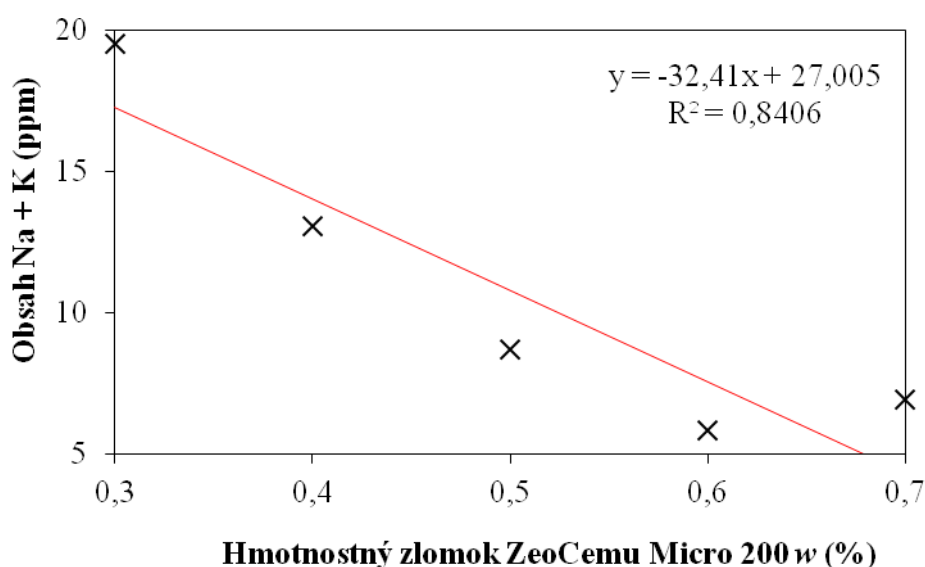
Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,047	19,95	0,285	50
0,4	0,053	9,75	0,254	60
0,5	0,040	6,09	0,082	60
0,6	0,041	5,11	0,101	59
0,7	0,030	2,04	0,090	60

Po pridaní ZeoCemu Micro 200 boli takmer všetky hodnoty obsahu Na + K pod 10 ppm. Obsah vody bol stále dosť vysoký, preto muselo nasledovať odvodnenie.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 24: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,045	19,50	0,041	50
0,4	0,050	13,06	0,043	40
0,5	0,028	8,69	0,044	50
0,6	0,052	5,85	0,033	41
0,7	0,026	6,90	0,044	40



Obrázok 23: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia

Z dôvodu lepšieho pozorovania procesu čistenia boli odobraté nie dve, ale tri vzorky na analýzu. Prvá vzorka bola odobratá po neutralizácii Pyrofosom, druhá vzorka bola odobratá po dočistení ZeoCemom Micro 200 a tretia vzorka bola odobratá po dočistení a odvodnení. Z obrázku 23 bolo vidieť, že už pri obsahu 0,5 hm. % ZeoCemu Micro 200 bol obsah Na + K cca 6 ppm po dočistení ZeoCemom Micro 200, i keď bol obsah Na + K po koncovej analýze mierne zvýšený na cca 9 ppm.

Z tohto dôvodu boli v ďalších pokusoch vymieňané filtre na tlakovom filtračnom zariadení pred každým odobratím vzorky, aby boli eliminované prípadné chyby merania, ktoré mohli byť spôsobené filtračným koláčom s naadsorbovaným Na + K.

4.9. Suchý spôsob čistenia Slovaprop G-160 pre závislosť ZeoCemu Micro 200 (4)

V deviatej sérii pokusov pre závislosť ZeoCemu Micro 200 po neutralizácii Pyrofosom boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 25: Analýza reakčnej zmesi po neutralizácii Pyrofosom, suchý spôsob čistenia

Budúci obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,051	24,34	0,303	60
0,4	0,060	29,02	0,296	60
0,5	0,056	27,66	0,241	80
0,6	0,072	30,46	0,332	70

Z tabuľky 25 možno usúdiť, že stanovené hodnoty sa približne podobajú výsledkom z tabuľky 22.

Po pridaní ZeoCemu Micro 200 a pred odvodnením boli získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 26: Analýza reakčnej zmesi po pridaní ZeoCemu Micro 200 a pred odvodnením, suchý spôsob čistenia

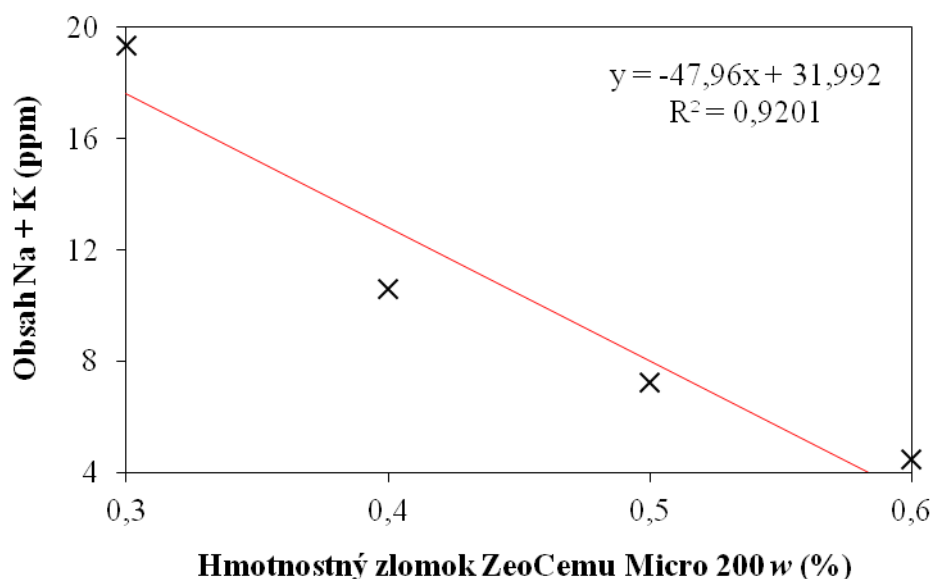
Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,064	9,72	0,369	60
0,4	0,062	4,32	0,396	40
0,5	0,059	3,56	0,362	70
0,6	0,059	2,40	0,444	65

V tejto sérii pokusov sa podarilo vyčistiť vzorku Slovaprop G-160 už pri obsahu ZeoCemu Micro 200 0,3 %. Ale nakoľko bol obsah vody stále vysoký, muselo nasledovať odvodnenie.

Po dočistení a odvodnení boli koncovou analýzou získané nasledovné výsledky:

Tabuľka 27: Koncová analýza reakčnej zmesi, suchý spôsob čistenia

Obsah ZeoCemu Micro 200 (hm. %)	Kyslosť (mg KOH/g)	Obsah Na + K (ppm)	Obsah vody (hm. %)	Farba (HU)
0,3	0,045	19,33	0,075	40
0,4	0,066	10,60	0,088	40
0,5	0,049	7,25	0,092	50
0,6	0,101	4,46	0,101	30



Obrázok 24: Závislosť obsahu Na+K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200 po koncovej analýze, suchý spôsob čistenia

V tejto sérii pokusov boli opätovne odobraté tri vzorky na analýzu z dôvodu overenia a potvrdenia prechádzajúcich výsledkov (stať 4.8.). Z obrázku 24 je vidieť mierny nárast obsahu Na + K vo vzorke po koncovej analýze oproti vzorke (tabuľka 26) po dočistení ZeoCemom Micro 200. Pred každým odobraním vzorky boli vymenené filtre na tlakovom filtračnom zariadení. Takto sa dá vylúčiť fakt, že by vo filtračnom koláči ostávalo naadsorbované množstvo obsahu Na + K a tak ovplyvnilo zvýšené množstvo obsahu Na + K vo finálnej vzorke po koncovej analýze.

Na základe všetkých sérií pokusov možno predpokladať, že na dosiahnutie požadovaných kvalitatívnych parametrov (tabuľka 7) by postačovali nasledovné parametre čistiaceho procesu (vzťahnuté na 1000 g vzorky PEPO):

- teplota reakčnej zmesi 120 °C,
- prídanie 6,25 g Pyrofosu a 0,42 g Dicalitu,
- doba neutralizácie 3 hodiny,
- prídanie 0,6 % ZeoCemu Micro 200,
- doba dočisťovania 2 hodiny,
- doba odvodnenia 30 minút.

5 ZÁVER

Táto diplomová práca bola vypracovaná v prostredí firmy Fortischem, a.s. Nováky.

V tejto diplomovej práci bolo vykonaných deväť sérií pokusov pre zníženie obsahu sodíka a draslíka. V priebehu všetkých pokusov boli sledované parametre ako: kyslosť, obsah Na + K, farba a obsah vody. Najdôležitejším parametrom bol obsah Na + K. V pokusoch bola sledovaná grafická závislosť obsahu sodíka a draslíka na teplote, hmotnosti Pyrofosu a obsahu zeolitu (ZeoCem Micro 200).

V prvej sérii pokusov bol sledovaný mokrý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na množstve pridaného Pyrofosu. V tejto sérii sa čakávalo, že zvyšované množstvo Pyrofosu bude priaznivo pôsobiť na finálny obsah Na + K. dvoch pokusoch sa nepodarilo znížiť obsah Na + K pod 10 ppm. Obsah vody, farba a kyslosť vyhovovali požiadavkám podľa tabuľky 7.

V druhej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na množstve pridaného Pyrofosu. V tejto sérii sa nedosiahol požadovaný obsah Na + K podľa tabuľky 7, ale potvrdil sa pozitívny vplyv zvýšeného obsahu Pyrofosu. Zo závislostí Pyrofosu pre mokrý a suchý spôsob čistenia sa usúdilo, že v ďalších pokusoch sa bude používať konštantné množstvo Pyrofosu a to 6,25 g. Ďalšie závislosti budú zamerané na použitie adsorbentu (ZeoCem Micro 200). Kyslosť, farba a obsah vody vyhovovali požiadavkám podľa tabuľky 7.

V tretej sérii pokusov bol sledovaný mokrý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. V tejto sérii pokusov sa dosiahli veľmi nízke hodnoty obsahu Na + K takmer v celom rozsahu závislosti.

V štvrtej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. Pri najväčšom obsahu ZeoCemu Micro 200 bola hodnota obsahu Na + K nad 23 ppm, čím nebol dosiahnutý požadovaný parameter obsahu Na + K (pod 10 ppm). Z dôvodu, aby bol požadovaný obsah Na+K dosiahnutý aj pomocou suchého spôsobu čistenia, pristúpilo sa k zvýšeniu teploty počas čistiaceho procesu.

V piatej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na teplote reakčnej zmesi. Bola vykonaná séria pokusov, pri ktorých sa menila teplota v rozsahu 110–130 °C. Pri teplote 120 °C boli dosiahnuté pozitívne výsledky zvýšenia teploty, čím bol znížený obsah Na + K pod 4 ppm. Pri teplote 125 °C bola taktiež potvrdená lepšia účinnosť čistenia, ale pri teplote 130 °C bol obsah Na + K výrazne zvýšený. Preto bola v ďalších pokusoch zvýšená teplota čistiaceho procesu na 120 °C. Vyššie teploty by boli nevhodné z dôvodu možnej tepelnej degradácie a zvyšovali by náklady na výrobu polyéterpolyolu.

V šiestej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. V tejto sérii pokusov bol potvrdený pozitívny vplyv vyššej teploty (120 °C) na čistiaci proces, pretože pri obsahu 0,6 hm. % ZeoCemu Micro 200 sa podarilo znížiť obsah Na + K pod 9 ppm.

V siedmej sérii pokusov bol sledovaný mokrý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. V tejto sérii pokusov nemali namerané výsledky lineárny charakter, čo skomplikovalo určenie vhodného pridaného množstva ZeoCemu Micro 200. Pridanie vody napomohlo k zníženiu pridaného množstva ZeoCemu Micro 200 na 0,3–0,4 %, oproti 0,5–0,6 % pri suchom spôsobe čistenia. V nasledujúcich sériách pokusov boli použité suché spôsoby čistenia, pretože pridanie vody predlžuje celkovú dobu čistiaceho procesu.

V ôsmej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. V tejto sérii pokusov boli odobraté tri vzorky na analýzu. Prvá vzorka bola odobratá po neutralizácii Pyrofosom, druhá vzorka bola odobratá

po dočistení ZeoCemom Micro 200 a tretia vzorka bola odobratá po dočistení a odvodnení. Pri obsahu 0,5 % ZeoCemu Micro 200 sa po dočistení ZeoCemom Micro 200 podarilo znížiť obsah Na + K na cca 6 ppm. Toto množstvo bolo po odvodnení vo finálnej vzorke mierne zvýšené na cca 9 ppm. Z tohto dôvodu boli v ďalších pokusoch vymieňané filtre na tlakovom filtračnom zariadení pred každým odobratím vzorky, aby boli eliminované prípadné chyby merania.

V poslednej, deviatej sérii pokusov bol sledovaný suchý spôsob čistenia pre závislosť obsahu Na + K na hmotnostnom zlomku ZeoCemu Micro 200. V tejto sérii pokusov boli opätovne odobraté tri vzorky na analýzu z dôvodu overenia a potvrdenia prechádzajúcich výsledkov. Opätovne bol zaznamenaný mierny nárast obsahu Na + K vo vzorke po koncovej analýze oproti vzorke (tabuľka 26) po dočistení ZeoCemom Micro 200. Takto sa dá vylúčiť fakt, že by vo filtračnom koláči ostávalo naadsorbované množstvo obsahu Na + K a tak ovplyvnilo zvýšené množstvo obsahu Na + K vo finálnej vzorke po koncovej analýze.

Ostatné sledované parametre: kyslosť, obsah vody a farba spĺňali vo všetkých sériách sledované parametre podľa tabuľky 7. Z tohto dôvodu im nebola venovaná taká pozornosť ako obsahu Na + K.

Vo všetkých pokusoch sme sa mohli dopustiť niekoľkých nepresností. Odchýlok sa mohli dopustiť analytické laboratória, ktoré stanovovali obsah Na + K. Ďalšie odchýlky mohli nastať pri nedodržaní presnej teploty termostatom alebo pri pridávaní Pyrofosu, Dicalitu a ZeoCemu Micro 200, čím sa mohlo prílepiť malé množstvo týchto prachov na stenu sulfonáčnej banky.

Na základe laboratórnych pokusov bol navrhnutý nový spôsob čistiaceho procesu polyéterpolyolu. Vplyv zvýšenej teploty zefektívňuje čistiaci proces a znižuje viskozitu polyéterpolyolu, čím sa zlepšuje proces filtrácie. Vyššia teplota by mohla spôsobiť degradáciu polyéterpolyolu a zvyšovala by náklady na výrobu PEPO. Zvýšené množstvo prachov (Pyrofos a Dicalit) by zvyšovalo odpor filtračného koláča, čo by sa prejavilo dlhšou dobou filtrácie. Prítomnosť vody v čistiacom procese znižuje pridané množstvo ZeoCemu Micro 200, potrebného na zníženie obsahu Na + K pod 10 ppm. Na druhej strane, prítomnosť vody predĺži dobu čistiaceho procesu, pretože na začiatku čistiaceho procesu je potrebná hydrolýza a záverečnom procese je nutné odstrániť prebytočnú vodu odvodnením.

Na základe všetkých sérií pokusov možno predpokladať, že na dosiahnutie požadovaných kvalitatívnych parametrov (tabuľka 7) by postačovali nasledovné parametre čistiaceho procesu (vzťahované na 12 000 kg várku PEPO):

- teplota reakčnej zmesi 120 °C,
- prídanie 75 kg Pyrofosu a 5 kg Dicalitu,
- doba neutralizácie 3 hodiny,
- prídanie 0,6 % ZeoCemu Micro 200,
- doba dočisťovania 2 hodiny,
- doba odvodnenia 30 minút.

Doba odvodnenia je určená podľa laboratórny pokusov. V skutočnosti sa doba odvodnenia riadi kontinuálnymi analýzami obsahu vody na prevádzke.

Dosiahnuté výsledky interpretujú, že ciele diplomovej práce boli splnené.

ZOZNAM POUŽITÝCH ZDROJOV

- [1] IONESCU, M.: *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes*. 1st ed. Shawbury, Shrewsbury, Shropshire: Livesey Ltd, 2005. 557 p. ISBN 1-85957-491-2.
- [2] BAYER, O.: *Angewandte Chemie*, 1947, A59, 257 p.
- [3] ULRICH, H.: *Chemistry and Technology of Isocyanates*, J. Wiley and Sons, Chichester, UK, 1996.
- [4] ZEOCEM, a.s. [online]. 2013 [cit. 2013-04-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.zeocem.sk>>
- [5] SZYCHER, M.: *Szycher's Handbook of Polyurethanes*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1999.
- [6] Herrington, R., Hock, K.: *Flexible Polyurethane Foams*, Second Edition, Eds., Dow Chemical Company, Midland, MI, USA, 1997.
- [7] *Polyurethane Technology*, Ed., P.F. Bruins, Interscience Publishers, London, UK, 1969.
- [8] *MDI and TDI: Safety, Health and Environment, A Source Book and Practical Guide*, Eds., D.C. Allport, D.S. Gilbert and S.M. Outterside, Wiley Publishers, Chichester, UK, 1998.
- [9] Frisch, K.C., Saunders, J.H.: *Plastic Foams*, Eds., Marcel Dekker, New York, NY, USA, 1972
- [10] Saunders, J.H., Frisch, K.C.: *Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers, Volume 14, Part II*, Technology, Interscience Publishers, New York, NY, USA, 1964.
- [11] Bailey, F.E., Jr., Koleske, J.V.: *Alkylene Oxides and Their Polymers*, Surfactant Science Series, Volume 35, Marcel Dekker, Inc., New York NY, USA, 1991.
- [12] Van Leuwen, B.G., Powell, D.G., Puig, J.E., Natoli, F.S.: *Advances in Urethane Science and Technology*, Volume 2, Eds., K.C. Frisch and S.L. Reegen, Technomic Publishers, Westport, CT, USA, 1973, p. 173.
- [13] Hanna, J.G., Siggia, S.: *Journal of Polymer Science*, 1962, 56, 164, 297.
- [14] ASTM D4669, *Standard Test Method for Polyurethane Raw Materials: Determination of Specific Gravity of Polyols*, 2002.
- [15] Santacesaria, E., Di Serio, M., Lisi, L., Gelosa, D.: *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1996, 35, 11, 3848.
- [16] ASTM D4662, *Standard Methods for Polyurethane Raw Materials: Determination of Acid and Alkalinity Number of Polyols*, 2003.
- [17] Wegener, G., Brandt, M., Duda, L., Hofmann, J., Kleszczewski, B., Koch, D., Kumpf, R.-J., Orzesek, H., Pirkel, H.-G., Six, C., Steinlein, C., Weisbeck, M.: *Applied Catalysis*, 2001, 221, 1-3, 303.
- [18] Entelis, S.G., Evreinov, V.V., Kuzaev, A.I.: *Reactive Oligomers*, Brill Publishers, Moscow, Russia, 1988.
- [19] Saunders, J.H., Frisch, K.C.: *Polyurethanes, Chemistry and Technology, High Polymers, Volume 14, Part I*, Chemistry, Interscience Publishers, New York, NY, USA, 1962.

ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK A SYMBOLOV

atď.	a tak ďalej
Ba	bárium
BF ₃	fluorid boritý
C	uhlík
Ca	vápnik
cm ³	centimeter kubický
CsOH	hydroxid cézny
Dicalite	obchodný názov filtračného média
DNA	kyselina deoxyribonukleová
EO	etylénoxid
F	fluór
g	gram
HBF ₄	kyselina tetrafluórboritá
HClO ₄	kyselina chloristá
Hg	ortuť
hm. %	hmotnostné percento
HPF ₆	kyselina hexafluórfosforečná
HSbF ₆	kyselina hexafluórantimoničná
HU	Hazen units (jednotky Hazenovej farebnej škály)
K	draslík
kcal	kilokalória
kg	kilogram
kJ	kilojoule
KOH	hydroxid draselný
kPa	kilopascal
Li	lítium
mg	miligram
mm	milimeter
mol	jednotka látkového množstva
MPa	megapascal
Na	sodík
napr.	napríklad
NaOH	hydroxid sodný
NMR	nukleárna magnetická rezonancia
Pa	pascal
PEPO	polyéterpolyol
PF ₅	fluorid fosforečný
PO	propylénoxid
ppm	parts per million (milióntina)
Pyrofos	obchodný názov dihydrogéndifosforečnanu disodného
Rb	rubídium
SbF ₅	fluorid antimoničný
S _N 2	typ nukleofilnej substitúcie
Sr	stroncium

w	hmotnostný zlomok
ZeoCem micro 200	obchodný názov zeolitu klinoptilolitu – (Ca,K ₂ ,Na ₂ ,Mg) ₄ Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆ ·24H ₂ O
Zn ₃ [Co(CN) ₆] ₃	hexakyanokobaltnatan zinočnatý
°C	stupeň Celzia