

CHEMIK

ORGAN STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
ORAZ POLSKIEJ IZBY PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO

ROK LIV

MARZEC 2001

Nr 3

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Prof. dr inż. **Edward BUNTNER** (redaktor naczelny),
mgr inż. **Anna CZUMAK - BIENIECKA** (sekretarz
redakcji), dr hab. inż. **Marian GROBELNY**,
mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**, dr **Danuta RÓŻYCKA**

RADA PROGRAMOWA

mgr inż. **Konstanty CHMIELEWSKI**, mgr inż. **Mieczysław FICEK**, mgr inż. **Grzegorz GAWOR**,
mgr inż. **Krzysztof KACZOROWSKI**, mgr inż. **Jerzy KROPIWNICKI**, prof. dr hab. inż. **Edwin MAKAREWICZ**, mgr inż. **Jerzy PAPROCKI**,
prof. dr hab. inż. **Iwo POLLO**, dr inż. **Józef SAS**,
prof. dr hab. inż. **Józef SZARAWARA**, dr inż. **Ryszard ŚCIGAŁA**, prof. dr hab. inż. **Jerzy WASILEWSKI**,
prof. dr hab. inż. **Stefan ZIELIŃSKI** (przewodniczący)

czasopismo naukowo-techniczne –
publikujemy artykuły problemowe,
naukowo-badawcze i przeglądowe,
recenzowane przez specjalistów w
poszczególnych dziedzinach.

jest notowany przez Ośrodek Badań
Prasoznawczych Uniwersytetu
Jagiellońskiego w rankingu polskich
czasopism naukowo-technicznych
z liczbą punktów 14. Jest także
referowany przez **Chemical
Abstract (USA)**, **Chemical
Engineering and Biotechnology
Abstract (CEABA – Wielka Brytania)** i
Referativnyj Zhurnal Khimiya
(Rosja)

**Egzemplarze archiwalne „CHEMIKA”
oraz pojedyncze egzemplarze wydawane
na bieżąco można nabywać bezpośrednio
w redakcji.**

**Ogłoszenia przyjmuje redakcja czasopisma w Gliwicach
przy ul. Górnych Wałów 25, tel./fax (032) 231-61-35.
Za treść ogłoszeń redakcja nie odpowiada.**

ARDES REDAKCJI

44-100 Gliwice, skr. poczt. 46a,
ul. Górnych Wałów 25,
tel./fax (032) 231-61-35

Treść

str.

HELMUT MATYSCHOK – Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część I	59
BEATA FRYŻLEWICZ, JAN OGONOWSKI – Środki konserwujące do obuwia	65
Tegoroczne plany Firmy Chemicznej Dwory SA	69
PRZEMYSŁ CHEMICZNY W STATYSTYCE	
Wyniki przemysłu w 2000 roku	70
KONFERENCJE WYSTAWY SPOTKANIA	
IX Międzynarodowe Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii – Opole 2000. Opole, 27 – 28 czerwca 2000 r. – Ryszard Gmoch	72
Współpraca prof. dr hab. Jindricha Hellberga z Zakładem Dydaktyki Chemii Uniwersytetu Opolskiego – Ryszard Gmoch	73
Techniczne i środowiskowe aspekty wytwarzania i stosowania trójpolifosforanu sodu. Wrocław, 27 – 28 listopada 2000 r. – Józef Hoffman	74
Adsorpcja i kataliza w ochronie środowiska. Poznań, 1 grudnia 2000 r. – Zenon Sorbak	74
O ekologii w ZA Puławy SA – Marek Sierpawski	75
LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE	76
ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE	77
NOWINY TECHNOLOGICZNE	78
PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ	81
INTERESUJĄCE PUBLIKACJE	84
Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym – informacja o konferencji przemysłu chemicznego w Krynicy, w maju br.	– III okł.
ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI	II okł.

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane
przez Komitet Badań Naukowych

ZW



CHEMPRESS

Druk ukończono w marcu 2001. Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł

Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Już sto lat temu *Rudolf Diesel* demonstrował działanie swego silnika zasilając go olejem arachidowym ... Aktualny stan wiedzy na temat olejów roślinnych i ich pochodnych, jako alternatywnych paliw dla wysokoprężnych silników z samoczynnym zapłonem, przedstawia Pan *Helmut Matschok* z Politechniki Wrocławskiej. Rekomenduje je jako materiały odnawialne i ekologiczne, całkowicie biologicznie odbudowalne. W niniejszym numerze prezentujemy pierwszą część pracy, w której omówiono oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe. W kwietniu ciąg dalszy.

Środki konserwujące do obuwia są bardzo powszechnie używanym produktem chemii gospodarczej. Nadając naszemu obuwiu przyjemny i elegancki wygląd często nie zdajemy sobie sprawy z tego, jak wiele tajemnic kryje w sobie pasta do obuwia oraz jak wiele pracy wymaga otrzymanie gotowego produktu o wymaganych właściwościach – piszą Pani *Beata Fryźlewicz* i Pan *Jan Ogonowski* z Politechniki Krakowskiej. W artykule prezentowanym w pierwszym wiosennym wydaniu *Chemika*, autorzy odkrywają niektóre z tych tajemnic; omawiają podstawowe surowce do produkcji past i ich charakterystykę, pod kątem najlepszych właściwości użytkowych.

Pod winietą *Przemysł Chemiczny w Statystyce* znajdziecie Państwo niektóre wyniki krajowego przemysłu w 2000 r. Interesujące dane dotyczą wielkości produkcji 30. najważniejszych chemikaliów, a także zatrudnienia i przeciętnego wynagrodzenia w przemyśle chemicznym i innych, w dwóch ostatnich latach.

W niniejszym wydaniu *Chemika* znajdziecie też Państwo relację z wielu konferencji, a także zaproszenia na ciekawe spotkania w najbliższej przyszłości.

Zapraszamy do lektury.

Redakcja

STRESZCZENIA

Matyschok H.: ODNAWIALNE, OPARTE NA OLEJACH ROŚLINNYCH, ALTERNATYWNE PALIWO DLA SILNIKÓW WYSOKOPRĘŻNYCH. Część I

Chemik 2001, 54, nr 3, s. 59

W części I, publikowanej w niniejszym numerze, omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe. W części II, w *Chemiku* nr 4/2001, omówione będą: transestryfikacja oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

Fryźlewicz B., Ogonowski J.: ŚRODKI KONSERWUJĄCE DO OBUWIA

Chemik 2001, 54, nr 3, s. 65

Omówiono charakterystykę past do obuwia. Przedstawiono podział stosowanych past i scharakteryzowano podstawowe surowce służące do ich produkcji.

Przemysł Chemiczny w Statystyce. Wyniki przemysłu w 2000 r.

Chemik 2001, 54, 3, s. 70

Na podstawie publikacji Głównego Urzędu Statystycznego, przedstawiono wstępne, najważniejsze informacje o wynikach pracy przemysłu chemicznego w Polsce w 2000 r. Podano wielkość produkcji sprzedanej przemysłu w latach 1999 – 2000, produkcji ważniejszych chemikaliów w 2000 r. oraz zatrudnienie i przeciętne wynagrodzenie w sektorze przedsiębiorstw przemysłu chemicznego i innych w latach 1999 – 2000.

CONTENTS

Matyschok H.: RENEWABLE VEGETABLE OILS-BASED ALTERNATIVE FUELS FOR DIESEL ENGINES

Chemik 2001, 54, no. 3, p. 59

In the first part of the paper presented in this issue, vegetable oils, microemulsion systems and fuel blends are discussed. In the second part to be published in *Chemik* 4/2001 will be discussed: transesterification, and economic and ecological aspects of producing and using vegetable oils and their derivatives as a renewable alternative Diesel fuel.

B. Fryźlewicz, Ogonowski J.: SHOE PRESERVATIVES

Chemik 2001, 54, no. 3, p. 65

The characteristics of shoe polishes, their classification and basis raw materials for their production are presented.

THE CHEMICAL INDUSTRY IN STATISTICS. THE INDUSTRY'S RESULTS IN 2000

Chemik 2001, 54, no. 3, p. 70

On the basis of the Chief Central Statistical Office's report, the most important information concerning the results of the Poland's chemical industry activities in 2000 are presented. In particular, the volume of the industry's production sold within 1999 – 2000, production of more important chemicals in 2000, as the employment and mean payment in the chemical industry's companies and other sectors, in the years of 1999 – 2000, are given.

Redakcja m. *Chemik* przygotowuje monotematyczne wydanie czasopisma poświęcone zarządzaniu środowiskiem – *Chemik* 6/2001.

W publikacjach w tym wydaniu będą omówione m. in.:

- ✗ idea zrównoważonego rozwoju w polityce ekologicznej państwa
- ✗ rola i miejsce technologii w zarządzaniu środowiskiem, w tym zagadnienia dotyczące parametrów i wytycznych BAT
- ✗ możliwości i sposoby finansowania przedsięwzięć ekologicznych w przemyśle
- ✗ nowoczesne programy ekologiczne w przemyśle

Autorami artykułów będą najbardziej kompetentni znawcy prezentowanych zagadnień.

Wydanie będzie upowszechnione wśród uczestników majowej konferencji przemysłu chemicznego w Krynicy pod hasłem „Trendy Ekorozwoju w Przemysle Chemicznym”.

Zapraszamy firmy do prezentacji swoich osiągnięć w dziedzinie zarządzania środowiskiem w tym wydaniu czasopisma.

Cena prezentacji (1 str. A4 w pełnym kolorze) – 3000 PLN

Chemik 6/2001 będzie kontynuacją monotematycznych wydań naszego miesięcznika poświęconych systemowi zarządzania (*Chemik* 10/99 – jakością, *Chemik* 6/2000 – bezpieczeństwem).

Kontakt: Redakcja m. *Chemik* w Gliwicach, tel./fax (032) 231 61 35

Odnawialne, oparte na olejach roślinnych, alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część I*

Dr inż. Helmut MATYSCHOK

Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wroclawska

Idea użycia olejów roślinnych jako silnikowego materiału pędnego nie jest nowa, sięga bowiem daty skonstruowania około 1895 r. wysokoprężnego silnika z samoczynnym zapłonem [1, 2]. Jego wynalazca i konstruktor, Rudolf Diesel, demonstrował w 1900 r., czyli dokładnie 100 lat temu, działanie swego silnika zasilając go olejem arachidowym [3, 4]. On też w swej wypowiedzi pochodzącej z 1911 r. przewidywał wpływ stosowania olejów roślinnych jako paliwa silnikowego na przyszły rozwój rolnictwa [5]. Od początku jednak podjęcia produkcji silników wysokoprężnych bazowały one na paliwie pochodzenia kopalnego. Coraz szerszy dostęp do źródeł ropy naftowej po pierwszej a zwłaszcza drugiej wojnach światowych, pozostający w tyle za przemysłem rozwój rolnictwa oraz coraz ostrzej występujące trudności wyżywieniowe w skali światowej, odsunęły na długi czas olejową (tłuszczową) problematykę paliwową. Powracała ona zwykle w okresach niedoboru ropy naftowej, jak na przykład w latach trzydziestych [6] i podczas drugiej wojny światowej [16]. Po ustąpieniu kryzysu powracano jednak do taniego paliwa z ropy naftowej [7]. Dopiero kryzys naftowy z lat 1973 ÷ 1974, stawianie coraz większych wymagań ekologicznych paliwom silnikowym oraz ko-

nieczność poszukiwania nowych kierunków produkcji rolniczej i możliwości zwiększenia jej opłacalności (na przykład przez zmniejszenie kosztów paliwowych) spowodowały wzrost zainteresowania paliwami silnikowymi pochodzenia roślinnego, w tym głównie alkoholem etylowym i olejami roślinnymi [8, 9, 28]. Prace w tym kierunku rozpoczęto w krajach niemających wcale lub mających niewielkie zasoby ropy naftowej, takich jak: Republika Południowej Afryki, Brazylia czy Australia [4, 5, 7 ÷ 9]. Szeroko zakrojone badania nad paliwem dieslowym pochodzenia roślinnego przeprowadzono w USA [3, 4, 6, 7, 10 ÷ 25, 46] i Europie [5, 26 ÷ 41], a także na przykład w Tajlandii [42 ÷ 44]. Owocem tych badań, prezentowanych w pokaźnej liczbie publikacji, jest rynkowa sprzedaż w wielu krajach świata paliwa dla silników wysokoprężnych opartego na olejach roślinnych (BIODIESEL) [5, 8, 15, 19, 27, 28].

Oleje roślinne

Oleje roślinne są mieszaninami triestrów wyższych kwasów tłuszczowych o parzystej liczbie atomów węgla i gliceryny (triglicerydy). Rodzaj reszt kwasowych jest charakterystyczny dla danego oleju i są to reszty zawierające głównie od 10 do 24 atomów węgla powi-

Tablica 1

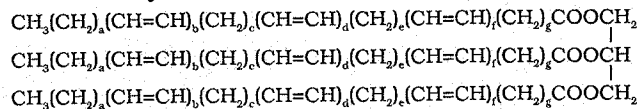
Zawartość reszt kwasów tłuszczowych w niektórych olejach roślinnych [4, 6, 7, 11, 29, 45]

Lp.	Reszta kwasowa			Zawartość w oleju, % wag.								
	Symbol	Wzór kwasu	Nazwa kwasu	rzepakowym		sojowym		słonecznikowym		arachidowym	bawelnianym	
				ozimym	jarym	[7]	[6]	[7]	[11]			
1	C14:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH	mirystynowy	-	-	0,06	0,2	-	0,5	-	0,5	0,8
2	C14:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₅ COOH	mirystynoleinowy	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3	C16:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	palmitynowy	1,0	3,2	4,5	9,7	10,76	5,8	6,0	10,3	21,8
4	C16:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	palmitoleinowy	-	-	0,2	-	0,23	-	-	-	-
5	C18:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	stearynowy	1,0	1,1	1,8	4,6	4,13	4,8	4,2	2,6	2,6
6	C18:1	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	oleinowy	30,0	14,8	61,4	23,6	23,03	18,3	18,7	45,9	17,7
7	C18:2	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH=CHCH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	linolowy	15,0	12,7	19,4	56,7	52,67	68,6	69,3	33,5	56,2
8	C18:3	CH ₃ (CH ₂ CH=CH)(CH ₂) ₃ COOH	linolenowy	1,0	-	9,3	4,2	7,6	0,2	0,3	0,9	0,2
9	C20:0	CH ₃ (CH ₂) ₁₈ COOH	arachidowy	-	-	0,6	-	0,3	-	0,4	-	-
10	C20:1	CH ₃ (CH ₂) ₉ CH=CH(CH ₂) ₉ COOH	gadoleinowy	-	17,7	1,6	-	0,7	-	0,1	-	-
11	C22:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₀ COOH	behenowy	1,0	-	0,3	-	0,07	0,8	1,0	4,0	0,5
12	C22:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ CH=CH(CH ₂) ₁₀ COOH	erukowy	50,0	46,7	0,4	0,4	-	0,5	-	-	-
13	C24:0	CH ₃ (CH ₂) ₂₂ COOH	lignocerynowy	1,0	-	0,2	0,3	-	0,5	-	2,2	0,2
14	C24:1	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ CH=CH(CH ₂) ₁₀ COOH	nerwonowy	-	-	0,2	0,2	-	-	-	-	-
15	Pozostałe	-	-	-	3,4	-	-	-	-	-	-	-

* Część II niniejszego artykułu będzie opublikowana w Chemiku 2001, 54, nr 4.

** Wykaz literatury dla części I i II będzie opublikowany w II części w numerze 4/2001.

zanych w prostych łańcuchach wiązaniami pojedynczymi lub podwójnymi. Reszty te można zapisać ogólnymi wzorami sumarycznymi: $C_nH_{2n}O_2$, gdzie $n = 10 - 24$ i $C_nH_{2n-x}O_2$, gdzie n zawiera się w przedziale $14 - 24$, a $x = 2, 4$ lub 6 [45]. Budowę zaś występujących w olejach triglicerydów odzwierciedla poniższy ogólny wzór strukturalny:



gdzie: a jest liczbą nieparzystą wynoszącą $1, 3, 5, 7$ lub 9 ; b, c, d, e, f wynoszą 0 lub 1 ; g wynosi $7, 11$ lub 13 , przy czym sumy liczb atomów węgla w każdej z trzech reszt kwasowych są liczbami parzystymi.

Najważniejsze kwasy tłuszczowe, których reszty wchodzi w skład olejów roślinnych przedstawiono w tablicy 1.

Obok triglicerydów w olejach występują też zwykle niewielkie ilości wolnych kwasów tłuszczowych, fosfatydów (np. lecytyna), steroli, tokoferoli (witamina E), wosków i barwników (chlorofil, karoten) [35, 45].

Oleje otrzymywane są przez wytlaczanie lub ekstrakcję z nasion roślin oleistych [4, 10, 36, 45, 46]. *Kalayasiri et. al.* [42] wykonali analizę 51 spośród 364 olejów pozyskanych z nasion roślin oleistych występujących w Tajlandii pod kątem ich przydatności jako dieslowych paliw silnikowych.

Do najważniejszych przemysłowych roślin oleistych w umiarkowanych strefach klimatycznych należą: rzepak jary i ozimy, soja i słonecznik, a w krajach o ciepłym klimacie – palma kokosowa i bawełna.

Zawartość oleju (tłuszczu) w nasionach tych roślin wynosi: od $16 - 22\%$ w ziarnach soi, $18 - 24\%$ w ziarnach bawełny, $28 - 35\%$ w ziarnach słonecznika, $40 - 45\%$ w ziarnach rzepaku do $46 - 52\%$ w ziarnach orzecha palmowego [4, 45].

Jako surowiec tłuszczowy dla paliw silnikowych brane są też pod uwagę tłuszcze zwierzęce; przede wszystkim łój [24] (skład reszt kwasowych zbliżony do olejów roślinnych, zawartość reszt C18:1 ok. $40 - 50\%$).

Porównując własności fizykochemiczne olejów roślinnych z własnościami silnikowego oleju napędowego pochodzenia mineralnego łatwo zauważyć (tab. 2), że charakteryzuje je: mała lotność, większa gęstość, duża lepkość, mniejsze ciepło spalania (wartość opałowa) i wyższe temperatury: zestalania, mętnienia, zapłonu i wrzenia. Oleje roślinne odznaczają się ponadto znacznie większą reaktywnością chemiczną.

Większość różnic we własnościach fizykochemicznych pomiędzy olejami roślinnymi a olejami napędowymi pochodzenia mineralnego wynika z różnic w składzie i budowie chemicznej tych dwóch grup produktów (tab. 3). Wartość opałowa olejów roślinnych jest dokładnie o tyle mniejsza od wartości opałowej paliwa dieslowego pochodzenia mineralnego, o ile mniejsza jest w nich zawartość energetycznych pierwiastków: węgla i wodoru, co z kolei spowodowane jest obecnością w cząsteczkach triglicerydów $10 - 11\%$ nieenergetycznego pierwiastka – tlenu (tab. 2 i 3). Wartość ta była wielokrotnie mierzona [4, 6, 10, 12 + 14]. Można też obliczyć, np. z wartości liczb: zmydlenia i jodowej oleju [44] lub z energii wiązań występujących w poszczególnych cząsteczkach triglicerydów.

Tablica 2

Właściwości fizykochemiczne i paliwowe wskaźniki użytkowe: olejów roślinnych, produktów ich pirolizy i transestryfikacji metanolem oraz mineralnego paliwa dieslowego letniego DL (No-2 D wg ASTM) [4, 5, 7, 10, 20 + 24, 27, 28, 43 + 45]

Lp.	Parametr	Paliwo dieslowe DL	Oleje roślinne		
			niezmienione	produkty pirolizy	produkty transestryfikacji
1	Gęstość w temp. 15°C , g/cm^3	0,82 - 0,86	0,91 - 0,93	-	0,88 - 0,89
2	Lepkość kinematyczna w temp. 40°C , mm^2/s	ok. 2 - 2,82	31 + 36 (ok. 50 [4])	10,2	ok. 4 - ok. 7
3	Liczba cetanowa	45 - 52	32 - 39	-	45 - 52
4	Indeks cetanowy	40 - 50	38 - 39	43	42 - 51,6
5	Wartość opałowa, MJ/kg	43 - 46	36 - 40	ok. 40	38 - 40
6	Temperatura, $^\circ\text{C}$:				
7	- początku wrzenia	176 - 200	340 - 358	-	ok. 310 - 323
8	- końca wrzenia	323 - 334	680 - 683	-	ok. 350 - 360
9	- mętnienia	(-14) + (-16) (-19 [5])	ok. (-10) + (+ 10)	-	ok. 0
10	- zestalania	(-22) + (-34)	(-16) + (-3)	-	ok. (-7) + (-2)
11	- płynięcia	(-14)	-	-	0 - 2
12	- zablokowania zimnego filtra	< 0 + (-18)	(+5) + (+20)	-	(-15) + (-2)
13	- zapłonu	55 (40 [10]) + 78	300 (240 [10]) + 330	-	127 + 155 (171 [5])
14	Koks wg <i>Conradsona</i> , % wag.	< 0,35	0,01 - 0,27	0,45	0,01 - 0,41
15	Zawartość, % wag.:				
16	- siarki	0,14 - 0,5	ok. 0,01	< 0,005	< 0,05
17	- popiołu	0,001 - 0,01	0,01 - 0,12	0,12	< 0,01 - 0,12
1	- wody	-	0 ^{xxx} , 0,05 - 0,14 ^{xx}	-	< 0,01 - 0,12
19	- fosfatydów	-	0,46 - 0,97	-	-
20	Zawartość fosforu, ppm	-	0,0062 - 0,007	-	< 0,1
21	Zawartość cząstek stałych, $\text{mg}/100 \text{ cm}^3$	0,39	-	-	5,61

^{xxx} * oleje odszlamowane, ^{xx} oleje rafinowane

Mniejsza lotność, większe wartości temperatur: wrzenia, mętnienia, zestalania i zapłonu oraz przede wszystkim większa lepkość olejów roślinnych wynika z ich dużo większej średniej masy molowej oraz także z obecności w cząsteczkach triglicerydów atomów tlenu skłonnych do uczestniczenia w tworzeniu wiązań wodorowych, co dodatkowo bardzo znacznie zwiększa wielkość cząsteczek.

Oleje roślinne zawierają znikomą ilość związków siarkowych, zawierają natomiast pewne ilości związków fosforu i azotu (tab. 3).

Tablica 3

Analiza elementarna mineralnego oleju napędowego letniego (No-2 D wg ASTM) [7, 21] i surowych olejów roślinnych (sojowego, słonecznikowego, arachidowego i bawetnianego) [21]

Lp.	Pierwiastek	Zawartość, % wag.	
		w mineralnym oleju napędowym	w olejach roślinnych
1	Węgiel	86,5 – 86,6	76,8 – 77,5
2	Wodór	12,8 – 13,2	11,3 – 11,8
3	Tlen	0	10,5 – 11,0
4	Azot	0	0,003 – 0,035 (0,001) ⁿ
5	Siarka	0,14 – 0,3	0,01
6	Fosfor	0	0,007 – 0,062 (0) ⁿ
7	Stosunek ilościowy C/H	6,56 – 6,76	6,5 – 6,74

ⁿ wartości dla olejów rafinowanych

Większa, w porównaniu z mineralnym olejem napędowym, reaktywność olejów roślinnych – co jest niezwykle istotne jeśli chodzi o proces spalania w silniku, przechowywanie i transport – wynika z obecności w ich strukturze reaktywnych ugrupowań estrowych (bardzo podatnych na przykład na hydrolizę) i wiązań podwójnych wykazujących dużą skłonność do przyłączenia tlenu (autooksydacja) i polimeryzacji.

Obecność w olejach takich pierwiastków jak: tlen i azot oraz wiązań podwójnych i wolnych kwasów tłuszczowych ma bardzo istotny wpływ na ich właściwości użytkowe jako paliwa silnikowego [7]. Sprawność na przykład energetyczna silnika wysokoprężnego z pośrednim wtryskiem paliwa zasilanego olejem roślinnym jest większa niż zasilanego paliwem ropopochodnym [7]. Tłumaczy się to tym [7], że proces spalania z pośrednim wtryskiem paliwa zapoczątkowany zostaje w komorze wstępnego spalania, w której stosunek powietrza do paliwa jest ekstremalnie wysoki. Obecność tlenu po stronie paliwowej powoduje dalszy wzrost początkowej szybkości spalania [7].

Zarówno w silniku z pośrednim jak i bezpośrednim wtryskiem paliwa stwierdzono dużą wrażliwość procesu spalania na obecność azotu pochodzenia proteinowego [7]. Wpływ ten jest negatywny [7]. Ze wzrostem zawartości azotu zmniejsza się sprawność energetyczna silnika [7]. Duża zawartość wiązań podwójnych przy dużym stosunku reszt kwasów linolenowego i linolowego jest korzystna tak ze względu na zwiększoną sprawność energetyczną jak i lepsze spalanie [7].

Z drugiej strony, duża zawartość wiązań podwójnych, zwłaszcza w strukturze kwasu linolenowego powoduje występowanie problemów związanych z rozcieńczaniem i żelowaniem oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika oraz karbonizacją i zapiekaniem różnych elementów silnika i układu zasilania paliwem [7].

Zasilane olejami roślinnymi silniki wysokoprężne wykazują moc porównywalną do zasilanych olejami napędowymi, pochodnymi ropy naftowej i nieco większe (5 – 15%) właściwe zużycie paliwa (tab. 8). Liczba cetanowa i indeks cetanowy olejów roślinnych są mniejsze od wartości tych wielkości dla ropopochodnych olejów napędowych o około 5 – 25% (tab. 2) i były one wielokrotnie wyznaczane i obliczane [43].

Zastosowaniem niezmienionych olejów roślinnych do napędzania silników wysokoprężnych zajmowali się między innymi: *Ryan, Dodge i Callahan* [7], *Strayer, Blake i Craig* [10], *Peterson, Auldi Korus* [4], *Klopfenstein i Walker* [12], *Engler, Johnson, Lepori i Yarbrough* [13]. W pracach tych autorów cytowana jest też pokaźna liczba niedostępnych dla autora niniejszego artykułu opracowań na ten temat.

Uzyskiwane wyniki zależą od rodzaju oleju i stopnia jego oczyszczenia, rodzaju silnika, jego konstrukcji, pojemności, liczby cylindrów, szybkości obrotów, sposobu zasilania i chłodzenia oraz warunków jego pracy (obciążenia, czasu eksploatacji, temperatury otoczenia).

Na podstawie tych, niekiedy dość zróżnicowanych doniesień, można stwierdzić, że w łagodnych warunkach pracy (małe obciążenia, temperatura otoczenia powyżej 10°C) i przy braku dostatecznej podaży paliwa konwencjonalnego niezmienione, oczyszczone oleje roślinne mogą być – bez obawy uszkodzenia elementów silnika – stosowane do krótkotrwałego zasilania wolnoobrotowych silników wysokoprężnych wyposażonych w komorę wstępnego spalania, jak np. silniki okrętowe, traktory i inne maszyny rolnicze [4, 7, 10, 13, 16]. (Oleje nieoczyszczone są tutaj nieprzydatne [13]). Zdecydowanie nie nadają się one jednak do stosowania w nowoczesnych szybkoobrotowych silnikach z bezpośrednim wtryskiem paliwa [3, 4, 7, 10, 11, 13, 20, 22, 24, 36].

Podstawowymi problemami występującymi podczas stosowania niezmienionych olejów roślinnych jako paliwa silnikowego są [3, 4, 7, 10 + 24]:

- zatykanie (blokowanie) filtrów paliwowych
- karbonizacja dysz wtrysku paliwa i ich zatykanie oraz przedwczesne zużywanie końcówek dysz (igieł) wtryskowych, wtrysk następczy
- powstawanie nagarów węglowych (zawęglanie, karbonizacja) i osadów polimerowych na zaworach zwłaszcza wydechowych, powierzchniach czołowych tłoków i w rowkach pierścieni tłokowych
- nadmierne rozcieńczanie i żelowanie silnikowego oleju smarowego oraz osadzanie się większych ilości szlamów w skrzyni korbowej silnika
- niecałkowite spalanie paliwa i głośna praca silnika. Zjawiska te prowadzą do stosunkowo szybkiego obniżenia mocy silnika i zużycia poszczególnych elemen-

(tab. 2). Lepkość uzyskiwanego w ten sposób paliwa pozostaje niestety w dalszym ciągu znaczna (czterokrotnie do pięciokrotnie większa od optymalnej).

Układy mikroemulsyjne

Kolejną propozycję zmiany paliwowo niekorzystnych własności fizycznych olejów roślinnych (głównie lepkości) stanowią układy mikroemulsyjne [20 + 22]. Mikroemulsją określa się koloidalną równowagę dyspersyjną optycznie izotropowych płynnych mikrostruktur o wymiarach od 1 do 150 nm, tworzącą się spontanicznie z dwóch zwykle niemieszających się cieczy [20, 22]. Są to termodynamicznie stabilne układy micelarne mogące powstawać bez lub w obecności jednego lub większej liczby amfili jonowych lub niejonowych [20, 22]. Ziejewski et. al. [20] zbadali właściwości użytkowe olejowego mikroemulsyjnego paliwa dieslowego składającego się z oleju słonecznikowego, alkoholu etylowego i n-butanolu. Badania przeprowadzono z czterocylindrowym silnikiem wysokoprężnym Allis-Chalmers Model 4331 o pojemności 3,28 l i stopniu sprężania 14,5:1 z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboladowanym w 200-godzinny laboratoryjny test screeningowy wg EMA (Engine Manufacturer's Association) rekomendowanym przez Komitet Paliw Alternatywnych tego zrzeszenia [20]. Stwierdzono [20] występowanie szeregu problemów, m. in.: niecałkowite spalanie paliwa, początkowo znaczne rozcieńczenie oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika, a następnie nienormalny wzrost jego lepkości, silne zawęglenie: czołowych płaszczyzn tłoków, rowków pierścieni tłokowych i otworów wtryskowych paliwa

oraz ich zatykanie. Autorzy [20] nie rekomendują więc tej mikroemulsji jako paliwa dla silników Diesla z bezpośrednim wtryskiem paliwa, zwłaszcza przy długim czasie pracy.

W przeciwieństwie do powyższego, mikroemulsja złożona z: 52,7% oleju sojowego, 13,3% metanolu, 33,3% n-oktanolu i 1% polepszacza liczby cetanowej z łatwością przeszła dwustugodzinny test EMA [22].

Olejowe paliwo mikroemulsyjne ma, ze względu na znaczną zawartość alkoholu, mniejszą wartość opałową tak od mineralnego oleju napędowego jak i od wyjściowego oleju roślinnego. Jednak alkohol zawarty w mikroemulsji wykazuje, ze względu na swe duże utajone ciepło parowania, korzystne działanie obniżające temperaturę w komorze spalania, co zmniejsza procesy karbonizacji i zapiekania końcówek dysz wtryskowych [21, 22].

Tablica 6

Właściwości olejowego paliwa mikroemulsyjnego [20 + 22]

Lp.	Parametr	Mikroemulsja według:		
		Ziejewski et. al. ^{a)}	Goering et. al. ^{b)}	Schwab et. al. ^{c)}
1	Lepkość kinematyczna w temp. 38/40 °C, mm ² /s	6,31	4,03	4,2 - 5
2	Liczba cetanowa	25	34,7	-
3	Temperatura zapłonu, °C	27	28,3	-
4	Wartość opałowa, MJ/kg	33,59	41,263	-

^{a)} 53,3% obj. oleju sojowego, 33,5% butanolu-1, 13,3% etanolu

^{b)} 50% obj. paliwa dieslowego No-2 D wg ASTM, 25% alkalicznie rafinowanego oleju sojowego, 20% butanolu-1, 1,5% etanolu

^{c)} ok. 35% obj. oleju sojowego, ok. 30% metanolu, ok. 35% mieszaniny butanolu-1 lub heksanolu-1, lub oktanolu-1 i polioksyetylenowanego alkoholu laurylowego [C₁₂H₂₅(C₈H₁₇O)_nOH]

Tablica 7

Właściwości fizykochemiczne i wskaźniki użytkowe opartych na olejach roślinnych paliw mieszanych (hybrydowych) [4, 23, 24, 26, 28]

Lp.	Parametr	Mieszanka paliwowa według:				
		Yusuf Ali et. al. [24] ^{a)}	Dunn et. al. [23] ^{b)}	Wiślicki [26] ^{c)}	Boś et. al. [28] ^{d)}	Peterson et. al. [4] ^{e)}
1	Gęstość w 15°C, g/cm ³	0,8392 - 0,8577	-	0,830	0,824 - 0,832	0,86 - 0,9
2	Lepkość w 40°C, cSt	1,97 - 2,87	2,83 - 3,50 (1,79 - 2,7) ^{f)}	2,1	2,16 - 2,35	10 - 15
3	Liczba cetanowa	-	-	48	-	-
4	Indeks cetanowy	48,28 - 56,34	-	-	48,5 - 50,2	-
5	Wartość opałowa, MJ/kg	34,096 - 43,616	-	-	-	41,2 - 43,8
6	Temperatura, °C:					
7	- początku wrzenia	77 - 183	-	-	-	-
8	- końca wrzenia	335 - 353	-	-	-	-
9	- mętnienia	(-11) + 8	(-15) + (-5)	(-7)	-	-
10	- zestalania	(-16) + 3	(-24) + (-8)	-	-	-
11	- topnienia	(-10) + 9,5	-	-	-	-
12	- płynięcia	-	(-14) - (-11) ((-27) - (-18)) ^{g)}	-	-	-
13	- zapłonu	27 + 66	-	48	55 - 56	-
14	- zablokowania zimnego filtra	-	(-12) - (-9) ((-19) - (-14)) ^{h)}	< (-8)	(-5) - (-23) ⁱⁱⁱ⁾	-
15	Koks wg Conradsona, % wag.	0,03 - 0,5	-	0,04	0,05	-
16	Zawartość:					
17	- siarki, % wag.	< 0,05 - 0,15	-	0,1	0,12 - 0,14	-
18	- cząstek stałych, mg/cm ³	1,39 - 8,17	-	-	-	-

^{a)} wartości skrajne dla mieszanek: 65/35 estry metylowe oleju sojowego (MES) lub olejowych kwasów tłuszczowych (MET)/etanol (E), 80 - 60/20 - 40 No-2 D wg ASTM (DL)/MET, 80 - 60/13 - 26/7 - 14 DL/MET/MES/E, 80 - 60/6,5 - 13/6,5 - 13/7 - 14 DL/MET/MS/E

^{b)} wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 90/10 - 50 DL/MES lub mieszaniny 5 - 30 MET i 95 - 70 MES,

^{c)} 50 - 90 olej napędowy No-1 D wg ASTM (DZ) i 10 - 50 mieszaniny 20/80 MET/MES

^{d)} wartości dla mieszanek: DL/estry metylowe oleju rzepakowego (MER) 95/5

^{e)} wartości dla mieszanek jak ^{a)},

^{f)} składnik mieszanek DZ

^{g)} wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 70/50 - 30 olej rzepakowy ozimy/DL

(tab. 2). Lepkość uzyskiwanego w ten sposób paliwa pozostaje niestety w dalszym ciągu znaczna (czterokrotnie większa od optymalnej).

Układy mikroemulsyjne

Kolejną propozycję zmiany paliwowo niekorzystnych własności fizycznych olejów roślinnych (głównie lepkości) stanowią układy mikroemulsyjne [20 + 22]. Mikroemulsją określa się koloidalną równowagę dyspersyjną optycznie izotropowych płynnych mikrostruktur o wymiarach od 1 do 150 nm, tworzącą się spontanicznie z dwóch zwykle niemieszających się cieczy [20, 22]. Są to termodynamicznie stabilne układy micelarne mogące powstawać bez lub w obecności jednego lub większej liczby amfili jonowych lub niejonowych [20, 22]. Ziejewski et. al. [20] zbadali właściwości użytkowe olejowego mikroemulsyjnego paliwa dieslowego składającego się z oleju słonecznikowego, alkoholu etylowego i n-butanolu. Badania przeprowadzono z czterocylindrowym silnikiem wysokoprężnym Allis-Chalmers Model 4331 o pojemności 3,28 l i stopniu sprężania 14,5:1 z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboładowanym w 200-godzinym laboratoryjnym teście screeningowym wg EMA (Engine Manufacturer's Association) rekomendowanym przez Komitet Paliw Alternatywnych tego zrzeczenia [20]. Stwierdzono [20] występowanie szeregu problemów, m. in.: niecałkowite spalanie paliwa, początkowo znaczne rozcieńczenie oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika, a następnie nienormalny wzrost jego lepkości, silne zawęglenie: czołowych płaszczyzn tłoków, rowków pierścieni tłokowych i otworów wtryskowych paliwa

oraz ich zatykanie. Autorzy [20] nie rekomendują więc tej mikroemulsji jako paliwa dla silników Diesla z bezpośrednim wtryskiem paliwa, zwłaszcza przy długim czasie pracy.

W przeciwieństwie do powyższego, mikroemulsja złożona z: 52,7% oleju sojowego, 13,3% metanolu, 33,3% n-oktanolu i 1% polepszacza liczby cetanowej z łatwością przeszła dwustugodzinny test EMA [22].

Olejowe paliwo mikroemulsyjne ma, ze względu na znaczną zawartość alkoholu, mniejszą wartość opałową tak od mineralnego oleju napędowego jak i od wyjściowego oleju roślinnego. Jednak alkohol zawarty w mikroemulsji wykazuje, ze względu na swe duże utajone ciepło parowania, korzystne działanie obniżające temperaturę w komorze spalania, co zmniejsza procesy karbonizacji i zapiekania końcówek dysz wtryskowych [21, 22].

Tablica 6

Właściwości olejowego paliwa mikroemulsyjnego [20 + 22]

Lp.	Parametr	Mikroemulsja według:		
		Ziejewski et. al. ^{a)}	Goering et. al. ^{b)}	Schwab et. al. ^{c)}
1	Lepkość kinematyczna w temp. 38/40 °C, mm ² /s	6,31	4,03	4,2 - 5
2	Liczba cetanowa	25	34,7	-
3	Temperatura zapłonu, °C	27	28,3	-
4	Wartość opałowa, MJ/kg	33,59	41,263	-

^{a)} 53,3% obj. oleju sojowego, 33,5% butanolu-1, 13,3% etanolu

^{b)} 50% obj. paliwa dieslowego No-2 D wg ASTM, 25% alkalicznie rafinowanego oleju

sojowego, 20% butanolu-1, 1,5% etanolu

^{c)} ok. 35% obj. oleju sojowego, ok. 30% metanolu, ok. 35% mieszaniny butanolu-1 lub heksanolu-1, lub oktanolu-1 i polioksyetylenowanego alkoholu laurylowego [C₁₂H₂₂(C₂H₄O)_nOH]

Tablica 7

Właściwości fizykochemiczne i wskaźniki użytkowe opartych na olejach roślinnych paliw mieszanych (hybrydowych) [4, 23, 24, 26, 28]

Lp.	Parametr	Mieszanka paliwowa według:				
		Yusuf Ali et. al. [24] ^{a)}	Dunn et. al. [23] ^{b)}	Wiślicki [26] ^{c)}	Boś et. al. [28] ^{d)}	Peterson et. al. [4] ^{e)}
1	Gęstość w 15°C, g/cm ³	0,8392 - 0,8577	-	0,830	0,824 - 0,832	0,86 - 0,9
2	Lepkość w 40°C, cSt	1,97 - 2,87	2,83 - 3,50 (1,79 - 2,7) ^{f)}	2,1	2,16 - 2,35	10 - 15
3	Liczba cetanowa	-	-	48	-	-
4	Indeks cetanowy	48,28 - 56,34	-	-	48,5 - 50,2	-
5	Wartość opałowa, MJ/kg	34,096 - 43,616	-	-	-	41,2 - 43,8
6	Temperatura, °C:					
7	- początku wrzenia	77 - 183	-	-	-	-
8	- końca wrzenia	335 - 353	-	-	-	-
9	- mętnienia	(-11) + 8	(-15) + (-5)	(-7)	-	-
10	- zestalania	(-16) + 3	(-24) + (-8)	-	-	-
11	- topnienia	(-10) + 9,5	-	-	-	-
12	- płynięcia	-	(-14) - (-11) ((-27) - (-18)) ^{g)}	-	-	-
13	- zapłonu	27 + 66	-	48	55 - 56	-
14	- zablokowania zimnego filtra	-	(-12) - (-9) ((-19) - (-14)) ^{h)}	< (-8)	(-5) - (-23) ^{g)}	-
15	Koks wg Conradsona, % wag.	0,03 - 0,5	-	0,04	0,05	-
16	Zawartość:					
17	- siarki, % wag.	< 0,05 - 0,15	-	0,1	0,12 - 0,14	-
18	- cząstek stałych, mg/cm ³	1,39 - 8,17	-	-	-	-

^{a)} wartości skrajne dla mieszanek: 65/35 estry metylowe oleju sojowego (MES) lub lojowych kwasów tłuszczowych (MET)/etanol (E), 80 - 60/20 - 40 No-2 D wg ASTM (DL)/MET, 80 - 60/13 - 26/7 - 14 DL/MET/MES/E, 80 - 60/6,5 - 13/6,5 - 13/7 - 14 DL/MET/MS/E

^{b)} wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 90/10 - 50 DL/MES lub mieszaniny 5 - 30 MET i 95 - 70 MES,

^{c)} 50 - 90 olej napędowy No-1 D wg ASTM (DZ) i 10 - 50 mieszaniny 20/80 MET/MES

^{d)} wartości dla mieszanek: DL/estry metylowe oleju rzepakowego (MER) 95/5

^{e)} wartości dla mieszanek jak ^{a)},

^{f)} składnik mieszanek DZ

^{g)} wartości skrajne dla mieszanek: 50 - 70/50 - 30 olej rzepakowy ozimy/DL

Mieszanki paliwowe

Najprostszym a jednocześnie bardzo skutecznym sposobem zmniejszenia lepkości olejów roślinnych dla celów paliwa silnikowego jest sporządzenie mieszanek paliwowych z konwencjonalnym olejem napędowym (paliwa hybrydowe) [4, 5, 11, 14, 21, 26] (tab. 7 i 8). Mamy tutaj do czynienia tak z roztworami rzeczywistymi [4, 5, 11, 14, 26] jak i mikroemulsjami [21]. Mikroemulsyjne, olejowe paliwo hybrydowe składające się z: 50% obj. letniego oleju napędowego pochodzenia mineralnego (D-2 wg American Society Testing and Materials - ASTM), 25% obj. alkalicznie rafinowanego oleju sojowego, 20% obj. n-butanolu i 5% obj. etanolu, bez trudu wytrzymało 200-godzinny laboratoryjny test screeningowy EMA przeprowadzony na silniku Deere Model 4219 o pojemności 3589 i mocy znamionowej 41,8 kW przy 2200 obr/min., z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboładowaniem [21]. W trakcie badań stwierdzono [21], że stosowanie tego paliwa wywołuje, pomimo rozpuszczających i chłodzących właściwości zawartego w nim alkoholu, zwiększoną w stosunku do konwencjonalnego paliwa dieslowego, karbonizację części silnika i układu zasilającego [21]. Osiągana moc przy końcu 200-godzinnego testu jest o około 5% niższa, ale zużycie części silnika mniejsze niż przy zasilaniu paliwem tradycyjnym [21].

Według Ziejewskiego i Kaufmana [11], mieszanina 25% obj. rafinowanego alkalicznie oleju słonecznikowego i 75% obj. mineralnego oleju napędowego (lepkość 4,88 cSt w 40°C) nie może być rekomendowana jako paliwo do długotrwałego stosowania w silniku z bezpośrednim wtryskiem paliwa (charakterystyka testowanego silnika [11]) ze względu na wszystkie negatywne zjawiska, jakie występują przy stosowaniu czystych, niezmiennych olejów roślinnych [11]. Wysokooleinowy olej z nasion szafrańca fałszywego (*Carthamus Tinctorius*), zmieszany w tym samym stosunku z olejem napędowym, przeszedł pomyślnie test EMA i został przez tych samych autorów dopuszczony do stosowania [21]. Ten ostatni olej różni się od oleju słonecznikowego tym, że jest mniej nienasycony [4, 22].

Również mieszanina 50. części oleju sojowego i 50. części mieszaniny

Tablica 8

Względne parametry eksploatacyjne silników wysokoprężnych zasilanych paliwem olejowym pochodzenia roślinnego w stosunku do zasilanych mineralnym letnim olejem napędowym No-2 D wg ASTM, obliczone na podstawie wyników prac [4, 6, 10, 12 + 14, 20]

Lp.	Rodzaj paliwa	Wartości względne w stosunku do paliwa dieslowego letniego No-2 D wg ASTM				Literatura
		Wartość energetyczna	Moc silnika	Sprawność cieplna	Właściwe zużycie paliwa	
1	Laurynian metylu	0,82	-	1,12	1,06	12
2	Mirystynian metylu	0,85	-	1,07	1,08	12
3	Palmitynian metylu	0,88	-	0,97	1,15	12
4	Stearynian metylu	0,89	-	0,96	1,15	12
5	Oleinian metylu	0,86	-	1,07	1,06	12
6	Oleinian etylu	0,86	-	1,14	1,00	12
7	Oleinian butylu	0,90	-	0,94	1,17	12
8	Linolan metylu	0,86	-	1,07	1,07	12
9	Linolenian metylu	0,89	-	1,05	1,06	12
10	Estry metylowe oleju rzepakowego jarego	-	0,99	-	1,09	10
11	Estry metylowe oleju sojowego	0,88	0,98	-	1,10	6
12	Estry etylowe oleju sojowego	0,88	0,96	-	1,12	6
13	Estry butylowe oleju sojowego	0,90	-	-	-	6
14	Trioleina	-	-	-	0,99	12
15	Olej arachidowy	-	-	-	1,13	12
16	Olej bawelniany	-	-	-	1,20	12
17	Olej bawelniany surowy	0,85	-	0,85 - 0,92	1,1 - 1,25	13
18	Olej bawelniany odszlamowany	0,85	-	1,05 - 1,10	0,92 - 0,98	13
19	Olej bawelniany rafinowany	0,85	-	1,0 - 1,10	0,90 - 1,0	13
20	Olej kukurydziany	-	-	-	1,18	12
21	Olej lniany	-	-	-	1,24	12
22	Olej rzepakowy ozimy	0,88	1,0 - 1,02	0,86 - 0,88	1,00	4
23	Olej rzepakowy jary	0,86	1,0 - 1,05	-	1,0 - 1,07	10
24	Olej słonecznikowy	0,87	-	-	1,20	4
25	Olej słonecznikowy odszlamowany	0,86	-	1,07 - 1,10	0,90 - 0,95	13
26	Olej słonecznikowy rafinowany	0,85	-	1,04 - 1,05	0,95 - 0,98	13
27	Olej sojowy	-	-	-	1,22	4
28	Olej szafranowy	-	-	-	1,77	12
29	Olej rzepakowy / DL 75/25	0,91	1,04 - 1,05	0,87 - 0,92	1,06	4
30	Olej rzepakowy / DL 50/50	0,94	1,05 - 1,07	0,92 - 0,94	1,06	4
31	Olej rzepakowy / DL 25/75	0,97	1,04 - 1,07	0,96 - 0,98	1,03	4
32	Olej sojowy / DL 1/2	0,97	1,0	1,01	1,02	14
33	Olej sojowy / DL 1/1	0,933	1,0	0,98	1,09	14
34	Olej rzepakowy / etanol 90/10	-	0,98	-	1,07	10
35	Estry metylowe oleju rzepakowego jarego / etanol 90/10	-	0,99	-	1,09	10
36	Paliwo dieslowe DL / etanol 90/10	-	0,97	-	1,03	10
37	Olejowe paliwo mikroemulsyjne	-	0,92	0,96	-	20

DL - mineralny olej napędowy letni No-2 D wg ASTM

składającej się w 48% z parafin i w 52% z naftenów (lepkość 5,12 cSt w 38°C) spełniła wymagania testu E-MA [22]. Jednak paliwo to powoduje powstawanie ciężkich osadów węglowych w gniazdach zaworów wlotowych [22].

Adams i współautorzy [14] badali sprawność silnika i lepkość oleju smarowego w skrzyni korbowej silnika zasilanego paliwem hybrydowym stanowiącym mieszaninę 1:1 lub 1:2 odszlamowanego oleju sojowego i standardowego, letniego oleju napędowego (D-2 wg ASTM). Test trwający 600 godzin przeprowadzono na sześciocyndrowym silniku John Deere Model 6404 TR o pojemności 6,6 litra z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboładowanym. O ile występujący w przypadku mieszanki 1:1 problem zanieczyszczenia oleju smarowego (zagęszczanie, żelowanie) czyni ją pod względem paliwowym nieprzydatną, to mieszanka 1:2 może być użytecznym paliwem dla sprzętu rolniczego w okresach niedoboru paliwa tradycyjnego [11].

Peterson et. al. [4] badali przez 850 godzin mieszaninę złożoną z 70% wysokoerukowego oleju rzepakowego i 30% zimowego, mineralnego oleju napędowego (D-1 wg ASTM) w jednocylindrowym, chłodzonym wodą silniku Yanmar Model TS70C o pojemności 376 cm³ z bezpośrednim wtryskiem paliwa. Nie zanotowano spadku mocy silnika, nadmiernego zużycia jego elementów, ani pomyślnego wpływu na własności oleju smarowego [4]. Uzyskane przez tych autorów [4] wyniki w krótkotrwałych 20-minutowych testach przeprowadzanych na czterocyndrowym silniku Forda o poj. 2,8 l z bezpośrednim wtryskiem paliwa dla mieszanek 25 – 75% oleju rzepakowego i 25 – 75% mineralnego oleju napędowego przedstawiono w tablicy 8.

Z kolei Strayer et. al. [10] zastosowali mieszankę 9:1 niskoerukowego oleju rzepakowego i etanolu, stwierdzając przy tym obniżenie mocy silnika i zwiększone zużycie paliwa, podobnie zresztą jak dla mieszanki 9:1 ropopochodnego oleju napędowego i etanolu. Autorzy

[10] podają ponadto, że zmieszanie niskoerukowego oleju rzepakowego zarówno z konwencjonalnym paliwem dieslowym jak i z etanolem, nie obniża wystarczająco temperatury zestalania oleju. Mieszanki oleju rzepakowego z paliwem dieslowym są ciekłe do temperatur odpowiednio: 90/10 minus 15°C; 75/25 minus 18°C; 50/50 minus 18°C; 100/0 minus 9°C, a z etanolem 90/10 minus 12°C [10].

Najpopularniejszym i najszerzej w literaturze reprezentowanym sposobem obniżenia lepkości olejów roślinnych dla celów paliwowych jest przekształcenie ich w estry wyższych kwasów tłuszczowych i małowatczkowych alkoholi jednowodorotlenowych [6, 16 + 18, 25, 30 + 42].

Streszczenie

Przedstawiono dotychczasowy stan wiedzy na temat olejów roślinnych i ich pochodnych jako alternatywnych paliw dla wysokoprężnych silników z zapłonem samoczynnym. Zestawiono i omówiono właściwości niskotemperaturowe i eksploatacyjne tych paliw. Prezentowane dane pokazują, że zarówno niezmienione oleje roślinne jak i produkty ich przeestryfikowania metanolem posiadają właściwości upoważniające do rekomendowania ich jako alternatywne paliwo silnikowe. Są to materiały odnawialne i ekologiczne, całkowicie biologicznie odbudowywalne. Spaliny powstające przy ich stosowaniu w silnikach zawierają w porównaniu do paliwa ropopochodnego znacznie mniej tlenku węgla, dwutlenku siarki, węglowodorów i cząstek stałych.

W części I, publikowanej w niniejszym numerze, omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe.

W części II, w Chemiku nr 4/2001, omówione będą: transestryfikacja oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

Środki konserwujące do obuwia

Mgr inż. Beata FRYŻLEWICZ

Politechnika Krakowska, Instytut Inżynierii Chemicznej i Chemii Fizycznej

Prof. PK, dr hab. inż. Jan OGONOWSKI

Politechnika Krakowska, Instytut Chemii i Technologii Organicznej

Pasty należą do ważnych produktów tzw. „chemii gospodarczej”. Jako środki konserwujące obuwie stosowane są w życiu codziennym przez niemal każdego człowieka. Nadając naszemu obuwiu przyjemny i elegancki wygląd, często nie zdajemy sobie sprawy z tego jak wiele tajemnic kryje w sobie popularna pasta do obuwia oraz jak wiele pracy wymaga otrzymanie gotowego produktu o wymaganych właściwościach użytkowych. Prezentowane opracowanie jest próbą przybliżenia tych problemów użytkownikom tego niezwykle cennego produktu.

Pasta jest podstawowym środkiem „konserwującym” obuwie [1]. W zależności od rozpuszczalnika stosowanego do otrzymywania past, można je podzielić na:

- ♦ rozpuszczalnikowe (terpentynowe, terpentynowo-benzynowe, benzynowe),
 - ♦ emulsyjne (wodne mieszaniny wosków, substancji organicznych i pomocniczych),
 - ♦ wodno-rozpuszczalnikowe (układy koloidalne o konsystencji mazistej lub płynnej).
- Podstawowymi surowcami do produkcji past są:
- ♦ woski,

- ◆ substancje woskowe,
- ◆ rozpuszczalniki organiczne,
- ◆ substancje pomocnicze.

Woski [2 + 5]

Pod względem chemicznym woski są estrami kwasów tłuszczowych (tzw. kwasów woskowych) i alkoholi. Zawierają one również wolne kwasy tłuszczowe, alkohole, węglowodory i ich pochodne. Woski charakteryzuje:

- odporność na jęczenie,
- trwałość barwy,
- zdolność pochłaniania dużej ilości rozpuszczalników organicznych (w roztworach) i wody (w emulsjach),
- zdolność stapiania się w każdym stosunku z kwasami tłuszczowymi, żywicami i tłuszczami.

Zgodnie z definicją podaną przez Wydział Wosków Niemieckiego Towarzystwa Nauk o Tłuszczach, wosk jest techniczną nazwą grupy substancji naturalnych lub syntetycznych, które wykazują następujące właściwości [6]:

- w temperaturze 20°C są podatne na ugniatanie,
- mają postać grubo- lub drobnokrystaliczną,
- są przejrzyste lub nieprzejrzyste, lecz nie szkliste,
- powyżej temp. 40°C topią się bez rozkładu,
- nawet nieznacznie powyżej punktu topnienia wykazują małą lepkość,
- konsystencja i rozpuszczalność zależą w dużym stopniu od temperatury,
- odkształcają się pod wpływem niewielkiego nacisku. Ze względu na pochodzenie woski dzielimy na:
 - zwierzęce (wosk pszczeni, olbrot, wosk chiński, szelakowy, lanolina),
 - roślinne (wosk karnauba, japoński, kandelila, jojoba, wosk z trzciny cukrowej, wosk bawełniany, linańny i palmowy),
 - mineralne (wosk montanowy, torfowy i sapropelowy),
 - syntetyczne (produkty przerobu gaczu parafinowego): woski estrowe i nieestrowe,
 - półsyntetyczne (produkowane z wosków naturalnych lub tłuszczów).

Wosk pszczeni

Jest to wydzielina gruczołów robotnic pszczoły miodowej, które budują z niego komórki miodowe (plasty). W temperaturze 18 ÷ 20°C jest twardy i kruchy, natomiast w temperaturze 36°C staje się miękki i plastyczny. Podobnie jak inne woski naturalne, nie rozpuszcza się w wodzie. Rozpuszcza się natomiast w alkoholu amylovym, benzenie, chloroformie, benzynie i terpentynie. Pod względem chemicznym wosk pszczeni jest mieszaniną kwasów tłuszczowych (palmitynowego, cerotynowego, melisowego), hydroksykwasów, wyższych alkoholi (cerylowego, mirycyrylowego), estrów i węglowodorów.

Wosk pszczeni należy do wosków miękkich o najwyższej jakości. Zarówno surowy jak i bielony łatwo się zmydla, a powstające mydła są dobrymi emulgatorami. Należy podkreślić, że wosk pszczeni jest doskonałym ho-

mogenizatorem, emulgatorem i nadaje powierzchni silny połysk.

Olbrot (spermacet)

Olbrot otrzymuje się z tranu wieloryba. Rafinowany olbrot jest krystaliczny, biały i przezroczysty. Składa się on z palmitynianu cetylowego i estrów kwasów tłuszczowych.

Wosk chiński

Jest to wydzielina mszycy, składana na liściach drzewa popiołowego. Wosk ten jest substancją twardą, prawie białą o krystaliczno-włóknistej strukturze.

Wosk karnauba

Jest to wosk otrzymywany z liści kopernicy, tzw. palmy *Carnauba*. Jest woskiem amorficznym, twardym, błyszczącym i trudno zmydlającym się. Rozpuszcza się w benzenie, terpentynie, benzynie, chloroformie i gorącym alkoholu etylowym.

Wosk kandelila (wosk kanuflowy)

Jest to substancja występująca na roślinie podobnej do grubego sitowia (*Padilantus pavonis*). Wosk ten jest twardy, kruchy, gruboziarnisty, nieprzezroczysty i ma barwę ciemnoczerwoną lub brązową. Jest substancją łatwo zmydlającą się. Rozpuszcza się w terpentynie, benzynie i benzenie.

Wosk japoński

Jest to wosk otrzymywany z owoców drzew sumakowych. Zbudowany jest z glicerydów kwasów mono- i dikarboksylovych. Jest substancją miękką, ciągliwą i lepłą, o zapachu loju.

Wosk jojoba

Otrzymuje się go z nasion drzew *Simmonsia Californica*. Pod względem chemicznym jest mieszaniną estrów kwasów tłuszczowych i alkoholi jednowodorotlenowych. Po uwodornieniu przechodzi w stałą substancję woskowatą.

Wosk montanowy

Jest otrzymywany głównie z węgla brunatnego. Budowę krystaliczną wosku montanowego porównuje się z woskiem pszczelim i karnauba. Stwierdzono, że wosk ten wykazuje takie samo upakowanie podkomórek metylenowych, ale w odróżnieniu od innych wosków jego budowa jest bardziej uporządkowana i można w nim rozróżnić odrębne warstwy. Głównymi składnikami wosku montanowego są estry kwasów tłuszczowych z parzystą liczbą atomów węgla. Surowy wosk jest ciałem stałym o barwie ciemnobrunatnej i temperaturze mięknienia 78 ÷ 87°C. Rozpuszcza się w terpentynie, benzynie, benzenie, nafcie i tetrachlorku węgla. Surowy wosk montanowy jest surowcem do syntezy wosków półsyntetycznych i syntetycznych.

Wosk torfowy

Surowy wosk torfowy otrzymuje się z torfu przez ekstrakcję różnymi rozpuszczalnikami organicznymi oraz z tzw. smoły potorfowej.

Wosk spropelowy

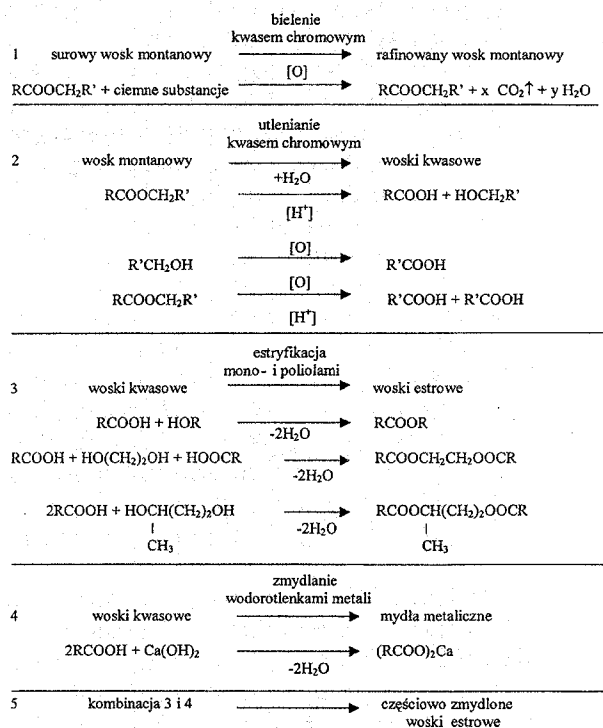
Wosk spropelowy występuje w tzw. spropelu, produkcie powstającym z obumarłych organizmów w wyniku ich fermentacji i rozkładu bez dostępu powietrza na dnie bagien i jezior. Surowy spropel składa się ze związków mineralnych (fosforu, wapnia) oraz tłuszczów i wosków.

Syntetyczne woski estrowe

Surowcami do produkcji tych wosków są:

- wosk montanowy,
- gacz parafinowy,
- kwasy tłuszczowe i oleje roślinne.

Niżej przedstawiono schematycznie reakcje i procesy prowadzące do pochodnych wosku montanowego.



Twarde woski kwasowe

Twarde woski kwasowe charakteryzują się dużą liczbą kwasową i małą liczbą estrową. Są to właściwe kwasy woskowe otrzymywane z wosku montanowego na drodze odżywiczenia i utleniania (bez estryfikacji grup karboksylowych).

Woski te używane są do otrzymywania preparatów wodnych i wodno-rozpuszczalnikowych. Dzięki dużej zawartości wolnych kwasów mogą one łatwo reagować z barwnikami zasadowymi.

Twarde woski estrowe

W przeciwieństwie do wosków kwasowych twarde woski estrowe charakteryzują się dużą zawartością estrów kwasów tłuszczowych z polioliami (glikol etylenowy, butylenowy). Znalazły one zastosowanie do produkcji emulsji oraz do artykułów wodno-rozpuszczalnikowych i rozpuszczalnikowych. Emulsje tych wosków są szeroko stosowane w chemii gospodarczej, np. do produkcji płynnych past w tubach i półpłynnych konserwantów do obuwia, papieru kolorowego i saty-

nowego oraz artykułów przemysłu meblarskiego. Twarde woski estrowe z niejonowym emulgatorem służą do wytwarzania emulsji samopołyskowych.

Woski tego typu z dodatkiem mydła wapniowego wykazują lepszą chłonność rozpuszczalników organicznych, zwiększoną twardość, wysoką temperaturę topnienia i korzystne właściwości użytkowe (połysk).

Woski estrowe miękkie (woski plastyczne, tzw. plastyfikatory)

Woski te znalazły zastosowanie jako homogenizatory i substancje wiążące przy produkcji rozpuszczalnikowych środków czyszczących. Woski zawierające emulgatory są stosowane jako środki emulgujące.

Woski węglowodorowe

Otrzymuje się je z kwasów tłuszczowych oraz w syntezie Fischer – Tropscha. Zbudowane są z rozgałęzionych lub cyklicznych węglowodorów o wysokiej temperaturze topnienia. Wysokotopliwa parafina służy do produkcji syntetycznych wosków estrowych, surowców do produkcji past do obuwia i podłóg.

Woski chlorowcowe

Woski tego typu otrzymuje się w reakcji chlorowania parafin i węglowodorów aromatycznych. Stosowane są jako dodatki do innych wosków w celu podwyższenia temperatury topnienia. Dodawane do olejów mineralnych podnoszą ich temperaturę wrzenia.

Woski zawierające związki tlenowe

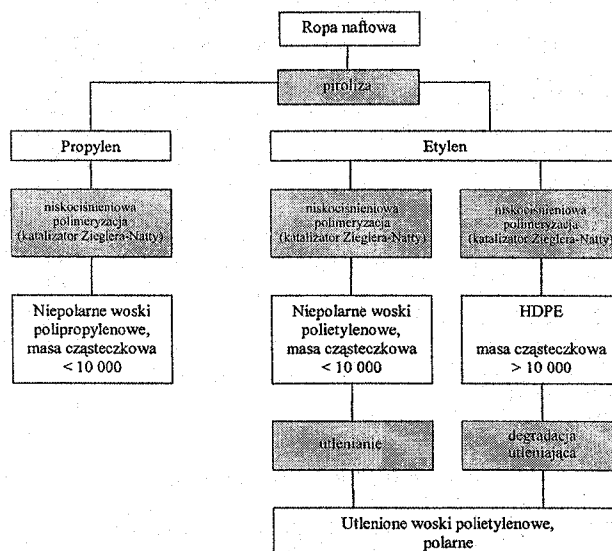
Są to produkty zawierające alkohole, ketony i poliestry. Do tej grupy należy wosk lanette, stosowany w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym.

Woski zawierające związki azotowe

Są to wysokotopliwe produkty zawierające aminy, amidy i imidy, które znalazły zastosowanie przy produkcji past i innych artykułów chemii gospodarczej.

Woski na bazie poliolefin

Surowcem do otrzymywania tych wosków jest ropa naftowa. Otrzymuje się je według schematu przedstawionego na rysunku 1.



Rys. 1. Woski poliolefinowe

Lanolina [7 + 10]

Jest to wosk otrzymywany z wełny owczej. Pod względem chemicznym lanolina stanowi mieszaninę estrów kwasów tłuszczowych, alkoholi (w tym steroli), dioli i innych związków chemicznych w zdecydowanie mniejszych ilościach (tab. 1).

Tablica 1

Główne grupy związków chemicznych występujących w lanolinie

Składnik	Zawartość, %
Woski – estry wyższych alkoholi (włącznie ze sterolami) z wyższymi kwasami tłuszczowymi	80 + 85
Wolne kwasy tłuszczowe	do 10
Wolne wyższe alkohole (w tym sterole)	do 10
Substancje barwne	ślady
Substancje zapachowe	ślady
Związki powierzchniowo czynne	ślady
Pestycydy	ślady

Lanolinę surową otrzymuje się z wełny owczej metodą ekstrakcyjną i metodą zmywania. Oczyszczona lanolina ma zdolność do wytwarzania na powierzchni skóry ciągliwych i lepkich powłok, nadających jej odporność na wpływ wody i utrzymujących optymalną wilgotność. Substancje woskowe umożliwiają zatrzymanie i utrzymywanie wody, zabezpieczając skórę przed nadmiernym wysuszeniem, natomiast alkohole lanolinowe odpowiadają za hydrofilowość i absorpcję wody.

Lanolina bezwodna jest dobrze rozpuszczalna w eterze, acetonie, chloroformie, alkoholu izopropylowym, butylowym i octanie etylu, natomiast słabo w metanolu i etanolu. W wodzie nie rozpuszcza się, lecz bardzo łatwo tworzy z nią emulsje. Lanolina miesza się w każdym stosunku z olejami parafinowymi i tłuszczowymi.

Spośród omówionych wyżej produktów, do otrzymywania past stosuje się najczęściej woski przedstawione w tablicy 2.

Tablica 2

Właściwości wosków

Wosk	Temperatura kroplenia, °C	Liczba kwasowa mg KOH/g	Liczba zmydlania mg KOH/g	Gęstość w 20°C g/cm ³
Kwasowy LP	84	120	150	1,01
Estrowy E	82	18	145	1,02
Estrowy F	80	8	95	0,98
Estrowy częściowo zmydlony:				
OP	101	12	110	1,02
O	102	12	110	1,02
OM	93	23	115	1,01
Estrowy miękki RT	80	17	75	0,97
Polietylenowy PE 520	119	0	0	0,93

Substancje woskowe [11, 12]

Pod względem chemicznym są to wielkocząsteczkowe węglowodory parafinowane o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} , ($n > 22$) oraz substancje syntetyczne nieestrowe. Pod względem właściwości fizycznych wykazują

duże podobieństwo do wosków. W grupie substancji woskowych największe znaczenie mają:

- ♦ parafina (z procesu odparafinowania wysokowrzących frakcji ropy naftowej)
- ♦ ozokeryt – wosk ziemny (mieszanina węglowodorów stałych, towarzyszących ropie naftowej)
- ♦ cerezyna (produkt przeróbki ozokerytu lub produkt otrzymywany w reakcji CO z H_2).

Rozpuszczalniki [13 + 16]

Rozpuszczalniki są istotnym składnikiem past (ich zawartość w gotowym wyrobie może dochodzić do 90%). Zasadniczym zadaniem rozpuszczalnika jest rozpuszczanie substancji stałych (wosków, barwników) wchodzących w skład produktu oraz ułatwienie przenoszenia składników pasty na obuwie. Rozpuszczalnik powinien zatem charakteryzować się odpowiednią lotnością, czystością wysychania, zapachem i brakiem toksyczności.

W chemii gospodarczej najczęściej stosuje się terpentynę i produkty destylacji ropy naftowej. Wyróżniamy następujące gatunki terpentyny:

- ♦ balsamiczna (otrzymywana w procesie destylacji surowej żywicy sosnowej z parą wodną),
- ♦ drzewna,
- ♦ pirogeniczna,
- ♦ siarczanowa,
- ♦ regenerowana.

Najlepszym gatunkiem spośród nich jest terpentyna balsamiczna. Główne jej składniki to terpentyny, takie jak α i β -pinen, karan oraz związki tlenowe. Zależnie od stopnia zanieczyszczenia, może ona również zawierać do 0,1% wody oraz pewne ilości substancji żywicznych.

W produkcji past do obuwia stosuje się również tzw. „white spirits” (benzyna lakiernicza o zakresie temperatur wrzenia 145 + 200°C), „Varsol” (benzyna lakiernicza o zakresie temperatur wrzenia 142 + 200°C) i „Orchem” (niskoaromatyczna benzyna rozpuszczalnikowa o zakresie temperatur wrzenia 155 + 202°C).

Surowce pomocnicze

W skład past wchodzi również tzw. surowce pomocnicze, do których należą:

- ♦ barwniki organiczne (dodawane do past w ilości 0,1 – 1,5%)
- ♦ pigmenty (tlenki żelaza, cynku i tytanu)
- ♦ kwasy tłuszczowe (głównie stearynowy i oleinowy)
- ♦ kalafonia (balsamiczna i ekstrakcyjna)
- ♦ emulgatory (pochodne amin, mydła i oleje sulfonowane)
- ♦ środki zapachowe (olejki eteryczne pochodzenia naturalnego i syntetyczne)
- ♦ środki grzybobójcze (5% roztwór ałunu glinowo-potasowego lub siarczanu glinu)
- ♦ antyutleniacze (butylowany hydroksyanizol i butylowany hydroksytoluen).

Uwagi końcowe

Pasta dopuszczona do handlu powinna spełniać następujące warunki:

- ♦ posiadać jednorodną masę,
- ♦ mieć odpowiednią konsystencję,
- ♦ łatwo i równomiernie rozprowadzać się po czyszczonych wyrobach,
- ♦ nadawać wyrobom silny i trwały połysk,
- ♦ wytwarzać elastyczne błony woskowe o dużej przyczepności,
- ♦ posiadać przyjemny zapach.

Warunkiem uzyskania produktu spełniającego powyższe cechy jest odpowiedni dobór składników, zwłaszcza wosków i substancji woskowych oraz ścisłe przestrzeganie reżimu technologicznego będącego rezultatem doświadczeń i wieloletnich tradycji.

W Polsce znaczna część podstawowych składników past do obuwia jest pochodzenia zagranicznego. Głównymi producentami wosków są: Kahl&Co Germany, Clariant Germany, Koster Keuner Holland i Schumann Sasol South Africa, natomiast rozpuszczalników: Shell i Exxon Chemical GmbH. Producenci krajowi, m. in. Rafineria „Jasio” i Rafineria „Glimar” dostarczają substancje woskowe.

Istotnym problemem w optymalnym doborze składników są ich właściwości fizyczne (w tym czystość) a zwłaszcza stałość tych właściwości w poszczególnych partiach dostarczanych wytwórcom past.

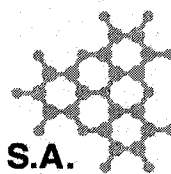
Firmy zajmujące się produkcją past bazują na własnych recepturach, które z reguły są okryte tajemnicą. Ciągłe jednak poszukuje się nowych kompozycji past do obuwia zapewniających ich optymalne właściwości użytkowe.

Streszczenie

Omówiono charakterystykę past do obuwia. Przedstawiono podział stosowanych past i scharakteryzowano podstawowe surowce do ich produkcji.

Literatura

1. Grot K.: Zalecane i praktyczne środki konserwujące do obuwia oraz ich zastosowanie. IV Międzynarodowe Sympozjum Naukowe. CLPO, Kraków 1996.
2. Zawisza T.: Technologia produktów woskowych. WNT Warszawa 1969.
3. Dziarkowski M.: Chemia surowców kosmetycznych. Wydawnictwo Spółdzielcze Warszawa 1981.
4. Dorse D.: Journal of physics D-applied physics 1997, **30**, 3, 451.
5. Bongers G. D., Chan J. S. T., Jackson W. R.: Fuel 1996, **75**, 10, 1161.
6. Materiały informacyjne firmy Hoechst – 1998.
7. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley and Sons Inc., 1970, **22**, s. 167; 1970, **15**, s. 119.
8. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, V Ed., B. Elvers, S. Hawkins. Wyd. VCH, Weinheim 1996, A28, s. 121.
9. Marcinkiewicz-Salmonowicz J.: Zarys Chemii i Technologii Kosmetyków. Pol. Gdańska 1995, s. 12.
10. Pichler I.: Pracownia Chemii Kosmetycznej. Wyd. Spółdzielcze Warszawa 1981, s. 26.
11. Lebediew N. N.: Chimija i Technologija Osnownogo Organiczeskogo i Nieftiechimiczeskogo Sintieza, Chimija, Moskwa 1971.
12. Delrio J. C., Philp R. P.: J. Allen, Organic geochemistry 1992, **18**, 4, 541.
13. Chauwel A., Lefebvre G., Castex L.: Procesy Petrochemiczne. Technip, Paryż 1986.
14. Coppin J., Gay C.: Phytochemistry 1993, **33**, 1, 129.
15. Funk C., Lewinsohn E.: Plant physiology 1994, **106**, 3, 999.
16. Borgkarlson A. K., Lindstrom M.: Acta Chemica Scandinavica 1993, **47**, 2, 138.



Firma Chemiczna Dwory S.A.

Tegoroczne plany Dworów S.A.

W bieżącym roku Spółka planuje dalszy, około 14 proc. wzrost wartości sprzedaży, przy utrzymaniu 34 proc. udziału eksportu w sprzedaży ogółem. Planowane zadania inwestycyjne o łącznej wartości około 43 mln zł. skupiać się będą przede wszystkim wokół modernizacji instalacji kauczuków oraz kotłów i ich opzrządowania w Elektrociepłowni. Dotychczasowa struktura udziału poszczególnych asortymentów produktów w wartości sprzedaży kształtować się będzie podobnie jak w minionym roku.

Początek 2001 r. był dla Firmy Chemicznej Dwory korzystny m.in. ze względów prestiżowych. Jako jedyny zakład z Małopolski, Dwory S.A. wyróżnione zostały przez Polskie Towarzystwo Wspierania Przedsiębiorczości tytułem „Tego, który zmienia polski przemysł”. Firma stanęła także po raz pierwszy do konkursu „Wybitny Polski Eksporter - 2000” oraz po raz wtóry w szranki konkursu „Teraz Polska”.

Polskie Towarzystwo Wspierania Przedsiębiorczości, przyznało Firmie Chemicznej Dwory S.A. honorowy tytuł „Tego, który zmienia polski przemysł”. Wraz z Dworami S.A., tytułem uhonorowany został także Wicepremier, Minister Gospodarki Janusz Steinhoff; otrzymało go również osiem innych firm. Podjęta przez PTWP akcja „Zmieniamy polski przemysł” ma na celu promowanie inicjatyw związanych z rozwojem polskiej gospodarki

W zgodzie z przepisami i ekologią

Końcem ubiegłego roku, Firma otrzymała wydaną przez Wojewodę Małopolskiego decyzję określającą rodzaje i ilości substancji dopuszczonych do emisji do powietrza. Poprzednia, obowiązująca w Dworach S.A. traciła ważność 31 grudnia 2000 r. Nowa będzie obowiązywać przez 5 lat, do końca 2005 r.

Do tej pory w Spółce obowiązywało wiele decyzji częściowych, o które Dwory S.A. występowały z uwagi na uruchamianie nowych lub modernizację istniejących instalacji. Obecna decyzja obejmuje już kompleksowo całe przedsiębiorstwo.

Wydanie dokumentu przed upływem terminu poprzedniej decyzji miało dla Firmy duże znaczenie, gdyż ciągłość pozwoleń podnosi prestiż przedsiębiorstwa. Ma to także wymiar finansowy, gdyż zgodnie z przepisami podmiot, który nie posiada aktualnej decyzji, ponosi opłaty za emisję zwiększone o 500%. Przez cały okres swej działalności Firma Chemiczna Dwory S.A. zawsze zachowywała ciągłość pozwoleń.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W STATYSTYCE

Wyniki przemysłu w 2000 roku

W oparciu o publikacje GUS przedstawiamy wstępne najważniejsze informacje o wynikach pracy przemysłu chemicznego w Polsce osiągnięte w minionym roku. Wartość produkcji sprzedanej tego przemysłu, jako suma działu 24 według PKD (Polska Klasyfikacja Działalności) „chemikalia i włókna chemiczne” oraz działu 25 „wyroby z gumy i tworzyw sztucznych” wyniosła 44.052 mln zł i stanowiła 9,54% wartości sprzedaży całego przemysłu w kraju. Wartość produkcji chemicznej w 2000 r., licząc w cenach bieżących, była o 13,1% większa od produkcji roku poprzedniego. W cenach porównywalnych wzrost ten był niższy i wyniósł odpowiednio: dla działu PKD 24 – 8,2%, natomiast dla PKD 25 – 10,0%. Szczegółowe wielkości wartości produkcji sprzedanej poszczególnych działów przemysłu chemicznego na tle innych branż przemysłowych w Polsce pokazano w tablicy 1.

Tablica 1

Produkcja sprzedana przemysłu w latach 1999 – 2000

Przemysł	Produkcja sprzedana, mld zł		
	1999 r.		1999 = 100
	Wartość	Wartość	
Kraj	410,7	461,6	107,1
Chemikalia	23,6	27,3	108,2
Wyroby z tworzyw i gumy	15,3	16,8	110,0
Przerób ropy i koks	16,0	27,1	123,6
Górnictwo węgla	16,9	17,7	96,7
Energetyka	36,5	44,0	111,6
Metalurgia	19,8	23,4	109,4
Maszynowy	19,2	19,8	102,3
Ceramiczny	18,7	20,5	107,3
Papierniczy	8,4	10,0	108,1
Meblowy	13,9	14,8	107,4
Spożywczy	83,4	88,7	101,4
Odzieżowy	8,5	7,9	96,4

Wartość produkcji w cenach bieżących

Jak wynika z tablicy 1 roczny wzrost wartości produkcji chemicznej w 2000 r. był wyższy od średniego wzrostu w skali całego przemysłu w Polsce (7,1%) oraz wyższy niż w takich branżach jak: górnictwo węgla, przemysły: maszynowy, ceramiczny, papierniczy, meblowy, spożywczy czy odzieżowy. Zdecydowanie wyższy od „chemii” przyrost produkcji nastąpił w dziale 23 „przerób ropy i koks” (23,6%), który według PKD zaliczany jest do przemysłu paliwowego.

W tablicy 2 przedstawiono wielkości produkcji w wartościach fizycznych najważniejszych wyrobów przemysłu chemicznego oraz wydobycia i produkcji asortymentów pokrewnych.

Tablica 2

Produkcja ważniejszych chemikaliów w 2000 r.

Produkt	Jednostka	Wielkość produkcji	
		Ilość	1999 = 100
Siarka	tys. t	1.480	118,6
Sól kamienna	tys. t	849	91,9
Ropa naftowa	tys. t	653	153,6
Gaz ziemny	mld m ³	5,0	104,2
Koks	tys. t	8.857	104,5
Benzyny	tys. t	4.435	108,4
Oleje napędowe	tys. t	5.531	91,6
Oleje opałowe	tys. t	5.031	121,6
Oleje silnikowe	tys. t	120	114,1
Asfalty	tys. t	905	119,7
Soda kaustyczna	tys. t	394	104,6
Soda kalcynowana	tys. t	1.081	109,8
Etylen	tys. t	362	122,5
Propylen	tys. t	249	125,9
Butadien	tys. t	45,9	122,9
Toluen	tys. t	23,0	84,0
Fenol	tys. t	52,8	108,9
Kaprolaktam	tys. t	147	105,2
Kwas azotowy	tys. t	2.002	122,2
Amoniak	tys. t	1.208	128,8
Nawozy azotowe w N	tys. t	1.610	126,7
Nawozy fosforowe w P ₂ O ₅	tys. t	530	99,2
Polietylen	tys. t	145	109,5
Polipropylen	tys. t	122	100,4
Polistyren	tys. t	91,7	111,1
PCW	tys. t	274	105,6
Pestycydy	tys. t	28,1	100,0
Mydła i detergenty	tys. t	37,3	94,3
Włókna chemiczne	tys. t	102	118,5
Opony	tys. szt.	19.997	125,8

Źródło: Biuletyn GUS

Z przytoczonych danych wynika, że w 2000 r. w porównaniu do roku poprzedniego, nastąpił znaczący wzrost wydobycia krajowej ropy naftowej i produkcji: oleju opałowego, etylenu, propylenu, kwasu azotowego, amoniaku, nawozów azotowych i opon samochodowych. Również wzrost produkcji, ale w niższym stopniu, dotyczył m. in.: wydobycia siarki i gazu ziemnego oraz wytwórstwa: koksu, benzyn, sody kalcynowanej i kaustycznej, kaprolaktamu, polietylenu, polistyrenu i włókien chemicznych.

W o wiele mniejszej liczbie asortymentów nastąpiło w ubiegłym roku zmniejszenie wielkości produkcji; dotyczyło to m. in.: wydobycia soli kamiennej oraz produkcji oleju napędowego, nawozów fosforowych a także wyrobów czystościowych chemii gospodarczej.

W podmiotach gospodarczych przemysłu chemicz-

nego w omawianym 2000 roku, podobnie jak w całym krajowym przemyśle, nastąpiło dalsze zmniejszenie zatrudnienia. Stopień redukcji załóg, łącznie w przemyśle chemicznym, był porównywalny do średniego spadku krajowego (około 8,5%), niemniej w rozbiciu na działy dużo większa redukcja nastąpiła w zakładach wytwórstwa chemikaliów i włókien (11,0%) niż w przetwórstwie gumy i tworzyw sztucznych (5,6%). W skali przemysłu krajowego, największy spadek zatrudnienia nastąpił w przemyśle przerobu ropy naftowej i koksownictwie (o 23,1%) oraz w hutnictwie, przemyśle odzieżowym i spożywczym. Bardziej szczegółowe wielkości liczbowe dotyczące stanu zatrudnienia w przemyśle zaprezentowano w tablicy 3.

Tablica 3

Zatrudnienie w sektorze przedsiębiorstw przemysłu chemicznego i innych w latach 1999 – 2000

Branża	Ilość pracujących, tys. osób (stan 31.XII.)			
	1999	2000		1999 = 100
		Ilość	% udziału w przemyśle	
Ogółem kraj	5.846	5.337	-	91,3
Przemysł ogółem	2.978	2.721	100,0	91,4
Przemysł chemiczny	226	207	7,6	91,6
w tym:				
chemikalia	118	105	3,9	89,0
tworzywa, guma	108	102	3,7	94,4
Przerób ropy i koks	26	20	0,7	76,9
Górnictwo	201	180	6,6	89,6
Hutnictwo	108	93	3,4	86,1
Maszynowy	228	204	7,5	89,5
Motoryzacyjny	97	91	3,3	93,8
Energetyka	193	183	6,7	94,8
Odzieżowy	222	192	7,1	86,5
Spożywczy	476	425	15,6	89,3

W tablicy 4 pokazano wielkości zmieniających się średnich miesięcznych zarobków w poszczególnych działach przemysłowych w Polsce na tle średniej płacy

Tablica 4

Przeciętne wynagrodzenie¹⁾ w przemyśle chemicznym i w innych w latach 1999 – 2000

Branża	Średnia płaca miesięczna brutto (za m-c grudnia)		
	1999	2000	
		Wysokość	1999 = 100
Ogółem kraj	2.179	2.344	107,6
Przemysł ogółem	2.298	2.435	106,0
Przemysł chemiczny, w tym			
chemikalia	2.589	2.931	113,2
tworzywa, guma	1.915	2.000	104,4
Przerób ropy i koks	3.542	3.565	100,6
Górnictwo ¹⁾	3.038	3.274	107,8
Hutnictwo	2.424	2.193	90,5
Maszynowy	1.895	1.989	105,0
Motoryzacyjny	2.224	2.221	99,9
Energetyka	2.869	3.463	120,7
Odzieżowy	1.095	1.134	103,6
Spożywczy	1.810	1.938	107,1

¹⁾ - płaca miesięczna średnioroczna

w całym przemyśle oraz średniej płacy w kraju w latach 1999 – 2000 (zawsze na koniec roku). Wielkość średniej płacy w grudniu 2000 r. w dziale „chemikalia” była wyższa od średniej całego przemysłu o 20,4%, ale już w dziale „wyroby z gumy i tworzyw” niższa o 17,9%. Również wzrost wartości nominalnej płacy w 2000 r. w stosunku do roku poprzedniego był nierównomierny. W dziale PKD 24 wyniósł 13,2%, ale w PKD 25 już tylko 4,4%. Szereg pozostałych wielkości tego działu statystyki zawarto w omawianej tablicy 4.

W jednym z następnych numerów „Chemika” przedstawimy dalsze dane statystyczne krajowego przemysłu chemicznego za rok 2000, szczególnie dotyczące handlu zagranicznego oraz wyników ekonomiczno-finansowych, które w czasie przygotowywania tej informacji nie były jeszcze opublikowane w GUS.

JP

**STOWARZYSZENIE INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW
PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO
ZARZĄD ODDZIAŁU GLIWICE**

**SEKCJA KOROZJI
PRZY ZARZĄDZIE GŁÓWNYM SITPCHEM**

ZAPRASZAJĄ NA

**IX KONFERENCJĘ NAUKOWO-TECHNICZNĄ
PROMOCJE'2001**

ANTYKOROZJA

❖ SYSTEMY ❖ MATERIAŁY ❖ POWTOKI ❖

21–23 MARCA 2001
w USTRONIU-ZAWODZIU, w Hotelu „Sokół”

INFORMACJE

MGR INŻ. GRAŻYNA KRÓL
TEL. (032) 2320732 w.22
lub 0605321503

MGR INŻ. MAŁGORZATA ZUBIELEWICZ
TEL. (032) 2319041

MGR INŻ. ELŻBIETA JARGUZ
0605595417



IX Międzynarodowe Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii - OPOLE 2000

(Opole, 27-28 czerwca 2000 r.)

W dniach 27 - 28 czerwca 2000 r. odbyło się w Instytucie Chemii Uniwersytetu Opolskiego IX Międzynarodowe Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii zorganizowane przez Zakład Dydaktyki Chemii tego Instytutu .

Podczas uroczystości otwarcia Seminarium Prezes Polskiego Towarzystwa Chemicznego - Prof. dr hab. *Jerzy Konarski* odznaczył medalem 75-lecia PTCh czeskiego dydaktyka chemii prof. dr hab. *Jindricha Hellberga*, współpracującego (wraz z pracownikami Katedry Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Hradec Kralove) od 25 lat z Zakładem Dydaktyki Chemii UO. (informację o współpracy prof. *J.Hellberga* z Zakładem Dydaktyki Chemii UO zamieszczono obok).

W otwarciu IX Międzynarodowego Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii uczestniczyli między innymi : prorektor UO - prof. dr hab. *Krzyszyna Borecka*, prorektor UO - prof. dr hab. *Józef Musielok*, dyrektor Instytutu Chemii UO i przewodnicząca Opolskiego oddziału PTCh- prof. dr hab. *Krzyszyna Czaja* oraz pracownicy Instytutu Chemii UO, w tym : prof. dr hab. *Barbara Rzeszotarska* , prof. dr hab. *Maria Nowakowska*, prof. dr hab. *Paweł Kafarski*.

W IX Międzynarodowym Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii wzięło udział około 50 pracowników wyższych uczelni z Polski i krajów ościennych zajmujących się zagadnieniami kształcenia chemicznego na różnych szczeblach nauczania. Uczestnicy Seminarium reprezentowali następujące krajowe ośrodki akademickie : Częstochowę, Gdańsk, Katowice, Kraków, Opole, Siedlce, Toruń, Warszawę i Wrocław. Wśród uczestników Seminarium byli między innymi następujący goście zagraniczni : prof. *Niniek Kuzniecova* i prof. *Irina Titova* (Uniwersytet Pedagogiczny im. Hercena w Sankt Petersburgu) ; prof. *Jindrich Hellberg* i doc. *Karel Kolar* (WSP w Hradec Kralove); prof. *Jan Cipera* (Uniwersytet Karola w Pradze); prof. *Milan Kraitr* (Uniwersytet Zachodnioczeski w Pilźnie).

Z przedstawicielami delegacji zagranicznych przebywających na Seminarium spotkał się J. M. Rektor Uniwersytetu Opolskiego prof. dr hab. *Stanisław Nicieja*.

Wśród uczestników IX Międzynarodowego Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii było wiele znanych osobistości z Polski, w tym : prof. dr hab. *Henryk Mrowiec* (Uniwersytet Śląski), prof. dr hab. *Romuald Piosik* (Uniwersytet Gdanski), prof. dr hab. *Teresa Znamierowska* i prof. dr hab. *Władysława Szuszkiewicz* (Akademia Ekonomiczna we Wrocławiu).

Sesję na której ogłoszono referaty plenarne poprowadził prof. dr hab. *Aleksander Szejnberg*. Ponadto odbyły się następujące sesje :

- I. Edukacja w szkole wyższej (prowadzący Sesję : prof. dr hab. *Romuald Piosik*)
- II. Edukacja chemiczna na pierwszym etapie kształcenia (prowadzący Sesję: prof. dr hab. *Henryk Mrowiec* i dr *Józef Hurek*).
- III. Edukacja chemiczna w szkole średniej (prowadzący Sesję: niżej podpisany)
- IV. Komputerowe wspomaganie kształcenia chemicznego (prowadzący Sesję : dr *Artur Suchan*)
- V. Kontrola i ocena osiągnięć uczących się (prowadzący Sesję : prof. dr hab. *Niniek Kuzniecova*).

W trakcie obrad IX Międzynarodowego Seminarium ogłoszono ponad 40 referatów. Teksty referatów zostaną zamieszczone w przygotowywanej do druku przez Zakład Dydaktyki Chemii UO publikacji: „Aktualne problemy edukacji chemicznej”.

Po długich obradach pierwszego dnia Seminarium, jego uczestnicy wzięli udział w spotkaniu koleżeńskim (połączonym z wieczorkiem tanecznym), które odbyło się w kawiarni Domu Studenta „Kmicic”. Podczas tego spotkania, które przebiegło w koleżeńskej atmosferze prowadzono przyjacielskie rozmowy i śpiewano przy gitarze piosenki w różnych językach.

* * *

Organizatorzy IX Międzynarodowego Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii składają serdeczne podziękowania Wydawnictwu Prószyński i S - Ka (które reprezentowała na Seminarium Pani mgr *Iwona Machniał*), a także Panu Dr *Janowi Paśko* (Akademia Pedagogiczna, Kraków) za nieodpłatne przekazanie uczestnikom Seminarium publikacji dydaktycznych z zakresu chemii.

Organizatorzy IX Międzynarodowego Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii po jego zakończeniu otrzymali (pocztą elektroniczną) podziękowania i gratulacje od uczestników krajowych i zagranicznych za sprawne zorganizowanie Seminarium i miłą atmosferę panującą w trakcie jego trwania.

Pełniejsze informacje na temat IX Międzynarodowego Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii (program, zdjęcia) zamieszczono na stronie internetowej UO (<http://www.uni.opole.pl/chemia/inst/aktualnosc.html>).

Prof. UO, dr hab. *Ryszard Gmoch*
Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego
IX Międzynarodowego Seminarium Problemów
Dydaktyki Chemii

Współpraca prof. dr hab. *Jindricha Hellberga* z Zakładem Dydaktyki Chemii Instytutu Chemii Uniwersytetu Opolskiego

Pan Prof. dr hab. *Jindrich Hellberg* przed 25 laty jako kierownik Katedry Chemii Samodzielnego Wydziału Pedagogicznego w Hradec Kralove (Czechy) oraz Prorektor tej Uczelni był inicjatorem współpracy naukowo - dydaktycznej pomiędzy Zakładem Dydaktyki Chemii Instytutu Chemii Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Opolu, a Katedrą Chemii Samodzielnego Wydziału Pedagogicznego w Hradec Kralove. Nawiązana w tym okresie oficjalna współpraca pomiędzy wymienionymi jednostkami, którą ze strony naszej uczelni inicjowały Pani dr *Maria Paściak* i Pani dr *Magdalena Konieczna* trwa nieprzerwanie do dnia dzisiejszego.



Dyrektor Instytutu Chemii UO i przewodnicząca Opolskiego Oddziału PTCh prof. *Krystyna Caja* składa gratulacje prof. *Jindrichowi Hellbergowi* z okazji odznaczenia medalem 75-lecia PTCh.

W pierwszych latach współpracy odbywała się zarówno wymiana studentów kierunku chemii pomiędzy obu uczelniami jak i coroczne seminaria naukowe, które odbywały się na przemian w Opolu i Hradec Kralove. W latach 70. prof. *J. Hellberg* jako członek Międzynarodowej Komisji Dydaktyków Chemii do spraw organizacji Międzynarodowych Konferencji poświęconych edukacji chemicznej zorganizował w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Hradec Kralove międzynarodową konferencję z udziałem dydaktyków chemii z wielu krajów, w tym i Polski, która zainicjowała bliższe kontakty w zakresie dydaktyki chemii pomiędzy pracownikami wyższych uczelni krajów Europy środkowo - wschodniej.

Dzięki zabiegom Pana Profesora *Jindricha Hellberga* do tej dwustronnej międzyuczelnianej współpracy w zakresie dydaktyki chemii włączyła się także Wyższa Szkoła Pedagogiczna w Gustrow. Efektem tej współpracy naukowej były wydane w Polsce, Czechach, Niemczech i Słowacji wspólne publikacje, zarówno artykuły jak i prace zwarte. W ostatnim dziesięcioleciu dzięki inicjatywie Pana Profesora *Hellberga* organizowane są corocznie Międzynarodowe Seminarium Problemów Dydaktyki Chemii w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Hradec Kralove i Uniwersytecie Opolskim oraz wydawane drukiem materiały Seminarium.

Profesor *Hellberg* jest autorem (współautorem) publikacji wydanych w języku polskim. Opublikował artykuły między innymi w czasopismach: *Chemia w Szkole*, *Chemik*, *Wiadomości Chemiczne*, *Zeszyty Naukowe WSP w Opolu*.

Prof. *Jindrich Hellberg* aktywnie wspierał działalność pracowników Zakładu Dydaktyki Chemii UO przy ich habilitacjach, wydając stosowne opinie i rekomendacje. Ponadto recenzował sprawozdania z badań statutowych realizowanych w Zakładzie Dydaktyki Chemii UO, a także był recenzentem dorobku naukowego jednego z pracowników Zakładu Dydaktyki Chemii UO, przy awansie na stanowisko profesora.

Prof. *Jindrich Hellberg* włada wieloma językami, w tym również językiem polskim. Zna historię, sztukę i literaturę polską. Jest wielkim przyjacielem naszego kraju.

Ryszard Gmoch

VI Konferencja

Otrzymywanie, zastosowanie i analiza wodnych dyspersji i roztworów polimerów

Szczyrk, 11 – 13 października 2001 r.

Tematyka obejmuje problemy techniczne, ekologiczne i badawcze dotyczące dyspersji polimerów, w tym lakierów.

Organizatorzy:

OBR Kauczuków i Tworzyw Winylowych,
ul. Chemików 1, 32-600 Oświęcim
oraz SITPChem O/Oświęcim,
Komisja Analizy Polimerów PAN
i Instytut Polimerów PŁ.

tel. (033) 847-27-06

fax (033) 842-61-02

e-mail: obrkitw@oswiecim.pl

Techniczne i środowiskowe aspekty wytwarzania i stosowania trójpolifosforanu sodu

(Wrocław, 27 ÷ 28 listopada 2000 r.)

27 – 28 listopada 2000 r. we Wrocławiu odbyła się konferencja naukowa pt. „Techniczne i środowiskowe aspekty wytwarzania i stosowania trójpolifosforanu sodu” zorganizowana przez Centre European des Polyphosphates (Bruksela – Belgia), Centrum Naukowo-Badawcze Chemii, Agrochemii i Ochrony Środowiska „AGROPHOS” we Wrocławiu oraz Politechnikę Wrocławską.

W obradach udział wzięli naukowcy i eksperci z Politechniki Wrocławskiej, Szczecińskiej, Łódzkiej, Uniwersytetu Warszawskiego, Poznańskiego i Wrocławskiego, Instytutu Chemii Nieorganicznej w Gliwicach, Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie, Instytutu Nawozów Sztucznych w Puławach, Akademii Rolniczej we Wrocławiu. Obecni byli przedstawiciele Ministerstwa Środowiska, Komitetu Badań Naukowych, Urzędu Wojewódzkiego we Wrocławiu, Wojewódzkiego Funduszu Ochrony Środowiska i Urzędu Ochrony Środowiska we Wrocławiu.

Producentów reprezentowali przedstawiciele Stowarzyszenia Producentów Kosmetyków i Środków Piorących, Spółka „Nieorganika” w Warszawie, Partchem z Gliwic, ZCh „Luboń” SA, ZCh „Alwernia” SA i ZCh „Wizów” SA. Licznie reprezentowani byli dziennikarze interesujący się problematyką ekologiczną i ochrony środowiska.

W obradach, którym przewodniczył Prof. Jerzy Zwoździak wygłoszono następujące referaty:

- ◆ Proekologiczne rozwiązania w produkcji i stosowaniu fosforanów – Prof. Henryk Górecki (Politechnika Wrocławska)
- ◆ Implementation of the 1991 EU Urban Waste Water Treatment Directive and its role reducing phosphate discharges – Dr Andrew M. Farmer (Institute for European Environmental Policy – Londyn)
- ◆ Fosforany w środkach utrzymania czystości – Dr inż. Paweł Kikolski (Instytut Chemii Przemysłowej – Warszawa)
- ◆ Nutrients and other factors in eutrophication management – Dr Martin C. Th. Scholten, Dr Robbert Jak (TNO Environmental, Energy and Processinnovation, Department for Ecological Risk Studies, Den Helder – Holandia)
- ◆ Nowoczesne, bezpieczne dla środowiska naturalnego

produkty chemii gospodarczej – Prof. Jerzy Zwoździak, Dr Kazimierz Grabas (Politechnika Wrocławska)

- ◆ Detergent phosphates and detergent ecotaxes: a policy assesment – Dr Jonathan Kohler (University of Cambridge).

Przedstawiono i przedyskutowano aktualne oceny dotyczące oddziaływania na środowisko związków fosforowych stosowanych przy wytwarzaniu środków czystości. Ze względów ekonomicznych i ekologicznych stosowanie trójpolifosforanu sodu w środkach piorących należy do rozwiązań optymalnych. Nie są to związki toksyczne, a przedstawione na konferencji wyniki ostatnich badań wskazują na potencjalną możliwość recyklingu do procesów technologicznych, w których wytwarza się niezbędne w gospodarce związki fosforowe.

Stwarza to korzystne warunki dla rozwoju branży chemii gospodarczej, bowiem trójpolifosforan sodu jest istotnym komponentem środków czystości, pełniąc ważną funkcję w procesach czyszczenia i prania poprzez „zmiękczenie” oddziaływanie na wodę. Wpływa również korzystnie na dyspersję zanieczyszczeń i przeciwdziałała wtórnym procesom ich osadzania na czyszczonych materiałach. Oddziałuje także korzystnie na urządzenia stosowane w operacjach prania i czyszczenia, przeciwdziałając procesom korozyjnym.

Związki fosforu wprowadzane do środowiska na skutek stosowania detergentów fosforanowych (stanowią około 10% ogólnej ilości fosforu w środowisku wodnym) mogą być skutecznie z tego środowiska usuwane.

Wypełnianie dyrektyw UE w zakresie czystości wód wpływa na szybki rozwój w naszym kraju oczyszczalni ścieków. Stosowane w nich wysoko wydajne metody chemiczne i biologiczne w pełni zapewniają wymagany stopień usuwania z nich fosforu.

Stosowanie więc związków fosforu w środkach czyszczących wydaje się być optymalnym rozwiązaniem dla przyszłościowego kierunku rozwoju tej branży przemysłu. Rokuje to korzystne prognozy dla krajowych producentów specjalizujących się w wytwarzaniu tego typu związków (ZCh „Wizów”, ZCh „Alwernia”).

dr inż Józef Hoffman

Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska

(Poznań, 1 grudnia 2000 r.)

VIII Ogólnopolskie Mikrosymposium Tematyczne pt. „Adsorpcja i Kataliza w Ochronie Środowiska” zorganizowane zostało przez Wydział Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Mikrosymposium organizował Prof. Zenon Sarbak i p. Helena Jagodzińska. Obrady odbywały się w Collegium Chemicum i zgromadziły około 60 uczestników. W czasie obrad

wygłoszono 7 wykładów i 6 komunikatów oraz prezentowano 16 posterów.

Prezentowane były wszystkie główne ośrodki naukowe zajmujące się zastosowaniem adsorbentów i katalizatorów w ochronie środowiska. Prof. Marek Marczewski z Politechniki Warszawskiej przedstawił wyniki badań nad aktywacją alkanów przez stałe superk-

wasy, a Profesor *Zbigniew Karpiński* z Instytutu Chemii Fizycznej PAN prezentował wyniki dotyczące katalitycznego hydroodchlorowania freonów.

Inne ciekawe wyniki dotyczące przetwórstwa gudronu na paliwa silnikowe przedstawił Prof. *Włodzimierz Kotowski* z Politechniki Opolskiej. Natomiast Prof. *Jerzy Zabrzęski* z Politechniki Wrocławskiej mówił o praktycznym wykorzystaniu mobilnej spalarki tlenu etylenu.

Katalityczne sposoby usuwania dwutlenku siarki z gazów odlotowych omówiła Prof. *Jadwiga Więckowska* z Politechniki Wrocławskiej. Prof. *Piotr Staszczuk* z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej przedstawił wyniki badań dotyczące porowatości dolomitu i jego właściwości adsorpcyjnych, a Prof. *Zbigniew Hubicki* z tej samej Uczelni omówił zastosowanie jonitów w ochronie środowiska.

Komunikaty dotyczyły katalitycznej redukcji tlenu azotu (*Jerzy Zawadzki*, Uniwersytet M. Kopernika), utleniania polichlorowanych bifenyli (*Jerzy Oszczudłowski*, Akademia Świętokrzyska) i ograniczenia emisji podczas katalitycznego utleniania arenów do bezwodnika ftalowego (*Waldemar Krajewski*, Instytut Inżynierii Chemicznej PAN). Komunikat dotyczący adsorpcyjnego usuwania zanieczyszczeń ze spalin został ogłoszony przez *Aleksandra Sobolewskiego* z Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla, a komunikat o usuwaniu węglowodorów z wód gruntowych przedstawił *Mieczysław Żyła* z Akademii Górniczo-Hutniczej.

W czasie sesji posterowej prezentowano wyniki badań dotyczące katalizatorów redukcji NO_x (*Andrzej Darkowski*, Politechnika Warszawska oraz *Teresa Grzybek*, Akademia Górniczo-Hutnicza), utleniania kwasu taninowego (*Urszula Karbowska*, Politechnika Łódzka), przetwarzania odpadowych estrów (*Roman Klimekiewicz*, Instytut Niskich Temperatur PAN) oraz metalicznych katalizatorów samochodowych (*Jan Rakoczy*, Politechnika Krakowska) i katalizatorów węglowych (*Jerzy Zawadzki*, Uniwersytet M. Kopernika).

Znaczna liczba prezentacji posterowych związana była z adsorpcją metali (*Marek Majdan*, Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej), barwników organicznych (*Sławomir Binkowski*, Politechnika Poznańska) i wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych (*Piotr Burmistrz*, Akademia Górniczo-Hutnicza). Prezentowano również wyniki badań dotyczące adsorbentów typu modyfikowanych smektytów (*Teresa Grzybek*, Akademia Górniczo-Hutnicza), modyfikowanej krzemionki (*Teofil Jesionowski*, Politechnika Poznańska), popiołów (*Andrzej Krysztafkiewicz*, Politechnika Poznańska), węgla kamiennych (*Bronisław Buczek* oraz *Leszek Czepirski*, Akademia Górniczo-Hutnicza) oraz koksów aktywnych (*Krzysztof Jastrząb*, Politechnika Śląska).

Mikrosymposium zostało zorganizowane dzięki pomocy finansowej wymienionych poniżej sponsorów: Centrala Techniczno-Handlowa Sprzętu Komputerowego i Kontrolno-Pomiarowego MERAZET Poznań, Hurtownia Chemiczna Sp. z o. o. Poznań, Ministerstwo Edukacji Narodowej, Polski Koncern Naftowy SA „ORLEN” Płock, SIGMA – ALDRICH Sp. z o. o. Poznań, Terravita Sp. z o. o. Poznań, Zakład Projektowo-Produkcyjno-Handlowy przedstawiciel firmy HIDDEN ANALYTICAL LTD, Czerwionka.

prof. dr hab. Zenon Sarbak



ZAKŁADY AZOTOWE "PUŁAWY" spółka akcyjna

O ekologii w ZA „Puławy”

Od ponad 3 lat Zakłady Azotowe „Puławy” SA dotrzymują wszelkich norm związanych ze środowiskiem. Pomimo znacznego wzrostu produkcji Zakładów w stosunku do 1999 r. ograniczeniu uległy emisje do atmosfery: dwutlenku siarki o ponad 11%, pyłów dymnicowych o 19%, pyłów melaminy o 51%. O ponad 10% zmniejszono pobór wód studziennych. Nastąpił natomiast niewielki wzrost emisji amoniaku, tlenków azotu i zwiększeniu uległo zużycie wody powierzchniowej. Łącznie Zakłady zrzuciły do środowiska ponad 65 tys. ton zanieczyszczeń. Większość z nich trafiła na zakładowe składowisko. Jednocześnie udało się, tak jak w roku 1999, zagospodarować 100 tys. ton popiołów z zakładowej elektrociepłowni. Opłaty z tytułu korzystania ze środowiska (nie mylić z karami na ponadnormatywne emisje) wzrosły z 12 do 14 milionów zł (ale i tak były o ponad 4 miliony zł niższe niż w roku 1997). Jest to efekt zwiększonej produkcji (w nawozach i amoniaku o ok. 30%), wzrostu stawek tych opłat o 4% w stosunku do 1999 r. i inflacji. W 2001 r. stawki opłat za korzystanie ze środowiska wzrosły z początkiem nowego roku średnio o 7% (zakładając poziom produkcji z 2000 r. spowoduje to większe obciążenie dla Zakładów o 800 tys. zł).

Ekologiczny program dostosowawczy realizowany jest zgodnie z założeniami. Z ośmiu zadań przewidzianych do wykonania w latach 1999 – 2004, dwa – z zakresu ochrony atmosfery – już zostały wykonane. W trakcie realizacji znajdują się:

- ♦ instalacja do termicznej utylizacji gazów odlotowych w wytwórni hydroksyloaminy
- ♦ instalacja do redukcji zanieczyszczeń ściekowych (dotyczy to głównie redukcji związków azotowych)
- ♦ zagospodarowanie pyłów dymnicowych z Zakładowej Elektrociepłowni
- ♦ rekultywacja i zagospodarowanie terenów zdegradowanych.

Pozostałe dwa zadania przewidziano do wykonania w latach 2002 – 2004. W roku 2000 na realizację Programu wydano ok. 470 tys. zł.

Z innych proekologicznych przedsięwzięć warto wspomnieć, że w strefie ochronnej Zakładów posadżono ponad 35 tys. drzew i ponad 8 tys. krzewów, zalesiając tym sposobem ponad 4 ha terenów zdegradowanych w przeszłości przez emisje z Zakładów.

W 2001 roku kontynuowane będą zadania z programu dostosowawczego, dalsze zalesianie terenu wokół Zakładów; planuje się posadzić kilkanaście tysięcy drzewek. Tak jak w ubiegłych latach zagospodarowanych ma być ponad 100 tys. ton pyłów dymnicowych. Kontynuowane będzie wdrażanie Zintegrowanego Systemu Zarządzania Środowiskiem, Bezpieczeństwem i Jakością. Prawdopodobnie na początku 2002 roku System będzie już potwierdzony odpowiednim certyfikatem.

Marek Sieprawski

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

Badanie ekstrakcji Fe(III) i Ti(IV) za pomocą 3-fenyl-4-benzoilo-5-izoksazolonu (HPBI) w ksylenie

Kontakt: *M. L. P. Reddy*
 fax: +91-471-490186/491712, Indie

Stwierdzono, że jony wymienionych metali przechodzą do ksylenu z kwaśnych wodnych roztworów chlorkowych, w postaci $\text{Fe}(\text{PBI})_3$ i $\text{TiO}(\text{PBI})_3$. Wyznaczono stałe równowagi wyekstrahowanych kompleksów i badano ich widma IR oraz ^1H NMR. Porównano ekstrakcję tytanu i innych towarzyszących jonów metali jak Mg(II), V(V), Cr(VI), Fe(III), Mn(II), Zn(II) i Zr(IV) w roztworach odpadowych z przemysłu przetwórstwa minerałów tytanu. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 5, 1065

Oznaczenie Ca, Mg i Sr w glebach

Kontakt: *Julian F. Tyson*
 fax: +1-413-545-4846, USA

Na podstawie dokładności odniesienia NIST (Montana Soils SRM 2710 i 2711) porównano kilka procedur oznaczania wymienionych pierwiastków. Po przeprowadzeniu próbek do roztworu, oznaczenia wykonywano metodą wstrzykowej płomieniowej spektrometrii atomowej, przy użyciu płomienia $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$ lub powietrze - C_2H_2 , z kalibracją przez dodatek wzorca lub przez porównanie z matrycą wzorców zewnętrznych. Oznaczenie Ca w płomieniu powietrze-acetylen wymaga usunięcia krzemu, w przypadku Sr konieczne jest przy tym użycie płomienia $\text{N}_2\text{O}-\text{C}_2\text{H}_2$, natomiast Mg może być oznaczany w dowolnym płomieniu i nie wymaga całkowitego usunięcia krzemionki. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 5, 929-937

Oznaczenie arsenu

Kontakt: *Jose Neto*
 fax: +55-16-2227932, Brazylia

Zaproponowano zastosowanie automatycznego systemu z mikrokolumną wypełnioną silikażelem związanym z C_{18} do spektrofotometrycznego oznaczania arsenu z wstrzykową generacją wodoru,

po uprzednim wstępnym zateżeniu ekstrakcyjnym na sorbencie. Kompleksy utworzone między As(III) i dietylotiofosforanem amonu są zatrzymywane na sorbencie C_{18} . Wyluowane kompleksy As-DDP łączy się z 1,5-procentowym NaBH_4 , a powstały roztwór wstrzykuje do separatora gaz-ciecz/generator wodorowy. Wytworzony AsH_3 jest przenoszony strumieniem azotu i wylapywany alkalicznym roztworem jodu, w którym analit oznacza się metodą z błękitem arsenomolibdenowym. W ciągu 120 s wstępnego zateżenia uzyskano kalibrację w zakresie 5,00 - 50,0 $\mu\text{g As l}^{-1}$ oraz szybkość pobierania próbek 50 h^{-1} . Dokładność metody sprawdzano na materiałach roślinnych z NIST (liście cytrusów 1572, liście pomidorów 1573), wyniki były zgodne z certyfikowanymi wartościami przy poziomie ufności (95%). Dobre wyniki uzyskano również (94 - 104%) dla wody wodociągowej, cukrów i syntetycznych mieszanin arsenu (III) i (V). (MG)

Talanta 1999, 50, nr 5, 959

Szybszy i tańszy sposób przeprowadzenia chromatografii cieczowej

Firma Merck KgaA (Darmstadt, Niemcy) opracowała nowy system wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), który w stosunku do kolumn tradycyjnych umożliwia 5-10-krotne zwiększenie zdolności rozdzielczej i obniżenie kosztów analizy o 10 - 20%.

Kolumna o nazwie Chromolith zawiera pręty monolitowe z porowatą krzemionką. Porowatość prętów wykonanych według opatentowanego procesu żel-żel wynosi ok. 80%, czyli o 15% więcej niżeli standardowego wypełnienia kolumn. W rezultacie spadek ciśnienia stanowi 1/3 do 1/5 tego, jakie występuje w kolumnach z granulami o średnicy 3 lub 5 μm . Rozkład wielkości porów można regulować mezoporami o średnicy 120 nm, rozmieszczonymi wzdłuż ścian makroporów o średnicy 2 μm . Wydajność rozdzielcza może dochodzić do 125 tysięcy pól na metr, tj. do wartości porównywalnej w kolumnach kon-

wencjonalnych z wypełnieniem o średnicy 3 - 3,5 μm .

Przewidziana do komercjalizacji kolumna będzie dostępna w cenie zbliżonej do ceny dotychczasowych kolumn. Merck opracowuje również kolumnę Chromolithową o średnicy 100 x 25 mm (w odróżnieniu od 4,6 mm dla celów analitycznych) do użytku w chromatografii preparatywnej oraz w układzie z symulowaną warstwą ruchomą. (MG)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 10, 21

Równoczesne oznaczenie As-Se i Cu-Pb-Cd-Zn przy bardzo wysokich stosunkach stężeń

Kontakt: *Clinio Locatelli*
 fax: +39-20099-450-51, Włochy

Wymienione pierwiastki oznaczano w matrycach środowiskowych metodą woltometrii inwersyjnej z rozpuszczaniem katodowym i anodowym, przy użyciu tradycyjnego ogniwa trójelektrodowego oraz buforu $\text{NH}_3-\text{NH}_4\text{Cl}$ o pH 9,3 jako elektrolitu wspierającego. Procedurę analityczną zweryfikowano przy użyciu wzorcowych materiałów porównawczych. Precyzja i dokładność były zawsze mniejsze od 5%, a granice wykrywalności wynosiły ok. 10^{-9} M. Metoda dodatku wzorca znacznie poprawia rozdzielczość metody woltametrycznej, nawet w przypadku bardzo wysokich stosunkach stężeń. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 5, 1079

Oznaczenie kwasu szczawiowego w moczu

Kontakt: *Chonggang Fu*
 tel.: +86-635-8238613, Chiny

Dokonano oceny oznaczania kwasu szczawiowego w moczu metodą kapilarnej ko-elektroosmotycznej elektroforezy kapilarnej z amperometryczną detekcją na elektrodzie z pasty węglowej, modyfikowanej ftalocyjaniną kobaltu. Granica wykrywalności wynosi 0,12 μM . Stwierdzono liniowy odzew w zakresie 0,5 do 1000 μM . Opisano zastosowanie metody do analizy rzezywistych próbek moczu. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 5, 953-937

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Nowe pochodne pirolidyny, kompozycja i sposób wytwarzania pochodnych pirolidyny

Wynalazek dotyczy nowych pochodnych pirolidyny, kompozycji zawierającej nowe pochodne pirolidyny i sposobu wytwarzania pochodnych pirolidyny. Związki według wynalazku mają działanie lecznicze i/lub służą do wytwarzania innych związków o działaniu leczniczym. Są one przydatne jako środki moczopędne, przeciwbólowe lub neuroochronne albo jako środki do leczenia udaru albo funkcyjnych chorób jelit. (18 zastrzeżeń)

A1 (21) 334144 (32) 1998 08 24
PFIZER PRODUCTS INC.,
Groton, US

Żywiec do kompozytów wzmacnianych włóknem

Przedmiotem wynalazku są utwardzalne kompozycje do wytwarzania kompozytów wzmacnianych włóknem, zwłaszcza szklanym, zawierające nienasyconą żywicę poliestrową jako podstawę, kopolimeryzowalny monomer, organiczny amid jako środek fiksotropowy i korzystnie przynajmniej jeden środek polepszający właściwości. Tikotropię uzyskuje się przez dodanie najwyżej 5% organicznego amidu. (12 zastrzeżeń)

A1 (21) 334583 (32) 1998 08 21
CRAY VALLEY LIMITED,
Newport, GB

Mieszanki ulegające usieciowaniu i sposób ich wytwarzania

Ulegająca usieciowaniu mieszanka zawiera następujące składniki: a) co najmniej jeden polisiloksan z co najmniej dwoma olefinowo lub acetylenowo nienasyconymi wiązaniami wielokrotnymi, b) co najmniej jeden poliwdorosiloksan z co najmniej dwoma atomami wodoru bezpośrednio związanymi z atomem krzemu, c) co najmniej jedną substancję do katalizowania reakcji hydrosililo-

wania, d) co najmniej jeden związek fosforu o wzorze ogólnym I: P/OR/₃, gdzie R oznacza rodnik C₇-C₃₁-alkiloarylowy, przy czym R może mieć różne znaczenia w obrębie jednej cząsteczki oraz e) ewentualnie inne substancje pomocnicze. (8 zastrzeżeń)

A1 (21) 334880 (87) 1998 07 09
GE BAYER SILICONES GMBH
& CO. KG, Erkrath, DE

Komórkowy materiał termoizolacyjny oparty na ziemi okrzemkowej i sposób jego wytwarzania

Ujawniono materiał termoizolacyjny o strukturze komórkowej, zawierający związany materiał, zawierający m. in. SiO₂ przekształcony w co najmniej 90% w fazę tobermorytową. Materiał zawierający SiO₂ stanowi ziemię okrzemkową, gęstość nasypowa materiału termoizolacyjnego jest mniejsza niż 150 kg/m³, a jego przewodność cieplna (wartość deklarowana) jest mniejsza niż 0,05 (W/m·K). (11 zastrzeżeń)

A1 (21) 335298 (87) 1998 09 03
E. SCHWENK DÄMMTECHNIK
GMBH & CO. KG, Landsberg,
DE

Nowe poliole i ich zastosowanie do wytwarzania poliuretanów

Opisano poliole zawierające grupy oksybutylenowe oraz ich prepolimery, a także sposób wytwarzania z nich elastycznych pianek poliuretanowych. (18 zastrzeżeń)

A1 (21) 334855 (87) 1998 08 06
HUNTSMAN ICI CHEMICALS
LLC, Wilmington, US

Sposób polimeryzacji

Polimeryzacja olefin, przeprowadzana w fazie gazowej w obecności układu katalitycznego zawierającego (a) metalocen i (b) aktywator, została udoskonalona poprzez dodanie niższego alkanu do reaktora. Korzystnym alkanem

jest pentan, który korzystnie jest dodawany do reaktora jako ciecz. Aktywność układu katalitycznego może być udoskonalona poprzez dodanie alkanu. (15 zastrzeżeń)

A1 (21) 334549 (87) 1998 07 16
BP CHEMICALS LIMITED,
London, GB

Pigment z dwutlenku tytanu, otrzymywanie i zastosowanie

Wynalazek dotyczy nowego pigmentu z dwutlenku tytanu do malowania zewnętrznego. Pigment posiada rdzeń dwutlenku tytanu powleczony kolejno warstwą wodorotlenku lub oksywodorotlenku cyrkonu, następnie warstwą wodorotlenku lub oksywodorotlenku tytanu, następnie warstwą współstrąconego fosforanu i krzemionki i finalnie warstwą oksywodorotlenku glinu. Wynalazek również dotyczy sposobu otrzymywania wymienionego pigmentu i jego zastosowania do farb, tworzyw sztucznych i laminowanego papieru. (15 zastrzeżeń)

A1 (21) 334837 (87) 1998 07 30
MILLENNIUM INORGANIC
CHEMICALS, S. A., Thann, FR

Kompozycja do sieciowania przez napromieniowanie

Wynalazek dotyczy kompozycji sieciowanej przez napromieniowanie, zawierającej jedno- lub wielowartościowy ester karboksylowy związku zawierającego grupę β-hydroksyalkilamidową, w której ester karboksylowy pochodzi z α,β-etylenowo nienasyconego kwasu karboksylowego. Kompozycję powleającą na bazie tej kompozycji charakteryzuje duża szybkość polimeryzacji i wykazuje ona pożądane właściwości chemiczne i mechaniczne. (7 zastrzeżeń)

A1 (21) 334 920 (87) 1998 08 06
DSM N. V., Heerlen, NL

NOWY TECHNOLOGICZNE

Tworzywa sztuczne

Przełom w zakresie przetwórstwa fluoropolimerów

Badacze ze Szwajcarskiego Federalnego Instytutu Technologii (ETH) w Zurychu rozwiązali trwający od 60 lat problem przetwarzania politetrafluoroetyleny (PTFE). Udało się to dzięki znalezieniu wąskiego zakresu lepkości, który powinien umożliwić wyrób szerokiego asortymentu nowych produktów z PTFE standardową metodą przetwarzania ze stopu.

Autorzy spodziewają się, że ich wynalazek spowoduje zmianę paradygmatu w przetwórstwie fluoropolimerów. Otrzymany przez nich nowy, przetwarzalny ze stopu PTFE można wytłaczać na pręty, włókna i folie oraz kompaundować z dodatkami i innymi polimerami. Przewidywane dla nich zastosowania obejmują formowane przez rozdmuchiwanie pojemniki, folie, włókna, torebki i złożone części, a także granulaty i mieszanki polimerowe oraz nowe środki adhezyjne i kleje topliwe.

PTFE – znany lepiej pod nazwą handlową DuPonta jako Teflon – jest mechanicznie mocnym polimerem o wyjątkowej odporności chemicznej i termicznej. Zwykły PTFE jest materiałem ultrawielkocząsteczkowym. Od wynalezienia go w 1938 roku konwencjonalna i podręcznikowa mądrość głosiła, że „nie nadaje się on przetwarzać ze stopu z powodu bardzo dużej lepkości w stanie stopionym. Można więc z niego wykonywać tylko proste wyroby za pomocą drogich metod, takich jak prasowanie proszku z następną obróbką skrawaniem, z towarzyszeniem odpadów”. Jednym ze sposobów opanowania tego problemu jest wprowadzanie komonomerów do makromolekularnego łańcucha PTFE. Otrzymywane w ten sposób kopolimery nie mają jednak wszystkich wybitnych właściwości chemicznych i termicznych homopolimeru PTFE, a poza tym taka kopolimeryzacja jest stosunkowo droga.

Zespół ETH badał przetwórstwo ze stopu i mechaniczną charakterystykę wielu handlowych gatunków PTFE o różnej lepkości i ciężarze molekularnym. Przebadano m. in. proszki PTFE o małym ciężarze molekularnym i niskiej lepkości, szeroko stosowane w farbách drukarskich, powłokach i in. Przetwarzanie tych materiałów ze stopu dawało wyroby, które pękały pod-

czas wytłaczania lub usuwania z formy. Topienie tych proszków z następczą ich krystalizacją sprawiało, że stawały się one kruche jak воск świecowy. Kruchosc tę tłumaczy się krótkim łańcuchem molekuł. Jeżeli polimer krystaliczny ma być mechanicznie mocny, to musi on mieć łańcuch molekularny o długości przekraczającej grubosc kryształów, tak aby makromolekuły mogły utworzyć kowalentne mostki między nimi.

Próbek handlowych o dużej lepkości nie można było przetwarzać ze stopu. W wyniku topienia tworzyły się bowiem cząstki podobne do piasku, które stapały się nadzwyczaj powoli i dopiero po upływie bardzo długiego czasu stawały się koherentne mechanicznie.

W ETH przygotowano szereg mieszanek zawierających w różnej proporcji jeden z mikroproszków PTFE i jeden ze zwykłych materiałów o dużej lepkości. Badając ich przetwarzalność ze stopu znaleziono kilka mieszanek o lepkości pośredniej, umożliwiającej prasowanie formowe lub wytłaczanie ze stopu na mechanicznie odporne produkty.

Han E. H. Meijer, profesor technologii polimerów w Eindhoven University of Technology (Holandia) uznał uzyskane w ETH wyniki za imponujące i zaskakujące. Zgodził się z nim Bruce E. Smart, ekspert od PTFE u DuPonta.

Największą wadą PTFE jest jednak jego mała odporność na pelzanie, tj. wytrzymałość mechaniczna pod obciążeniem. Materiał ten ulega z czasem deformacji, dlatego aby ją zwiększyć konieczne jest dodawanie napelnaczy. Należałoby więc sprawdzić, czy otrzymywane w ETH materiały mają odpowiednią dla szeregu zastosowań odporność na pelzanie?

Przewiduje się możliwość wytwarzania małowielkocząsteczkowego, przetwarzalnego ze stopu PTFE przez bezpośrednią polimeryzację tetrafluoroetyleny, zamiast mieszania polimerów PTFE o różnych ciężarach molekularnych.

Zespół z ETH zgłosił do opatentowania surowy, przetwarzalny ze stopu PTFE, a także sposób jego wytwarzania, przetwórstwa i zastosowania. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 36, 11

Produkty nieorganiczne

Wyparka o nowej konstrukcji dla ługu sodowego

W czerwcu br. firma Akzo Nobel uruchomiła w Skoghal (Szwecja) instalację do zateżnienia ługu sodowego o wydajności 150 t/d (w przeliczeniu na 100% NaOH). Jest to równocześnie debiut nowego układu wyparnego Chematur Ecoplanning Oy (Pori, Finlandia). Trzy

jednostki wyparne w tej instalacji posiadają płytowe wymienniki ciepła pracujące na zasadzie termosyfonu z wznoszącą się warstewką i zateżają roztwór wodorotlenku sodu z 32 do 50% NaOH.

Nowa konstrukcja tworzy bardziej zwartą instalację, o wysokości 5 – 10 m zamiast 15 – 20 m wymaganych dla konwencjonalnej konstrukcji rurowej. To zaś

Produkty organiczne

DYNASILAN® F Degussa-Hüls ułatwia czyszczenie powierzchni

Jest to innowacyjna grupa produktów, dzięki którym powleczone nimi powierzchnie odpychają brud i zanieczyszczenia, a tym samym dają się czyścić o wiele łatwiej. Stosowane początkowo w sektorze budowlanym do ochrony fasad, dzisiaj produkty DYNASILAN® F chronią przed zabrudzeniem szyby okienne i wyroby ceramiczne, jak płytki czy umywalki, a także wyroby tekstylne ze skóry i bawełny. Ich działanie jest podobne do występującego u roślin, gdzie ochrona powierzchni przed wpływami środowiska polega na utworzeniu drugiego naskórka. Wbrew dotychczasowym poglądom, ta hydrofobowa warstewka nie jest szczególnie gładka, lecz ma chropowatą mikrostrukturę, do której brud się nie przyczepia. Producenci szkła i ceramiki potrafią już naśladować tę mikrostrukturę. Jeżeli nanieść na nią produkty DYNASILAN® F, wówczas tworzą one bardzo cienką, niewidoczną warstewkę, która chemicznie wiąże się mocno z podłożem, nie naruszając jego mikrostruktury. Dzięki temu staje się oleo- i hydrofobowa i zapobiega wnikaniu cząstek brudu. Dużą zaletą jest też fakt, że ciecze wyperłają się na cienkiej warstewce ochronnej, a cząstki stałe można zmyć wodą. Dlatego w przypadku fasad potraktowanych DYNASILANEM® F już silna ulewa wystarczy, aby dom ukazał się znowu w swej dawnej krasie. Poza tym, lepsza zdolność odperłania wody na powierzchni wanny kąpielowej lub kabin natryskowych zapobiega powstawaniu brzydkich plam wodnych. (MG)

Degussa-Hüls AG inf. nr 72/00

Nowy katalityczny sposób wytwarzania kwasu adypinowego

Dzięki zastosowaniu katalizatora z sita molekularnego, chemikom z Royal Institution of Great Britain w Londynie udało się selektywnie utlenić końcowe grupy metylowe *n*-heksanu z wytworzeniem kwasu adypinowego [HOOC(CH₂)₄COOH], ważnego surowca dla polimerów takich jak nylon i poliuretany.

Glinofosforanowe sito molekularne zawierające w porach jony Co(III) umożliwia konwersję liniowego alkanu na kwas adypinowy z wydajnością do 33% w sto-

sunkowo niskiej temperaturze. Zdaniem autorów, jest to pierwszy nieorganiczny, heterogeny katalizator selektywnego i równoczesnego utleniania obu końcowych atomów węgla *n*-heksanu. Liniowe alkany są jak wiadomo bardzo trudne do utlenienia: np. na *n*-heksan nie działa wrzący kwas azotowy, stężony kwas siarkowy, nadmanganian potasu ani kwas chromowy.

W obecności nowego katalizatora utlenianie przebiega według mechanizmu wolnorodnikowego. Sito molekularne wiąże molekułę *n*-heksanu w ograniczonej przestrzeni i zmusza ją do kontaktu z kobaltowymi centrami aktywnymi, które generują wolne rodniki. Molekuła heksanu jest bezustannie otoczona dużą ilością tlenu, który wchodzi i wychodzi z porów.

Nowa metoda reprezentuje duży postęp i stanowi częściową odpowiedź na wyzwanie rzucone w 1998 roku przez prof. J. D. Roberta z Kalifornijskiego Instytutu Technologii na cześć H. Bartona (Barton Challenge), który dokonał przełomowych odkryć w dziedzinie selektywnego utleniania węglowodorów alifatycznych i alicyklicznych. Obiecano wówczas 5000 USD nagrody dla pierwszej osoby lub zespołu, który opracuje sposób wytwarzania kwasu adypinowego przez chemiczne lub biochemiczne utlenianie *n*-heksanu z wydajnością 85%.

W drugiej swej pracy autorzy wykazali możliwość utleniania cykloheksanu powietrzem bezpośrednio do kwasu adypinowego przez wolnorodnikową, regioselektywną katalizę w obecności glinofosforanowego sita molekularnego zawierającego jony Fe(III). Heterogeny katalizator ułatwia rozdzielanie i recykling, a równocześnie eliminuje konieczność stosowania niebezpiecznych lub korozyjnych reagentów.

Za bardziej spektakularną uznano pierwszą z ww. prac, jakkolwiek przyznano, że wiele jest jeszcze do zrobienia na drodze do procesu technologicznego. Głównym problemem może być np. stabilność katalizatora.

Obecnie kwas adypinowy produkuje się zwykle w dwustopniowym procesie utleniania kwasem azotowym mieszaniny cykloheksanolu z cykloheksanonem, otrzymanej przy użyciu homogennego katalizatora kobaltowego. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 27, 7

Ochrona środowiska

Zeolity do usuwania NO_x ze spalin samochodowych

Chemicy belgijscy z Katolickiego Uniwersytetu w Leuven zastosowali zeolit Na-Y do usuwania tlenków azotu (NO_x) z gazów emitowanych przez rurę wydechową silników spalania wewnętrznego, które stosują nadmiar powietrza, aby zmniejszyć zużycie paliwa i emisję ditlenku węgla.

Zeolit Na-Y służy do równoczesnej absorpcji NO i NO₂ (N₂O₃) w warunkach typowych dla spalin z pojazdów napędzanych ubogą mieszanką paliwową [Angew. Chem. Int. Ed. 2000, 39, 2934]. W silnikach tych stosuje się obecnie tlenek baru do adsorpcji NO_x w postaci azota-

nów. Jest to jednak skuteczne tylko w przypadku paliw o bardzo małej zawartości siarki. Adsorbent azotanów jest bowiem zatrutowany przez tlenki siarki generowane przy spalaniu siarki organicznej zawartej w paliwie. Tlenki siarki nie przeszkadzają natomiast w adsorpcji N₂O₃ na zeolicie Na-Y i proces jest odwracalny. Możliwość odzyskiwania N₂O₃ z nasyconego adsorbentu jest szczególnie atrakcyjna. Zmagazynowany NO_x można okresowo zawracać razem z wlotowym powietrzem do silnika, gdzie w procesie spalania jest on redukowany do przyjaznego środowiska azotu. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 35, 22

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

Nippon Silica jako dostawca opon pozwalających na zaoszczędzenie paliwa

Nippon Silica Industrial Co. Ltd (NSI) zbuduje w kombinacie Nanyo w Yamaguchi (na zachód od Hiroszimy) nową instalację krzemionki strącanej i będzie pierwszym, wyłącznym w Japonii dostawcą opon energooszczędnych. Koszty inwestycyjne wyniosą ponad 19 mln USD. Instalacja będzie budowana w dwóch etapach: pierwszy ma się zakończyć w lutym 2001 r., a drugi w marcu 2003 r. Każdy z nich ma zapewnić zdolność produkcyjną 10 tys. ton rocznie. Spowoduje to podwojenie istniejącej zdolności produkcyjnej NSI i wzmocni jej pozycję jako czołowego japońskiego producenta krzemionki strącanej. Na rynku azjatyckim głównymi konkurentami NSI w zakresie krzemionki strącanej dla opon są: Rhodia SA, Degussa Hüls AG i PPG Industries Inc.

Krzemionka strącana zastępuje sadzę w bieżnikach opon. Bieżniki z krzemionką zapewniają zwiększenie stabilności jazdy i zmniejszenie oporu toczenia, zwiększając wydajność paliwa i w konsekwencji obniżając emisję. Stosowanie krzemionki strącanej do tego celu jest znacznie bardziej rozpowszechnione w Europie, gdzie zawiera ją 70 – 80% opon dla samochodów osobowych. Głównym producentem tych tzw. „zielonych” opon jest firma Michelin, która opracowała je w latach 90.

Japońskie zapotrzebowanie wynosi obecnie 15 tys. t/r i powinno ono podwoić się w okresie najbliższych kilku lat.

Chociaż istniejąca wytwórnia NSI produkuje już pewną ilość krzemionki strącanej dla opon, firma uruchamia nowe instalacje, aby całą dotychczasową produkcję przestawić na wysokiej jakości krzemionkę strącaną dla drukarek strumieniowych i dla kauczuku silikonowego do telefonów komórkowych. Na rynku azjatyckim NSI ma decydujące udziały w produkcji kauczuku silikonowego dla telefonów komórkowych, ale jej produkcja dla drukarek strumieniowych jest przeznaczona wyłącznie na rynek japoński. (DR)

Industr. Minerals 2000, nr 395, 11

Budowa nowej wytwórni opóźniaczy palenia

Wobec rosnącego zapotrzebowania przemysłu elektronicznego, niemiecka firma Bayer AG zapowiedziała budowę największej w świecie wytwórni bezhalogenowych opóźniaczy palenia. Wytwórnia, która ma być uruchomiona w Leverkusen w roku 2002, będzie miała początkowo zdolność produkcyjną 20 tys. ton rocznie.

Chociaż światowe zapotrzebowanie na bromowe opóźniacze palenia do wielu zastosowań wzrasta, to jednak w sektorze elektronicznym straciły one swój rynek. Przyczyną tego jest wydzielanie przez nie podczas pożaru korozyjnych związków. Ponadto, tendencje ku

większemu bezpieczeństwu prowadzą do coraz ostrzejszych wymagań w dziedzinie przeciwpożarowej.

W Leverkusen będą wytwarzane różne fosforany organiczne – difosforany z grupami C/C–OH. Są to estry fosforanowe, które nie wydzielają substancji korozyjnych podczas pożaru.

Rynki na bezhalogenowe opóźniacze palenia są rozległe i obejmują zwłaszcza wyroby elektryczne i elektroniczne, takie jak gumowe osłony kabli i przewodów, gniazda i oprawki z tworzywa sztucznego, obwody drukowane i laminaty. Przewiduje się, że w związku z rozwojem przemysłu elektronicznego zapotrzebowanie na fosforanowe opóźniacze palenia w okresie najbliższych 3 lat wzrośnie o 20 – 30%. (DR)

Industr. Minerals 2000, nr 397, 13

Podwojenie dostaw NF₃ do Japonii

Wobec ożywienia japońskiego przemysłu półprzewodników, Daido Air Products Inc. (DAP), czołowy dostawca gazów, chemikaliów, aparatury i usług dla miejscowego przemysłu elektronicznego, podjęła decyzję o podwojeniu do roku 2002 na rynek japoński trifluorku azotu (NF₃), które obecnie wynoszą około 60 ton.

DAP jest spółką typu JV, utworzoną między japońską Air Water Inc. i amerykańską Air Products & Chemicals Inc., będącej światowym liderem w dostawie przemysłowych gazów i chemikaliów. DAP będzie pobierała NF₃ od Air Products, która wytwarza go w Hometown (Pa., USA) w instalacji produkującej specjalne gazy dla elektroniki. Gaz będzie następnie rozwożony do stacji regionalnych, które zaopatrują odbiorców światowych. Nowa regionalna stacja napełniania butli NF₃ ma być otwarta w specjalistycznym ośrodku DAP w Amagasaki k. Osaki.

W nowych wytwórniach półprzewodników, do oczyszczania komór stosuje się NF₃ dzięki jego wyjątkowej właściwości, jaką jest zwiększenie wydajności o 30% przy zmniejszeniu emisji o 90%. Air Products planuje duży wzrost produkcji NF₃ w najbliższych kilku latach, aby zaspokoić światowe zapotrzebowanie na ten gaz i wyrównać deficyt, jaki pojawił się pod koniec 1999 r. i był spowodowany m. in. szybką akceptacją NF₃ przez elektronikę.

Firma zwiększyła swoją produkcję NF₃ z ponad 90 ton w 1995 roku do 360 ton w 1999 r. i zrewidowała swoje plany ekspansji w Hometown opiewające na 790 ton wiosną 2001 r. Przyspieszając realizację projektu rozbudowy, która miała się rozpocząć w 2003 r., firma zwiększyła swoje zdolności produkcyjne do 900 ton latem 2001 roku i do 1260 ton w roku 2002.

Zastrzeżona firmowo, ciągła reaktorowa technologia produkcji NF₃ została opracowana przez zespół badawczo-technologiczny Air Products. Nowa konstrukcja reaktora pozwala na zwiększenie wielkości produkcji

przy zachowaniu dotychczasowego chemizmu procesu, ale przy wprowadzeniu nowej metody kontroli procesu, która ułatwia konwersję surowców, tj. amoniaku i fluoru. (DR)

Chem. Market. Reporter 2000, 258, nr 17, 21

Ożywienie w przemyśle półprzewodników – korzystne dla dostawców chemikaliów

Dostawcy specjalistycznych produktów chemicznych i gazów dla przemysłu półprzewodnikowego są zadowoleni z przewidywanego na rok 2000 wzrostu tego przemysłu o 30%.

Ożywienie z przemysłu półprzewodników przypisuje się zbieżności trzech czynników jakimi są: nowe bodźce rynkowe, takie jak: internet, telefony komórkowe i cyfrowe wyroby konsumenckie; większe od przewidywanego zapotrzebowanie na komputery osobiste (największy rynek zbytu dla półprzewodników); silna gospodarka USA w połączeniu z rozwojem w Europie i Azji. Jest to sytuacja korzystna dla dostawców gazów i chemikaliów, chociaż tempo wzrostu poszczególnych produktów nie jest jednakowe.

W roku 2000 światowy rynek gazów specjalistycznych dla elektroniki powinien być zwiększyć się o 17%, gazów masowych (azot, argon) o 6%, natomiast chemikaliów ciekłych (wet chemicals) stosowanych przy produkcji półprzewodników – o 10%. Słabsze tempo wynika stąd, że producenci półprzewodników zużywają obecnie mniej surowców niż przedtem. Najwyraźniej widać to na przykładzie cieczy używanych w różnych stadiach oczyszczania płytek krzemowych, gdzie w 1999 roku wzrost wyniósł tylko 2,5% wobec prawie 19% dla półprzewodników jako całości. Równocześnie, na rynek chemikaliów ciekłych wkroczyli nowi producenci, zwabieni mirażem „wysokiej technologii” i perspektywami sprzedaży oczyszczonych wersji pospolitych chemikaliów po wysokich cenach.

Dotychczasowi producenci chemikaliów ciekłych dla elektroniki znaleźli się w trudnej sytuacji i zaczęli podejmować różne działania. I tak np. Honeywell i Mitsubishi zamierzają utworzyć spółkę, która stanie się pierwszą prawdziwie globalną firmą w tym zakresie. Będzie ona oferowała m. in. fluorowódór, amoniak i kwas chlorowodorowy o zawartości zanieczyszczeń poniżej 100 cz. na bilion. Mimo ograniczonego zbytu, niektóre firmy nadal inwestują w chemikalia cieczone. W Kalifornii powstaje np. nowa wytwórnia alkoholu izopropylowego o zawartości metali nie więcej niż 1 – 10 cz. na bilion.

Większość inwestycji dokonywanych przez firmy chemiczne związane z elektroniką dotyczy jednak gazów szczególnie tych, które służą do oczyszczania komór do chemicznego osadzania warstw z fazy gazowej (CVD).

W nowoczesnej produkcji półprzewodników bardzo cienkie warstewki metali, materiałów izolacyjnych i innych komponentów obwodu osadzane są na płytkach krzemowych w komorach CVD. Komory te muszą być oczyszczane między poszczególnymi operacjami; tradycyjnym związkiem stosowanym do tego celu był perfluoroetan, C_2F_6 . Ponieważ jednak perfluorowane węglowodorki (PFCs) stanowią zagrożenie z powodu e-

fektu cieplarnianego, przemysł półprzewodników zgodził się zmniejszyć emisję PFCs do roku 2010 o 10% w porównaniu do poziomu z roku 1995 – jest to cel łatwy do osiągnięcia na rynku ustabilizowanym, ale nie na rynku rosnącym o 30% rocznie.

Dla nowej aparatury CVD pojawił się nowy gaz do oczyszczania: trifluorek azotu (NF_3), prawie całkowicie rozkładany podczas oczyszczania komór. Jego producenci starają się sprostać zapotrzebowaniu. Air Products & Chemicals i Mitsui Chemicals rozbudowują swoje wytwórnie. Na rynek ten weszła też firma BOC Edwards. Producenci PFCs w znacznej części zrezygnowali z rynku nowych komór CVD na rzecz NF_3 , ale są zdecydowani utrzymać możliwość zaopatrywania komór zainstalowanych już w wytwórniach półprzewodników. Ich zdaniem, stosowanie NF_3 w istniejących komorach CVD wymaga na ogół kosztownej modernizacji, podczas gdy C_2F_6 można łatwo zastąpić nową generacją PFCs, uzyskując poprawę sprawności działania i zmniejszenie emisji PFCs przy mniejszych kosztach sumarycznych.

DuPont, największy w świecie producent C_2F_6 , jako jedno z rozwiązań promuje połączenie stosowania C_2F_6 z urządzeniem do rozkładu termicznego, co pozwoliłoby na dalsze stosowanie tradycyjnego gazu. Firma wprowadziła także nowy gaz, $c-C_4F_8$ (perfluorocyklobutan) jako substytut C_2F_6 z emisją PFC mniejszą o 85%. Pod względem sprawności oczyszczania przewyższa on kurencyjne PFCs i prawie dorównuje trifluorkowi azotu. Nazwano go „Zyron 8020”, ponieważ oferuje 80% korzyści NF_3 za 20% jego kosztów.

Firma 3M również promuje swoje gazowe perfluorokarbony do oczyszczania komór, zwłaszcza skomercjalizowany niedawno C_4F_8O (perfluorotetrahydrofuran), sprzedawany jako substytut C_2F_6 . Daje on emisję o 90% mniejszą niż C_2F_6 przy spadku kosztów o 60%. Ma on być wkrótce zastosowany przez jednego z wielkich producentów półprzewodników w USA.

W tej chwili DuPont i 3M mają swoich odbiorców wśród producentów półprzewodników, ponieważ występuje zdecydowany niedobór NF_3 . Jego cena wynosi powyżej 440 USD/kg podczas gdy 1 kg C_2F_6 kosztuje 66 USD. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 30, 23

Japońska spółka j–v do budowy wytwórni eteru polifenylowego

Asahi Chemical i Mitsubishi Gas Chemical zamierzają zbudować w Singapurze instalację do wytwarzania wyżej wymienionego eteru w postaci proszku. Instalacja, która ma ruszyć w październiku 2002 r., będzie miała zdolność produkcyjną 30 tys. t/r i będzie wymagała 120 mln USD na inwestycje. Produkcja będzie podzielona między obie firmy w proporcji do ich udziałów własnościowych, tj. 70:30 z Asahi jako głównym udziałowcem. Spółka będzie również produkować zmodyfikowany proszkowy eter polifenylowy, po za-inwestowaniu dodatkowych 21 mln USD. Zdolność produkcyjna tego ostatniego wyniesie 69 tys. t/r. Eter polifenylowy stosowany jest w elektronice. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 29, 17

Bayer zwiększa produkcję surowca lakierniczego

Firma Bayer AG zainwestowała ok. 2,5 mln EUR w duże zwiększenie zdolności produkcyjnej utwardzaczy lakierów proszkowych z asortymentu Crelan® w istniejącym zakładzie Dormagen. Stało się to konieczne w świetle rosnącego popytu na poliuretanowe lakiery proszkowe, którego światowe tempo wzrostu przekracza 10 procent rocznie.

Nowa instalacja, którą zbudowano w ciągu ostatnich 12 miesięcy, dostarcza utwardzaczy dla lakierów proszkowych na kanwie chemii uretanodionu. Te przyszłościowe utwardzacze uretanodionowe nie zawierają odszczepialnych środków blokujących, a ponadto w reakcji sieciowania nie wydzielają wody. Wyroby z palety Crelan nie wymagają znakowania.

Przyjazne środowisku, bezrozpuszczalnikowe poliuretanowe lakiery proszkowe dają powierzchnie o znakomitej jakości i dobrych właściwościach mechanicznych. Są odporne na warunki atmosferyczne i nadają się idealnie do zastosowań zewnętrznych, np. na balkony, ramy okienne, alufelgi i ramy rowerowe.

Poza tym, formułacje lakierów można zmieniać stosownie do potrzeb, np. dla laboratoriów, powłok anty-graffiti oraz dystrybutorów stacji paliwowych. Przy użyciu Crelanu można także wykonywać dekoracyjne powłoki drewno- lub kamieniopodobne, np. imitujące marmur na lodówkach czy sosnę na bramie garażowej. Lakiery proszkowe dają tu szerokie pole do popisu. (MG)

Bayer inf. (2000-0609)

Inwestycje Bayera w badania i produkcję chemikaliów

W okresie najbliższych 5 lat firma Bayer zamierza zainwestować 300 milionów EUR w rozwój produkcji chemikaliów, aby utrwalić w Europie i USA swoją pozycję rynkową, zwłaszcza w zakresie półproduktów farmaceutycznych. Ważną rolę w tym zakresie odgrywa budowa Zentrale Technikum Organisch (ZeTO) w Leverkusen, prowadzona od roku 1998, której koszt do chwili zakończenia w 2003 r. ma wynieść 50 mln EUR.

Wytwarzanie farmaceutycznych półproduktów i substancji biologicznie czynnych wymaga specjalnego zarządzania instalacjami i jakością, odpowiadającego standardowi „current Good Manufacturing Practice” (c-GMP). Inwestycje w ZeTO mają doprowadzić do zwiększenia obrotu chemikaliami specjalnymi o 70% do roku 2004.

Światowy rynek chemikaliów wysoko przetworzonych o wartości przekraczającej 50 miliardów EUR, jest dzisiaj opanowany przez półprodukty i substancje biologicznie czynne agrotechniczne i farmaceutyczne, które stanowią 55% całego wolumenu. Jeszcze w 1992 roku prawie 60% obrotów stanowiły półprodukty barwnikarskie. Obecnie ich udział jest mniejszy o 10%, a obroty agrochemikaliów niemal podwoiły się i są dwa razy większe od obrotów półproduktami farmaceutycznymi. Najważniejszym celem Bayera jest dalsze zwiększanie udziału farmaceutyków, ponieważ na rynku światowym prawie co drugie EUR zarabia się już na

handlu lekami. Szczególnie rentowne są bezpośrednio półprodukty dla substancji biologicznie czynnych i same substancje czynne. Bayer zamierza zwiększyć tu swoją aktywność w Europie i USA. Poszukuje się obecnie odpowiedniej lokalizacji w Ameryce Północnej dla nowego „Centrum kompetencyjnego półproduktów farmaceutycznych”.

Pełny sukces odniósł już chiralny antybiotyk Moxifloxacin o szerokim spektrum działania, oferowany przez Bayera pod nazwą Avalox® lub Avelox®. Roczny potencjał obrotów ocenia się na prawie 1 mld EUR. W opracowywaniu procesu jego wytwarzania uczestniczył ZeTO. Jest on produkowany w pewnym przedsiębiorstwie audytowanym przez Food and Drug Administration.

ZeTO realizuje zarówno zadania rozwojowe, jak i produkcyjne. Rocznie wytwarza się tam głównie na zamówienie około 100 produktów, w skali od poniżej 100 kg do kilkuset ton. Połowa z tego to nowe związki, tak że statystycznie rzecz biorąc, co dwa lata portfel produktów ulega całkowitej wymianie. Charakterystyczny dla ZeTO i w znacznej mierze jedyny w swoim rodzaju na skalę światową byłby szeroki portfel technicznego wyposażenia i dysponowania technologiami syntez, które dałyby się dowolnie kombinować. Do kluczowych kompetencji można by zaliczyć chlorowanie, fosgenowanie, utlenianie i uwodornianie, a także nowe metody, takie jak reakcje w niskich temperaturach, homogenie katalizowane reakcje sprzęgania lub reakcje katalizowane enzymatycznie.

Ze względu na duże znaczenie enancjomerycznie czystych produktów potrzebny jest sprawny proces rozdzielania racematów, uwzględniany w najnowszym programie inwestycyjnym. W przyszłym roku zostanie uruchomiona instalacja rozdzielcza, pracująca na zasadzie symulowanego złoża ruchomego (Simulated Moving Bed – SMB), tj. ciągłej chromatografii przeciwpłądowej, która pozwoli na uzyskiwanie do 3000 kg czystych enancjomerów rocznie. Dalszym, niedawno zrealizowanym osiągnięciem w ramach programu inwestycyjnego ZeTO, jest nowa, odpowiadająca wymogom GMP instalacja pilotowa z kotłami o pojemności od 400 do 630 litrów.

Wśród ok. 340 pracowników ZeTO jest wielu chemików, inżynierów i mistrzów technicznych, którzy szybko i efektywnie przekształcają życzenia klientów w określone procesy czy produkty, co stanowi główne wymaganie Custom Manufacturing. W realizacji procesu produkcyjnego pomaga duże doświadczenie personelu, różnorodne wyposażenie i jedyna w swoim rodzaju infrastruktura, jaka znajduje się w Leverkusen. Dotyczy to zaopatrzenia w surowce i energię oraz urządzeń do zagospodarowywania odpadów, logistyki i zarządzania informacjami. Poza tym, w rozwiązywaniu kompleksowych problemów uczestniczą wielkie centralne działy przedsiębiorstwa: Badania, Analityka, Technika, Bezpieczeństwo Pracy i Ochrona Środowiska. (MG)

Bayer inf. (2000-0616)

INTERESUJĄCE PUBLIKACJE

Biodiesel: marzenie czy rzeczywistość?

Węgierski asortyment paliw powiększy się wkrótce o wprowadzany biodiesel. W artykule omówiono możliwości produkcji paliw z oleju roślinnego. Na Węgrzech rolnictwo mogłoby zużywać wyłącznie produkowany przez siebie biodiesel. Dlatego szeroka dystrybucja tego paliwa nie stanowi problemu. Przyszłe ostre wymagania co do oleju dieslowego zabraniają mieszania go z olejem biodieslowym. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, nr 10, 377

Płace w węgierskim przemyśle chemicznym

W ostatnim dziesięcioleciu średnie płace w węgierskim przemyśle chemicznym szły w parze z tendencjami w całej gospodarce narodowej. Sytuowały się one powyżej średniej krajowej i niemal w całym okresie – powyżej dla przemysłu maszynowego, ale pozostawały w tyle za płacami w sektorze finansowym. Liczba zatrudnionych w przemyśle chemicznym malała w mniejszym stopniu aniżeli w innych sektorach gospodarki narodowej. Wielonarodowe firmy zwiększyły na Węgrzech zapotrzebowanie na specjalistów średniego stopnia. W minionych latach, w przemyśle chemicznym wiodącą rolę w średnich płacach odgrywał przemysł farmaceutyczny, podczas gdy producenci surowców pozostają w tyle, przy czym godne uwagi jest to, że krzywa płac w przemyśle gumowym rośnie. Według miarodajnego przeglądu, płace inżynierów chemików oraz chemików są niższe od zarobków operatorów maszyn w przemyśle rafineryjnym. Również zarobki nauczycieli wymagają pilnej korekty. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, 10, 283

e-biznes

Rewolucja e-biznesowa dotarła do Europy i jeżeli się do niej nie wejdzie w krótkim czasie (w ciągu trzech lat) to można znaleźć się całkowicie poza biznesem. Jego znaczenie jest porównywalne ze znaczeniem innowacji technologicznej. Zrównuje on szanse graczy rynkowych, obniża marże dostawców, zastępuje pośredników dla producentów artykułów powszechnego użytku graczami wirtualnymi, grozi producentom wyrobów specjalnych że staną się producentami wyrobów powszechnego użytku i spowoduje, że dystrybutorzy, z powodu zastąpienia pośrednictwa przez rynki wirtualne i bezpośrednią sprzedaż, znajdą się w zupełnie nowym środowisku. W artykule przedstawiono krótki przegląd sytuacji e-biznesu, trudności wdrożeniowe, wyzwania, oddziaływania oraz oczekiwane wyniki. Aby nauczyć się nim posługiwać, należy spróbować pracy ze specyficznymi firmami e-commerce. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, nr 7, 265

Normalizacja dążeń do kontroli procesów okresowych

Europejskie Forum Procesów Okresowych opracowało we współpracy z NAMUR (Normen Arbeitsgemeinschaft Mess- und Regeltechnik), ISA (Instrument Society of America) i IEC (International Electrotechnical Committee) koncepcję, ujednoliconą terminologię i modele kontroli procesów okresowych. Omówiono krótko ich podstawy. Integracja systemów kontroli produkcji z systemami informacji biznesowej jest celem różnych komitetów normalizacyjnych. Pokazano poziomy abstrakcyjnego modelu hierarchicznego z odnośnymi normami. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, 11, 405

Najnowsze osiągnięcia w katalizie heterogennej i kinetyce reakcji

Podano przegląd niektórych ważniejszych wyników uzyskanych w badaniach katalizy heterogennej lat 90. Omówiono problemy wyznaczania szybkości obrotów (turnover rate – TOR), metody badania reakcji powierzchniowych na katalizatorach heterogennej i monokryształach, otrzymywanie i katalityczne zastosowanie materiałów mezo- i mikroporowatych oraz nanoklastarów. Przedstawiono listę najnowszych metod stosowanych do charakteryzowania powierzchni i reakcji powierzchniowych. Podano próby łączenia zalet metod katalizy homo- i heterogennej. Jako przykład heterogennej reakcji ciecz – ciecz opisano krótko dwufazową chemię fluorową. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, nr 7, 270

Najnowsze trendy w teorii i praktyce inżynierii reakcji chemicznych produktów wysokoprzetworzonych

Dokonano przeglądu najnowszych osiągnięć badawczych w różnych dziedzinach produkcji chemikaliów wysokoprzetworzonych. Konwersja reakcji homogennej na reakcje w dwóch fazach ciekłych pozwala na stosowanie tańszych chemikaliów, oraz prowadzenie operacji w łagodniejszych warunkach z większą selektywnością O_2 . Kataliza przenoszenia fazowego otworzyła nowe granice a nowe katalizatory umożliwiają pracę w wyższych temperaturach, dzięki czemu stały się możliwe nawet syntezy chiralne. Zastosowanie zeolitów i cyklodekstryn zapewnia znacznie większą selektywność dla produktów pochodnych. Biokataliza dwufazowa pozwala przezwyciężyć szereg trudności. (MG)

Magy. Kem. Lapja 2000, 55, nr 11, 415

Opracowanie nowej technologii wytwarzania chiralnego metalaksylu

Przedstawiono możliwości produkcyjne racemicznego metalaksylu wypracowane przez Nitrokemię 2000 Co. Związek ten można otrzymywać różnymi metodami, jedną z nich jest selektywne uwodornienie enancjomeru w obecności katalizatora rodowego. Nitrokemia 2000 Co. opracowała nowy proces, którego szczególną zaletą jest wykorzystywanie sfermentowanego kwasu mlekowego jako taniego surowca oraz możliwość przeprowadzenia różnych etapów reakcji bez racemizacji. (MG)

Magy, Kem. Lapja 2000, 55, 11, 429

Opracowanie technologii produkcji bezwodnika kwasu izatynowego

Przedstawiono charakterystykę wymienionego bezwodnika oraz wybrany z wielu możliwości sposób jego wytwarzania. Optymalne parametry wytwarzania przebadano w aparaturze laboratoryjnej pracującej w sposób ciągły. Jednostkowe wskaźniki zużycia surowców i energii wyznaczono w pilotowej instalacji produkcyjnej. Na podstawie tych danych oceniono aspekty ekonomiczne. (MG)

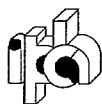
Magy, Kem. Lapja 2000, 55, nr 11, 432

Mikroemulsje w procesach technologicznych

Mikroemulsje są układami koloidalnymi o bardzo korzystnych właściwościach: są przezroczyste, ich obecność w układzie powoduje znaczne obniżenie napięcia powierzchniowego, ich zależność od temperatury jest bardzo umiarkowana. Dzięki tym zaletom są one bardzo przydatne w wielu korzystnych zastosowaniach w praktycznych procesach technologicznych. Znajomość zachowania się takich systemów jest pomocna przy wyborze większości odpowiednich trójskładnikowych układów do określonego celu.

Badane układy zawierały środek powierzchniowo czynny, olej i wodę. W pracy dokonano próby wyznaczenia optymalnych warunków przejścia z emulsji oleju w wodzie i wody w oleju do stanu mikroemulsji. Podano przykłady praktycznych zastosowań w przemyśle farmaceutycznym, kosmetycznym i chemicznym. (MG)

Magy, Kem. Lapja 2000, 55, nr 8-9, 301



**Polska Izba Przemysłu Chemicznego –
Związek Pracodawców – Warszawa
oraz Stowarzyszenie Inżynierów
i Techników Przemysłu Chemicznego
Oddział Tarnów**



organizuje coroczną konferencję przemysłu chemicznego
poświęconą problematyce ekologicznej pod hasłem:

„Trendy Ekorozwoju w Przemysle Chemicznym”

16 – 18 maja 2001 r. w Krynicy Górskiej
w ośrodku „Czarny Potok S. A.”

Przewidywane są wystąpienia dotyczące następujących tematów:

- ◆ Ochrona tajemnicy służbowej i handlowej w świetle ustawy o dostępie do informacji o środowisku – Dyrektywy: 96/61/EWG, 96/62/EWG, 90/313/EWG, 91/692/EWG – Pan Prof. *Wojciech Radecki*, Zespół Prawa Ochrony Środowiska Polskiej Akademii Nauk O/Wrocław.
- ◆ Zintegrowane pozwolenia ekologiczne w nowym prawodawstwie – implementacja dyrektywy IPPC (Dyrektywa 96/61/EWG) – Pan *Zbigniew Kamiński*, Dyrektor Departamentu Ochrony Środowiska w Ministerstwie Środowiska.
- ◆ Ochrona warstwy ozonowej w świetle projektowanej ustawy ozonowej – Pani *Wiesława Bogutyn*, Dyrektor Wydziału Ekorozwoju w Ministerstwie Gospodarki.
- ◆ Szczególne rozwiązania prawne w zakresie gospodarki odpadami wynikające z procesów dostosowawczych – Pani *Irena Mazur*, Dyrektor Biura Orzecznictwa Administracyjnego w Ministerstwie Środowiska.
- ◆ Dostosowania prawne związane z przystąpieniem do Unii Europejskiej – Pan *Sebastian Indra*, Komitet Integracji Europejskiej.
- ◆ Nowe zobowiązania międzynarodowe Polski w zakresie trwałych zanieczyszczeń organicznych – Pan *Janusz Żurek*, główny negocjator Polski w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych.

Organizatorzy informują, że trwa jeszcze dobór innych wykładowców, którzy zgłosili akces do udziału w konferencji i zastrzegają sobie w związku z tym możliwość rozszerzenia programu konferencji. Jednocześnie organizatorzy proszą uczestników konferencji o ewentualne przygotowywanie tez i wniosków, które powinny być ujęte w końcowym stanowisku wypracowanym podczas konferencji. Wzorem lat ubiegłych stanowisko takie zostanie przekazane właściwym ministerstwom i członkom komisji sejmowych; będą też opublikowane w materiałach i raportach Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego oraz innych organizacji.

Udział w konferencji może być zagwarantowany osobom, które dokonują rezerwacji w terminie do 15.04.2001 r.

Kontakt:

- *Elżbieta Szczeklik, Janina Klikowicz*
tel. (014) 637-39-45; fax. (014) 637-25-33
e-mail: sitpchem@azoty.tarnow.pl
- *Krzysztof Chmura*
tel. (014) 637-25-33
e-mail: Ochrona.Srodowiska@azoty.tarnow.pl
- Polska Izba Przemysłu Chemicznego Związek Pracodawców
00-043 Warszawa, ul. Czackiego 15/17, p. 320
tel/fax. 022 625-31-78
e-mail: pipc@pipc.org.pl
- SITPChem O/Tarnów
33-101 Tarnów, ul. Jarzębinowa 9
tel/fax. 014 633-08-48; 014 637-25-33
e-mail: sitpchem@azoty.tarnow.pl

Niklowa nanomaszyna z napędem bioenergetycznym

Badacze z Cornell University skonstruowali nanoelektromechaniczny system (NEMS) napędzany energią swobodną uwalnianą w reakcji biologicznej (hydroliza ATP). Osiągnięcie to umożliwi opracowanie hybrydowych urządzeń organiczno–nieorganicznych łącznie z nową klasą czujników, mechanicznych przetworników i urządzeń uruchamiających, połączonych w jedną całość bezpośrednio z żywymi komórkami. Urządzenie NEMS zmontowano przez zakotwiczenie rekombinacyjnej wersji katalitycznej domeny syntezy ATP do niklowych nanostanowisk przy użyciu nowo opracowanej technologii. Nikłowy nanopropeller umieszczono w środkowej części katalitycznej domeny. Baryłkowata domena jest heksamerem na przemian alfa i beta podjednostek otaczających pojedynczą podjednostkę gamma. Powoduje ona hydrolizę ATP gdy zostanie oddzielona od błony komórkowej w procesie, w którym podjednostka gamma obraca się w obrębie stacjonarnego heksameru. Grupa badawcza z Cornell przyczepiła nanośmigło do podjednostki gamma za pośrednictwem wiązania biotyna–streptawidyna. W obecności ATP nanośmigło wiruje, podobnie jak w przypadku rotacji w demonstrowanych wcześniej włóknach aktywnych. Dodatek azydku sodu, który inhibuje hydrolizę ATP, zatrzymuje rotację śmigieł. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 48, 21

Silne antybiotyki działające na bakterie odporne na wankomycynę

Badacze ze Scripps Research Institute i z Uniwersytetu Kalifornijskiego w San Diego przy użyciu metod chemii kombinatoryjnej zidentyfikowali szereg niezwykle skutecznych antybiotyków, które działają zarówno na bakterie wrażliwe jak i odporne na wankomycynę. Wankomycyna jest antybiotykiem ostatniej szansy, lecz niestety bakterie uodporniły się już na nią, dlatego silnie poszukuje się środków zwalczających te bakterie. Ponieważ aktywność antybiotyków koreluje z ich skłonnością do dimeryzacji, badacze doszli do wniosku, że dimery wankomycyny mogłyby się okazać dobrymi antybiotykami. Dla określenia łańcuchów o najlepszej długości zapewniającej łączenie się monomerów wankomycyny, a także wyselekcjonowania dimerów o dużym powinowactwie do molekularnego celu wankomycyny, zastosowano dynamiczną, ukierunkowaną na cel syntezę kombinatoryjną – technikę opracowaną przez profesora chemii *Jean-Marie Lehna* z Uniwersytetu im. *Ludwika Pasteura* w Strasburgu (Francja). Skuteczność niektórych zidentyfikowanych w ten sposób dimerów wankomycyny okazała się na tyle dobra, że naukowcy firmy Bayer w Niemczech ocenili pozytywnie możliwość ich wykorzystania do celów farmaceutycznych. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 46, 28

Plazminogen wykrywa zaraźliwą proteinę prionową

Grupa badaczy z University Hospital w Zurychu (Szwajcaria) stwierdziła, że białko krwi plazminogen wiąże się ze skrawkiem proteiny prionowej (PrP^{Sc}) – infekcyjnej odmiany proteiny prionowej odpowiedzialnej prawdopodobnie za wywoływanie choroby szalonych krów i innych przenośnych gąbczastych encefalopatii – a nie z komórkową proteiną prionową (PrP^C), występującą normalnie w tkance mózgowej. Odkrycie to ma znaczenie dla opracowania testów diagnostycznych w celu wykrywania infekcji prionowej. Naukowcy odkryli selektywną aktywność plazminogenu posługując się analizą podobieństwa, aby wybrać z krwi myszy i człowieka czynniki wiążące PrP^{Sc}. Zidentyfikowane wcześniej monoklonalne przeciwciała zdolne do rozróżniania PrP^{Sc} od PrP^C są już używane do badania tkanki zwierząt rzeźnych na obecność PrP^{Sc}. Ale plazminogen – pierwsza, pochodząca z wewnątrz substancja, która odróżnia proteinę prionową normalną od patologicznej, mogłaby stanowić podstawę nowego i prawdopodobnie korzystnego typu próby. Ponadto, strukturalna baza dla interakcji plazminogenu PrP^{Sc} mogłaby prawdopodobnie zapewnić wgląd w biologię chorób prionowych i w fizyczną naturę czynnika infekcyjnego. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 48, 21

Ocean słonej wody na Ganimedzie

Obserwacje zebrane przez pojazd kosmiczny Galileo krążący wokół Jowisza wskazują, że Ganimed, największy księżyc tej planety, posiada pod pokrywą lodową ocean słonej wody w stanie ciekłym. W ciągu ostatnich kilku lat zgromadzono mnóstwo dowodów na to, że Europa, będąca jednym z siostrzanych księżyców Ganimeda, posiada ciekły ocean i że mogłoby tam istnieć środowisko sprzyjające prymitywnemu życiu. Dane z magnetometru pojazdu Galileo w połączeniu z badaniami powierzchni Ganimeda sugerują, że podobnie jest na Ganimedzie. Ponieważ księżyc ten posiada własne pole magnetyczne, jego wizerunek magnetyczny jest bardziej skomplikowany aniżeli Europy, która ma tylko wtórne pole indukowane przez masywny wpływ magnetyczny Jowisza. Jednak według naukowców Galilea, którzy przedstawili wyniki swoich badań na dorocznym zebraniu Amerykańskiej Unii Geofizycznej w San Francisco w grudniu ubiegłego roku, magnetometr dostarczył dowodu na istnienie na Ganimedzie indukowanego pola magnetycznego, którego nie można byłoby wytłumaczyć stałym lodem, lecz słoną wodą w stanie ciekłym. Spektrometr podczerwieni pojazdu Galileo wykrył również połacie minerałów na powierzchni Ganimeda, które mogły powstać w wyniku wypływania solankowych wód głębinowych. Pierwiastki promieniotwórcze znajdujące się we wnętrzu Ganimeda mogłyby dostarczyć dość ciepła, aby utrzymać ocean w stanie ciekłym. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 1, 20