

CHEMIK

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

ROK LIV

KWIECIEŃ 2001

Nr 4

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Mgr inż. **Anna CZUMAK - BIENIECKA**
(p.o. redaktora naczelnego – 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 KROPIWICKI, 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 ZIELŃSKI** (przewodniczący)

CHEMIK

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

CHEMIK

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 Khimii
(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.

KATARZYNA CHOJNACKA, ANDRZEJ NOWORYTA – Spirulina – fotosyntezująca bakteria, zdolna do usuwania metali ciężkich	87
HELMUT MATYSCHOK – Alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część II	94
GRZEGORZ LEWANDOWSKI, EUGENIUSZ MILCHERT – Otrzymywanie i przemiany wodoronadtlenków alkiloaromatycznych do produktów użytkowych	97
FORUM CHEMICZNE '2001.	100
LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE	101
ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE	102
NOWINY TECHNOLOGICZNE	103
PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ.	108
ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI	II okł.



Wydawanie czasopisma jest dofinansowane
przez Komitet Badań Naukowych

ZW



CHEMPRESS

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

Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Potrafią obniżyć stężenie jonów metali do poziomu ustalonego w światowych standardach. Są atrakcyjne ekonomicznie, bowiem energię do wzrostu czerpią ze światła słonecznego, a materiał budulcowy komórek – z powszechnie dostępnego dwutlenku węgla. Mogą akumulować duże ilości metali.

Mikroalgi *Spirulina*, dzięki swoim zdolnościom biosorpcyjnym do selektywnego usuwania metali ciężkich z wód i ścieków przemysłowych ponownie zwracają uwagę naukowców. Pani *Katarzyna Chojnacka* i Pan *Andrzej Noworyta* z Politechniki Wrocławskiej, obok charakterystyki mikroalg *Spirulina* i wyjaśnienia mechanizmu usuwania przez nie metali ciężkich z wód i ścieków, przedstawiają też wyniki własnych badań.

Transestryfikacja oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych – to kontynuacja rozważań (z Chemika 3/01) Pana *Helmuta Matyschoka*, również z Politechniki Wrocławskiej.

O wpływie parametrów technologicznych na utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych do odpowiednich wodoronadtlenków oraz o rozkładzie tychże do produktów użytkowych piszą Pan *Grzegorz Lewandowski* i Pan *Eugeniusz Milchert* z Politechniki Szczecińskiej.

W stałych działach m. in. o elektrycznie przewodzących polimerach; za ich wynalezienie i opracowanie profesorowie: *G. MacDiarmid*, *Alan J. Heeger* i *Hideki Shirakawa* otrzymali w ubiegłym roku Nagrodę Nobla w dziedzinie chemii, a także o prestiżowym Medalu Perkina 2000 dla profesora *Normana N. Li* – za wybitny wkład w przemysłowe badania nad technologią membranową i wynalazek ciekłych membran.

Zapraszamy do lektury.

Redakcja

STRESZCZENIA

Chojnacka K., Noworyta A.: SPIRULINA – FOTOSYNTETYZUJĄCA BAKTERIA, ZDOLNA DO USUWANIA METALI CIĘŻKICH

Chemik 2001, 54, nr 4, s. 87

W artykule przedstawiono charakterystykę mikroalg *Spirulina*, które w środowisku naturalnym występują w gorących słonych jeziorach alkalicznych i są przedmiotem masowej hodowli. W szczególności omówiono ich skład elementarny i biochemiczny, metabolizm, walory użytkowe – techniczne i farmaceutyczne, a także możliwości wykorzystania ich zdolności biosorpcyjnych do selektywnego usuwania metali ciężkich z wód i ścieków przemysłowych. Przedstawiono również wstępne wyniki własnych badań nad usuwaniem przy użyciu *Spiruliny* jonów Cr^{3+} ze ścieków wraz ze związkami azotu i fosforu oraz degradacji związków organicznych.

Matyschok H.: ALTERNATYWNE PALIWO DO SILNIKÓW WYSOKOPREŻNYCH. Część II

Chemik 2001, 54, nr 4, s. 94

W części II omówiono: transestryfikację oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

W części I opublikowanej w Chemiku 3/2001, s. 59, omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe.

Lewandowski G., Milchert E.: OTRZYMYWANIE I PRZEMIANY WODORONADTLENKÓW ALKILOAROMATYCZNYCH DO PRODUKTÓW UŻYTKOWYCH

Chemik 2001, 54, nr 4, s. 97

Prezentowano wpływ parametrów technologicznych na utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych do odpowiednich wodoronadtlenków. Omówiono również rozkład wodoronadtlenków do produktów użytkowych: fenolu, *m*- i *p*-krezolu, hydrochinonu, pirokatechiny, 2-naftolu.

CONTENTS

Chojnacka K., Noworyta A.: SPIRULINA – PHOTOSYNTHESIZING BACTERIA CAPABLE OF REMOVING HEAVY METALS

Chemik 2001, 54, no. 4, p. 87

In the paper, microalgae *Spirulina*, naturally occurring in warm, salt, alkaline lakes and bulky cultivated are presented. In particular their elemental and biochemical composition, metabolism, technical and pharmaceutical advantages are discussed as well as their biosorption ability for the selective removal of heavy metals from waste waters. Besides, preliminary own findings on the removal of Cr^{3+} cations from waste waters, together with N and P compounds and degraded organic chemicals, are also given.

Matyschok H.: ALTERNATIVE FUELS FOR DIESEL ENGINES. Part II

Chemik 2001, 54, no. 4, p. 94

In the second part of the paper, presented in this issue, transesterification, and economic and ecological aspects of producing and using vegetable oils and their derivatives as a renewable alternative Diesel fuel are discussed.

In the first part, in Chemik 3/2001, were discussed vegetable oils, microemulsion systems and fuel blends.

Lewandowski G., Milchert E.: MANUFACTURE AND TRANSFORMATIONS OF ALKYLAROMATIC HYDROPEROXIDES INTO USEFUL PRODUCTS

Chemik 2001, 54, no. 4, p. 97

The effect of technological parameters on the oxidation of alkylaromatic hydrocarbons into relevant hydroperoxides are presented. The decomposition of hydroperoxides into the useful products such as phenol, *m*- and *p*-cresols, hydroquinone, pyrocatechine and 2-naphthol are also discussed.

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

Spirulina – fotosyntezująca bakteria, zdolna do usuwania metali ciężkich

Mgr inż. Katarzyna CHOJNACKA,
prof. dr hab. inż. Andrzej NOWORYTA
Politechnika Wrocławska

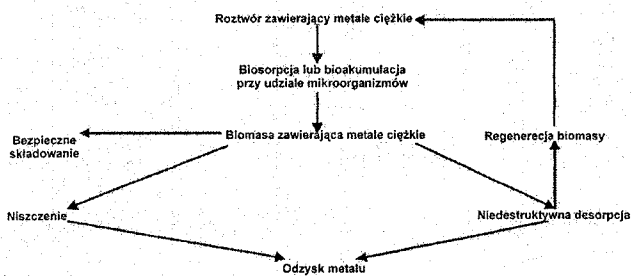
1. Wprowadzenie

Tradycyjne strąceniowe metody usuwania jonów metali często nie spełniają ustawowych wymagań w zakresie dopuszczalnych stężeń dla wód i ścieków zrzucanych do wód powierzchniowych i do gleby, jak również sprawiają wiele trudności technologicznych, do jakich należą problemy związane z zagospodarowaniem i składowaniem powstających odpadów [1].

Ze względu na niskie stężenie tych zanieczyszczeń, najlepsze efekty uzyskuje się przy zastosowaniu metod sorpcyjnych. Biosorpcja jest zdefiniowana jako akumulacja i wydzielanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych poprzez materiały biologiczne [2]. Nową, obiecującą generację sorbentów stanowią biosorbenty, tj. erytrocyty [3], bakterie [4], algi [5, 6], drożdże [7, 9], grzyby [9] i materiały roślinne [10]. Stopień specyficzności danego biosorbenta w stosunku do danego metalu jest zróżnicowany [11]. Aktualnie poszukuje się takich biosorbentów, które selektywnie potrafiłyby wiązać pojedyncze metale, co z kolei umożliwiłoby ich odzysk i powtórne zagospodarowanie, poprawiając tym samym ekonomikę procesu oczyszczania ścieków [12]. Na rysunku 1 przedstawiono schemat biologicznych metod oczyszczania ścieków.

Mikroalgi *Spirulina* wykazują szereg właściwości, które predysponują te organizmy do wykorzystania w technologiach oczyszczania ścieków, gdyż [13]:

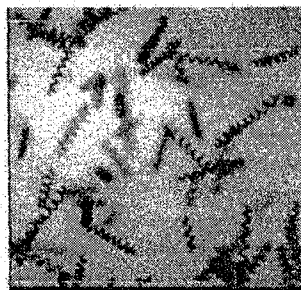
- są odporne na duże stężenia toksycznych metali, które potrafią usuwać
- są łatwe i tanie w hodowli
- mają dużą powierzchnię właściwą
- mogą być utylizowane na koncentrat metali
- mogą być wykorzystane nie tylko do oczyszczania powstających ścieków przemysłowych, ale również zanieczyszczonych jonami metali ciężkich akwenów naturalnych.



Rys. 1. Schemat metod usuwania metali z roztworów wodnych przy udziale mikroorganizmów [14]

2. Charakterystyka mikroalg *Spirulina*

Spirulina jest cyjanobakterią [15], ale w przeciwieństwie do wielu innych bakterii z tej grupy nie produkuje żadnych toksyn, przez co jest całkowicie bezpieczna dla człowieka. Jest zaliczana do grupy alg nitkowatych (*Oscillatoria*) [16]. Cyjanobakterie zajmują unikalną pozycję taksonomiczną, ponieważ ich wzrost jest kombinacją działalności autotroficznej, charakterystycznej dla eukariotycznych komórek roślin wyższych z systemem metabolicznym przyporządkowanym raczej bakteriom niż organizmom roślinnym. Te prokariotyczne mikroorganizmy oferują potencjał wzrostowy, który jest połączeniem korzyści płynących z działalności bakteriowej oraz fotosyntetycznej. Są idealnym źródłem do pozyskiwania bioproduktów ze względu na wydajność i niskie koszty związane z konwersją energii słonecznej i dwutlenku węgla w biomasę [15].



Rys. 2. Zdjęcie mikroskopowe *Spirulina* sp. (powiększenie 100x)

Nazwa „*Spirulina*” wywodzi się od ich charakterystycznego kształtu (rys. 2). Niebieskozielone algi, do których jest zaliczana *Spirulina*, powstały 3 miliardy lat temu. Nie posiadają ani jądra komórkowego, ani organelli subkomórkowych, takich jak chloroplasty, mitochondria i dlatego absorbują energię słoneczną za pomocą czerwonego i niebieskiego pigmentu oraz chlorofilu *a*, który znajduje się w warstwach błony komórkowej, a nie w specjalnych organellach komórkowych [15].

Spirulinę jako mikroorganizm odkryty w gorących alkalicznych jeziorach wulkanicznych w Etiopii opisano w sposób naukowy 50 lat temu. Ludzkości jest jednak znana już od zamierzchłych czasów. Służyła bowiem za pokarm tubylczej ludności zamieszkującej tereny Meksyku, Chin oraz Afryki [15].

Opisano i scharakteryzowano 35 szczepów *Spiruliny*, które sklasyfikowano w sposób botaniczny. Wśród nich są również szczepy o małej użyteczności. Wieloletnie, kompleksowe badania wskazują na brak toksyczności wszystkich 35 poznanych szczepów *Spiruliny* [16].

2.1. Występowanie mikroalg w środowisku naturalnym

Naturalnym środowiskiem życia *Spiruliny* są ciepłe, słone jeziora alkaliczne (pH 8,5 – 11). W tabelicy 1 wyszczególniono główne akweny, w których *Spirulina* występuje, a w tabelicy 2 warunki panujące w tych zbiornikach wodnych. Charakterystyczne jest upodobanie do wysokiej zawartości soli (10 – 20%).

Tablica 1

Jeziora stanowiące naturalne miejsce bytowania *Spiruliny* [18]

Nazwa jeziora	Kraj
Lake Elementia	Kenia
Lake Rudolf	Kenia
Lake Nakuru	Kenia
Lake Johann	Czad
Lake Aranguadi	Etiopia
Lake Chiltu	Etiopia
Lake Buccacina	Peru
Lake Texcoco	Meksyk

Tablica 2

Warunki panujące w jeziorze Aranguadi [19]

Parametr	Wartość
pH	9 – 11
Temperatura wody	32°C
Zawartość NaHCO ₃	1,6%
Stężenie soli	10 – 20%

2.2. Wymagania pokarmowe i skład chemiczny mikroalg

Spirulina jest miksotrofem: w dzień prowadzi fotosyntezę, w nocy fotooddychanie. Podczas fotooddychania zużywa zawarte w pożywce związki organiczne, które nie są niezbędne do jej wzrostu (prowadzi fermentację). Promieniowanie słoneczne jest źródłem energii, przy czym duże jego natężenie prowadzi do zahamowania wzrostu. Efekt ten nazwano fotoinhibicją. Podobny wpływ wywołuje również całodobowe naświetlanie umiarkowanym natężeniem [20, 21].

Wysuszone komórki *Spiruliny* mają postać ciemnozielonego proszku o charakterystycznym zapachu, przypominającym roślinność morską [22, 23].

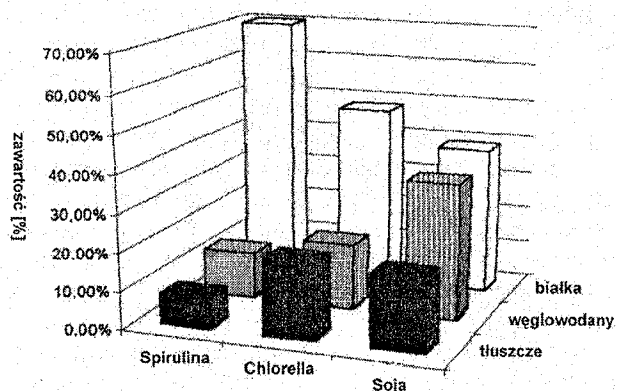
Wymagania pokarmowe *Spiruliny* są niezwykle skromne. W tabelicy 3 przedstawiono optymalny skład pożywki dla *Spirulina sp.* Mikroorganizm ten toleruje również uboższe warunki pokarmowe. W przypadku braku podstawowych składników odżywczych, łatwo adoptuje swój metabolizm do aktualnie panujących warunków.

Tablica 3

Optymalny skład pożywki dla *Spirulina sp.* [15]

Związek	Stężenie, g/dm ³
NaNO ₃	2,50
K ₂ HPO ₄	0,50
NaHCO ₃	10,00
NaCl	1,00
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,20
CaCl ₂ ·2H ₂ O	0,02
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,01
Glukoza	1,00

Spirulina jest nowym materiałem biologicznym, rojekującym nadzieję na jego szerokie zastosowanie w biotechnologii, stąd dla przybliżenia jej, podano (tab. 4) wyniki szczegółowych analiz chemicznych. Jej komórkę cechuje niezwykle wysoka, w porównaniu do innych mikroalg, czy roślin uważanych za wysokobiałkowe, zawartość białka (rys. 3), będąca atutem niska zawartość tłuszczów oraz znakomite walory odżywcze [14]. Cenna jest również ze względu na wysoką zawartość chlorofilu, fikocyjanin oraz karotenoidów będących prekursorami witaminy A [16].



Rys. 3. Porównanie zawartości składników organicznych w biomacie *Spiruliny*, *Chlorelli* i soi [18]

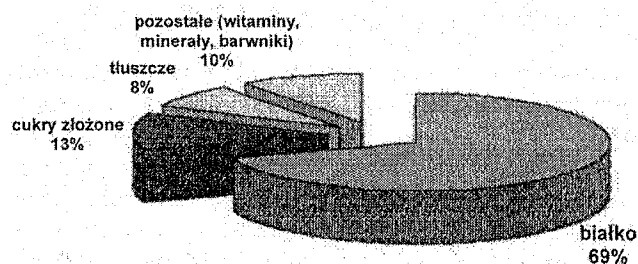
Tablica 4

Charakterystyka mikroalg *Spirulina* [18]

Substancja	Zawartość
makroskładniki	
Wilgoć	7,0%
Popiół	9,0%
Białka	71,0%
włókna	0,9%
ksantofile	1,80 g/kg produktu
karoten	1,90 g/kg produktu
chlorofil a	7,60 g/kg produktu
mikroskładniki	
- składniki mineralne	
Ca	1,315 ppm
P	8,942 ppm
Fe	580,0 ppm
Na	412,0 ppm
Cl	4,400 ppm
Mg	1,915 ppm
Mn	25,0 ppm
Zn	39,0 ppm
K	15,400 ppm
inne	57,000 ppm
- metale ciężkie	
As (jako As ₂ O ₃)	1,1 ppm
Cd	0,1 ppm
Pb	0,4 ppm
Hg	0,2 ppm
Se	0,4 ppm

- węglowodany	
Całkowita zawartość węglowodanów	16,5%
ramnoza	9,0%
glukan	1,5%
ufosforylowane cyklitole	2,5%
glukozamina i kwas muraminowy	2,0%
glikogen	0,5%
kwas sjałowy i inne	0,5%
- związki azotu	
całkowity azot organiczny	13,35%
azot białkowy	11,36%
surowe białko (%N · 6,25)	71,0%
niezbędne aminokwasy	
izoleucyna	4,1%
leucyna	5,8%
lizyna	4,0%
metionina	2,2%
feniloalanina	3,9%
treonina	4,2%
tryptofan	1,1%
walina	6,0%
pozostałe aminokwasy	
alanina	5,8%
arginina	6,9%
kwas asparaginowy	6,4%
cystyna	0,7%
kwas glutaminowy	8,9%
glicyna	3,5%
histydyna	1,1%
prolina	3,0%
seryna	4,0%
tyrozyna	4,6%
- lipidy	
Całkowita zawartość lipidów	7,0%
kwasy tłuszczowe	5,7%
laurowy (C ₁₂)	229 ppm
mirystynowy (C ₁₄)	644 ppm
palmitynowy (C ₁₆)	21,141 ppm
palmitooleinowy (C ₁₈)	2,035 ppm
palmitolnooleinowy C ₁₈)	2,565 ppm
heptadekainowy (C ₁₇)	142 ppm
stearynowy (C ₁₈)	353 ppm
oleinowy (C ₁₈)	3,009 ppm
linolenowy (C ₁₈)	13,784 ppm
γ-linolenowy (C ₁₈)	11,970 ppm
α-linolenowy (C ₁₈)	427 ppm
inne	699 ppm
sterole	325 ppm
alkohole terpenowe	800 ppm
karotenoidy	4,0 ppm
chlorofil a	7,6 ppm
3-4 benzopiren	3,6 ppm
inne	150 ppm
- witaminy	
Biotyna (H)	0,4 ppm
Cyjanokobalamina (B ₁₂)	2 ppm
d-Ca pantoteinian	11 ppm
Kwas foliowy	0,5 ppm
Inozytol	350 ppm
Kwas nikotynowy (PP)	118 ppm
Pirydoksyna (B ₆)	3 ppm

Ryboflawina (B ₂)	40 ppm
Tiamina (B ₁)	55 ppm
Tokoferol (E)	190 ppm
- barwniki	
Karotenoidy	4,0 ppm
α-karoten	ilości śladowe ppm
β-karoten	1,7 ppm
ksantofle	1,0 ppm
kryptoksantyny	556 ppm
echineony	439 ppm
zeaksantyny	319 ppm
luteina i eugenanon	289 ppm
- sterole	
Sterole	325 ppm
cholesterol	196 ppm
sitosterol	97 ppm
dihydro-7-cholesterol	31 ppm
cholesten-7-ol-3	33 ppm
stigmasterol	32 ppm
inne	32 ppm
- walory odżywcze	
Wartość odżywcza PER (Protein Efficiency Ratio)	2,2 – 2,6% (74 – 87% kazeiny)
NPU (Net Protein Utilization)	53 – 61% (85 – 92% kazeiny)
strawność	83 – 84%
dostępność lizyny	85%
azot pochodzący z kwasów nukleinowych	
RNA = N·2,18	3,50%
DNA = N·2,63	1,00%

Rys. 4. Skład biochemiczny mikroalg *Spirulina* [22]

Tablica 5

Skład chemiczny biomasy *Spirulina* sp. [16]

Pierwiastek	Zawartość, ppm
Ca	7000
Fe	1500
P	8000
Mg	4000
Zn	750
Se	1
Cu	12
Mn	50
Cr	2,5
Na	9000
K	14000
Ge	6

Interesujące właściwości mikroalg wynikające z ich składu chemicznego spowodowały ich masową produkcję. W Stanach Zjednoczonych wytwarza się na bazie *Spiruliny* preparaty stosowane w terapii nowotworowej, w leczeniu AIDS i anemii [16]. Skład elementarny *Spirulina sp.* przedstawiono w tablicy 5, a analizę składu biochemicznego na rysunku 4.

W Stanach Zjednoczonych *Spirulina* znalazła wiele zastosowań, m. in. do regeneracji powietrza, utylizacji odpadów, produkcji żywności dla astronomicznego programu CELLS (Controlled Ecological Life Support System).

2.3. *Spirulina* – biblijna manna?

W optymalnych warunkach, algi „zakwitają” w wodzie, przy czym *Spirulina* jako jeden z nielicznych mikroorganizmów jest w stanie rozwijać się w suchych warunkach pustynnych, gdzie z powodu braku azotu rośnie w postaci białej masy i całe z jej 71% białek ulega przekształceniu w polisacharydy, co sprawia, że staje się słodka.

Można zauważyć, jak wysychające alkaliczne skalne stawy, pozostawiają wysuszoną na wafel *Spirulinę*. W takiej postaci (dziko i spontanicznie) mikroalgi rosną w rejonach pustynnych Etiopii, Kenii i Czadu. Deszcz i poranna rosa to wystarczające czynniki powodujące przywrócenie aktywności życiowych uśpionych komórek [17].

Jako ciekawostkę podaje się w literaturze hipotezę, że cechy *Spiruliny* pasują do opisu biblijnego w Księdze Wyjścia (Księga Wyjścia 16: 4, 14, 20, 31).

2.4. *Spirulina* – sekret Majów

Charakterystyczna dla kultury Majów była sieć równoległych do siebie kanałów i basenów pokrywających ogromne przestrzenie. W basenach tych hodowano *Spirulinę*, co było podstawą wyżywienia dwumilionowej populacji mieszkańców tego regionu. Aztekowie, podobnie jak Majowie, używali naturalnych alkalicznych jezior w celu hodowli mikroalg. Mieszali to wyjątkowe zdrowe źródło białka ze skrobią pochodzącą z syropu kukurydzianego i w takiej postaci spożywali [17].

3. Mechanizm usuwania metali ciężkich z wód i ścieków przez mikroalgi *Spirulina*

Użycie bakterii jako biosorbentów jonów metali ciężkich jest potencjalną alternatywą do już istniejących metod detoksyfikacji ścieków przemysłowych, czy akwenów wodnych z możliwością łatwego odzysku wartościowych metali [24]. W literaturze przedstawia się mikroalgi jako mikroorganizmy umożliwiające sorbowanie jonów metali z roztworów rozcieńczonych i ich akumulowanie w strukturze komórki [25 + 29].

Mechanizm sorpcji metali ciężkich przy udziale żywych bakterii jest procesem niezwykle złożonym i skomplikowanym [25]. Nawet terminologia zachodzących zjawisk nie została jeszcze w pełni uściślona. W literaturze spotyka się szereg określeń opisujących ten proces, takich jak [24]:

- ♦ biosorpcja (ang. *biosorption*) – najczęściej w odniesieniu do nieżywej biomasy
- ♦ bioakumulacja (ang. *bioaccumulation*) – sorpcja jonów metali ciężkich przez organizmy żywe
- ♦ biouzuwanie metalu (ang. *bioremoval*) – pojęcie ogólne.

Biouzuwanie jest kombinacją transportu pasywnego i aktywnego, poczynając od dyfuzji jonu metalu do powierzchni komórki bakterii. Gdy jon metalu wejdzie w kontakt z powierzchnią mikroorganizmu, zostaje związany w miejscach na powierzchni komórki o wysokim powinowactwie chemicznym do danego jonu. Na ten etap składają się procesy adsorpcji, wymiany jonowej, koordynacji, kompleksowania, chelatowania, mikrostrącania [26].

Generalnie, proces adsorpcji jonu na powierzchni zachodzi szybko, w związku z czym nie jest czynnikiem limitującym kinetykę procesu biouzuwania. Następnym procesem nieodwracalnego wiązania jonu metalu z mikroorganizmem jest zdecydowanie wolniejszy i towarzyszyć mu może reakcja chemiczna typu redoks, wiązanie kowalencyjne oraz wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków. Równocześnie zachodzi dyfuzja jonów metalu do wnętrza komórki, gdzie się wiążą przez białka bądź inne makrocząsteczki tam się znajdujące.

Kinetyka oraz efektywność procesu usuwania metali zależy od właściwości roztworu, tj. stężenia usuwanych jonów, zawartości tlenu i dwutlenku węgla, siły jonowej, pH oraz dostępności substancji zawierających azot i fosfor, a spełniających rolę pożywki. Przebieg procesu usuwania metali zależy również od temperatury oraz dostępu światła [14], które to parametry mają decydujący wpływ na rozwój mikroorganizmów.

Spirulina jest naturalnym biosorbentem, posiada zdolność chelatowania metali ciężkich. W wyniku procesów życiowych, jej środowisko życia, a zwłaszcza warunki panujące w warstewce przyściennej stają się bardzo alkaliczne, co sprzyja strącaniu wodorotlenków metali ciężkich na powierzchni komórki. Proces biouzuwania wspomagany jest również przez wymianę jonową, adsorpcję i bioakumulację związaną z aktywnością metaboliczną komórek [24].

Komórka *Spiruliny* oferuje na swojej powierzchni mozaikę miejsc umożliwiających wiązanie jonów, m. in. grupy aminowe, grupy karboksylowe, tiolowe oraz niezmetylowane pektyny. Konsekwencją kontaktu komórek z jonami metali jest wiązanie się kationów z naładowanymi ujemnie miejscami na powierzchni ściany komórkowej. Taki proces najczęściej przebiega w ciągu kilku sekund [28]. Zasięg tych oddziaływań będzie zależał od składu chemicznego ściany komórkowej, grup ligandowych oraz dystrybucji i powinowactwa poszczególnych jonów metali [29]. Translokacje kationów przez ścianę komórkową będą najczęściej wolniejsze i zależne od metabolizmu. Jony metali niezbędne dla rozwoju danej bakterii posiadają specyficzny system transportu, wykorzystujący kanały w błonie komórkowej. Taki mechanizm ma prawdopodobnie również miejsce w przypadku obcych jonów metali, jeżeli tylko ich rozmiar i ładunek są podobne do specjalnie pobieranego jonu [12].

4. Metody hodowli *Spirulina sp.* i wymagania pokarmowe

Algi potrzebują do wzrostu: CO₂, światła słonecznego, azotu i składników mineralnych. *Spirulina* rośnie na pożywce słonej i alkalicznej. Asymiluje dwutlenek węgla w postaci wodorowęglanu lub węglanu. Komórki *Spiruliny* są duże (do 0,5 mm), dlatego może być bez problemu oddzielona od pożywki przez filtrację [30].

W hodowli *Spiruliny* na szeroką skalę dodaje się NaHCO₃, aby zwiększyć pH i zapewnić obecność źródła węgla. Azotany można zastąpić tańszym amoniakiem lub mocznikiem, a fosfor może być dostarczany w postaci fosforanów. Wysokie stężenia Ca²⁺ i Mg²⁺ hamują wzrost *Spiruliny* [29].

Warunki życia *Spiruliny* nie odpowiadają warunkom życia innych bakterii, a zatem nie istnieje niebezpieczeństwo zakażenia hodowli innymi mikroorganizmami [24].

Przemysłową produkcję mikroalg prowadzi się najczęściej w otwartych i płytkich (12 – 15 cm) zbiornikach, wykorzystując promieniowanie słoneczne. Zdolność produkcyjna firm zajmujących się produkcją *Spiruliny* dochodzi do 4 ton biomasy dziennie [15].

Głównym problemem hodowlanym jest zapewnienie czystości gatunkowej, odpowiedniej gęstości populacji i optymalnej temperatury. Istotna jest też kontrola poziomu rozpuszczonego tlenu, który w zbyt dużym stężeniu powoduje zahamowanie wzrostu [30], jak również uzupełnianie poziomu azotanów i fosforanów.

Szybkość wzrostu mikroalg związana jest z natężeniem światła, przy czym zależność ta wykazuje maksimum wynikające z ograniczonych możliwości wykorzystania energii na fotosyntezę prowadzoną w komórkach.

5. Technologiczne wykorzystanie mikroalg *Spirulina* do usuwania jonów metali ciężkich z roztworu

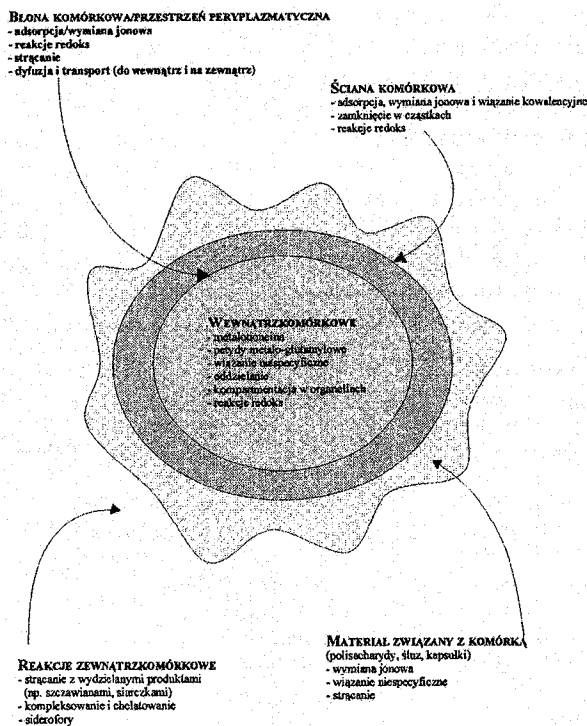
5.1. Akumulacja metali ciężkich przez mikroalgi *Spirulina sp.*

Zastosowanie mikroalg do usuwania metali ciężkich stwarza obiecującą perspektywę aplikacji technologicznej ze względu na:

- ♦ możliwość czerpania przez te mikroorganizmy energii do życia ze światła słonecznego, a materiałów budulcowych z CO₂, co umożliwia przebieg procesów metabolicznych przy braku organicznego źródła węgla
- ♦ zaangażowanie aktywnego systemu pobierania metali (zarówno niezbędnych jak i obcych) do wnętrza komórki
- ♦ możliwość hodowli w otwartych zbiornikach
- ♦ łatwość przeniesienia skali z laboratoryjnej w techniczną
- ♦ mikсотroficzny charakter wzrostu.

5.2. Usuwanie jonów Cr(III) z zastosowaniem *Spirulina sp.*

Chrom jest jednym z najbardziej toksycznych metali ciężkich. Obecność chromu w środowisku ma po



Rys. 5. Lokalizacja niektórych procesów uczestniczących w mikrobiologicznym poborze jonów metali [11]

części charakter antropologiczny i wiąże się ściśle z działalnością przemysłową, taką jak: pokrywanie blachy, garbowanie, barwienie tkanin [31].

Skażeniu chromem ulegają wody powierzchniowe [31]. Przepisy prawne określające dopuszczalne stężenie chromu w wodach i odpadach uwzględniają specyficzną naturę chemiczną chromu, który występuje w środowisku w różnych formach i w zależności od jego postaci toksyczność jest różna [32]. W przyrodzie najbardziej powszechnymi stopniami utlenienia chromu jest (III) i (VI).

W Instytucie Inżynierii Chemicznej i Urzędzeń Ciepłych Politechniki Wrocławskiej prowadzone są szczegółowe badania nad mechanizmem oczyszczania ścieków przemysłowych przez mikroalgi [33, 34, 35]. Dotychczasowe wyniki okazały się na tyle interesujące, że pomimo niepełnego rozeznania mechanizmu biouzupełniania, wykonano technologiczne próby wykorzystania *Spiruliny* do usuwania jonów metali. Celem tych badań było potwierdzenie hipotezy o przydatności mikroalg w procesie oczyszczania ścieków w warunkach przemysłowych oraz zainteresowanie możliwością aplikacji tego procesu.

Oznaczenia śladowych zawartości metali w oczyszczonych ściekach przeprowadzono na spektrometrze plazmowym ICP-AES, Philips Scientific PU 7000, które wykonano w Zakładzie Chemii dla Rolnictwa, Instytutu Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej.

5.2.1. Oczyszczanie i uzdatnianie hydrolizatu ze ścinek skór

Przemysł garbarski produkuje duże ilości toksycznych odpadów i ścieków. Jednym ze szczególnie uciążliwych odpadów są ścinki skór powstające w procesie

wytwarzania produktów skórzanych. W procesie utylizacji ścieków tzw. metodą moką (hydroliza ługiem sodowym) powstaje wysoce toksyczny hydrolizat, zawierający związki organiczne oraz jony, wśród których dominuje chrom (III) w stężeniu 300 – 15000 ppm. Obecne są również jony innych metali ciężkich [36].

Przeprowadzono doświadczenia mające na celu określenie efektywności wykorzystania mikroalg *Spirulina* jako biosorbenta. Stwierdzono znaczne obniżenie stężeń jonów metali w proponowanym procesie (tab. 6).

Tablica 6

Porównanie składu surowego i oczyszczonego hydrolizatu

Pierwiastek	Stężenie w surowym hydrolizacie, ppm	Stężenie w oczyszczonego hydrolizacie, ppm	Stopień oczyszczenia, %
Cr	375,00	53,00	85,8
As	0,59	0,00	~ 100,0
Cd	0,10	0,01	86,0
Fe	91,80	9,40	89,7
Ni	0,36	0,01	97,9
Mo	0,19	0,00	~ 100,0
Sr	0,58	0,15	74,1
Zn	371,62	1,54	99,6
Mn	0,33	0,08	76,2

Przeprowadzono również porównawczą analizę składu związków organicznych. Stwierdzono degradację tych związków. Szczegółowe wyniki badań przedstawiono w [33].

Oczyszczony hydrolizat zawiera całą gamę pierwiastków stosowanych w nawożeniu, takich jak: azot, potas, bor, magnez, wapń, a zatem może zostać wykorzystany do celów nawozowych. Przeprowadzono testy kiełkowania roślin w obecności surowego hydrolizatu uzyskując efektywność kiełkowania 72% (wobec 0% przy zastosowaniu hydrolizatu surowego, a 68% wobec wody) [33].

5.2.2. Oczyszczanie ścieków z zakładów chemicznych przetwarzających rudę chromitową

Zakłady chemiczne przetwarzające rudę chromitową produkują duże ilości bogatych w chrom i fosfor ścieków. Zawartość jonów chromu w ściekach waha się w granicach 1,5 – 80 ppm, zaś fosforu 5 – 20 ppm (dopuszczalne przepisami prawnymi stężenie Cr(VI) – 0,2 ppm, Cr(III) – 0,5 ppm, zaś fosforu ogólnego – 5,0 ppm) [14]. Chrom obecny w ściekach występuje w postaci jonów chromianowych [37].

We wstępnych badaniach stwierdzono niezadowalający stopień usuwania jonów Cr(VI) przez mikroalg *Spirulina* (stopień oczyszczenia 50 – 75%). Po przepro-

Tablica 7

Zawartość jonów Cr(III) w surowym i oczyszczonym ścieku

Ściek	Stężenie w ścieku, ppm	Stężenie w oczyszczonym ścieku, ppm	Stopień oczyszczenia, %
A	76,0	0,30	99,6
B	16,2	0,20	98,8
C	1,38	0,15	89,1

Tablica 8

Zawartość jonów fosforanowych w surowym i oczyszczonym ścieku

Ściek	Stężenie w ścieku, ppm	Stężenie w oczyszczonym ścieku, ppm	Stopień oczyszczenia, %
A	–	–	–
B	18,9	2,00	89,4
C	20,1	4,90	75,6

wadzeniu wstępnej redukcji jonów chromianowych siarczynem sodu, a następnie procesie biouzuwania, zaobserwowano znaczną poprawę efektywności oczyszczania. Wyniki przedstawiono w tablicach 7 i 8.

6. Podsumowanie

Usuwanie jonów metali ciężkich przy udziale mikroalg wydaje się być wielce obiecującą alternatywą w stosunku do tradycyjnie stosowanych metod usuwania jonów metali ciężkich zarówno ze ścieków zawierających małe stężenia jonów metali, jak i ze ścieków o wysokim stopniu zanieczyszczenia. Dodatkową korzyścią wynikającą ze stosowania ww. metody jest możliwość jednoczesnego usuwania związków azotu, fosforu oraz degradacji związków organicznych. W pracy przedstawiono właściwości mikroalg, predysponujące je do stosowania w procesie oczyszczania ścieków, a mianowicie:

- ♦ zdolność do obniżania stężeń jonów metali do poziomu regulowanego przez światowe i europejskie standardy
- ♦ atrakcyjność ekonomiczna wynikająca z faktu, że energię do wzrostu czerpią ze światła słonecznego, a materiał budulcowy komórek, jakim jest źródło węgla, z powszechnie dostępnego dwutlenku węgla
- ♦ możliwość akumulacji dużych ilości metali (do 50% s. m. komórek).

W ściekach z zakładów chemicznych stężenie chromu zostaje obniżone do poziomu 0,2 – 0,4 ppm, natomiast w hydrolizacie ze skór, który może zostać wykorzystany do celów nawozowych (ze względu na obecność atrakcyjnych składników nawozowych, takich jak magnez, bor, substancje organiczne) do 50 ppm. W takim przypadku chrom jest potraktowany jako mikroelement nawozowy. Jego późniejsza obecność w tkankach roślinnych jest pożądana ze względów żywieniowych (niedobór chromu powoduje cukrzycę).

Mechanizm biouzuwania jest procesem niezwykle skomplikowanym. Powierzchnia ściany komórkowej mikroorganizmów jest miejscem wiążącym dla jonów metali, które mogą również zostać wprowadzone do wnętrza komórki. Jony metali mogą być również usuwane na skutek przeprowadzanych przez bakterie reakcji egzokomórkowych.

W artykule zaprezentowano wstępne wyniki prac nad oczyszczaniem dwóch konkretnych ścieków. Pierwszym z nich jest uzdatnianie do celów nawozowych hydrolizatu ze ścieków skór, którego toksyczne działanie na rośliny (potwierdzone testami kiełkowania) zostało znacznie obniżone. Za hamowanie kiełkowania jest

odpowiedzialny zarówno chrom w wysokim stężeniu, jak i związki organiczne powstałe na drodze hydrolizy skóry zwierzęcej oraz garbników organicznych. Po procesie uzdatniania skład związków organicznych ulega drastycznej zmianie, a stężenia metali ciężkich zostają obniżone o ok. 85 – 100%.

Drugim typem ścieków, oczyszczonych przy użyciu mikroalg są ścieki z zakładów chemicznych przetwarzających rudę chromitową. Uzyskana efektywność jest niezwykle wysoka, pod warunkiem przeprowadzenia wcześniejszej redukcji jonów chromianowych do Cr(III).

Prowadzone obecnie prace nad modelem procesu biouzuwania za pomocą *Spirulina sp.*, wykorzystującym mechanizm zachodzących procesów pozwolą na opracowanie rozwiązań procesowych dla konkretnych ścieków przemysłowych zawierających jony metali ciężkich.

Streszczenie

Przedstawiono charakterystykę mikroalg *Spirulina*, które w środowisku naturalnym występują w gorących słonych jeziorach alkalicznych i są przedmiotem masowej hodowli. W szczególności omówiono ich skład elementarny i biochemiczny, metabolizm, walory użytkowe – techniczne i farmaceutyczne, a także możliwości wykorzystania ich zdolności biosorpcyjnych do selektywnego usuwania metali ciężkich z wód i ścieków przemysłowych. Przedstawiono również wstępne wyniki własnych badań nad usuwaniem przy użyciu *Spiruliny* jonów Cr^{3+} ze ścieków wraz ze związkami azotu i fosforu oraz degradacji związków organicznych.

Literatura

- Brooks C. S.: Metal Recovery from Industrial Waste. Lewis Publishers, Inc., Michigan, USA, 1991, 27 – 112.
- Voleksy B., Holan Z. R.: Biosorption of Heavy Metals. Biotechnol. Progr. 1995, **11**, 235 – 250.
- Neihart S., Herwald S., Lippman Ch.: J. Anal. Chem. 1990, **337**, 853.
- Robles L., Alier A.: Quim. Anal. 1996, **15**, 21.
- Mahan C., Holcombe J.: Anal. Chem. 1992, **64**, 1993.
- Mahan C., Holcombe J.: Spectrochim. Acta Part B 1992, **47**, 1482.
- Madrid Y., Cabrera C., Perez-Corona T., Camara C.: Anal. Chem. 1995, **67**, 750.
- Perez-Corona T., Madrid Y., Camara C.: Anal. Chim. Acta 1997, **345**, 249.
- Maquieria A., Elmahadi H., Puchades R.: Analyst 1996, **121**, 1633.
- Lawrence R., Drake R., Rayson G.: Anal. Chem. 1996, **1**, 22A.
- Gadd G., White Ch.: Microbial treatment of metal pollution – a working biotechnology?. Tibtech 1993, **11**, 353 – 359.
- Ehlich H. L.: Microbes and Metals. Appl. Microbiol. Biotechnol. 1997, **48**, 687 – 692.
- Khumrongkol D., Canterford S., Fryer C.: Accumulation of heavy metals in unicellular algae. Biotechnol. Bioengng. 1982, **24**, 2643 – 2660.
- Gadd G. M.: Heavy metal accumulation by bacteria and other microorganisms. Experienta 1990, **46**, 834 – 840.
- Vonshak A.: *Spirulina platensis* (Arthospira): Physiology. Cell Biology and Biotechnology. Taylor & Francis 1997.
- Challem J.: *Spirulina*. The microscopic nutrient powerhouse and how it protects and restores health. Keats Publishing Inc. 1981, USA.
- Hills Ch.: *Spirulina – the Mayas Secret*. Donnelley & Sons 1980, USA.
- Hills Ch.: The Secrets of *Spirulina*. Medical discoveries of Japanese doctors. Donnelley & Sons 1980, USA.
- Borowitzka M., Borowitzka L.: Micro-algal Biotechnology. Cambridge University Press 1988.
- Tadros M. G., Smith W., Phillips J.: Field and Quality of Cyanobacteria *Spirulina maxima* in Continuous Culture in Response to Light Intensity. Applied Biochemistry and Biotechnology 1993, **39/40**, 337 – 347.
- Hirata S., Hata J., Taya M.: Evaluation of *Spirulina platensis* growth considering light intensity distribution in photoautotrophic batch culture. J. Chem. Eng. Japan 1997, **30**, 355 – 359.
- Chauchan V., Singh G., Ramamurthy V.: Eukalyptus Kraft Black Liquor Enhances Growth and Productivity. Biotechnol. Progr. 1995, **11**, 457 – 460.
- Marquez F., Nishio N., Nagai N.: Enhancement of Biomass and Pigment Production During Growth of *Spirulina platensis* in Mixotrophic culture. J. Chem. Tech. Biotechnol. 1995, **62**, 159 – 164.
- Wong Y.-S., Tan T. F. Y.: Wastewater treatment with algae. Springer-Verlag 1998, USA.
- Corder S., Reeves M.: Biosorption of Nickel in Complex Aqueous Waste Streams by Cyanobacteria. Appl. Biochem. and Biotechnol. 1994, **45/46**, 847 – 859.
- Dormez G., Aksu Z., Ozturk A., Kutsal T.: A comparative study on heavy metal biosorption characteristics of some algae (praca niepublikowana).
- Madrid Y., Barrio-Cordoba M., Camara C.: Biosorption of antimony and chromium species by *Spirulina platensis* and *Phaseolus*. Applications to bioextract antimony and chromium from natural and industrial wastewaters. Analyst 1998, **123**, 1593 – 1598.
- Ting Y., Lawson F., Ponce I. G.: Uptake of cadmium and zinc by the alga *C. vulgaris*. Part I: Individual ion species. Biotechnol. Bioengng. 1989, **34**, 990 – 999.
- Rose P., Maart B., Dunn K., Rowswell R., Britz B.: High rate algal oxidation ponding for the treatments of tannery effluents. Wat. Sci. Tech. 1996, **33**, 7, 219 – 227.
- Lu C., Vonshak A.: Photoinhibition in outdoor *Spirulina platensis* cultures assessed by polyphasic chlorophyll fluorescence transients. J. Appl. Phycol. 1999, **11**, 355 – 359.
- Barlett L., Vesilind P. A.: Chemistry and controversy: regulation of environmental chromium. Environ. Engg. Policy 1998, **1**, 81 – 86.
- Geller R. J.: Toxicology of Chromium, Hazardous Materials Toxicology: Clinical Principles of Environmental Health. William & Wilkins 1992, Baltimore, Maryland.
- Górecka-Chojnacka K.: Zastosowanie mikroalg *Spirulina* do oczyszczania ścieków. Praca Dyplomowa, Wrocław 1999.
- Chojnacka K., Noworyta A.: Chromium and phosphorus removal by microalgae *Spirulina sp.* 27th International Conference of Slovak Society of Chemical Engineering, Tatranske Matliare 2000.
- Chojnacka K., Noworyta A.: Zastosowanie mikroalg *Spirulina sp.* do oczyszczania ścieków przemysłowych zawierających metale ciężkie. III Ogólnopolskie Sympozjum Biotechnologia na uczelniach technicznych. Warszawa 2000.
- Górecka-Chojnacka K., Chojnacki A.: Zastosowanie mikroalg *Spirulina* do utylizacji odpadów z garbarni. II Kongres Technologii Chemicznej (materiały kongresowe), Tom IV (1405 – 1410). Dolnośląskie Wydawnictwo Edukacyjne, Wrocław 1997.
- Górecka-Chojnacka K., Chojnacki A.: Zastosowanie mikroalg *Spirulina* do oczyszczania ścieków. Materiały Kongresowe I Krajowego Kongresu Biotechnologii, 14, sekcja Biotechnologia w ochronie środowiska. Wrocław 1999.

Alternatywne paliwo dla silników wysokoprężnych. Część II^{*}

Dr inż. Helmut MATYSCHOK

Institut Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych, Politechnika Wrocławska

Transestryfikacja

Proces przeestryfikowania (transestryfikacji) triglicerydów dla celów paliwowych polega na reakcji oleju z alkoholem, najczęściej metylowym lub etylowym, w obecności odpowiedniego katalizatora, w wyniku czego powstają estry metylowe lub etylowe kwasów tłuszczowych, których reszty występują w oleju, i gliceryna. Po prostej operacji rozdziału i oczyszczania uzyskuje się produkt pozbawiony ujemnych cech paliwowych wyjściowego oleju o trzykrotnie zmniejszonej masie molowej, ośmiokrotnie mniejszej lepkości i większej lotności oraz paliwowych właściwościach użytkowych bardzo zbliżonych do właściwości paliwa dieslowego pochodzenia mineralnego, a często, np. pod względem liczby cetanowej i ekologicznym, je przewyższającym.

Szczegóły na temat transestryfikacji olejów roślinnych przedstawione zostaną w kolejnej publikacji [47].

Podstawowe właściwości fizykochemiczne i paliwowe wskaźniki użytkowe indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych i estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych przedstawiono w tablicach 2 i 8.[†]

Transestryfikacja olejów roślinnych została powszechnie zaakceptowana i w świecie istnieje wiele instalacji produkujących estrowe paliwo dieslowe, tzw. BIODIESEL [5, 8, 27], opracowane zostały normy [5, 29, 47] i prowadzona jest jego sprzedaż rynkowa [5, 8, 27, 28]. Według *Gutsche'go* [27], światowa zdolność produkcyjna instalacji wynosiła w 1997 r. 865 tys. t/r, a zdolność produkcyjna instalacji wówczas planowanych 750 tys. t/r. Wielkość produkcji BIODIESLA w Europie w roku 1996 wynosiła 472 tys. t/r, a zainstalowane moce produkcyjne – 752 tys. t/r [8].

Właściwości paliwowe indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych określił *Klopfenstein* i współautorzy [12]. W szeregu estrów metylowych kwasów nasyconych sprawność cieplna silnika jest odwrotnie proporcjonalna do długości łańcucha węglowodorowego. Wprowadzenie jednego wiązania podwójnego do reszty kwasowej skutkuje wzrostem tej sprawności. Dalsze zwiększenie stopnia nienasylenia nie ma istotnego wpływu na sprawność cieplną [12]. Sprawność cieplna silnika zasilanego większością badanych estrów jest większa od sprawności silnika zasilanego letnim paliwem dieslowym pochodzenia mineralnego (D-2 wg ASTM). Właściwe zużycie paliwa w szeregu indywidualnych estrów wyższych kwasów tłuszczowych kształtują się na ogół odwrotnie do osiąganej sprawności

cieplnej silnika i dla większości z przebadanych estrów jest ono niewiele większe od wartości tej wielkości dla paliwa dieslowego D-2 [12].

Precyzyjne wartości własności paliwowych estrów metylowych, etylowych i butylowych kwasów tłuszczowych oleju sojowego podał *Clark* i współautorzy [6] (tab. 2 i 8). Estry te przeszły pomyślnie 200-godzinny test screeningowy EMA przeprowadzony na czterocylinrowym silniku John Deere Model 4239 TF o pojemności 3,917 l z bezpośrednim wtryskiem paliwa i turboladowanym. Z handlowymi dodatkami do paliw dieslowych wykazywały one właściwości bardzo zbliżone do oleju napędowego pochodzenia mineralnego z wyjątkiem zwiększonej zawartości zanieczyszczeń stałych powodujących zatykanie filtrów paliwowych [6]. Pomiar zużycia elementów silnika i układu wtrysku paliwa nie wykazały znaczących odchyśleń od standardu. Nie stwierdzono też różnic w ilości powstałych w silniku osadów, różniły się one jednak w teksturze i kolorze (w przypadku estrów metylowych na powierzchniach tłoków silnika było więcej odłożonego węgla i żywicy) [6].

Nye i współautorzy [16] przetestowali estry metylowe, etylowe i butylowe otrzymane przez nich z oleju posmażalniczego. W półgodzinnych testach przeprowadzonych na: szybkoobrotowym silniku MWM Murphy Model D990 o mocy 11 kW przy 3600 obr./min. z bezpośrednim wtryskiem paliwa i wolnoobrotowym sześciocylinrowym silniku Perkin Model P6 o mocy 65 kW przy 2000 obr./min. z bezpośrednim wtryskiem paliwa nie zaobserwowano żadnych trudności związanych ze startem silnika w temp. 25°C i przebiegiem procesu spalania [16].

Tablica 9

Względne parametry eksploatacyjne ciągników Ursus 3512 i 2812 oraz silników STAR zasilanych estrami metylowymi olejem rzepakowym w stosunku do zasilanych zimowym olejem napędowym IZ-35 pochodzenia mineralnego, obliczone na podstawie wyników pracy [26]

Lp.	Parametr	Ciągnik URSUS	Silnik STAR
1	Moc	0,912 – 0,976	1,06
2	Zużycie paliwa	1,06 – 1,164	1,06 – 1,08
3	Operacyjna wydajność orki	0,909 – 0,985	–
4	Zadymienie spalin	0,333 – 0,833	0,52 – 0,84
5	Temperatura spalin	–	0,95
6	Emisja: – tlenku węgla	–	0,92
	– cząstek stałych	–	0,80
	– węglowodorów	–	1,013
	– tlenków azotu	–	1,03

^{*} Część I opublikowano w *Chemiku* 2001, 54, nr 3, s. 59.

[†] Tablice 2 i 8 zamieszczono w cz. I artykułu. *Chemik* 2001, 54, nr 3, s. 59. Numeracja tablic jest kontynuacją z części I artykułu.

Pozytywne efekty stosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego do zasilania szybko- i wolnoobrotowych silników wysokoprężnych, zainstalowanych w samochodach osobowych, ciężarowych i ciągnikach rolniczych, uzyskano w badaniach hamowniczo-eksploatacyjnych przeprowadzonych w Instytucie Lotnictwa w Warszawie [26] (tab. 7, 9 i 10). W stosunku do mineralnego oleju napędowego stwierdzono między innymi obniżenie mocy nominalnej i maksymalnego momentu obrotowego o ok. 6 – 9% przy tego samego rzędu większym zużyciu paliwa. Niższa o ok. 5% była temperatura spalin, zadymienie zaś spalin było mniejsze o ok. 50 – 60% i znacznie poniżej wartości dopuszczalnej [26]. Dużej poprawie uległy też właściwości ekologiczne spalin. Emisja tlenku węgla zmniejszyła się o ok. 8%, cząstek stałych o ok. 20%, a węglowodorów o ok. 18 – 38% [26]. Zwiększeniu uległa natomiast emisja tlenków azotu, o ok. 3% [26]. Paliwo to bez dodatku depresatorów obniżających temperaturę krzepnięcia może być stosowane w temperaturach otoczenia powyżej minus 13°C do zasilania silników ciągnikowych wyposażonych w dodatkowe urządzenia rozruchowe (świece: płomieniowe, żarowe itp.) [26].

Tablica 10

Względna emisja składników spalin silników wysokoprężnych zasilanych estrami metylowymi oleju rzepakowego w stosunku do zasilanych olejem napędowym pochodzenia mineralnego, obliczone na podstawie wyników przedstawionych w pracach [8, 26, 28]

Lp.	Składnik spalin	Emisja względna stwierdzona w warunkach testu						
		EURO 2		US 13MC		ECE R49		AGA
		A	B	C	D	B	E	D
1	Tlenek węgla	0,88	0,68	0,34	0,74	0,57	0,86	ok. 0,9
2	Węglowodory	0,53	0,83	0,875	0,77	0,82	0,66	0,72
3	Tlenki azotu	1,06	0,96	1,15	1,09	1,03	1,2	0,93
4	Cząstki stałe	0,66	0,42	–	0,62	0,32	0,58	0,95
5	Zadymienie	0,28	0,54 – 1,04 ⁿ	0,43	–	–	–	–

A – wyniki uzyskane w firmie Mercedes wg [8]

B – wyniki uzyskane dla silnika XUD9A firmy Citroen [26]

ⁿ – uzyskane w warunkach testu ECE Reg 24 – wartość niższa po ogólnym przebiegu silnika 3 tys. km / 3 tys. km, wartość wyższa 127 tys. km / 3 tys. km

C – wyniki uzyskane dla silnika Citroen XUD9 wg [28]

D – wyniki uzyskane dla silnika Citroen MWM wg [28]

E – wyniki uzyskane dla francuskiego autobusu RVI PR 1002 w laboratoriach UTAC wg [28]

Estry metylowe kwasów tłuszczowych olejów roślinnych są też proponowane jako składniki paliw hybrydowych i takie rozwiązanie jest najczęściej stosowane w praktycznej dystrybucji paliw silnikowych opartych na olejach roślinnych [5, 8, 28]. Szczegółowe wyniki badań niskotemperaturowych własności takich paliw przedstawili Yusuf Ali [24] i Dunn [23] ze współautorami oraz Wiślicki [26], a także Boś, Fałęcki i Kieźel [5]. Wybrane najważniejsze wyniki z tych prac przedstawiono w tablicy 7. Wiślicki [26] przedstawił ponadto wyniki eksploatacyjnych badań silnikowych mieszanek złożonych z 5% obj. estrów metylowych kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego i 95% obj. ropopochodnego oleju napędowego, które wykazały możliwość powszechnego stosowania tego paliwa do temperatury otoczenia minus 20°C.

Aspekty ekologiczne

Zagadnieniem ogromnej wagi są ekologiczne aspekty pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

Generalnie można chyba stwierdzić, że wykorzystywanie olejów roślinnych i ich pochodnych jako paliwa jest, podobnie zresztą jak alkoholu etylowego, pośrednim wykorzystaniem energii słonecznej. Trudno też przecenić w tym wypadku, prawie zamknięty obieg dwutlenku węgla. W procesie biosyntezy oleju następuje, przy udziale energii słonecznej, asymilacja dwutlenku węgla w takiej ilości w jakiej później wydzielany on jest podczas spalania paliwa w silniku. Pewne, dość znaczne ilości dwutlenku węgla emitowane są do atmosfery podczas uprawy rośliny i jej wzrostu, jednak w ogólnym bilansie ilość emitowanego do atmosfery dwutlenku węgla jest dwukrotnie mniejsza przy stosowaniu paliwa pochodzenia roślinnego niż mineralnego [8]. Jest to sprawa niezwykle ważna w dobie niesłychanego wzrostu akumulacji dwutlenku węgla w atmosferze (efekt cieplarniany) i wprowadzenia w skali światowej limitów jego emitowania [5, 8]. Wszyscy zajmujący się olejową problematyką paliwową zgodnie stwierdzają [5, 6, 8, 10, 15, 19, 22 – 24, 27, 28, 36] zmniejszenie, w stosunku do mineralnego oleju napędowego, emisji tlenku węgla, dwutlenku siarki, węglowodorów (zupełny brak silnie rakotwórczych policyklicznych węglowodorów aromatycznych [27,36]) i cząstek stałych oraz zadymienia spalin wydalanych z silników wysokoprężnych. Nieznacznie większa jest tylko emisja tlenków azotu (tab. 9 i 10).

Nie tylko jednak sprawa emisji substancji szkodliwych stanowi atut w stosowaniu biopaliwa w aspekcie ochrony środowiska, lecz m. in. także ich biologiczna odbudowywalność. Istnieje wiele zastosowań, w których bazujące na triglicerydach paliwa dieslowe są użyteczne z mandatem, że w formulacji nie ma składników pochodzących z ropy naftowej [23]. Jednym z przykładów jest zastosowanie w żegludzie – z uwagi na możliwość wycieku paliwa, zadymienie i odór spalin [23]. Innym przykładem jest górnictwo podziemne [23]. Duże znaczenie ekologiczne ma pozyskiwanie – w procesie transestryfikacji olejów – dużych ilości gliceryny pozwalających, przy odpowiedniej skali produkcji BIODIESLA, na zaprzestanie jej syntezy nieekologiczną metodą chlorową. Dużą zaletą roślinnego paliwa dieslowego jest możliwość jego wytwarzania w małej skali, bezpośrednio w gospodarstwie rolnym [15, 19, 46].

Aspekty ekonomiczne

Jeśli chodzi o stronę ekonomiczną zagadnienia, to kalkulacje oparte na wynikach studiów przeprowadzonych w różnych krajach pozwoliły stwierdzić [10], że stosunek energii uzyskanej podczas spalania w silniku do włożonej dla wytworzenia np. niskoerukowego oleju rzepakowego zawiera się w przedziale od 3:1 do 5:1, podczas gdy ten sam stosunek dla etanolu wytworzonego z biomasy na drodze fermentacji wynosi od

1:1 do 1,6:1. Pomimo tego jednym z głównych czynników restrykcyjnych stosowania estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych jako alternatywnego paliwa silnikowego jest koszt ich wytwarzania [5, 18, 22, 27, 28]. Nie jest obecnie możliwe wytwarzanie tych estrów przy takich samych kosztach jak wytwarzanie oleju napędowego pochodzenia mineralnego [27]. Przeprowadzone obliczenia [27] dla zbiorów rzepak w 1990 r. wykazały, że przy wszystkich możliwych subwencjach, cena rynkowa jednego litra metylowych estrów kwasów tłuszczowych oleju rzepakowego była o 10 – 20 fenigów wyższa od ceny jednego litra paliwa pochodzenia petrochemicznego [27].

Koszty produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych olejów roślinnych zależą od wielkości tej produkcji i w 1995 r. wahały się od 0,57 DEM/l przy produkcji 1540 t/r; 0,14 – 0,19 DEM/l przy 40 tys. t/r i 0,11 – 0,16 DEM/l przy 100 tys. t/r [27]. W warunkach krajowych problemem rynku wewnętrznego pozostaje na razie wysoka cena oleju rzepakowego i wytwarzanych z niego w skali ułamkowo-technicznej estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych [5, 28].

Streszczenie

W części II, omówiono: transestryfikację oraz aspekty ekologiczne i ekonomiczne pozyskiwania i stosowania odnawialnego, alternatywnego paliwa dieslowego w postaci olejów roślinnych i ich pochodnych.

W części I opublikowanej w Chemiku 3/2001, s. 59 omówiono: oleje roślinne, układy mikroemulsyjne i mieszanki paliwowe.

Literatura

- Kobzińska K.: Kamienie milowe na drodze rozwoju chemii w mijającym tysiącleciu. *Przem. Chem.* 2000, **79**, nr 1, 21.
- Wielka Encyklopedia Powszechna PWN. Warszawa 1966, T. 3.
- Noureddini H., Harkey D., Medikonduru V.: A continuous process for the conversion of vegetable oils into biodiesel. *Liq. Fuel Ind. Prod. Renewable Resour., Proc. Liq. Fuel Conf.*, 3 rd 1996, 83 – 94. Edited by Cundiff, John S. American Society of Agricultural Engineers: St. Joseph, Michigan USA.
- Peterson C. L., Auld D. L., Korus R. A.: Winter Rape Oil Fuel for Diesel Engines: Recovery and Utilization. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1579 – 1587.
- Boś S., Fałęcki K., Kieźel L. J.: Produkcja oleju napędowego BIODIESEL w Polsce i na świecie oraz jej uwarunkowania ekologiczno-ekonomiczne. Materiały Konferencyjne: Ekologiczno-ekonomiczne aspekty produkcji oleju napędowego BIODIESEL. Szklarska Poręba 03.1998, 41 – 64.
- Clark S. J., Wagner L., Schrock M. D., Piennar P. G.: Methyl and Ethyl Soybean Esters as Renewable Fuels for Diesel Engines. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1632 – 1637.
- Ryan T. W., Dodge L. G., Callahan T. J.: The Effects of Vegetable Oil Properties on Injection and Combustion in Two Different Diesel Engines. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1610 – 1619.
- Łukaszik Z.: Biopaliwa – stan obecny i perspektywy rozwoju. *Nafta-Gaz* 1997, **66**, nr 7 – 8, 332 – 336.
- Bednarek E., Matyska J., Kossowicz L.: Wykorzystanie alkoholu etylowego w paliwach silnikowych reformulowanych. *Przem. Chem.* 1997, **76**, nr 3, 85 – 86.
- Strayer R. C., Blake J. A., Craig W. K.: Canola and High Erucic Rapeseed Oil as Substitutes for Diesel Fuel: Preliminary Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1587 – 1592.
- Ziejewski M., Kaufman K. R.: Laboratory Endurance Test of a Sunflower Oil Blend in a Diesel Engine. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1567 – 1573.
- Klopfenstein W. E., Walker H. S.: Efficiencies of Various Esters of Fatty Acids as Diesel Fuels. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1596 – 1598.
- Engler C. R., Johnson L. A.: Effects of Processing and Chemical Characteristics of Plant Oils on Performance of an Indirect-Injection Diesel Engine. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1592 – 1596.
- Adams C., Peters J. F., Rand M. C., Schroer B. J., Ziemke M. C.: Investigation of Soybean Oil as a Diesel Fuel Extender: Endurance Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1574 – 1579.
- Waliszewicz-Niedbalska W., Szczepańska H., Golec W.: Estry metylowe kwasów tłuszczowych jako nowy surowiec w produkcji pochodnych tłuszczowych. *Przem. Chem.* 1989, **68**, nr 12, 533 – 534.
- Nye M. J., Williamson T. W., Deshpande S., Schrader J. H., Yurkewich T. P., French C. L.: Conversion of Used Frying Oil to Diesel Fuel by Transesterification: Preliminary Tests. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1598 – 1601.
- Freedman B., Pryde E. H., Mounts T. L.: Variables Affecting the Fields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1638 – 1643.
- Harrington K. J., D'Arcy-Evans C.: A Comparison of Conventional and in situ Method of Transesterification of Seed Oil from a Series of Sunflower Cultivars. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1985, **62**, nr 6, 1009 – 1013.
- Pryde E. H.: Vegetable Oils as Fuel Alternatives – Symposium Overview, Vegetable Oils as Fuel Alternatives, Chicago 8 – 12 May 1983. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1609 – 1610.
- Ziejewski M., Kaufman K. R.: Diesel Engine Evaluation of a Nonionic Sunflower Oil-Aqueous Ethanol Microemulsion. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1620 – 1626.
- Goering C. E., Try B.: Engine durability Screening Test of a Diesel Oil/Soy Oil/Alcohol Microemulsion Fuel. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 10, 1627 – 1632.
- Schwab A. W., Bagby M. O., Freedman B.: Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 1987, **66**, 1372 – 1378.
- Dunn R. O., Bagby M. O.: Low Temperature Properties of Triglyceride-Based Diesel Fuels: Transesterified Methyl Esters and Petroleum Middle Distillate/Ester Blends. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1995, **72**, nr 8, 895 – 904.
- Ali Yusuf, Hanna M. A., Cuppett S. L.: Fuel Properties of Tallow and Soybean Oil Esters. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1995, **72**, nr 12, 1557 – 1564.
- Freedman B., Butterfield R. O., Pryde E. H.: Transesterification Kinetics of Soybean Oil. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1986, **63**, nr 10, 1375 – 1380.
- Wiślicki B.: Badania oleju napędowego biodiesel. Materiały Konferencyjne 03.1998, 22 – 40.
- Gutsche B.: Technologie der Methylesterherstellung-Anwendung für die Biodieselproduktion. *Fett/Lipid* 1997, **99**, nr 12, 418 – 427.
- Boś S., Kieźel L. J.: Biokomponenty w paliwach silnikowych na Dolnym Śląsku. *Nowator* 1994, nr 12, 11 – 15.
- Matyschok H., Kieźel L. J., Hojniak M.: Chromatograficzna (CGC) analiza oleju rzepakowego (OR) i produktów jego transestryfikacji metanolem (MER). *Chemik* 1999, **52**, nr 1, 6 – 10.
- Fabisz E., Morawski I.: Badania nad wytwarzaniem est-

- rów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. *Przem. Chem.* 1998, **77**, nr 8, 297 – 299.
31. *Fabisz E., Morawski I.*: Badania stabilizacji estrów metylowych kwasów tłuszczowych z oleju rzepakowego. *Przem. Chem.* 1999, **78**, nr 5, 175 – 176.
 32. *Paździach W., Myszkowski J., Goc W.*: Synthesis of Methyl Esters of Fatty Acids. *Chem. Stosowana.* 1992, **36**, nr 3 – 4, 335 – 343.
 33. *Cvengros J., Cvengrosova Z.*: Quality Control of Rapeseed Oil Methyl Esters by Determination of Acyl Conversion. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1994, **71**, nr 12, 1349 – 1352.
 34. *Ahn E., Koncar M., Mittelbach M.*: A low-waste process for the production of Biodiesel. *Separation Science and Technology* 1995, **30**, nr 7 – 9, 2021 – 2033.
 35. *Breucker Chr., Jordan V., Nitsche M., Gutsche B.*: Oleochemie-Chemieprodukte auf der Basis nachwachsender Rohstoffe. *Chem.-Ing.-Techn.* 1995, **67**, nr 4, 430 – 440.
 36. *De Filippis P., Giavarini C., Scarsella M., Sorentino M.*: Transesterification Process for Vegetable Oils: A Simple Control Method of Methyl Ester Content. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1995, **72**, nr 11, 1399 – 1403.
 37. *Skopal F.*: Balance of One-Step Reesterification of Vegetable Oils. *Collect. Czech. Commun.* 1993, **58**, 2896 – 2904.
 38. *Skopal F., Komers K.*: Bilanzierung der Umesterung von Naturölen zu Biodiesel. *J. Prakt. Chem.* 1996, **338**, 83 – 88.
 39. *Kreutzer U. R.*: Manufacture of Fatty Alcohols Based on Natural Fats and Oils. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1984, **61**, nr 2, 343 – 348.
 40. *Gutsche B., Jordan V., Jeromin L.*: Methylester, ein wichtiges Zwischenprodukt der Fettechemie-Herstellung-und Verwendungsmöglichkeiten. *Chem.-Ing.-Techn.* 1992, **64**, nr 9, 774.
 41. *Koncar M., Mittelbach M., Alfort G., Marr R.*: Herstellung von Biodiesel nach dem VNI-Verfahren. *Chem.-Ing.-Techn.* 1992, **64**, nr 9, 774 – 775.
 42. *Kalayasiri Piyaporn, Jeyashake Narumon, Krisnangkura Kanit*: Survey of Seed Oils for Use as Diesel Fuels. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1996, **73**, nr 4, 471 – 474.
 43. *Kanit Krisnangkura*: A Simple Method for Estimation of Cetane Index of Vegetable Oil Methyl Esters. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1986, **63**, nr 4, 552 – 553.
 44. *Kanit Krisnangkura*: Estimation of Heat of Combustion Triglycerides and Fatty Acid Methyl Esters. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1991, **68**, nr 1, 56 – 58.
 45. *Praca zbiorowa: Technologia Chemiczna Organiczna. T. II.* PWN Warszawa 1958, 744.
 46. *Backer L. F., Jacobsen L., Olson J. C.*: Farm-scale and Recovery and Filtration Characteristics of Sunflower Oil for Use in Diesel Engines. *J. Am. Oil Chemist's Soc.* 1983, **60**, nr 8, 1558.
 47. *Matyschok H.*: Chemiczno-technologiczne aspekty procesu transestryfikacji olejów i tłuszczów alkoholem metylowym (artykuł w przygotowaniu).

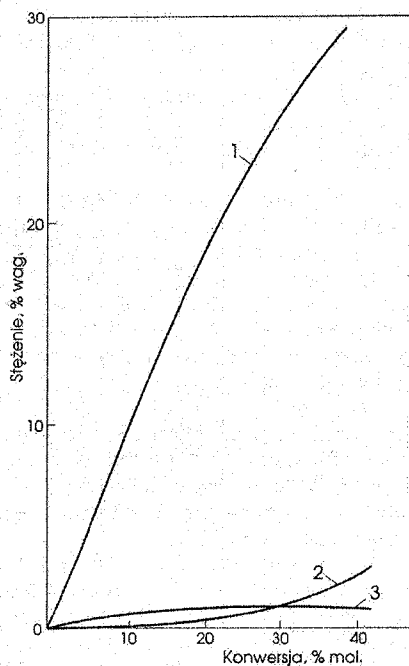
Otrzymywanie i przemiany wodoronadtlenków alkiloaromatycznych do produktów użytkowych

*Dr inż. Grzegorz LEWANDOWSKI, prof. dr hab. inż. Eugeniusz MILCHERT
Instytut Technologii Chemicznej Organicznej Politechniki Szczecińskiej*

Spośród wodoronadtlenków alkiloaromatycznych w skali przemysłowej najwięcej produkuje się obecnie wodoronadtlenku kumenu, mniej – etylobenzenu i *t*-butylu. Przemysłowe znaczenie mają również wodoronadtlenki *m*- i *p*-izopropylotoluenu (*m*- i *p*-cymenu), *m*- i *p*-diizopropylotoluenu, 2-izopropylonaftalenu oraz *t*-amylu [1 ÷ 3]. Rozwój produkcji wodoronadtlenku kumenu wiąże się z zapotrzebowaniem na fenol i aceton. Wodoronadtlenki etylobenzenu i *t*-butylu mają znaczenie jako czynniki epoksydujące związki nienasycone z wiązaniem typu etylenowego. Wodoronadtlenki *m*- i *p*-izopropylotoluenu stosuje się do produkcji *m*- i *p*-krezolu, a *m*- i *p*-diizopropylotoluenu do produkcji rezorcyny i hydrochinonu. Wodoronadtlenek *t*-amylu stosuje się w jednej z metod produkcji izoprenu. Wymienione wodoronadtlenki otrzymywane w przemyśle przez utlenianie odpowiednich węglowodorów, są względnie stabilne w wyjściowych roztworach węglowodorów. Takie roztwory stosuje się do dalszego przetwarzania wodoronadtlenków. W większości wypadków w nowych technologiach zachodzi jednak potrzeba otrzymywania ich w postaci roztworów bardziej stężonych, nawet o stężeniu 80 – 95% wag. Praca ze stężonymi roztworami wodoronadtlenków wymaga jednak przestrzegania specjalnych środków bezpieczeństwa. Dotyczy to zwłaszcza unikania przegrzań, nieobecności kwasów, metali lub soli metali o zmiennej wartościowości.

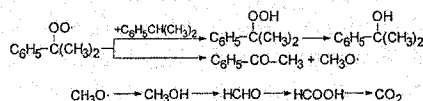
Przemysłowe metody otrzymywania wymienionych wodoronadtlenków polegają na utlenianiu odpowiednich węglowodorów. Reakcje te mają charakter rodnikowo-łańcuchowy. Utlenianie inhibują fenole, olefiny, związki siarki i dlatego utleniane węglowodory wymagają oczyszczania. Efekt inhibitujący objawia się występowaniem okresu indukcyjnego. Jednocześnie reakcje utleniania węglowodorów do wodoronadtlenków mają charakter autokatalityczny. Dodanie produktu utleniania lub wodoronadtlenku do mieszaniny reakcyjnej zwiększa szybkość reakcji i skraca lub likwiduje występowanie okresu indukcyjnego. Pospolite homogeniczne katalizatory utleniania, takie jak sole metali o zmiennej wartościowości (Cu, Co, Mn, Ni, Mo, V, W, Sn, Bi) lub sole metali ziem rzadkich (La, Ac) zwiększają szybkość utleniania węglowodorów, ale powodują rozkład powstających wodoronadtlenków. W efekcie produktem reakcji jest wówczas alkohol i keton. Utlenianie niektórych węglowodorów do wodoronadtlenków jest katalizowane solami metali alkalicznych lub ziem alkalicznych (Na, K, Mg).

Podczas otrzymywania wodoronadtlenków alkiloaromatycznych metodami utleniania węglowodorów ubocznie tworzą się przede wszystkim alkohole, w mniejszym stopniu ketony i produkty dehydratacji alkoholi. W przypadku utleniania kumenu są to: 2-fenyl-2-propanol, acetofenon i α -metylostyren. Prze-



Rys. 1. Zmiany stężeń głównych produktów utleniania kumenu w funkcji jego konwersji: 1 – wodoronadtlenek kumenu; 2 – 2-fenyl-2-propanol; 3 – acetofenon

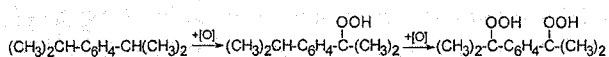
bieg krzywych kinetycznych zmian stężenia głównych produktów utleniania kumenu (wodoronadtlenku kumenu, 2-fenyl-2-propanolu, acetofenonu) w funkcji konwersji kumenu przedstawiono na rysunku 1. Przebieg krzywych wskazuje, że 2-fenyl-2-propanol jest produktem następczym przekształcenia wodoronadtlenku kumenu (WNK), a acetofenon powstaje równoległe z alkoholem. Schemat powstawania WNK można przedstawić równaniem:



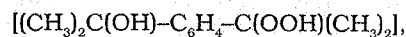
Acetofenon powstaje więc w wyniku przekształcenia rodnika nadtlenkowego. Analogicznie podczas utleniania etylobenzenu powstaje 1-fenyletanol i acetofenon. Utlenianie izobutanu prowadzi do alkoholu *t*-butylowego, acetonu, metanolu i produktów jego utleniania (HCHO, HCOOH).

Podczas utleniania *p*-izopropylotoluenu powstają takie produkty uboczne jak: 2-tolilo-2-propanol ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$) i keton metylowo-*p*-tolilowy ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}_3$). Obok wodoronadtlenku trzeciorzędowego ($p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$) powstaje też wodoronadtlenek pierwszorzędowy [$(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{OOH}$] i produkty jego rozkładu. Zmniejsza to selektywność przemiany do wodoronadtlenku 2-tolilo-2-propylu.

Utlenianie *m*- i *p*-diizopropylotoluenów prowadzi kolejno do mono- i diwodoronadtlenków:



Proces jest mało selektywny, tworzy się w nim znaczna ilość produktów ubocznych, mianowicie: alkohol [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$], diol [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OH})(\text{CH}_3)_2$], keton [$(\text{CH}_3)_2\text{CH-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$], diketon ($\text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$), hydroksyketon [$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{-C}_6\text{H}_4\text{-COCH}_3$], hydroksywodoronadtlenek



ketowodoronadtlenek [$\text{CH}_3\text{CO-C}_6\text{H}_4\text{-C}(\text{OOH})(\text{CH}_3)_2$].

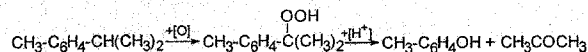
Równocześnie powstaje metanol, formaldehyd i kwas mrówkowy. Selektywność przemiany w kierunku wodoronadtlenku można podwyższyć obniżając temperaturę utleniania i stopień przemiany węglowodoru. Dokonując wyboru optymalnych parametrów procesu uwzględnia się również czynniki ekonomiczne. W większości procesów utleniania węglowodorów alkiloaromatycznych optymalna temperatura wynosi 100 – 120°C, a w przypadku utleniania izobutanu 120 – 150°C. Aby zmniejszyć szybkość rozkładu wodoronadtlenku, obniża się temperaturę w miarę wzrostu stężenia wodoronadtlenku. Osiąga się to w układzie reaktorowym zwanym kaskadą reaktorów barbotażowych z przepływem tłokowym. Aby zapobiec następczym przekształceniom wodoronadtlenku do niepożądanych produktów, ogranicza się stopień przemiany węglowodoru do 30% mol podczas utleniania kumenu i do 10% mol podczas utleniania etylobenzenu. Podczas otrzymywania diwodoronadtlenku diizopropylotoluenu stopień przemiany diizopropylotoluenu można zwiększyć do 50 – 60% mol. Najczęściej utlenianie prowadzi się powietrzem pod ciśnieniem 0,3 – 0,5 MPa w przypadku kumenu oraz *m*- i *p*-izopropylotoluenu albo 5 – 8 MPa w przypadku izobutanu. Podczas utleniania izobutanu ciśnienie jest niezbędne, aby utrzymać mieszaninę reakcyjną w fazie ciekłej i zmniejszyć unoszenie związków organicznych w strumieniu gazu uchodzącego z reaktora utleniania.

Druga metoda utleniania węglowodorów polega na prowadzeniu procesu w emulsji wodnowęglowodorowej z dodatkiem Na_2CO_3 lub NaOH . Utlenianie prowadzi się również w kaskadzie reaktorów barbotażowych z przepływem tłokowym. Alkalia neutralizują powstający ubocznie kwas mrówkowy, co zapobiega „kwasowemu” rozkładowi wodoronadtlenków (z utworzeniem fenoli) i odwodnieniu alkoholi alkiloaromatycznych do homologów styrenu. Fenole i homologi styrenu są inhibitorami utleniania.

Roztwory wodoronadtlenków w wyjściowym węglowodorze po procesie utleniania, zwykle zatęża się przez oddestylowanie węglowodoru. Podczas zatężania wodoronadtlenków alkiloaromatycznych konieczne jest stosowanie dostatecznie wysokiej próżni. Aby skrócić czas przebywania wodoronadtlenków w podwyższonej temperaturze, a tym samym zmniejszyć stopień ich rozkładu do alkoholu i tlenu, celowe jest stosowanie aparatów filmowych jako wyparek kolumn destylacyjnych.

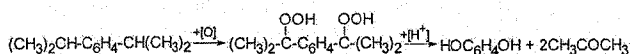
W skali przemysłowej prowadzi się również utlenianie *m*- i *p*-izopropylotoluenu do wodoronadtlenków

[3]. Przez rozkład wodoronadtlenków *m*- i *p*-izopropylotoluenu otrzymuje się odpowiednio *m*- i *p*-krezol:

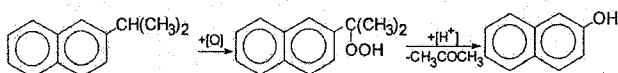


Koszty produkcji krezoli metodą wodoronadtlenkową są porównywalne z kosztami ich produkcji metodą metylowania fenolu.

Podobnie jedna z przemysłowych metod produkcji hydrochinonu i pirokatechiny polega na utlenianiu odpowiednio *p*- i *m*-diizopropylobenzenów:



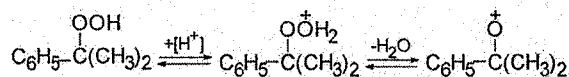
Znaczenie przemysłowe ma również produkcja 2-naftolu. Otrzymuje się go przez utlenianie 2-izopropylonaftalenu do wodoronadtlenku 2-izopropylonaftalenu i rozkład tego ostatniego w środowisku kwaśnym:



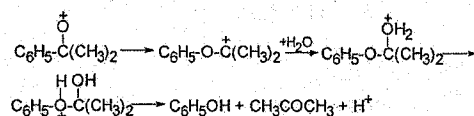
Wodoronadtlenki alkiloaromatyczne stosunkowo łatwo ulegają niepożądanym reakcjom rozkładu wolnorodnikowego z utworzeniem alkoholu i tlenu:



Reakcję przyspiesza wzrost temperatury. Inne produkty powstają podczas rozpadu wodoronadtlenków w środowisku kwaśnym lub alkalicznym. W obecności niewielkich ilości silnych kwasów (0,05 – 0,1% wag. H_2SO_4) ulegają one rozpadowi do fenoli i związków karbonylowych. Reakcja przebiega według złożonego mechanizmu jonowego z przejściowym tworzeniem kationów, np. w przypadku WNK:



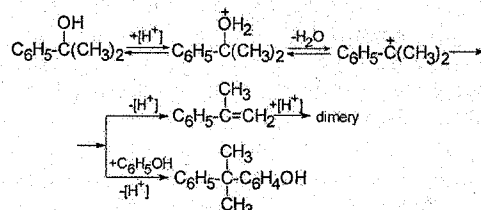
Powstający kation ulega przegrupowaniu, przy czym następuje migracja grupy fenylowej do atomu tlenu i dalsze przegrupowanie. W wyniku tworzy się fenol i aceton:



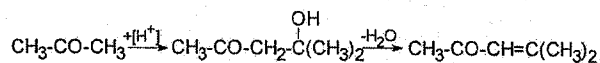
Jeżeli budowa II-rzędowej grupy alkilowej jest inna, to tworzą się homologi acetonu (metyloetyloketon i inne). Wodoronadtlenki *n*-alkilobenzenów podczas rozkładu tworzą obok fenolu również acetaldehyd i jego homologi.

Podczas utleniania węglowodorów do wodoronadtlenków powstają ubocznie alkohole. Alkohole alikoa-

romatyczne szczególnie łatwo ulegają przemianom w środowisku kwaśnym, polegającym głównie na dehydratacji. Przy produkcji wodoronadtlenku kumenu powstaje 2-fenyl-2-propanol, który odwadnia się do α -metylostyrenu. Z kolei α -metylostyren oligomeryzuje tworząc głównie dimery, a także alkiluje fenol tworząc kumylofenol (*p*-hydroksyfenyl-2-fenylpropan) [4, 5]:



Wymienione związki po oddestylowaniu fenolu i acetonu tworzą odpad o nazwie smoły fenolowe. Obok 2-fenyl-2-propanolu, kumylofenolu, α -metylostyrenu i jego oligomerów, smoły te zawierają również acetofenon, fenol i tlenek mezytylu. Ten ostatni powstaje w środowisku kwaśnym w podwyższonej temperaturze, w wyniku kondensacji typu aldolowego:



Podobnym przemianom ulega acetofenon.

Rozkład wodoronadtlenków w środowisku kwaśnym zachodzi niezwykle szybko. Całkowity rozkład WNK w obecności 0,05 – 0,1% wag. H_2SO_4 w stosunku do wodoronadtlenku, osiąga się w temperaturze 50 – 60°C po 2 – 3 min. W miejsce H_2SO_4 w doniesieniach literaturowych wymienia się stosowanie silnie kwaśnych kationitów. Nie ma natomiast doniesień o ich wykorzystywaniu w praktyce przemysłowej [6]. Rozkład wodoronadtlenków alkiloaromatycznych spowalnia obecność wody a przyspiesza – fenol. Duża szybkość rozkładu wodoronadtlenku oraz znaczna ilość wydzielającego się ciepła powodują konieczność sprawnego odbioru ciepła reakcji. Podczas rozkładu WNK wydzielają się ciepło w ilości 2080 kJ/kg wodoronadtlenku. Ciepło to odbiera się rozcieńczając wodoronadtlenek produktami reakcji rozkładu lub acetonem.

Przy rozcieńczaniu acetonem (metoda pierwsza) ciepło reakcji zużywa się na jego odparowanie. Pary acetonu po skropleniu w chłodnicy płaszczowo-rurowej wracają do reaktora rozkładu. Dzięki zmniejszeniu stężenia fenolu w roztworze i skróceniu czasu reakcji zmniejsza się ilość produktów ubocznych.

Druga metoda rozkładu polega na zastosowaniu reaktora płaszczowo-rurowego. Wydzielające się ciepło reakcji odprowadza się w wyniku chłodzenia reaktora wodą. Główną ilość produktów rozkładu recyrkuluje się do reaktora, dodając do niej katalizator z H_2SO_4 i mieszając w pompie z wodoronadtlenkiem kierowanym do rozkładu. W metodzie tej czas reakcji jest ograniczony zdolnością odprowadzania ciepła. Recyrkulacja mieszania poreaacyjnej przez reaktor rozkładu

wodoronadtlenku powoduje wzrost ilości produktów ubocznych. Na 1 tonę fenolu powstaje 100–150 kg odpadów. Z tej ilości 15–20 kg stanowi α -metylostyren, 40–50 kg dimery i oligomery α -metylostyrenu, 5–10 kg acetofenon, 30 kg kumylofenol.

Streszczenie

Przedstawiono wpływ parametrów technologicznych na utlenianie węglowodorów alkiloaromatycznych do odpowiednich wodoronadtlenków. Omówiono również rozkład wodoronadtlenków do produktów użytkowych: fenolu, *m*- i *p*-krezolu, hydrochinonu, pirokatechiny, 2-naftolu.

Literatura

1. Praca zbiorowa: Nowyje procesy organiczeskiego sintieza. Chimija, Moskwa 1989.
2. Davies A. G.: Organic Peroxides. Butterworths, London 1961.
3. Lebediew N. N.: Chimija i technologija osnovnogo organičeskogo i neftechimičeskogo sinteza. Chimija, Moskwa 1988.
4. Woł-Epsztejn A. B., Żarowa M. N., Surowcewa W. W.: Chim. Prom. 1962, 2, 88.
5. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, third edition, 17, 1–90, Wiley & Sons 1982.
6. Sheldon R. A., Kochi J. K.: Metal-catalyzed oxidation of organic compounds. Academic Press, New York 1981.

Forum Chemiczne 2001

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

14–16 maja 2001

VII MIĘDZYNARODOWE SYMPOZJUM „FORUM CHEMICZNE 2001”

Symposium, organizowane po raz siódmy przez Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej, poświęcone będzie „zielonej chemii”: technologiom otrzymywania materiałów przyjaznych ekosferze, metodom ich ochrony oraz analitycznej kontroli. Planowane jest również Mikrosymposium „Elektrochemia Stosowana”. Symposium będzie towarzyszyć wystawa aparatury chemicznej, sprzętu laboratoryjnego, odczynników i wydawnictw naukowych.

Program Symposium obejmie wykłady plenarne, referaty sekcyjne oraz komunikaty prezentowane ustnie i postery. Do zgłoszeń referatów sekcyjnych i komunikatów ustnych powinny być dołączone abstrakty. Wystąpienia mogą być przygotowane w języku angielskim lub polskim. Organizatorzy przewidują wydanie materiałów Symposium zawierających pełne teksty wykładów oraz abstrakty komunikatów i posterów.

MIKROSYMPOZJUM „Elektrochemia Stosowana”

Tematyka wystąpień ustnych i posterów prezentowanych na Mikrosymposium obejmie: elektrosyntezę związków i materiałów nieorganicznych i organicznych, elektrohrometalurgię i inżynierię elektrochemiczną, ogniwa i baterie foto- i elektrochemiczne, galwanotechnikę i inżynierię powierzchni, korozję i ochronę materiałów, metody elektrochemiczne w badaniach procesów i materiałów, procesy elektrochemiczne w ochronie środowiska.

Wstępny program przewiduje wykłady plenarne zaproszonych gości:

- ◆ David Amouroux, Francja
- ◆ Victor P. Andreev, Rosja
- ◆ Anders Axelsson, Szwecja
- ◆ Dušan Berek, Słowacja
- ◆ Carmen Camara, Hiszpania
- ◆ Ewa Cukrowska, Republika Południowej Afryki
- ◆ Les Ebdon, Wielka Brytania
- ◆ Tapio Kotiaho, Finlandia
- ◆ Corrado Sarzanini, Włochy
- ◆ Barbara Szteke, Polska
- ◆ Wolfgang Thormann, Szwajcaria
- ◆ Marek Trojanowicz, Polska
- ◆ David Turner, Szwecja
- ◆ Karel Volka, Czechy

INFORMACJE

Dr inż. Iwona Głuch
Forum Chemiczne 2001
Politechnika Warszawska
Wydział Chemiczny
ul. Noakowskiego 3
00-664 Warszawa
tel: (48-22) 660-74-98 fax: (48-22) 660-74-08
e-mail: forum@ch.pw.edu.pl
internet:
<http://www.ch.pw.edu.pl/forum/index.html>

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

Chemiluminescencyjne oznaczenie żelaza za pomocą azotanu 9-cyjano-10-metyloakrydyny

Kontakt: S. W. Midianuj, Lwowska Akademia Weterynarii, Ukraina

Zbadano warunki i opracowano metodę chemiluminescencyjnego oznaczania żelaza na podstawie jego katalitycznego działania w reakcji wymienionego w tytule związku z nadtlenkiem wodoru w obecności o-fenantroliny w środowisku kwaśnym. Dolne oznaczalne stężenie żelaza wynosi 2,5 ng/ml. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 4, 11

Oznaczanie udziałów masowych 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-n-dioksyny (TChDD) i 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo furanu (TChDF) w chlorku winylu

Kontakt: F. F. Chizbullin, Naukowo-Badawczy Instytut Bezpieczeństwa Pracy, Ufa, Rosja

Opisano metodę oznaczania TChDD i TChDF w chlorku winylu za pomocą kapilarnej chromatografii gazowej w sprzężeniu ze spektrometrią masową w systemie jonoselektywnego detektorowania. Zakres oznaczalności udziałów masowych obu związków wynosi od 2 do 50 pg/g. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 2, 17

Odwrócona dyspersja ciężkich jonów – nowa metoda analizy nanostruktur

Kontakt: Ł. E. Kuźmin, Instytut Badań Jądrowych Ros. Akad. Nauk, Moskwa

Opracowano nową metodę diagnostyki nanostruktur – odwróconą dyspersję ciężkich jonów przy energii 0,5 – 1 MeV. Zaproponowano sposoby oznaczenia niezbędnych parametrów wzajemnego oddziaływania jonów z substancją. Rozdzielczość metody w odniesieniu do głębokości wynosi 1 nm, granica wykrywalności – 10^9 – 10^{11} at/cm². (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 3, 12

Czujnik optyczny dla ditlenku siarki

Kontakt: M. A. Arnold
fax: +1-319-3531115, USA

Oceniono szereg potencjalnych barwników wskaźnikowych pod kątem ich przydatności w czujnikach optycznych do pomiaru zawartości dit-

lenku siarki w gazach. Na podstawie względnej czułości dynamicznego tłumienia fluorescencyjnego przez SO₂ i O₂ wybrano izotocyjanian rodaniny B. Opisano fluorometr do monitorowania indukowanego przez SO₂ tłumienia fluorescencji membran czujnikowych złożonych z silikonu i izotocyjanianu rodaniny B. Granica wykrywalności SO₂ w strumieniu azotu wynosi 0,114 ± 0,009%. Obecność HCl, NH₃, NO i CO₂ nie zakłóca wyników pomiarów. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 3, 491

Wstrzykowe oznaczenie śladowych ilości dopaminy

Kontakt: T. Kawashima
fax: +81-298-53-6503, Japonia

Metoda opiera się na inhibitującym oddziaływaniu dopaminy na indukowaną przez Fe(II) chemiluminescencję diazotanu 10,10'-dimetylo-9,9'-biakrydyny. Obecność eteru polioksyetylenolaurylowego, jako niejonowego środka powierzchniowo czynnego, przyczynia się do wzrostu tego oddziaływania. Metoda umożliwia oznaczenie dopaminy w zakresie stężeń 1×10^{-8} – 2×10^{-7} mol/dm³. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 3, 677

Oznaczanie kwasu acetylosalicylowego (ASA) w lekach

Kontakt: L. T. Kubota
fax: +55-19-7883023, Brazylia

Opracowana metoda wstrzykowa nie wymaga wstępnego przygotowywania próbki do analizy. Zastosowano w niej elektrodę opartą na salicylanie trikapryliło-trimetylo-amonu jako wymieniaczu jonowym osadzonym na matrycy kopolimeru polietylen – octan winylu i umieszczonym bezpośrednio na podłożu przewodzącym. Względne różnice w wynikach oznaczania ASA w tabletkach proponowaną metodą i oficjalną metodą według British Pharmacopoeia wynoszą 1,0 – 3,5%. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 3, 661

Równoczesne oznaczenie Cu, Cd i Pb w wodzie pitnej przy użyciu spektrometru absorpcji atomowej ze spiralą wolframową

Kontakt: B. T. Jones
fax: +1-336-7585512, USA

Skonstruowano tani spektrometr do absorpcji atomowej, w którym do atomizacji próbki w temp. 220°C zasto-

sowano spiralę wolframową pobraną z dostępnych w handlu żarówek projektora przeźroczy. Układ wymaga minimalnego zasilania energią elektryczną o natężeniu 15 A i napięciu 120 V prądem zmiennym. Jako detektor zastosowano mały spektrometr CCD sterowany komputerem. Źródłem promieniowania była wnekowa lampa katodowa Cu, Cd i Pb. Atomizacji poddawano próbki 20 µl osadzone na spirali. Wyżej wymienione pierwiastki oznaczano w wodzie wodociągowej, pitnej i w jakościowej próbce kontrolnej. Granice wykrywalności dla Cu, Cd i Pb wynoszą odpowiednio 0,8, 0,2 i 3,0 µg/l. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 3, 649

Spektrofotometryczna metoda oznaczania azotu i fosforu w ściekach

Kontakt: B. Roig
fax: +33-4-66782701

Metoda polega na fotoutleniaczu związków azotu i fosforu do jonów azotanowych i ortofosforanowych, a następnie na ich ilościowym oznaczeniu metodą spektrofotometryczną w widzialnym zakresie UV. Jako utleniacz stosuje się nadsiarczan potasu. Układ pomiarowy składa się z reaktora fotoutleniania promieniami UV oraz detektora pracującego w bliskim nadfioletcie. Wydajność konwersji azotu (amoniak, mocznik, aminokwasy i in.) oraz fosforu (ADP, ATD i in.) wynosi od 80 do 100%. Czas oznaczania nie przekracza 20 minut. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 751

Tendencje w technice monitorowania systemów wód odpadowych

Kontakt: A. Lynggaard-Jensen
fax: +45-861-975511, Dania

W artykule zwrócono szczególną uwagę na stosowanie czujników do monitorowania i kontroli on-line w czasie rzeczywistym. Artykuł stanowił podstawę dyskusji na warsztatach Methodologies for Wastewater Quality Monitoring, Nimes, 29 – 30.10.1999, zorganizowanych przez Europejską Komisję i Ecoles des Mines d'Alès. Na warsztatach przedstawiono m. in. klasyfikację różnych typów czujników zgodnie ze sposobem ich wdrażania. Opisano znane i nowe techniki czujnikowe oraz możliwości dalszego ich rozwoju i zastosowania dzięki standaryzacji. (MG)

Talanta 1999, 50, nr 4, 707

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE

Folie zgrzewalne

Przedmiotem wynalazku jest folia zawierająca: (i) pierwszą warstwę powierzchniową, zawierającą homopolimer etylenu o stosunku Mw/Mn 3 lub poniżej lub kopolimer etylenu zawierający do 50% wagowych α -olefiny od C₃ do C₂₀, o wartości CDBI 50% lub powyżej i (ii) drugą warstwę powierzchniową zawierającą homopolimer propylenu lub kopolimer propylenu zawierający do 50% wagowych komonomera. (16 zastrzeżeń)

Al (21) 3353346 (87) 1998 08 27
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, US

Kompozycje polietylenowe z napętniaczem

Przedmiotem wynalazku jest kompozycja polietylenowa zawierająca 5 - 70% wagowych homogenicznego interpolimeru etylen/ α -olefina, 30 - 95% wagowych co najmniej jednego wypełniacza i od 0,1 do mniej niż 10% wagowych co najmniej jednego funkcjonalizowanego polietylenu. Kompozycje polietylenowe wykazują wysoką wytrzymałość na rozciąganie, wysoką odporność na wgniecenia oraz zdolność utrzymywania wypełniacza, i są szczególnie przydatne do stosowania w płytkach i wykładzinach podłogowych. (11 zastrzeżeń)

Al (21) 335371 (87) 1998 09 03
THE DOW CHEMICAL COMPANY, Midland, US

Folie zgrzewalne

Przedmiotem wynalazku jest w szczególności folia zawierająca mieszankę: (i) homopolimeru etylenu o stosunku Mw/Mn równym 3 lub poniżej lub kopolimeru etylenu zawierającego do 50% wagowych olefiny od C₃ do C₂₀, o wartości CDBI 50% lub powyżej, (ii) homopolimeru propylenu lub kopolimeru propylenu zawierającego do 50% wagowych komonomera i (iii) polimeru wytwarzanego sposobem wysokociśnieniowym przy użyciu inicjatora rodnikowego. W korzystnej odmianie

mieszanka zawiera mPE, LPDE i PP. (18 zastrzeżeń)

Al (21) 335231 (87) 1998 08 27
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, US

Włókno mineralne

Przedmiotem wynalazku jest włókno mineralne zawierające kompozycję o następującym składzie w % wag.: SiO₂ 50 - 60, Al₂O₃ 1 - 6, MgO 60 - 22, CaO 12 - 18, Na₂O + K₂O 0 - 3, Fe₂O₃ 1 - 8, P₂O₅ 1 - 6, inne 0 - 3, w którym stosunek wagowy CaO/MgO < 1, a suma CaO + MgO = 30 - 38% wag. (8 zastrzeżeń)

Al (21) 335465 (87) 1998 09 17
PARTEK PAROC OY AB, Helsinki, FI

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)

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

Poliester o małej podatności na pilling

Ujawniono nową kompozycję poliestrową na nowe włókna cięte, z których można wytworzyć przędze, tkaniny i odzież, wykazujące łączną doskonałą odporność na pilling, estetykę i dotyk („chwyt”). Korzystnie takie włókna mają niekolowy przekrój poprzeczny, zwłaszcza owalny przekrój poprzeczny z wieloma wgłębieniami i zachowują taki przekrój poprzeczny, dzięki czemu wykonane z nich tkaniny wykazują doskonałą jakość w odniesieniu do przepuszczania wilgoci, suchości i komfortu. (4 zastrzeżenia)

Al (21) 335232 (87) 1998 08 20
E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, Wilmington, US

Sekwenser genów i sposoby

Opisano sekwenser genów, dysk bio-kompaktowy i sposoby przygotowania próbek. Wytwarza się oligonukleotydy o stałych długościach, które wraz z dyskiem bio-kompaktowym i opisanym urządzeniem stosuje się w opisanych tu strategiach i sekwencjonowaniu genów. (16 zastrzeżeń)

Al (21) 335226 (87) 1998 08 27
BURSTEIN LABORATORIES INC., Irvine, US

Zgrzewy polietylenu z podłożem

Przedmiotem wynalazku jest folia zawierająca pierwszą warstwę powierzchniową zawierającą homopolimer etylenu o stosunku Mw/Mn 3 lub poniżej lub kopolimer etylenu i do 50% wagowych olefiny od C₃ do C₂₀, o wartości CDBI 50% lub powyżej, w której pierwsza warstwa powierzchniowa zgrzewana jest z podłożem zawierającym homopolimer propylenu lub kopolimer propylenu i do 50% wagowych komonomera. (14 zastrzeżeń)

Al (21) 335377 (87) 1998 08 27
EXXON CHEMICAL PATENTS INC., Baytown, US

Wytwarzanie i zastosowanie rozpuszczalnych w wodzie polimerów, zawierających wprowadzone wiszące amidowe, estrowe lub eterowe grupy funkcyjne, jako środków dyspergujących i wiążących materiały ceramiczne

Wynalazek dotyczy sposobów dyspergowania i wiązania materiałów ceramicznych w wodnych środowiskach. W sposobach tych wykorzystuje się rozpuszczalne w wodzie polimery, które zawierają wprowadzone wiszące amidowe, estrowe lub eterowe grupy funkcyjne, do dyspergowania i wiązania materiałów ceramicznych różnych klas. (36 zastrzeżeń)

Al (21) 335063 (22) 1988 01 28
NALCO CHEMICAL COMPANY, Naperville, US

NOWINY TECHNOLOGICZNE

Tworzywa sztuczne

Elektryzujące tworzywa sztuczne

G. MacDiarmid, profesor chemii w Uniwersytecie Stanu Pensylwania, Alan J. Heeger, profesor fizyki i materiałoznawstwa w Uniwersytecie Kalifornijskim (Santa Barbara) oraz Hideki Shirakawa, emerytowany profesor chemii z Uniwersytetu Tsukuba w Japonii otrzymali nagrodę Nobla 2000 w dziedzinie chemii za wynalezienie i opracowanie elektrycznie przewodzących polimerów.

Przed dokonaniem tego odkrycia w 1977 roku, sam pomysł, że tworzywa sztuczne mogą przewodzić elektryczność tak jak metale, wydawał się absurdalny. Polimery organiczne były – i przeważnie nadal są – uważane za izolatory. Trzech badaczy stwierdziło jednak, że domieszkowanie znanego polimeru sprzężonego jakim jest poliacetylen nadaje mu właściwości przewodzące.

Od tamtego czasu zsyntetyzowano wiele innych polimerów przewodzących i mnóstwo polimerów pokrewnych, które mają właściwości półprzewodzące i emitują światło, jak m. in. politiofen, polipirol, polianilina czy poli(p-fenylenowinylen).

Odkrycie z 1977 roku doprowadziło do nowego typu materiałów organicznych, które łączą zalety przetworstwa i właściwości mechaniczne tworzyw sztucznych z elektronicznymi i optycznymi właściwościami metali i półprzewodników organicznych. Zaowocowało to opracowaniem organicznych i polimerowych, emitujących światło diod, tranzystorów polowych i urządzeń fotowoltaicznych.

Przewodzące elektryczność i emitujące światło polimery nabierają coraz większego znaczenia przemysłowego. Są już one stosowane m. in. jako powłoki antysztatyczne i inhibitory korozji, jako powłoki ekranu pochłaniającego radar w bombowcach typu stealth, a jeden z nich toruje sobie drogę do wyświetlaczy w telefonach komórkowych. Na najbliższe lata przewiduje się dla nich takie zastosowania jak np. lekkie baterie samochodowe, osłony elektromagnetyczne, ultracienkie monitory komputerów i telewizorów, sztuczne nerwy i czujniki.

Jak to się często w nauce zdarza, odkrycie w 1977 roku wydarzyło się przypadkowo. Już na początku lat 70. w Instytucie Tokijskim u prof. Shirakawy otrzymano nową odmianę poliacetyleny po omyłkowym doda-

niu do mieszaniny reakcyjnej 1000 razy większej ilości katalizatora niż przewidywała receptura. W wyniku tej reakcji powstała folia z *trans*-poliacetyleny o wygładzie folii aluminiowej. Po tym odkryciu McDiarmid zaprosił prof. Shirakawę i Heegera do wspólnego kontynuowania badań. W 1977 roku wykonano próbę domieszkowania poliacetyleny jodem. Srebrzysta folia polimerowa przybrała wówczas barwę złotą, a jej przewodnictwo wzrosło ponad miliard razy – do 10^5 siemensów na metr. Dla porównania: Teflon DuPonta ma przewodnictwo 10^{-16} S m⁻¹, a srebro i miedź 10^8 S m⁻¹.

Po ekspozycji na działanie jodu poliacetylen staje się oksydacyjnie domieszkowany: łańcuch polimerowy traci elektron, pozostawiając dziurę lub ładunek dodatni, a ściągnięty elektron osadza się na przeciwjony I₃⁻. Gdy dziura taka zostanie zapełniona elektronem wskakującym do niej z sąsiedniej pozycji, to powstaje nowa dziura. W miarę kontynuowania kaskady dodatni ładunek migruje wzdłuż sprzężonego łańcucha.

Pierwsze przewodzące polimery nie dawały się przetwarzać i trudno było z nimi pracować. Sam domieszkowany poliacetylen jest nietrwały na powietrzu i wrażliwy na działanie wilgoci. Ale po latach badań, poprzez kolejne wzloty i upadki, opracowano pomysłowe metody konwersji niektórych z tych polimerów na stabilne, przetwarzalne materiały przydatne do zastosowań przemysłowych.

Część pracy wykonano w laboratoriach przemysłowych firmy Uniax Corp. w Santa Barbara, założonej w 1990 roku m. in. przez Heegera w celu opracowywania przemysłowych urządzeń elektronicznych na podstawie przewodzących polimerów. Na początku 2000 roku firma ta została zakupiona przez DuPonta.

Mimo wielkiego postępu badawczo-rozwojowego, żaden z polimerów nie przewodzi elektryczności tak dobrze jak miedź. Gdyby udało się otrzymać przewodzące polimery o lepiej uporządkowanym układzie molekularnym, to być może ich przewodnictwo byłoby nawet większe niż miedzi – ale tego dotychczas nie wykazano.

Nagroda Nobla 2000 jest wynikiem interdyscyplinarnej współpracy chemików, fizyków i materiałoznawców. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 42, 4

Produkty nieorganiczne

Nowy proces wytwarzania nawozu S-NPK

Chińska firma Red Sun Chemical Co. Ltd. z Shandongu opatentowała i skomercjalizowała nowy, up-

roszczony proces wytwarzania nawozu NPK zawierającego siarkę. Technologia ma mniejsze wymagania w odniesieniu do jakości surowców, a także mniejsze

nakłady inwestycyjne i koszty ruchowe. Będzie ona stosowana w ponad 20 chińskich wytwórniach nawozowych o łącznej zdolności produkcyjnej 3 mln ton rocznie.

W konwencjonalnym procesie nawoz S-NPK otrzymuje się przez mieszanie siarczanu amonu i fosforanu amonu, mocznika, azotanu amonu lub innych składników azotowo-fosforowych w etapie granulacji. Siarczan potasu otrzymuje się zwykle w reakcji KCl z kwasem siarkowym w procesie *Mannheima*, a siarczan amonu – w reaktorze rurowym z kwasu fosforowego o stężeniu > 45% P₂O₅.

W procesie Red Sun produkcja siarczanu potasu i fosforanu amonu jest zintegrowana w jednej instalacji. Proces obejmuje cztery stadia: konwersję, reakcję, neutralizację i granulację. W stadium konwersji chlorek potasu reaguje z kwasem siarkowym na wodorosiarczan potasu. Wydzielony gazowy HCl jest absorbowany na kwas solny. W stadium reakcji kwas fosforowy o stężeniu 20% P₂O₅ dodawany jest bezpośrednio do zawiesiny ze zbiornika do konwersji KCl z wytworzeniem zawiesiny, którą następnie neutralizuje się amoniakiem do pH 6 – 7 w reaktorze rurowym. Zneutralizowaną zawiesinę zawierającą K₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄ i NH₄H₂PO₄ poddaje się suszeniu rozpryskowemu z równoczesną granulacją otrzymując nawóz S-NPK zawierający ponad 12% siarki.

Zalety oferowanej technologii:

- ◆ Brak segregacji składników: homogenny produkt końcowy jest mieszaniną związków chemicznych na poziomie molekularnym i nie ulega segregacji.
- ◆ Niskie nakłady inwestycyjne, ponieważ niepotrzebne są osobne urządzenia do wytwarzania siarczanu potasu i fosforanu amonu.
- ◆ Niskotemperaturowa konwersja: KCl jest konwertowany na KHSO₄ w temp. 100°C (zamiast w ok. 600 – 800°C) jak w procesie *Mannheima*, co pociąga za sobą zmniejszenie zużycia energii.
- ◆ Wyeliminowanie operacji zatężania kwasu fosforowego: przerabiany kwas ma stężenie ok. 20% P₂O₅ zamiast 45% wymaganych przy produkcji DAP. W stadium reakcji i neutralizacji zawartość fazy stałej zwiększa się, ponieważ powstają tu nowe fazy stałe i następuje odparowywanie wody spowodowane wydzielaniem ciepła neutralizacji. Zawartość wilgoci w zawieszynie maleje do 25 – 33% i można ją bezpośrednio granulować w aparacie rozpryskowym bez dalszego zatężania, co zmniejsza zużycie energii o 30 kWh na tonę produktu końcowego.
- ◆ Wszystkie reakcje prowadzone są w fazie ciekłej, dlatego media reakcyjne mogą być przesyłane rurociągami, co znacznie upraszcza operowanie nimi.
- ◆ Mniejsze zużycie energii i koszty produkcji: w porównaniu do konwencjonalnej metody produkcji nawozów NPK zużycie energii jest mniejsze o 2,8x10⁶ kJ/t, a koszty produkcji o 30 – 40 USD/t. Produkt został przebadany i stwierdzono dobre właściwości granulatu oraz stabilność faz. Nadaje się on do różnorodnych plonów, zwłaszcza chlorkofobowych. (DR)

ASIAFAB Spring 2000, nr 27, 34 – 5

Karboranowy superkwas protonuje kulę Bucky'ego

Nowy superkwas, H(CB₁₁H₆X₆) (gdzie X = Cl lub Br) jest tak mocny, a równocześnie łagodny, że może protonować C₆₀ tworząc jon HC₆₀⁺ stabilny zarówno w roztworze, jak i w stanie stałym. Heksahalokarboranowy anion tego kwasu jest wyjątkowo inertny i tak słabo nukleofilowy, że nie atakuje protonowanych jonów HC₆₀⁺, które mogłyby być niszczone przez konwencjonalne nukleofile [*Science* 2000, **289**, 101].

Profesor Ch. A. Reed i współpracownicy z Uniwersytetu Kalifornijskiego otrzymali ten kwas z ilościową wydajnością przez kondensację ciekłego HCl ze stałym (C₂H₅)₃Si(CB₁₁H₆X₆) w niskiej temperaturze, z następnym usuwaniem pod próżnią lotnego produktu ubocznego, tj. (C₂H₅)₃SiCl. Kwas ten oddaje proton cząsteczką C₆₀ w roztworze, pozwalając na wyodrębnienie czystych próbek [HC₆₀⁺] [CB₁₁H₆X₆⁻] w postaci fazy stałej.

Zespół prof. Reeda zastosował również nowy utleniacz wprowadzający rodnikowy kation triaryloglinowy oraz anion CB₁₁H₆Cl₆⁻, które umożliwiają łagodne usuwanie elektronu z kuli Bucky'ego z wytworzeniem rodnikowego anionu C₆₀^{•-}. Przewiduje się, że nowy superkwas i utleniacz pozwolą na badanie procesów i reaktywnych specjacji, które dotychczas były trudne lub wręcz niemożliwe do studiowania. (DR)

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

Nowa aspiryna polimerowa

Na posiedzeniu Amerykańskiego Towarzystwa Chemicznego (Waszyngton, sierpień 2000) dr Kathryn Uhrich, profesor chemii w Rutgers University podała informację o polimerycznej aspirynie pn. PolyAspirin, która powinna być bezpieczniejsza w stosowaniu i mieć silniejsze działanie niż tradycyjna. Chociaż polimery jako nośniki molekuł dla uwalniania leków, a także leki umieszczane w kapsułkach polimerowych są już znane, dr Uhrich uważa, że jest pierwszy polimer, który sam jest lekiem. Jej zdaniem, *brzmi to niezwykle prosto, ale przedtem nikt tego nie dokonał*.

Cząsteczka PoliAspiryny składa się z około 100 pojedynczych molekuł kwasu acetylosalicylowego, połączonych w elastyczny łańcuch polimerowy. Zastosowanie go do leczenia różnych chorób, począwszy od zapalenia jelita aż do gruźlicy, mogłoby wyeliminować podrażnienie żołądka i inne zjawiska uboczne, związane ze stosowaniem tradycyjnej aspiryny. Próby kliniczne na ludziach powinny się rozpocząć w okresie najbliższych dwóch lat.

Zwykła aspiryna rozkłada się w żołądku z wydzieleniem aktywnego składnika jakim jest kwas salicylowy. Ponieważ wewnętrzne ścianki żołądka są wrażliwe na kwas, długotrwałe zażywanie tego leku może doprowadzić do krwawień i wrzodów. Struktura PoliAspiryny pozwala jej „przemknąć się” przez kwaśne środowisko żołądka, aby rozłożyć się na kwas salicylowy później, zwłaszcza w zetknięciu z alkalicznym środowiskiem jelita, gdzie następuje wchłanianie kwasu salicylowego. Dzięki temu lek jest dostarczany organizmowi bardziej efektywnie i działa skuteczniej. (DR)

Chem. Market. Reporter 2000, **258**, nr 9, 5

Ekologiczne farby do dekoracji szkła

Firma RevTech Inc. otrzymała tegoroczną nagrodę prezydencką „Green Chemistry Challenge Award” (USA) za technologię dekoracji szkła pn. Envirogluv. Nie stosuje się w niej metali ciężkich ani lotnych związków organicznych (VOC). Do dekoracji służą organiczne farby utwardzane na szkłe za pomocą światła nadfioletowego. Szkło jest najpierw pokrywane farbą podkładową zawierającą silan, który z hydroksylowymi grupami szkła tworzy mostki siloksanowe. Farba utwardzalna pod wpływem promieniowania zawiera kilka składników: monomery lub oligomery epoksydowe, akrylanowe lub octanowe; pigmenty z rodziny piropioli lub izoindolinonu oraz fotoinicjator jak np. sól triarylosulfoniowa. Promieniowanie UV inicjuje polimeryzację i utwardza farbę na szkłe.

Łatwość usuwania dekoracji można regulować ilością grup kwasowych w polimerze. W systemie „One-Wash”, który charakteryzuje się większą zawartością kwasu, dekorację usuwa się ze szkła roztworem alkalicznym.

Firma opracowała własną paletę barw dla biodegradowalnych farb organicznych. Farby te nie zawierają metali ciężkich występujących w farbách używanych do tradycyjnej dekoracji szkła. Np. żółcień RevTech nie zawiera sześciowartościowego chromu, ani czerwien – kadmu. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 28, 55

Nowa klasa cieczy jonowych

W Uniwersytecie Kalifornijskim (Riverside) otrzymano nową klasę niskotopliwych soli imidazoliowych, zawierających niektóre spośród najbardziej inertnych i najmniej nukleofilowych anionów. Sole te składają się z kationów N,N' -dialkiloimidazoliowych i anionów karboranowych (węglorowodorowych) ($CB_{11}H_{12}$, $CB_{11}H_6Cl_6$ i $CB_{11}H_6Br_6$). Topią się one nieco poniżej temperatury pokojowej.

Celem pracy było włączenie anionów węglorowodorowych do repertuaru cieczy jonowych, a tym samym otwarcie nowych granic dla chemizmu reaktywnych kationów oraz wyjaśnienie przyczyn niskiej temperatury topnienia asymetrycznych soli N,N' -dialkiloimidazoliowych. Od dawna przypuszczano, że główną przyczyną, dla której sole te są cieczami w temperaturze pokojowej, jest nieefektywne upakowanie kryształów. Brak było jednak bezpośredniego dowodu na to. Stosując węglorowodorowy jako przeciwny znalaziono krystalograficzny nieład w 8 spośród 9 soli imidazoliowych. Świadczy to bezpośrednio o nieefektywności upakowania.

Zespół badaczy zamierza zaprojektować i wytworzyć na kanwie węglorowodorów szereg cieczy jonowych o dużo niższej temperaturze topnienia. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 32, 55

Nowy sposób otrzymywania α,β -nienasyconych związków karbonylowych

W Scripps Research Institute i Uniwersytecie Kalifornijskim (San Diego) opracowano nowy jednostop-

niowy sposób wprowadzania wiązań nienasyconych, sąsiadujących z grupą karbonylową. Wykazano, że kwas *o*-jodohydroksybenzoesowy reaguje z nasyconymi ketonami, aldehydami lub alkoholami tworząc odpowiednie α,β -nienasycone związki karbonylowe. Zmieniając stężenie reagentu i parametry reakcji można sterować syntezą w kierunku produktu mono- i bis-nienasyconego.

α,β -Nienasycone związki karbonylowe często występują w przyrodzie i są przy tym bardzo cennymi półproduktami dla syntezy organicznej. Większość dotychczasowych syntez takich związków wymagała jednak więcej niż jednego etapu, a w niektórych trzeba było stosować silnie toksyczne reagenty selenowe. Nowa reakcja przebiega w jednym etapie, a stosowany w niej reagent: kwas *o*-jodohydroksybenzoesowy jest nietoksyczny. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 32, 55

Kataliza żelowa

W Massachusetts Institute of Technology opracowano polimerowy katalizator żelowy o aktywności, którą można włączać lub raptownie wyłączać. Jest to krok naprzód w kierunku opracowania sztucznych enzymów o ściśle regulowanej aktywności.

Żel będący kopolimerem *N*-izopropylakryloamidu i winyloimidazolu jest katalizatorem, który hydrolizuje estry *p*-nitrofenylowe. W wodzie żel pęcznieje i kataliza jest minimalna. Po dodaniu etanolu żel kurczy się wykazując ostre przejście fazowe przy stężeniu etanolu 12,5%. Skurczona faza utrzymuje się do stężenia 35% etanolu. Wyschnięty żel powoduje hydrolizę kaprylanu *p*-nitrofenylu znacznie szybciej niż wolny winyloimidazol. Skurczony żel jest silnie hydrofobowy, co zwiększa jego zdolność do adsorbowania substratu i promotowania katalizy.

Trwają badania nad opracowaniem żeli zawierających katalizatory, które można byłoby tak modyfikować, aby dokładnie naśladować miejsca aktywne enzymów naturalnych. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 36, 32

Katalityczna addycja aromatycznych amin do aromatycznych olefin

Od lat poszukiwano prostego i skutecznego sposobu addycji amin do olefin. Dopiero niedawno badacze z Yale University wynaleźli katalityczny układ, który daje intermolekularne (międzycząsteczkowe) produkty addycji amin aromatycznych do aromatycznych olefin z dobrą wydajnością, a nawet enancjoselektywnie.

Intermolekularną hydroaminację katalizują kompleksowe związki palladu w obecności kokatalizatorów kwasowych. Intramolekularne (wewnątrzcząsteczkowe) wersje tej reakcji były już znane, ale chemikom z Yale udało się opracować po raz pierwszy wariant intermolekularny, w których amina i olefina nie muszą wchodzić w skład tej samej molekuly. Wariant intermolekularny jest jednym z trudniejszych problemów katalizy homogennej i katalityczne roztwory są rzadkością.

Autorzy metody, *J. F. Hartwig i M. Kawatsura*, opracowali swoje katalizatory palladowe na podstawie kompleksowych badań o ogromnej przepustowości informacyjnej, jakie wykonali w ramach poszukiwania najlepszego układu katalitycznego dla addycji aniliny do dienów. *Kawatsura* przeprowadził addycję aniliny do styrenu z wydajnością 90% i wyznaczył warunki zapewniające dużą szybkość i dobrą enancjoselektywność.

Zespół w Yale analizuje obecnie poszczególne zjawiska procesu i prowadzi badania nad określeniem zależności między aktywnością katalizatora a strukturą ligandu. Autorzy starają się znaleźć układy, które pracowałyby z α,β -podstawionymi styrenami i alifatycznymi substratami. Planuje się także wyselekcjonowanie i skonstruowanie ligandów, które pozwoliłyby na addycję asymetryczną. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 41, 11

Nowa rodzina słabo koordynacyjnych anionów

Robert E. LaPointe i Jerzy Klosin z Dow Chemical oraz ich współpracownicy zsyntetyzowali nową rodzinę słabo koordynujących anionów, które mogą znacznie poprawić aktywność katalizatorów metalocenowych, stosowanych w przemysłowej polimeryzacji olefin. Są to aniony o wzorze ogólnym: $[(C_6F_5)_3M-LN-M-(C_6F_5)_3]^-$, gdzie M - Al lub B, a LN - grupa wiążąca: cyjanek, azydek, dicyjanamid lub imidazolid. Sole zawierające aniony z imidazoliowymi grupami wiążącymi należą do najlepszych spośród znanych aktywatorów polimeryzacji olefin [*J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 9560*].

Stabilność i efektywność soli koreluje ze zdolnością oddawania elektronów przez grupy wiążące w anionach. Aniony te działają bardzo efektywnie, ponieważ ujemny ładunek jest rozprzestrzeniony w całej grupie wiążącej i dwóch atomach glinu lub boru. Delokalizacja ładunku nadaje tym anionom słabsze właściwości koordynacyjne, a tym samym większą aktywność katalityczną. Aniony te można łatwo otrzymywać z ogólnie dostępnych reagentów, często w ciągu kilku godzin. Powinny one być przydatne dla wszelkiego typu reakcji chemicznych, gdzie potrzebne są aniony słabo koordynacyjne. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 41, 47

Nowy proces wytwarzania meta-ksylenu

Sulzer Chemical AG (Buchs, Szwajcaria) komercjalizuje proces odzyskiwania meta-ksylenu z mieszaniny ksylenów przez destylację połączoną z krystalizacją ze stopu. Jest to więc proces odmienny od konwencjonalnych metod chromatograficznych oczyszczania meta- i para-ksylenu.

Mieszaninę ksylenów, zawierającą 60 - 70% meta-ksylenu, np. rafinat z wytwórni para-ksylenu, poddaje się najpierw destylacji, aby usunąć etylobenzen. W drugiej destylacji usuwa się węglowodory lekkie i orto-ksylen, otrzymując strumień bogaty w meta-ksylen (około 95% wag.). Półprodukt ten oczyszcza się w statycznym aparacie do krystalizacji ze stopu, z urządzeniem chłodniczym pracującym w temp. od -45°C do

-60°C. Ciepło odzyskiwane w kondensatorze pierwszego etapu destylacji wykorzystuje się do odparowywania w drugim etapie, co pozwala na zmniejszenie kosztów energetycznych o 20 - 40% w porównaniu do technologii konwencjonalnej. Produkcyjny meta-ksylen ma czystość 99,5%, a uboczny etylobenzen - 99,6%, dzięki czemu nadaje się do produkcji polistyrenu.

Firma zapowiada, że nakłady inwestycyjne będą mniejsze niż dla instalacji konwencjonalnych. W studium opłacalności dla wytwórni o zdolności produkcyjnej 40 tys. ton rocznie okres zwrotu nakładów inwestycyjnych oceniono na niespełna 16 miesięcy. (DR)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 5, 15

Nowy sposób oczyszczania kwasu cytrynowego

Po okresie ponad 1-roczej pracy instalacji pilotowej o wydajności 20 - 30 L/h firma *Lurgi Life Science* (Chemnitz w Niemczech) stała się gotowa do komercjalizacji nowego procesu oczyszczania kwasu cytrynowego. Koszty ruchowe powinny być w nim o około 25% mniejsze aniżeli w procesie konwencjonalnym.

W metodzie konwencjonalnej kwas cytrynowy otrzymuje się przez fermentację cukru, oddzielenie od brzezki fermentacyjnej i oczyszczenie. Podczas oddzielania dodaje się wapno, aby wytrącić cytrynian wapnia, który odfiltrowuje się i następnie rekonwertuje przez zakwaszenie kwasem siarkowym. Powstający wówczas produkt uboczny, tj. siarczan wapnia (gips) wymaga odfiltrowania i zagospodarowania.

Nowa metoda *Lurgi* jest tańsza, ponieważ nie stosuje się w niej wapna. Zamiast tego, wytrąca się proteiny i wyekstrahuje je z brzezki przez ultrafiltrację; następnie roztwór oczyszcza się przez wymianę jonową, chromatografię i odbarwanie węglem aktywnym. Z oczyszczonego roztworu kwas cytrynowy adsorbuje się na anionicie, a następnie eluuje go z żywicy wodą. Po krystalizacji otrzymuje się kwas cytrynowy w gatunku farmaceutycznym (99,89%). (DR)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 6, 17

Bezrozpuszczalnikowa metoda otrzymywania protein w postaci nanocząstek

Firma *Aphios Corp.* (Woburn, Mass. w USA), zajmująca się opracowywaniem leków, uzyskała patent USA na nadkrytyczny sposób wytwarzania nanocząstek protein o wielkości 0,5 - 5 μm , które można stosować w systemach uwalniania leków. Zaletą nowej metody w porównaniu do metod konwencjonalnych jest wyeliminowanie etapów poddawania protein działaniu rozpuszczalników organicznych, ciepła i tlenu, dzięki czemu zachowują one swoją aktywność biologiczną i strukturalną integralność.

Proteiny miesza się z gazem w komorze ciśnieniowej w temp. od -193 do +50°C pod ciśnieniem 7 - 42 MPa, ale w zasadzie proces prowadzi się w temperaturze otoczenia pod ciśnieniem 21 MPa. W trakcie uwalniania ciśnienia (dekompresji) proteiny ulegają rozdrobieniu na bardzo małe cząstki. Można tu stosować różne gazy: ditlenek węgla, azot, propan lub niechlorowane

freony, przy czym niektóre gazy działają specyficznie na określone proteiny.

Metoda przeznaczona jest do przetwarzania leków antyrakowych i innych, będących jeszcze w stadium rozwoju. Zarówno sam proces jak i poszczególne leki będą oferowane za licencją – osobno lub w ramach umów pakietowych (*package deals*). (DR)

Chem. Eng. News 2000, 107, nr 6, 19

Nowe zastosowania mała znanego związku chemicznego

Dzięki nowemu procesowi wytwarzania, opracowanemu przez Asahi Chemical Industry Co. (Tokio) i Hokkaido University (Sapporo w Japonii) związek chemiczny, który miał dotychczas tylko ograniczone zastosowania w przemyśle kosmetycznym, będzie można wykorzystywać jako biocyd, fungicyd i repelent insektów. Związkiem tym jest beta-tujaplicyna (4-izopropylotropolon), znany w Japonii jako hinokitiol. Jest on obecnie sprzedawany po cenie 1500 – 2000 USD za kilogram. Asahi oczekuje, że nowy proces pozwoli na obniżenie ceny co najmniej o połowę.

W opatentowanym procesie Asahi, 1-izopropylcyklopentadien (1-iPrCPD) otrzymuje się w reakcji cyklopentadienylo-metalu (CPD-metal) z izopropylbromkiem w aprotycznym rozpuszczalniku polarnym jak sulfotlenek dwumetylu (DMSO). Rozpuszcza on surowiec, tj. CPD-metal, ale nie rozpuszcza powstałego 5-iPrCPD, który jest następnie konwertowany do 1-iPrCPD w temperaturze 0 – 30°C. Wytworzony 1-iPrCPD w reakcji z chlorkiem kwasu dichlorooctowego w temp. od -10 do +10°C daje odpowiedni addukt ketenowy, który w temp. 50 – 140°C w mieszaninie rozpuszczalników rozkłada się na hinokitiol.

Asahi podkreśla, że konwencjonalna metoda także wychodzi z CPD, ale jest znacznie droższa, ponieważ stosuje odczynnik *Grignarda* i wymaga kosztownych chemikaliów. Uruchomienie instalacji półprzemysłowej planowane jest na początek przyszłego roku. (DR)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 7, 19

Nagroda Perkina za ciekłe membrany

Za wybitny wkład w przemysłowe badania nad technologią membranową i wynalazek ciekłych membran profesor *Norman N. Li* otrzymał medal Perkina 2000 – prestiżową nagrodę przyznaną co roku przez amerykańską sekcję SCI w Londynie za osiągnięcia w zakresie chemii stosowanej.

Norman N. Li przepracował ponad 35 lat w amerykańskim przemyśle chemicznym, najpierw w firmie Exxon, potem UOP (Des Plaines, Ill.), a następnie AlliedSignal, gdzie zajmował się technologią adsorpcyjną Sorbex i wynalazł sposób oddzielania chlorku winylidenu i innych produktów ubocznych od związków chlorofluorowęglowych. Pracując w laboratorium badawczym Exxon nad zastosowaniem polimerowych membran do rozdzielania węglowodorów, podczas rutynowego pomiaru napięcia powierzchniowego na granicy faz olej/woda zaobserwował zjawisko, które doprowadziło go do wynalazku ciekłych membran. Membrany ciekłe stanowią ultracienkie warstewki wody lub

substancji organicznej, stabilizowane molekułami surfaktantu i innych dodatków. Otrzymuje się je metodą emulsyjną w postaci aglomeratu mikrometrowych kropelek. Można je umieszczać w porach folii polimerowych lub wewnątrz włókien kanalikowych. Wszystkie te metody mają na celu maksymalizowanie powierzchni właściwej membrany.

Molekuły powierzchniowo czynne ulegają samorzutnemu uporządkowaniu z wytworzeniem cienkich warstewek na granicy faz olej/woda. Powstające *in situ* ciekłe warstewki międzyfazowe są bardzo jednorodne, w przeciwieństwie do filmów polimerowych otrzymanych w bardziej skomplikowany sposób, które mogą zawierać bardzo małe pory zakłócające proces rozdzielania. Być może najważniejszą cechą membran ciekłych jest jednak ogromna poprawa wydajności rozdzielania w porównaniu do ich odpowiedników stałych, ponieważ szybkość dyfuzji w cieczach może być 100 tysięcy razy większa niż w ciałach stałych. Dlatego membrany ciekłe ułatwiają przenoszenie masy: mogą one bowiem służyć nie tylko do fizycznego rozdzielania, ale i aktywnego przenoszenia materiału przez granicę faz. Ma to miejsce wtedy, gdy reakcję chemiczną przeprowadza się bezpośrednio w stabilizowanej membranie ciekłej.

W jednym z rozwiązań tego typu (ciekłe membrany we włóknach kanalikowych) kropelki fazy ciekłej (roztwór stripingowy) powleka się ciekłą membraną, która zawiera organiczne środki kompleksujące. Gdy do zawiesiny kropelek wprowadzić ściek zawierający cynk, stront lub inne metale ciężkie, to po zewnętrznej stronie membrany zasilanej roztworem roboczym, powstają metaloorganiczne kompleksy, które szybko dyfundują ku stronie wewnętrznej membrany do roztworu stripingowego. Roztwór ten zawiera środki rozkładające kompleks. Jony metalu zatrzymywane są w roztworze stripingowym, a uwolnione molekuły organiczne ponownie tworzą kompleksy z jonami metalu w roztworze zasilającym.

Technologię tę zastosowano w dwóch instalacjach do uzdatniania wody gruntowej, zbudowanych w Baltimore (Md. w USA). Jedna z nich, uruchomiona w marcu 1999 r. służy do usuwania chromu(VI). Drużga miała być oddana do użytku w kwietniu br. Instalacje tego typu pozwalają na zmniejszenie stężeń jonów metali od 100 – 1000 ppm do około 0,05 ppm i dają stężone roztwory stripingowe np. do 20% Cr(VI), nadające się na sprzedaż lub do ponownego wykorzystania. Ciekłe membrany można też stosować w remediacji środowiska, m. in. do odzyskiwania ze ścieków fenolu i toksycznych metali ciężkich.

W 1995 roku prof. *N. N. Li* podjął pracę w firmie konsultingowej NL Chemical Technology w Mount Prospect, gdzie prowadzi badania nad zastosowaniem polimerów kompozytowych w membranach do osmozy odwróconej. Celem badań jest opracowanie membran dla wysokowydajnych instalacji do odsalania wody morskiej i oczyszczania wody odpadowej, które byłyby tańsze i łatwiejsze do prowadzenia aniżeli jednostki pracujące obecnie pod wysokim ciśnieniem. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 10, 60

Ochrona środowiska

Produkcja kwasu siarkowego w elektrowni

Na wiosnę 2001 roku firma FirstEnergy uruchomi w Eastlake (USA) pierwszą przemysłową instalację pokazową do konwersji SO_2 pochodzącego ze spalania wysokozasiarczonego węgla z Ohio, na sprzedażny kwas siarkowy. Będzie w niej stosowany proces elektrokatalitycznego utleniania (ECO) firmy Powerspan Corp., zaadaptowany w projekcie za 10,5 mln USD, finansowanym przez FirstEnergy i Ohio Coal Development Office.

Proces ECO opracowano z myślą o równoczesnym zmniejszeniu emisji tlenków azotu (NO_x), a także zawieszonych pyłów i rtęci. W procesie tym gazy są najpierw rozkładane na pierwiastki, a następnie rekombi-

nowane. W efekcie końcowym otrzymuje się kwas siarkowy i kwas azotowy. FirstEnergy przewiduje, że koszty zainstalowania procesu w Eastlake będą o 25% mniejsze, a koszty ruchowe mniejsze o 50% niż w stosowanych obecnie metodach obniżania emisji NO_x takich jak np. redukcja katalityczna, która dla gazów ze spalania wysoko zasiarczonego węgla jest mniej skuteczna, a poza tym daje produkty uboczne wymagające zagospodarowania.

Instalacja pokazowa w Eastlake będzie oczyszczała gazy spalinowe z bloku o mocy 50 MW w elektrowni. Emisja NO_x powinna się zmniejszyć o ponad 70%, SO_2 o 50%, rtęci o 70% i pyłów zawieszonych o 90%. (DR)

Sulphur 2000, 78, nr 269, 10

Różne

Wielościennie nanorurki z ostrymi końcówkami

Fizycy z Uniwersytetu Kalifornijskiego i Lawrence Berkeley National Laboratory wynaleźli prostą i niezawodną metodę złuszczenia i zaostrzenia końcówki wielościennej nanorurki węglowej [*Nature 2000, 46, 586*]. „Struganie” długiej, sztywnej, wielościennej nanorurki (zawierającej być może całe tuziny koncentrycznych nanorurek) z wytworzeniem mikroskopijnej ostrej końcówki, złożonej z jednej lub kilku nanorurek, daje idealną strukturę do takich zastosowań, jak np. końcówka sondy mikroskopu skaningowego lub mikros-

kopu polowego, elektroda umieszczana w komórkach biologicznych albo mechaniczne nanołożyska.

Kształt wielościennej nanorurki zmianiano przez kontaktowanie jej końcówki z elektrodą doprowadzającą prąd o specyficznym napięciu i natężeniu, który powodował odparowywanie warstw zewnętrznych. Proces można powtarzać wielokrotnie, zależnie od potrzeb. Końcowym efektem takiego działania jest zwięzająca się stopniowo wielościenna nanorurka z mikroskopijną ostrą końcówką. (DR)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 33, 32

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ

Degussa-Hüls buduje nową instalację sadzy przemysłowej w Ameryce Południowej

Degussa-Hüls AG (Frankfurt/M) buduje w Paulinia k. Sao Paulo (Brazylia) jedną z najnowocześniejszych fabryk sadzy przemysłowej dla potrzeb rozwijającego się tam przemysłu samochodowego. W pierwszej fazie budowy instalacja ma osiągnąć zdolność produkcyjną do 60 tys. t/r sadzy i rozpocząć produkcję na początku roku 2002. Realizowane są tutaj dwa cele. Po pierwsze, firma wypełnia regionalną lukę w Brazylii, co oznacza, że wkrótce będzie mogła zaopatrywać tamtejsze zakłady swoich światowych odbiorców sadzy gumowej, i po drugie – będzie uczestniczyć w brazylijskim boomie gospodarczym. Według oceny poważnych ekonomistów, sam przemysł oponiarski zwiększy swoje zapotrzebowanie na sadzę przemysłową o 4 do 5% rocznie. W ubiegłych latach przemysł samochodowy zainwestował miliardy dolarów w tym kraju, który obecnie zajmuje piąte miejsce w świecie. W związku z tym znacznie wzrosło zapotrzebowanie na opony i techniczne artykuły gumowe, które są obecnie najważniejszym obszarem zastosowań dla sadzy przemysłowej z nowej instalacji.

Degussa-Hüls należy do największych producentów sadzy przemysłowej w świecie ze swoimi 15 lokalizacjami w Europie, Ameryce Płn, Azji i Afryce Płd, o łącznej zdolności produkcyjnej 1,2 mln ton rocznie. (MG)

Degussa-Hüls inf. nr 88/00

Degussa-Hüls planuje ofensywę w branży funkcjonalnych silanów

W okresie 19 – 22.11. ub. roku Degussa-Hüls zorganizowała w Osaka (Japonia) konferencję, której zasadniczym celem było dalsze otwarcie rynków w Azji, szczególnie w zakresie funkcjonalnych silanów.

Branża funkcjonalnych silanów z bazą w Sivento należy do kluczowych wydziałów Degussa-Hüls i jest jednym z najsilniej rozwijających się rynków chemii specjalnej. Znajdują one zastosowanie m. in. do wytwarzania wzmocnionych włóknem szklanym tworzyw sztucznych, do produkcji nowoczesnych kabli, farb i lakierów utwardzanych UV, klejów i materiałów uszczelniających oraz w przemyśle budowlanym do hydrofobizacji.

Już dzisiaj Degussa-Hüls zajmuje jedną z czołowych pozycji na światowym rynku funkcjonalnych silanów. Przez celowe inwestycje i ofensywną strategię

zbytu pozycja ta ma się umocnić. I tak np. w 1999 r. w parku chemicznym Bitterfeld-Wolfen uruchomiono kosztem 30 mln USD nową wytwórnię tetrachlorku krzemu o wysokiej czystości, a obecnie rozszerza się (kosztem 150 mln USD) zdolności produkcyjne instalacji chlorosilanów i funkcjonalnych silanów w Rheinfelden, Bitterfeld, Antwerpii i Mobile (Alabama).

Degussa-Hüls zamierza też budować dalsze wytwórnie w Azji. Stosunkowo wysoki wzrost gospodarczy krajów azjatyckich sprawia, że rynek funkcjonalnych silanów rozwija się tam ponadprzeciętnie. Degussa oczekuje znacznego wzrostu udziału tego regionu w najbliższych latach w obrotach w branży funkcjonalnych silanów. Siventto działa już w Japonii poprzez Nippon Aerosil (Tokio), która posiada 80% udziałów w Degussie i tworzy spółkę jv. z Mitsubishi Materials Corp. (Tokio) w zakresie produkcji krzemionki pirogennej Aerosil. (MG)

Degussa-Hüls inf. nr 85/00

Degussa-Hüls zapewnia sobie technologię w dziedzinie chemii specjalnej

W październiku ub. roku na targach specjalistycznych CPPhI w Mediolanie Degussa-Hüls zawarła na okres trzech lat umowę o współpracy badawczo-produkcyjnej z amerykańskim przedsiębiorstwem MediChem Life Sciences (Chicago). Firma ta zajmuje się zarówno wynajdywaniem nowych struktur dla farmaceutycznych substancji biologicznie czynnych, jak i opracowywaniem technologii ich wytwarzania.

Degussa-Hüls będąca jednym z największych dostawców substancji biologicznie czynnych i półproduktów dla przemysłu Life Science, umacnia w ten sposób swoją obecność w USA, zapewniając sobie dostęp do ważnych technologii wytwarzania biokatalizatorów, stosowanych np. w produkcji enancjomerowoczystych substancji czynnych. Z kolei MediChem może dzięki temu oferować swoim klientom pełny zakres usług – od opracowywania technologii aż do produkcji farmaceutycznych substancji biologicznie czynnych. Do dyspozycji stoją posiadające certyfikat GMP instalacje Degussy-Hüls w Hanau, Radebeul k. Drezna oraz Ham we Francji.

MediChem opracowuje na zamówienie technologie wytwarzania substancji czynnych dla leków kooperując także z wysoko wyspecjalizowanymi początkującymi przedsiębiorstwami, które ~ 3/4 wszystkich nowych syntetycznych substancji czynnych przekazują do badań klinicznych. Firmy te dysponują z reguły zdolnością produkcyjną tylko do badań przedklinicznych. Współpraca między MediChem a Degussą-Hüls stwarza tym firmom szansę nabywania od jednego dostawcy produktu w ilościach gramowych, kilogramowych, a nawet wielotonowych (*seamless supply*).

W ten sposób Degussa-Hüls otwiera się na nowe kręgi klientów, zwłaszcza w USA, a dotychczasowym klientom może oferować dodatkowe usługi przez wczesne przystąpienie do projektów inwestycyjnych.

Feinchemie będzie jednym z kluczowych wydziałów nowego przedsiębiorstwa pn. Degussa AG, które ma powstać z połączenia Degussa-Hüls z SKW Trostberg. Obecnie Degussa-Hüls należy do największych w świecie przedsiębiorstw w zakresie chemii specjalnej. (MG)

Degussa-Hüls inf. nr 83/00

Współpraca firm Degussa-Hüls oraz Krupp Uhde w zakresie tlenku propylenu

Współpraca ogranicza się wyłącznie do opracowania nowego procesu produkcyjnego. Tlenek propylenu jest podstawowym produktem o ponadprzeciętnym tempie wzrostu, służącym głównie do wytwarzania półproduktów dla poliuretanu i żywic poliestrowych.

Według nowej technologii, tlenek propylenu otrzymuje się przez katalityczne utlenianie propylenu nadtlakiem wodoru. Degussa-Hüls opracowała katalizator i ustaliła najważniejsze parametry procesu. Połączenie wiedzy technologicznej Degussy w tym zakresie z *know-how* Krupp Uhde w zakresie techniki inżynierskiej i budowy instalacji ma doprowadzić do wdrożenia nowej technologii na skalę przemysłową, a następnie do jej oferowania na zasadzie licencji.

Obecnie tlenek propylenu otrzymuje się głównie w procesie chlorohydrynowym i procesie: tlenek propylenu – monomer styrenu (POSM). W procesie chlorohydrynowym powstaje ług odpadowy zawierający chlorki, natomiast proces POSM generuje bardzo duże ilości monomeru styrenowego (SM) jako produktu sprzężonego. Nowa technologia ma oprócz korzystniejszych kosztów i tę zaletę, że nie powstaje w niej żaden produkt sprzężony. (MG)

Degussa-Hüls inf. nr 01/01

Pięcioletni plan Bayera podwojenia produkcji i poliwęglanowego tworzywa sztucznego Makrolonu

Firma Bayer zamierza zainwestować do roku 2005 jeden miliard EUR na zwiększenie zdolności produkcyjnej Makrolonu z obecnych 650 tys. t/r do 1,3 mln t/r do roku 2005. Celowość rozbudowy wynika przede wszystkim z ponadprzeciętnie rozwijających się rynków zbytu w regionie Azji i Pacyfiku. Bayer spodziewa się tam dwucyfrowego wzrostu produkcji poliwęglanów (PC). I tak np. w tajlandzkim Map Ta Phut zdolność produkcyjna ma wzrosnąć dwuetapowo z obecnych 50 tys. t/r do 350 tys. t w roku 2005. Plany ekspansji azjatyckiej obejmują też nową lokalizację w Parku Chemicznym Caojing w Szanghaju, gdzie w 2003 roku produkcja Makrolonu ma wynieść początkowo 50 tys. t/r, a po dalszej rozbudowie – 100 tys. t/r pod koniec 2004 r.

W Europie i USA Bayer zamierza nieprzerwanie zwiększać swój potencjał produkcyjny. W Uerdingen (Niemcy) i w Antwerpii (Belgia) do roku 2005 ma on wzrosnąć łącznie do 500 tys. t/r, a w Bayton (USA), w tym samym czasie, do 350 tys. t/r.

Ostatnim przedsięwzięciem na polu zaopatrywania rynku europejskiego jest uruchomienie w sierpniu 2000 r. nowej instalacji węglanu topionego w Antwerpii w skali 40 tys. ton o różnym stopniu lepkości. Instalacja ta dostarcza Makrolon o znakomitej jakości i nadzwyczajnych właściwościach optycznych.

Szczególną zaletą PC wynalezionej przez Bayera w 1953 roku jest wyważony profil właściwości. Jest on transparentny, odporny na uderzenie, bardzo wytrzymały mechanicznie i zachowujący swój kształt w temperaturach powyżej 100°C oraz daje się łatwo i tanio przerabiać. (MG)

Bayer inf. (2000-0639)

Czy można otrzymać fulleren wyłącznie azotowy?

Od pewnego czasu naukowcy zajmują się wizjami licznych analogów słynnej molekuly C_{60} , ale chyba żaden z nich nie jest tak egzotyczny jak ten składający się całkowicie z azotu. *M. Riad Manaa*, chemik-teoretyk z Lawrence Livermore National Laboratory przedstawił wyniki badań komputerowych, które sugerują, że taka superwysokoenergetyczna molekula N_{60} mogłaby się składać z sześciu biocyklicznych molekul N_{10} . *Manaa* modelował strukturę N_{10} za pomocą rozmaitych technik komputerowych opartych na teorii funkcjonalnej gęstości i metodach post-Hartree-Fock. Wyniki wskazują, że molekula N_{10} posiadałaby wiązania pojedyncze i podwójne, i byłaby dość trwała. *Manaa* przypuszcza, że sześć molekul N_{10} mogłoby być zdolne do utworzenia molekuly N_{60} w kształcie piłki nożnej. Obecnie zajmuje się on badaniem możliwości dochodzenia do N_{10} zauważając, że niedawna synteza jonu N_5^+ mogłoby być użytecznym punktem wyjścia. Co do N_{60} , to taka wysokoenergetyczna molekula, byłaby prawdopodobnie metastabilna i musiałaby być otrzymywana w ekstremalnych warunkach wysokiego ciśnienia. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 51, 22

Chemioterapia bez utraty włosów

Środki przeciwrakowe działają przeważnie na zasadzie uśmiercania komórek podziałowych. Efekt ten nie ogranicza się jednak tylko do komórek rakowych, ale obejmuje też m. in. folikulinowe komórki włosowe, które w czasie chemioterapii ulegają uszkodzeniu, objawiającemu się wypadaniem włosów. Sytuacja może się jednak zmienić dzięki związkom zsyntetyzowanym ostatnio w Glaxo Wellcome w Research Triangle Park (NC). Związki te hamują działanie enzymu powodującego podział folikulinowych komórek włosowych sprawiając, że stają się one mniej wrażliwe na działanie środków przeciwrakowych. Związki firmy Glaxo Wellcome, naniesione na skórę szczurów przed chemioterapią, wyraźnie zapobiegały wypadaniu włosów u połowy tych zwierząt. Dalsze 20% było chronione częściowo. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 2, 25

Badanie bioaktywności pochodnych wankomycyny

Wankomycyna jest często uważana za antybiotyki ostatniej szansy, ale niektóre bakterie już uodporniają się nawet na nią. Pewnym wyjściem z tej sytuacji jest dołączenie do wankomycyny podstawników hydrofobowych. Zespół badawczy z Princeton University badał rolę takich podstawników zmieniając ich położenie w cząsteczce. Stwierdzono, że pochodne wankomycyny są bardziej aktywne od samej wankomycyny, zarówno wobec wrażliwych jak i odpornych bakterii. Badacze przygotowali również pewien zestaw związków, w których kieszeń antybiotyku wiążąca peptyd była

uszkodzona, aby stwierdzić czy wiązanie peptydu spełniało ważną rolę w skuteczności działania antybiotyku. Mimo że aktywność większości pochodnych wymaga nieuszkodzonej kieszeni peptydowej, to jedna uszkodzona pochodna zachowała swoją aktywność, co świadczy o tym, że działa ona w jeszcze inny sposób. Identyfikacja tego sposobu może doprowadzić do bardziej skutecznych antybiotyków. (MG)

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

Oglądanie pojedynczych atomów

Mikroskopy elektronowe są już od dawna używane do przedstawiania pojedynczych atomów, jednak ich identyfikacja nie jest możliwa. Obecnie zespół naukowców japońskich i francuskich posłużył się podobną techniką – electron energy-loss spectroscopy (EELS) – do wykrywania i rozpoznawania pojedynczych atomów. Zespół Japan Science and Technology Corp. i Meijo University w Nagoya oraz z Uniwersytetu Paris-South w Orsay, zastosował EELS do specyficznego wykrywania pojedynczych atomów gadolinu. Każdy z tych atomów mieścił się w fullerenie (C_{82}), a same fullereny były uszeregowane w jednościennej nanorurce węglowej. Atomy gadolinu były oddzielone od siebie o 1 do 3 nm. Badacze byli w stanie uzyskać tak wysoką rozdzielczość przestrzenną oraz czułość dzięki zastosowaniu optyki elektronicznej, która zapewniła ściśle zogniskowaną wiązkę elektronów. Nanorurki węglowe stanowią idealną podstawę do przeprowadzania spektroskopii pojedynczego atomu dzięki ich słabemu sygnałowi tła w EELS. Praktyczne zastosowanie takiego podejścia do obrazowania i identyfikowania zanieczyszczeń w dużej masie materiału będzie wymagało bardziej wyszukanej optyki elektronicznej i wydajniejszych detektorów. (MG)

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

Rola sadzy w globalnym ociepleniu

Według przeprowadzonych ostatnio studiów teoretycznych, sadza emitowana w całym świecie przez takie źródła jak pojazdy i pożary może się w ogromnym stopniu przyczynić do globalnego ocieplenia. Powszecnie uważa się, że aerozole oddziałują na Ziemię chłodząco, ponieważ mają tendencję rozpraszania światła słonecznego w kierunku kosmosu. Jednak aerozole mogą również zawierać sadzę, która absorbuje światło słoneczne i wypromieniowuje je w postaci ciepła. Wpływ sadzy zawartej w aerozolach jest trudny do badania, nie tylko pod względem doświadczalnym, ale i w modelach teoretycznych. Prof. *Mark Z. Jacobson* ze Stanford University, stwierdził ostatnio, że symulacje uwzględniające sadzę pokazują, że składnik ten wykazuje bardzo duży efekt ocieplenia, wystarczający do zniwelowania efektu schładzania innych komponentów aerozolowych. Według niego, sadza może w równie wysokim stopniu przyczynić się do ocieplania globalnego jak metan. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 7, 34