

CHEMiK

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

ROK LIV

LIPIEC 2001

Nr 7

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 KROPIWNICKI, prof. dr hab. inż. Edwin
MAKAREWICZ, mgr inż. Jerzy PAPROCKI,
prof. dr hab. inż. Iwo POLLO, dr inż. Józef SAS,
prof. dr hab. inż. Józef SZARAWARA, dr inż. Ryszard
ŚCIGAŁA, prof. dr hab. inż. Jerzy WASILEWSKI,
prof. dr hab. inż. Stefan ZIELIŃSKI (przewodniczący)

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

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

DOROTA KOPYTO, WITOLD GNOT, GINTER NAWRAT –
**Przegląd metod otrzymywania tworzyw katodowych
o niskim nadpotencjale wodoru.** 175

WALDEMAR LIPIŃSKI, JAN OGONOWSKI, MARIA UHNIAT –
Stabilizacja poliolefin 179

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

Trendy ekorozwoju w przemyśle chemicznym.
Krynica, 16 – 18 maja 2001 r.
– Anna Czumak-Bieniecka. 185

**V Konferencja „Technologie bezodpadowe
i zagospodarowanie odpadów w przemyśle
chemicznym i w rolnictwie.**
Łukęcin, 29 maja – 1 czerwca 2001 r.
– Ryszard J. Kaleńczuk, Kazimierz Kałucki. 188

**V Międzynarodowa Konferencja
nt. Technologii mikroreakcyjnej (IMRET 5).**
Strasbourg/Francja, 27–30 maja 2001 r. 189

III Europejski Kongres Inżynierii Chemicznej,
Norymberga/Niemcy, 26–28 czerwca 2001 r. 189

Z PÓŁKI KSIĘGARSKIEJ

J.H. Clerk, C.N. Rhodes: **Clean Synthesis Using
Porous Inorganic Solid Catalysis
and Supported Reagents** – Zenon Sarbak 190

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W STATYSTYCE

Przedsiębiorstwa, zatrudnienie, płace w 2000 r. 191

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE 194

ZAGRANICZNE ZGŁOSZENIA PATENTOWE 195

NOWINY TECHNOLOGICZNE 196

PRZEMYSŁ CHEMICZNY ZA GRANICĄ III okł.

ZE ŚWIATA NAUKI I TECHNIKI II okł.

Prezentacje:

Grupa ANWIL IV okł.

Wydawanie czasopisma jest dofinansowane
przez Komitet Badań Naukowych

Druk ukończono w lipcu 2001. Cena 1 egz. poza prenumeratą 15,00 zł (VAT 0%)

ZW



CHEMPRESS

Szanowni Państwo, Drodzy Czytelnicy,

Prostota i proekologiczny charakter wytwarzania, a także czystość uzyskiwanych produktów – to najważniejsze powody, dla których do produkcji wielu substancji wybiera się metody elektrochemiczne. Pani *Dorota Kopyto* i Panowie *Witold Gnot* i *Ginter Nawrat* z Politechniki Śląskiej dokonali przeglądu metod otrzymywania tworzyw katodowych o niskim nadpotencjale wodoru pod kątem poprawy wskaźników ekonomicznych procesów, w których na katodzie wydziela się wodór. Z przeglądu tego wynika, że przydatność elektrody jest zdeterminowana nie tylko jej elektroaktywnością, ale także stabilnością w warunkach elektrolizy; w efekcie o doborze materiału elektrodowego decyduje kompromis pomiędzy ceną, aktywnością i stabilnością powierzchni katody w czasie.

Stosowanie poliolefin w wyrobach przemysłowych przeznaczonych do długotrwałego użytkowania wymaga układów stabilizujących ich właściwości, przede wszystkim zabezpieczenia przed procesami destrukcji termiczno-utleniającej i promieniowaniem UV. Pani *Maria Uhniat* i Pan *Waldemar Lipiński* z ICSO „Błachownia” wspólnie z Panem *Janem Ogonowskim* z Politechniki Krakowskiej omówili grupy stabilizatorów i mechanizmy ich działania oraz pokazali efekty wzajemnego oddziaływania różnych stabilizatorów i metody oceny ich skuteczności działania.

W niniejszym numerze szczególnie polecamy – obok artykułów – informacje o odbytych w kraju i za granicą konferencjach i kongresach.

W kraju, wobec uchwalonego niedawno Prawa Ochrony Środowiska i Ustawy o Odpadach, z pewnością zainteresują Państwa ważne ustalenia trzeciej Konferencji Przemysłu Chemicznego, w tym roku pt. „Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym”. W niniejszym numerze Chemika znajdziecie Państwo treść rezolucji przyjętej na zakończenie Konferencji oraz treść listu intencyjnego w sprawie powołania Technicznej Grupy Roboczej Przemysłu Chemicznego ds. Najlepszych Dostępnych Technik (BAT). W kolejnych wydaniach będziemy sukcesywnie informować o postępach we wprowadzaniu Dyrektywy IPPC do polskiej praktyki przemysłowej.

Działaniom na rzecz rozwoju technologii nisko-odpadowych poświęcono piąte już, doroczne spotkanie chemików w Łukęcinie. O konferencji i dyskusji panelowej pt. „Technologie bezodpadowe – chronić czy zapobiegać?” piszą Panowie *Ryszard Józef Kaleńczuk* i *Kazimierz Kałucki*, z Politechniki Szczecińskiej.

Na zakończenie, obok innych nowin technologicznych, polecamy informację o niezwykłych zaletach nadkrytycznego CO₂ i pierwszym katalizatorze homogennym, który selektywnie utlenia w powietrzu związki organiczne w warunkach pokojowych.

Zapraszamy do lektury.

Redakcja

STRESZCZENIA

Kopyto D., Gnot W., Nawrat G.: PRZEGLĄD METOD OTRZYMYWANIA TWORZYW KATODOWYCH O NISKIM NADPOTENCJALE WODORU

Chemik 2001, 54, nr 7, s. 175

Prezentowano cele i ogólne zasady otrzymywania tworzyw katodowych o obniżonym nadpotencjale wodoru. Opisano metody uzyskiwania powłok elektrokatalitycznych aktywnych o właściwościach umożliwiających poprawę wskaźników ekonomicznych procesów, w których produktem końcowym jest wodór. Uznano, że o przydatności elektrody w danym procesie nie decyduje tylko jej elektroaktywność, ale przede wszystkim stabilność w warunkach elektrolizy. W praktyce, dobór materiału elektrodowego oparty jest na kompromisie między ceną, aktywnością i stabilnością aktywności powierzchni katody w czasie.

Lipiński W., Ogonowski J., Uhniat M.: STABILIZACJA POLIOLEFIN

Chemik 2001, 54, nr 7, s. 179

W artykule omówiono grupy stabilizatorów i mechanizmy ich działania podczas przetworstwa polietylenu. Przedstawiono rodzaje efektów wzajemnego oddziaływania stabilizatorów oraz metody oceny skuteczności działania antyutleniających.

CONTENTS

Kopyto D., Gnot W., Nawrat G.: A REVIEW OF METHODS FOR MANUFACTURING CATHODE MATERIALS WITH LOW HYDROGEN OVERPOTENTIAL

Chemik 2001, 54, no. 7, p. 175

Targets and general principles for making the title materials are presented. Methods for obtaining active electrocatalytic coatings with properties making it possible to improve economic indexes of processes providing hydrogen as the endproduct are also described. It was found that the usability of an electrode in a given process is conditioned not only by its electroactivity, but mostly by its stability under electrolysis conditions. In practice, the choice of an electrode material is based on a compromise between price, activity and stability of cathode surface activity in time.

Lipiński W., Ogonowski J., Uhniat M.: STABILIZATION OF POLYOLEPHINES

Chemik 2001, 54, no. 7, p. 179

In the paper, groups of stabilizers and mechanisms of their operation during processing of polyethylene are discussed. Kinds of stabilizer interaction effects are presented, as well as methods for the assessment of antioxidants performance.

**Podczas Zgromadzenia
Ogólnego Polskiej Izby
Przemysłu Chemicznego – Związku
Pracodawców,
3 lipca br. odbyły się wybory nowego
Prezesa PIPCh-ZP.**

**Nowym Prezesem
Polskiej Izby Przemysłu
Chemicznego – Związku
Pracodawców jest**

pan dr inż. Ryszard Ścigała.

**Gratulacje i najlepsze życzenia
składa**

**Kolegium Redakcyjne
miesięcznika Chemik**

Przegląd metod otrzymywania tworzyw katodowych o niskim nadpotencjale wodoru

Dorota KOPYTO, Witold GNOT, Ginter NAWRAT

Metody elektrochemiczne są chętnie brane pod uwagę podczas wyboru sposobu produkcji wielu substancji chemicznych ze względu na prostotę produkcji, jej proekologiczny charakter oraz czystość uzyskiwanych produktów. O praktycznym zastosowaniu metod elektrochemicznych decyduje przede wszystkim jakość i dostępność materiałów elektrodowych i diafragmowych, a także w dalszej kolejności warunki elektrolizy.

Produkty otrzymywane metodami elektrochemicznymi mają stosunkowo wysoki udział kosztów zużycia energii elektrycznej, który wynosić może nawet 50% kosztów bezpośrednich. Obniżenie kosztów zużycia energii elektrycznej mogłoby preferować te metody i obniżyć koszty produkcji substancji, których nie można opłacalnie otrzymywać innymi metodami, a które wytwarzane są na ogromną skalę przemysłową, np. chlor i wodorotlenek sodu. Dlatego też procesy syntezy elektrochemicznej są obiektem ciągłej optymalizacji, której najważniejszym celem jest poprawa wskaźników ekonomicznych, a szczególnie obniżenie jednostkowego zużycia energii elektrycznej Z_j , które wyraża się wzorem:

$$Z_j = \frac{E_z \cdot 100}{m_h \cdot W_p} \quad [\text{kWh} / \text{kg}] \quad (1)$$

gdzie: E_z – napięcie na zaciskach elektrolizera, V
 m_h – równoważnik elektrochemiczny, kg/kA·h
 W_p – wydajność prądowa, %

Na wartość tego zużycia, oprócz istoty samego procesu i właściwego doboru warunków prowadzenia procesu, mają wpływ te czynniki, które decydują o wielkości napięcia zaciskowego w elektrolizerze, tzn. potencjały i nadpotencjały anody i katody, spadki napięcia w roztworze elektrolitu, separatorach i elementach rozpraszających prąd w elektrolizerze. Wśród nich na szczególną uwagę zasługują nadpotencjały elektrod, które zależą głównie od zastosowanych tworzyw elektrodowych.

Jednym z najważniejszych przemysłowych procesów elektrochemicznych jest elektroliza wodnych roztworów chlorków alkalicznych. Wraz z pojawieniem się nowych rodzajów diafragm i stałowymiarowych, aktywowanych anod tytanowych o zwiększonej żywotności, coraz większą uwagę kieruje się na poprawę właściwości materiałów katodowych w celu obniżenia strat energii elektrycznej związanej z nadpotencjałem wodoru.

Nadpotencjał elektrod

Nadpotencjał elektrody η definiuje się jako różnicę między potencjałem elektrody spolaryzowanej E_j (gdy przepływa przez nią prąd o gęstości j) a wartością równowagową tego potencjału E_r (gdy $j = 0$):

$$\eta = E_j - E_r \quad [\text{V}] \quad (2)$$

Nadpotencjał jest wywoływany przez czynniki hamujące przebieg reakcji elektrodowych, a w szczególności przez [1]:

- ♦ procesy transportu jonów przez warstwę przyelektrodową,
- ♦ przekazywanie ładunku między elektrodą a składnikami roztworu, tzw. proces przeniesienia ładunku,
- ♦ reakcje chemiczne poprzedzające proces przekazania ładunku lub następujące po nim,
- ♦ transport produktu reakcji elektrodowej od powierzchni elektrody w głąb roztworu.

Nadpotencjał stanowi zatem sumę nadpotencjałów: dyfuzyjnego (stężeniowego) η_d , aktywacyjnego η_{ak} i chemicznego (reakcji) η_r :

$$\eta = \eta_d + \eta_{ak} + \eta_r \quad [\text{V}] \quad (3)$$

Różnicę między potencjałem elektrody, na której wydzielą się wodór przy danej gęstości prądu j , a potencjałem równowagowym elektrody wodorowej w warunkach standardowych w tym samym roztworze, definiuje się jako nadpotencjał wodoru. Proces ten przebiega na różnych metalach według różnych mechanizmów i z większym lub mniejszym nadpotencjałem.

Szybkość reakcji elektrodowej limitowana jest etapem najwolniejszym. W przypadku procesu wydzielania wodoru prowadzonego w warunkach dużego stężenia jonów OH^- lub H_3O^+ , etapem limitującym szybkość całego procesu jest przekazywanie ładunku. Wówczas, przy założeniu, że proces przebiega przy dużej gęstości prądu (w stosunku do gęstości prądu wymiany j_0), wartość nadpotencjału opisana jest empirycznym równaniem Tafela:

$$\eta = a + b \cdot \log j \quad [\text{V}] \quad (4)$$

gdzie:

$$a = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln j_0 \quad (5)$$

$$b = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \quad (6)$$

a, b – współczynniki równania Tafela, V

j – gęstość prądu, A/cm²

j_0 – gęstość prądu wymiany, A/cm²

R – uniwersalna stała gazowa, $R = 8,314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$

T – temperatura, K

α – współczynnik przejścia

n – ilość elektronów wymienionych w reakcji elektrodowej,

F – stała Faraday'a, 96485 A·s/mol

Mgr inż. Dorota KOPYTO, prof. dr hab. inż. Witold GNOT i dr inż. Ginter NAWRAT pracują w Instytucie Chemii, Technologii Nieorganicznej i Elektrochemii Politechniki Śląskiej w Gliwicach.

Wielkości a i b są stałe w danej temperaturze i dla danej elektrody. Równanie to obowiązuje dla szeregu materiałów katodowych w zakresie gęstości prądu od 10^{-9} do 10 A/cm².

Nadpotencjał dla reakcji katodowych przyjmuje wartości ujemne, dla anodowych dodatnie. Współczynnik a równy jest liczbowo nadpotencjałowi dla gęstości prądu równej jedności i zależy od rodzaju metalu, stanu jego powierzchni, składu elektrolitu oraz temperatury. Wartość stałej a charakteryzuje stopień nieodwracalności procesu zachodzącego na elektrodzie. Stała b , tzw. nachylenie *tafelowskie*, wyraża zmianę nadpotencjału na jednostkę logarytmu gęstości prądu. Im niższe nachylenie *tafelowskie*, tym lepsze właściwości katalityczne elektrody.

Procesy elektrodowe, w których uczestniczą cząstki elektroaktywne ulegające adsorpcji chemicznej, noszą nazwę procesów elektrokatalitycznych. Elektroliza wiąże właściwości fizyczne i chemiczne materiału elektrody z szybkością i selektywnością zachodzących na jej powierzchni reakcji elektrochemicznych.

Procesy elektrokatalityczne mają wiele cech wspólnych ze zwykłymi reakcjami chemicznymi w katalizie heterogennej. W obu przypadkach główną rolę odgrywają procesy adsorpcji. Procesy elektrokatalityczne mają jednak pewne cechy szczególne, odróżniające je od zwykłej katalizy chemicznej. Podstawową jest zależność szybkości reakcji nie tylko od składu reagentów, temperatury i stanu powierzchni katalizatora, ale także od potencjału elektrody – katalizatora. Na powierzchni elektrody potencjał elektryczny może zostać zmieniony w zakresie kilkunastu dziesiątych wolta, a w wyniku tego szybkość reakcji elektrodowej może ulec zmianie o kilka rzędów.

Jedną z przyczyn hamowania procesów elektrodowych jest obsadzanie miejsc katalitycznie aktywnych przez elektronieatywne składniki roztworu elektrolitu. Uniemożliwia to substancjom elektroaktywnym dostęp do tych miejsc. Hamowanie procesów elektrodowych może być również wywołane przez wytworzenie pasywnych warstewek tlenkowych w miejscach katalitycznie aktywnych i przez adsorpcję mniej aktywnych produktów pośrednich procesu elektrodowego [2].

W ogólnym przypadku zmniejszenie napięcia na elektrolizerze można osiągnąć przez rozwinięcie powierzchni albo przez dobór materiału o obniżonym nadpotencjale w stosunku do rozpatrywanej reakcji wydzielania wodoru.

Elektroaktywność tworzyw elektrodowych

Właściwości elektrokatalityczne metali w procesie wydzielania wodoru wiążą się ściśle z ich położeniem w układzie okresowym pierwiastków. Dla metali przejściowych, należących do bloku „d”, aktywność zwiększa się wraz ze wzrostem liczby elektronów „d” w powłoce walencyjnej. Po zapełnieniu orbitali „d” aktywność gwałtownie maleje [3].

Parametrem określającym aktywność elektrokatalityczną materiałów elektrodowych jest gęstość prądu

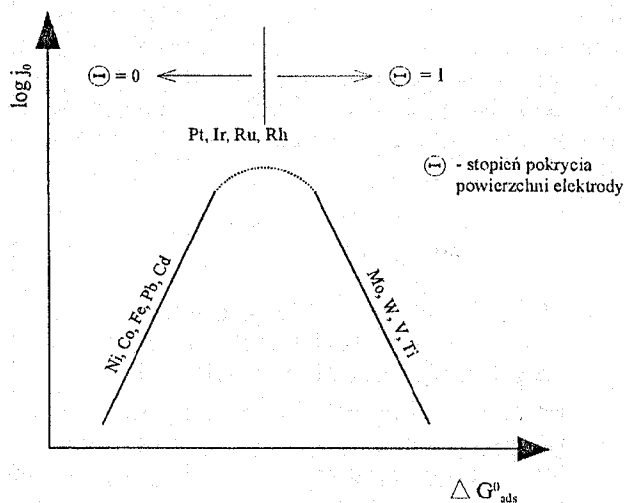
wymiany j_0 . Wielkość ta określa szybkość procesu elektrodowego przy potencjale równowagowym E_0 , jest miarą odwracalności układu elektrochemicznego i jest wprost proporcjonalna do stałej szybkości reakcji k . Liniowy wzrost nadpotencjału w miarę zwiększania gęstości prądu opisany jest zależnością:

$$\eta = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \log \frac{j}{j_0} \quad [\text{V}] \quad (7)$$

która w przypadku znacznej polaryzacji katodowej przyjmuje postać równania *Tafela*.

Stwierdzono, że aktywność elektrokatalityczna zależy od ciepła adsorpcji wodoru na powierzchni elektrody. Im ciepło to jest większe, tym niższym nadpotencjałem wodoru charakteryzuje się dany metal.

Badając zależność logarytmu gęstości prądu wymiany ($\log j_0$) w procesie wydzielania wodoru od siły wiązania metal-wodór (ΔG_{ads}), otrzymano krzywą o kształcie trójkąta, nazwaną krzywą „wulkaniczną” (rys. 1).



Rys. 1. Zależność gęstości prądu wymiany od energii wiązania metal-wodór

Pozycja metalu na krzywej „wulkanicznej” określa jego właściwości elektrokatalityczne. Na jej wierzchołkach znajdują się metale szlachetne (Pt, Ir, Ru, Rh) najbardziej aktywne w procesie wydzielania wodoru; metale tworzące słabe wiązania Me-H (Ni, Co, Fe, Pb, Cd) umiejscowione na odcinku rosnącej krzywej, a metale silnie adsorbujące wodór (Mo, W, V, Ti) na odcinku krzywej malejącej [4].

O ile istnieje stosunkowo prosta korelacja dla czystych metali, to o wiele trudniej jest przewidzieć, jakie właściwości w stosunku do procesu wydzielania wodoru, będą miały materiały o złożonej budowie. W przypadku czystych metali są niske szanse na znalezienie materiału o satysfakcjonujących właściwościach, ponieważ każdy metal ma już swoją stałą pozycję na

krzywej „wulkanicznej”. Dlatego aktywacja katod może być dokonana przez modyfikację powierzchni wpływając w ten sposób na rozwinięcie powierzchni oraz na stan energetyczny półproduktu.

Należy jeszcze odnotować, że połączenie ze sobą dwóch lub więcej metali w stop może wywołać efekt synergistyczny, tzn. efekt wzajemnego wzmocnienia w kierunku pożądanych właściwości – np. galwaniczny stop Ni-Co-Mo charakteryzuje się dużo niższym nadpotencjałem wodoru w środowisku alkalicznym niż metale go tworzące [5].

O ile zjawisko efektu synergistycznego jest stosunkowo dobrze poznane w odniesieniu do czystej katalizy, to wyjaśnienie tego zjawiska w elektrochemii znajduje się jeszcze w stadium hipotez.

Powłoki tlenkowe osadzone na podłożu metalicznym, wykazują często dużo lepsze właściwości elektrokatalityczne niż metale szlachetne, zajmujące najlepsze miejsca na krzywej „wulkanicznej”.

Metody obniżenia nadpotencjału wodoru

Działania, których celem jest obniżenie potencjału katody w procesie wydzielania wodoru obejmują:

- ♦ Rozwijanie powierzchni w celu zmniejszenia rzeczywistej gęstości prądu, a tym samym nadpotencjału wydzielania wodoru.

Najprostszy sposób uzyskania rozwiniętej powierzchni polega na osadzeniu stopu zawierającego obok składnika podstawowego (najczęściej Ni) jednego z metali amfoterycznych (Al, Zn, Sn), który następnie zostaje wylugowany w środowisku alkalicznym. Innymi metodami rozwijania powierzchni są: piaskowanie i trawienie.

- ♦ Nakładanie na dane podłoże warstwy aktywnej o mniejszej wartości nadpotencjału wodoru niż podłoże.

Warstwa aktywna może być wykonana z jednego metalu, np. Pt, Pd, z mieszaniny lub stopu metali, np. Ni, Mo, V lub ich związków przewodzących prąd i odpornych w warunkach procesu elektrolizy (np. tlenków).

- ♦ Nakładanie na dane podłoże warstwy aktywnej z materiału o obniżonym nadpotencjale wodoru i rozwiniętej powierzchni. Warstwy takie nakłada się metodą galwaniczną, termiczną, natryskową i plazmową.

Warunkiem stosowania katod aktywnych jest stałość ich charakterystyki elektrochemicznej w funkcji czasu w warunkach elektrolizy (stabilność rozwiniętej struktury, odporność tlenków na redukcję, niska podatność na korozję) oraz duża czystość katolitu.

Metody aktywowania katod

Sposoby przygotowania warstw aktywnych najbardziej decydują o właściwościach elektrokatalitycznych, lecz zwykle słabo dają się kontrolować. Istnieje wiele metod aktywowania, ale ich szczegóły pozostają często utajnione. Można wyróżnić kilka metod wytwarzania powłok aktywnych na katodach:

- ♦ elektroosadzanie (nakładanie galwaniczne),
- ♦ osadzanie chemiczne,
- ♦ cieplny rozkład odpowiednich związków,
- ♦ napylenie plazmowe i płomieniowe.

Te same pozornie procedury (z wyjątkiem elektroosadzania) wykonywania aktywnych powłok mogą dawać różne wyniki w poszczególnych laboratoriach, ponieważ sposobu ich preparowania nie da się jeszcze ustandaryzować, a także nie są jeszcze dokładnie zidentyfikowane czynniki odpowiedzialne za aktywność elektrokatalityczną. Niektóre materiały wykazują elektroaktywność dopiero po odpowiedniej obróbce aktywacyjnej, np. trawieniu, które zwykle powoduje usunięcie pasywnych warstw powstających podczas przygotowania powłoki. W innych przypadkach, powłoki w celu uaktywnienia, poddaje się wygrzewaniu w atmosferze wodoru lub redukcji katodowej. Niejednokrotnie aktywność wytworzonej powłoki zależy także od materiału podłoża [6].

W zależności od wielkości potencjału wydzielania wodoru, metale stanowiące materiał katodowy można podzielić na trzy grupy:

- ♦ Metale o wysokim nadpotencjale wodoru, którym charakteryzują się między innymi: Sn, Cd, Pb, Hg. W procesie katodowego wydzielania wodoru na tych metalach, stadium powolne stanowi wyladowanie jonów H_3O^+ . Praktycznie nie stwierdza się nawodowania powierzchni katody.
- ♦ Metale o średnim nadpotencjale wodoru, które dzieli się na dwie grupy:
 - a) Tu, Zr, Nb i Ta, a więc metale z grupy IV B i V B. W warunkach polaryzacji katodowej wchłaniają wodór w znacznym stopniu, w sposób nieodwracalny, tworząc niestechiometryczne wodorki, np. $TiH_{1,79}$, $ZrH_{1,9}$, $TaH_{0,76}$.
 - b) Fe, Co, Ni (grupa VIII B) oraz Cu. W warunkach polaryzacji katodowej pochłaniają one w sposób odwracalny tzw. wodór wnikania. Wśród tych metali szczególnie duże znaczenie posiada żelazo z uwagi na niską cenę i dostępność. Katody ze stali węglowej są stosowane w wielu przemysłowych procesach elektrochemicznych.
- ♦ Metale o niskim nadpotencjale wodoru, którym charakteryzują się metale grupy VII: Pt, Pd, Ir, Rh, Ru, Os. Ze względu na wysoką cenę tych metali nakłada się je w postaci cienkich powłok na tańsze podłoże, np. Pt na Ti.

Metale osadzone elektrolitycznie mają strukturę krystaliczną, a postać zewnętrzną otrzymanych powłok zależy głównie od reakcji pomiędzy szybkością wzrostu kryształów a szybkością powstawania nowych zarodków krystalizacji. Przy niskich gęstościach prądu wyladowanie jonów następuje powoli i szybkość wzrostu już istniejących zarodków przekracza szybkość powstawania nowych. Warunki te sprzyjają powstawaniu powłok grubokrystalicznych. W miarę wzrostu gęstości prądu wzrasta również szybkość powstawania zarodków i powłoka staje się dzięki temu bardziej drobnoziarnista. Przy bardzo dużych gęstościach na powłoce powstają narosty (dendryty). Przy zwiększeniu gęstości prądu może dojść do wydzielania się

wodoru, co sprzyja powstawaniu powłok porowatych i gąbczastych. Wpływ stężenia i gęstości prądu w znacznym stopniu są współzależne. Zwiększając stężenie elektrolitu albo intensywność mieszania roztworu można stosować większe gęstości prądu bez obawy tworzenia się struktury gąbczastej lub wydzielania wodoru. Na właściwości fizykochemiczne powłok metalicznych, istotny wpływ ma także: skład, stężenie i pH elektrolitu, obecność substancji powierzchniowo czynnych, intensywność mieszania i dobór temperatury.

Bezprądowe osadzanie powłok metalicznych należy do procesów redoks, przebiegających na granicy faz metal-roztwór, przy czym roztwory wodne zawierają jako główne reagenty: sól metalu i związek redukujący. Znaczenie praktyczne tych procesów określa szereg warunków [7]:

- ♦ redukcja jonów metalu nie może przebiegać w całej objętości, lecz wyłącznie na powierzchni zanurzonego do roztworu przedmiotu,
- ♦ zredukowany metal powinien osadzić się w postaci zwartej warstwy, podobnie jak jest to w przypadku elektroosadzania metali w galwanotechnice,
- ♦ pożądane jest osadzanie warstw metali o dowolnej grubości bez zmiany ich właściwości fizykochemicznych.

Tylko nieliczne metale spełniają wymienione warunki. Są to prawie wyłącznie te, które autokatalizują proces redukcji własnych jonów do postaci metalicznej (metale przejściowe grup I B, VII B, miedziowce, żelazowce i niektóre z platynowców). O możliwości osadzenia danego metalu decyduje zastosowanie odpowiedniego układu redoks, dobór związków buforujących-kompleksujących i stabilizatorów dodanych do roztworu. Warunkiem prowadzenia procesu bezprądowego osadzania powłok aktywnych jest odpowiednie przygotowanie podłoża poprawiające przyczepność poprzez jego sensaktywację. O właściwościach fizykochemicznych osadzonego metalu decydują również takie parametry jak: skład, pH, temperatura oraz mieszanie roztworu.

Elektrody tlenkowe są zwykle przygotowywane przez rozkład termiczny odpowiednich soli na przewodzącym podłożu. Temperatura i sposób przygotowania tlenków są najważniejszymi czynnikami, od których zależą ich właściwości elektrokatalityczne. Jeśli obróbka termiczna jest prowadzona w zbyt wysokiej temperaturze, to powierzchnia elektrody ulega dezaktywacji i pogarsza się jej przyczepność do podłoża. Jest to spowodowane rekryształizacją i spiekaniem warstwy tlenkowej, a także jej dehydratacją, co prowadzi do zmniejszenia powierzchni aktywnej. Jednak, zależnie od procedury przygotowania, w tej samej temperaturze można otrzymać powłoki różniące się wielkością powierzchni aktywnej [8]. Tendencja katod tlenkowych do ulegania redukcji podczas wydzielania wodoru ogranicza ich zastosowanie. Powstający podczas polaryzacji katodowej wódor penetruje w głąb elektrody w masie tlenku, który jest stopniowo redukowany, co wpływa na zmianę właściwości powierzchni elektrody. Praktycznie wszystkie elektrody tlenkowe muszą

być stabilizowane różnymi dodatkami, aby zapobiec ich redukcji przy długotrwałym użytkowaniu. Stwierdzono, że niewielki dodatek La_2O_3 , ZrO_2 lub TiO_2 zwiększa stabilność powłok tlenkowych [9].

Możliwe jest otrzymywanie metodą termiczną powłok na osnowie niklu i kobaltu, modyfikowanych metalami szlachetnymi: Pt, Pd, Ir, Ru przy zastosowaniu różnych zawartości dodatku nawet do 8% [10]. Prowadzi to do uzyskania lepszych właściwości elektrokatalitycznych powłok niż w przypadku braku dodatku metalu szlachetnego, co przejawia się niższymi wartościami nadpotencjału wodoru, zwiększeniem powierzchni aktywnej, obniżeniem podatności na „zatrucie” i zwiększeniem stabilności aktywności podczas elektrolizy.

Współosadzanie dwóch (lub więcej) metali okazało się efektywną metodą wytwarzania powłok o wysokiej elektrokatalitycznej aktywności w procesie wydzielania wodoru. Efekt taki można uzyskać poprzez utworzenie stopu, w skład którego wchodzić będą metale o zróżnicowanej konfiguracji elektronowej, co powoduje zbliżenie właściwości elektrokatalitycznych tego stopu do właściwości metali grupy platyny. Stopy metali można wytwarzać metodą galwaniczną i chemiczną, a także termiczną – poprzez rozkład soli z wytworzeniem tlenków metali, a następnie zredukowanie ich w wysokiej temperaturze w atmosferze wodoru.

Tzw. **szkła metaliczne** stanowią zupełnie nową grupę materiałów elektrodowych. Są to jednofazowe, amorficzne stopy typu metal-metal lub metal-metaloid. Najczęściej składnikami tych stopów są metale przejściowe, takie jak: Ni, Co, Fe, Pd i metaloidy: B, Si, C, P w proporcji 80% metalu i 20% metaloidu [7]. Wiele z nich wykazuje wysoką aktywność elektrokatalityczną – wyższą niż w stanie krystalicznym, a także doskonałą odporność chemiczną i elektrochemiczną. Przypisuje się ją naturze amorficznej wymienionych stopów, brakowi lokalnych ogniw korozyjnych, nieobecności granic ziaren i defektów krystalicznych, które są miejscem ataku czynników agresywnych w przypadku stopów krystalicznych.

Materiały amorficzne są najczęściej otrzymywane przez szybkie chłodzenie odpowiednich stopów na obracającym się bębnie. Możliwe, choć jeszcze mało poznane jest otrzymywanie powłok amorficznych metodą elektrochemiczną, polegającą na galwanicznym osadzaniu stopów amorficznych o pożądanym składzie.

Przy stosowaniu materiałów amorficznych napotyka się na wiele problemów. Najważniejsze z nich to:

- ♦ stosunkowo wysoka cena,
- ♦ niewielki obszar powierzchni powłoki,
- ♦ obecność na powierzchni nieaktywnych tlenków,
- ♦ tendencja do krystalizacji w podwyższonej temperaturze.

Unikalne właściwości stopów amorficznych stwarzają wiele możliwości ich zastosowań praktycznych, np. w procesie elektrolizy wody, gdzie są one w tym samym stopniu przydatne jako katody do procesu otrzymywania wodoru, jak i jako anody do procesu otrzymywania tlenu; świadczy to o ich uniwersalności jako materiału elektrodowego [11, 12].

Przewaga właściwości elektrokatalitycznych materiałów amorficznych nad ich krystalicznymi odpowiednikami nie jest regułą. Niektóre stopy amorficzne na osnowie niklu i kobaltu wykazują niższą aktywność elektrokatalityczną aniżeli stopy krystaliczne o tym samym składzie. Ponadto stopy amorficzne Ni-P, Co-P, Fe-Ni-P charakteryzujące się większą elektrokatalitycznością w stosunku do wydzielania wodoru wykazują też zdolność do wzmożonej adsorpcji wodoru [13, 14].

Katody mogą też być przygotowane z odpowiednich aktywnych lub aktywowanych proszków, za pomocą lepiszcza lub przez prasowanie i spiekanie. Możliwe jest też wbudowanie proszku o właściwościach elektrokatalitycznych w powłokę galwaniczną [15, 16].

Podsumowanie

Elektrokatalityczna aktywność nie jest jedynym czynnikiem brany pod uwagę przy wyborze materiału katodowego. Elektroda powinna także cechować się stabilnością aktywności w warunkach elektrolizy i nie powinna zmieniać swojego potencjału w czasie jej eksploatacji. Doskonały elektrokatalizator, którego aktywność obniża się w funkcji czasu, jest znacznie mniej przydatny niż materiał o gorszych właściwościach katalitycznych, ale o długotrwałej i stałej stabilności. W praktyce, dobór materiału elektrodowego oparty jest na kompromisie między ceną, aktywnością i stabilnością powierzchni katody w czasie eksploatacji.

Streszczenie

Przedstawiono cele i ogólne zasady otrzymywania tworzyw katodowych o obniżonym nadpotencjale wodoru. Opisano metody uzyskiwania powłok elektrokatalitycznych aktywnych o właściwościach umożliwiających poprawę wskaźników ekonomicznych procesów, w których produktem końcowym jest wodór. Uznano, że o przydatności elektrody w danym procesie

nie decyduje tylko jej elektroaktywność, ale przede wszystkim stabilność w warunkach elektrolizy. W praktyce, dobór materiału elektrodowego oparty jest na kompromisie między ceną, aktywnością i stabilnością aktywności powierzchni katody w czasie.

Literatura

1. Pigoń K., Rózewicz Z.: Chemia fizyczna. PWN Warszawa, 1993.
2. Koryta J., Dvořák K., Boháčková V.: Elektrochemia. PWN Warszawa, 1980.
3. Jaksic M. M.: Electrochim. Acta 1984, **29**, 1539.
4. Brown D. E., Mahmood M. N., Man M. C., Turner A. K.: Electrochim. Acta 1984, **29**, 1551.
5. Chunglun Fan, Piron L. D., Paradis P.: Electrochim. Acta 1994, **39**, 2715.
6. Trasatti S.: Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation, Ed. Ch. W. Tobias, Advances in Electrochemical Science 1992.
7. Bieliński J.: Wybrane zagadnienia procesu bezprądowego osadzania warstw niklowo-fosforanowych. Prace Naukowe Politechniki Warszawskiej. Warszawa 1985.
8. Conway B. E., Tessier D. F., Wilkinson D. P.: J. Electroanal. Chem. 1986, **199**, 249.
9. Yazici B., Tatli G., Galip H., Erbil M.: Investigation of suitable cathodes for the production of hydrogen gas by electrolysis. International Journal of Hydrogen Energy v. 20 n. 12 Dec. 1995, p. 957 – 965.
10. Nawrat G., Małachowski A., Kulesza J.: Katody do procesów wydzielania wodoru. II Kongres Technologii Chemicznej. Wrocław 1997.
11. Freese U., Stimming U.: Electroanal. Chem. 1986, **198**, 409.
12. Kupka J., Budniok A.: Fizyka i chemia metali 1991, **10**, 67.
13. Paseka I.: Electrochim. Acta 1995, **40**, 1633.
14. Paseka I., Velicka J.: Electrochim. Acta 1997, **42**, 237.
15. Iwakura Ch., Farukawa H., Tanaka M.: Electrochim. Acta 1992, **37**, 757.
16. Iwakura Ch., Tanaka M., Nakamatsu S., Inoue H., Matsuo M., Farukawa H.: Electrochim. Acta 1995, **40**, 977.

Stabilizacja poliolefin

Waldemar LIPIŃSKI, Jan OGONOWSKI, Maria UHNIAT

Wstęp

Zastosowanie polietylenu w wyrobach przemysłowych przeznaczonych do długotrwałego użytkowania, często w podwyższonych temperaturach, wymaga stosowania układów stabilizujących ich właściwości, szczególnie zabezpieczających przed procesami destrukcji termiczno-utleniającej. W tym celu do polimeru wprowadza się stabilizatory, głównie stabilizatory typu antyutleniaczy.

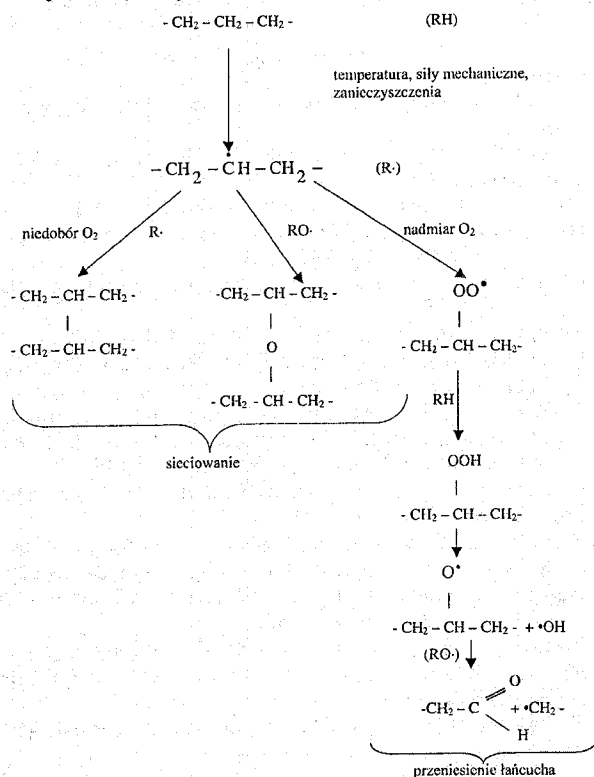
Inż. Waldemar LIPIŃSKI i dr inż. Maria UHNIAT pracują w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia” w Kędzierzynie Koźlu.
Prof. PK dr hab. inż. Jan OGONOWSKI pracuje w Instytucie Chemii i Technologii Organicznej Politechniki Krakowskiej.

W czasie procesu przetwórczego, termicznie uplastyczniony polietylen może stykać się z atmosferą o różnym stężeniu tlenu (0 – 21% v/v). W zależności od stosowanych urządzeń i parametrów przetwórstwa, w polimerze mogą zachodzić reakcje przedstawione na rysunku 1 [1].

Polietylen może ulegać reakcjom rozrywania łańcucha i sieciowania. Są to reakcje niepożądane, zmieniające zasadniczo właściwości tworzywa wyjściowego. Procesom tym zapobiega się poprzez wprowadzenie do tworzywa antyutleniaczy, których działanie można wyjaśnić różnymi mechanizmami. Według Scotta [2] antyutleniacze mogą hamować proces utleniania tworzywa na różnych etapach jego rozwoju:

- ♦ redukując rodniki alkilnadtlennkowe i alkoksylowe,
- ♦ utleniając makrorodniki alkilowe,
- ♦ rozkładając wodoronadtlenki,
- ♦ działając według mechanizmu redoks, polegającego

na cyklicznej reakcji niszczenia rodników alkilowych akceptorową formą antyutleniacza i reakcji niszczenia rodników alkilnadtlennych donorową formą antyutleniacza.



Rys. 1. Schemat reakcji, które mogą zachodzić w polietylenie w czasie procesów jego przetwórstwa

Złożoność zagadnienia stabilizacji potęguje fakt pojawiania się na rynkach coraz to nowych środków przeciwstarzeniowych o złożonej budowie i niejasnym mechanizmie działania oraz coraz częściej stosowane metody modyfikacji polimerów drogą tworzenia układów ze środkami wybiórczo zmieniającymi określone właściwości tworzywa, które w wielu przypadkach oddziałują na układy stabilizujące [3 ÷ 5].

Według Rannali'ego [6], wyróżnia się następujące grupy stabilizatorów:

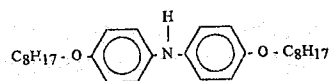
- ♦ termostabilizatory,
- ♦ inhibitory utleniania (antyutleniacze),
- ♦ dezaktywatory nadtlenników,
- ♦ dezaktywatory metali,
- ♦ bufony pozostałości z rozkładu katalizatora w polimerze,
- ♦ stabilizatory UV.

Termostabilizatory i antyutleniacze

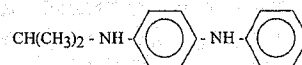
Cechą charakterystyczną tej grupy stabilizatorów jest obecność w nich aktywnego atomu wodoru. Należą do nich:

- ♦ mono- lub oligofunkcyjne aromatyczne aminy II rz.,
- ♦ mono- lub oligofunkcyjne podstawione fenole,
- ♦ heterocykliczne merkaptany.

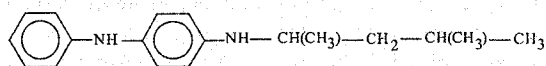
Przykładem monofunkcyjnej aminy aromatycznej II rz. jest N,N-di(4-oktyloksyfenilo)amina, znana pod nazwą handlową Valkanox OCD:



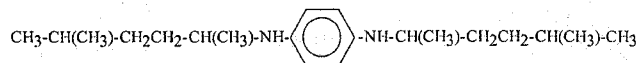
Dwufunkcyjne aminy aromatyczne to na przykład: N-izopropyl-N'-fenylo-p-fenylenodiamina



N-(1,3-dimetylobutylo)-N'-fenylo-p-fenylenodiamina

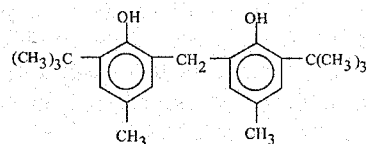


N,N'-di(1,4-dimetylopentylo)-p-fenylenodiamina

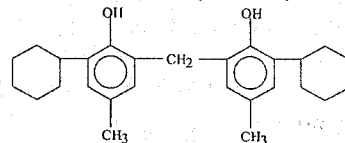


Przykładem stosowanych pochodnych fenoli mogą być:

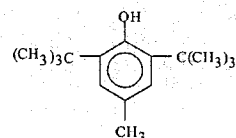
2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-t-butylofenol).



2,2'-metyleno-bis-(4-metylo-6-cykloheksylofenol)

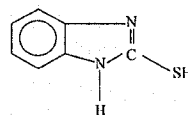


2,6-di-t-butylo-4-metylofenol

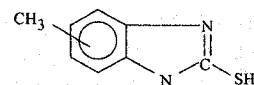


Przykładami stosowanych merkaptanów są następujące związki:

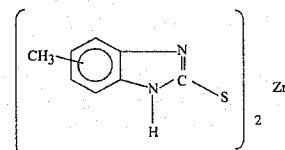
2-merkaptobenzimidazol



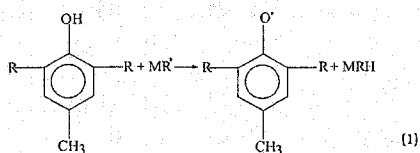
4- i 5-metylo-2-merkaptobenzimidazol



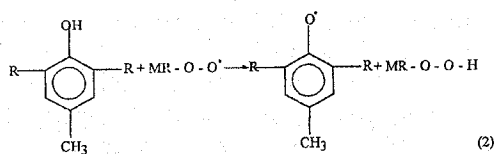
Sól cynkowa 4- i 5-metylo-2-merkaptobenzimidazolu



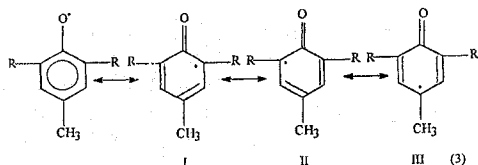
Wymienione stabilizatory mają zdolność do odsczepienia aktywnego wodoru (w grupie $-\text{OH}$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$) z wytworzeniem rodnika [7, 8]. Powstające rodniki są stabilizowane na drodze mezomerii. Dzięki temu związki tego typu inhibują procesy tworzenia i transferu rodników na drodze przeniesienia wodoru ze stabilizatora na makrorodnik polimeru [1, 4, 5]. W przypadku trialkilowej pochodnej fenolu proces ten można zapisać równaniami:



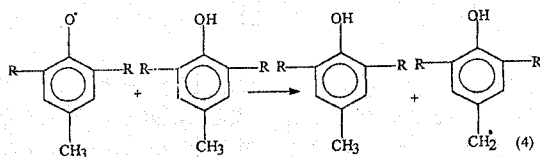
gdzie: MR' – makrorodnik



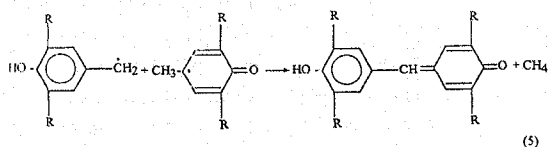
Tworzący się rodnik fenoksylowy jest stabilizowany mezomerycznie:



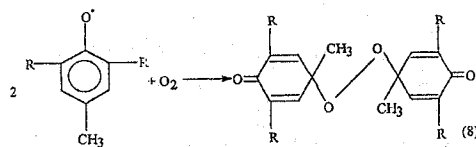
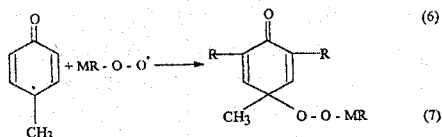
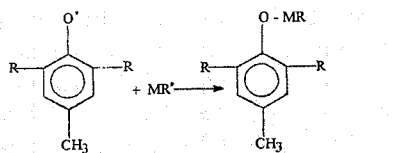
Rodnik fenoksylowy jest skutecznie chroniony przez podstawniki przestrzennie rozbudowane w położeniu 2,6 (np. *t*-butylowe). Obecność w położeniu para grupy metylowej umożliwia przeniesienie rodnika na grupę metylową wolnej cząsteczki fenolu:



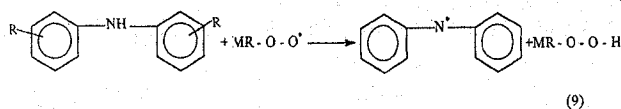
Reakcja powstałego rodnika benzyłowego z rodnikiem o strukturze mezomerycznej III (równanie 3) prowadzi do odtworzenia wolnej cząsteczki, która może „zmiatać” kolejne rodniki:



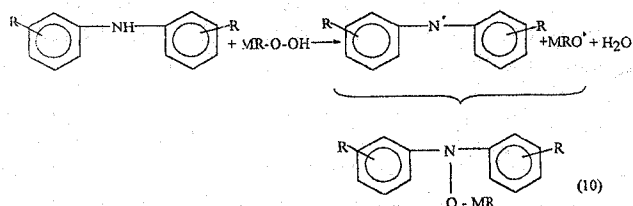
Możliwe są również następujące reakcje:



Reakcja (7) jest mniej prawdopodobna niż reakcja (6), a w przypadku diaryloamin reakcja (1) jest mało prawdopodobna, gdyż MR' szybciej przyłącza tlen. Głównie zachodzi tu reakcja:

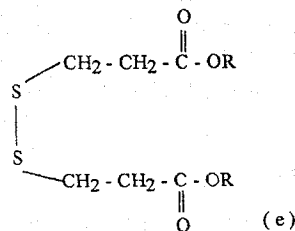
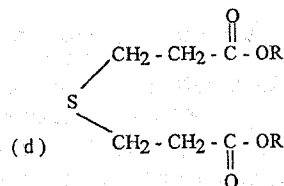
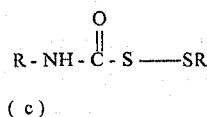
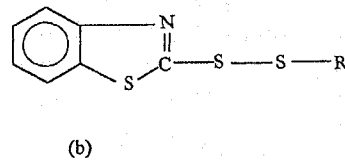
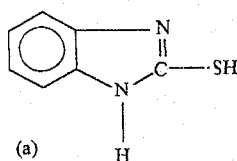


Diaryloaminy mogą również rozkładać tworząc się wodoronadtlenki

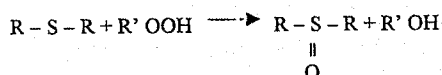


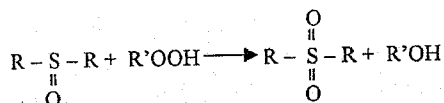
Dezaktywatory nadtlennków

Do tej grupy zaliczane są głównie związki siarki i fosforu na niższych stopniach utlenienia, takie jak: tiole aromatyczne i alifatyczne, pochodne benzimidazolu (a), pochodne benzimidotiazolu (b), ditiokarbamiiny (c), estry alifatyczne kwasu tiodipropionowego (d) i ditiopropionowego (e), fosforany alkilowe i aryłowe, aminy i fenole [4, 5].



Siarczki i tiole rozkładają nadtlennki w procesie nie-rodnikowym:

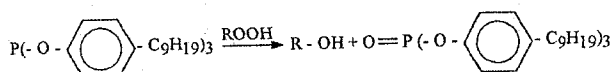




Podobnie reagują pochodne fosforu:

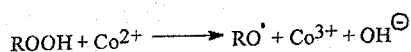
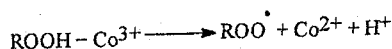


Typowym antyutleniaczem jest fosforyn trinarylofenylenowy, który reaguje stechiometrycznie z wodoronadtlenkami dając odpowiednie alkohole [4, 5].



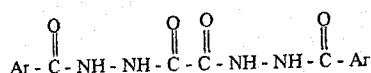
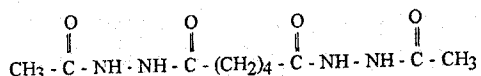
Dezaktywatory metali

Związki tego typu uniemożliwiają przebieg następujących reakcji:



Dlatego korzystne jest kompleksowanie jonów metali, najlepiej do ich maksymalnej liczby koordynacyjnej lub silna stabilizacja jednego ze stanów walencyjnych [5, 8].

Do tego celu stosuje się najczęściej hydrazydy kwasów karboksylowych i dihydrazydy kwasów dikarboksylowych, np.:



Bufory pozostałości katalitycznych w polimerze

Katalizatory stosowane w procesie polimeryzacji mogą przechodzić w śladowych ilościach do gotowego produktu i wpływać na stabilność polimeru. Dlatego zubożętnia się je przez dodanie związków zasadowych, np. sterynianów wapnia, magnezu czy cynku. Jednak obecność tego typu buforów bardzo często pogarsza właściwości mechaniczne związku wielkocząsteczkowego [5].

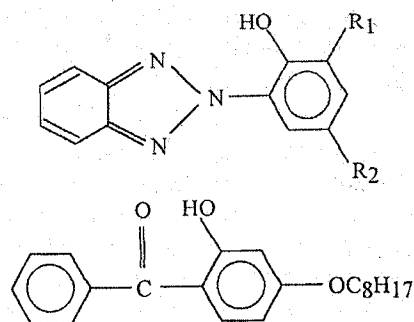
Stabilizatory UV

Substancje hamujące w jakikolwiek sposób przenikanie promieni UV do polimeru wykazują efekt stabilizujący. Fizyczny mechanizm ich działania polega na pochłanianiu promieniowania i następnym jego rozpraszaniu. Do tej grupy stabilizatorów należą napelnicze mineralne: Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Pb_3O_4 , ZnO , TiO_2 , BaSO_4 , sadza. Ponieważ najbardziej szkodliwe jest promieniowanie UV i UV-VIS, najkorzystniejsze są napelnicze

o barwie żółtej, umożliwiającej pochłanianie światła, a następnie jego rozpraszanie. Warunek ten spełniają związki żelaza, chromu i niklu. Mogą one jednak uczestniczyć w niekorzystnych procesach destrukcji i dlatego są rzadko stosowane. Zastępuje się je żółtymi związkami organicznymi [9].

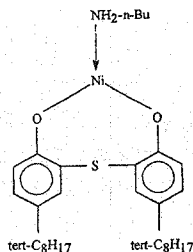
Nadzwyczajną zdolność stabilizującą ma sadza, która nie tylko pochłania promieniowanie, ale także spełnia rolę antyutleniacza, co spowodowane jest najprawdopodobniej zawartymi w niej w niewielkich ilościach związkami typu chinonów, fenoli, amin i laktamów, które są zmiataczami wolnych rodników [10]. Pomimo tych zalet stosowanie sadzy jest ograniczone ze względu na jej kolor. Inne adsorbenty, takie jak ditlenek tytanu są mniej skuteczne niż sadza i również mają ograniczone zastosowanie. Często miesza się sadzę z ditlenkiem tytanu, co pozwala na otrzymywanie mniej nasyconego zabarwienia [2].

W ostatnich latach opracowano bezbarwne absorbenty, zwane inaczej filtrami UV lub ekranami UV. Są to związki pochłaniające promieniowanie UV, ale nie posiadające barwy w świetle widzialnym. Podstawowymi handlowymi absorberami UV są dwa typy związków:



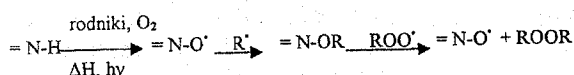
Pochodne tego typu, zachowujące jednak swoje grupy hydroksylowe, wykazują właściwości wprost przeciwnie, tj. sensybilizujące. Obie klasy związków niezwykle intensywnie pochłaniają światło w zakresie około 330 nm, co związane jest z obecnością wiązania wodorowego między grupą hydroksylową fenolu a atomami posiadającymi wolne pary elektronów – najczęściej z wiązaniami podwójnymi, np. $\text{C}=\text{O}$ i $\text{C}=\text{N}$. W odróżnieniu od pochodnych z niepodstawioną grupą o-hydroksylową, połączenia takie po absorpcji światła nie przechodzą w stan tripletowy i wykazują dużą stabilność.

Niektóre tiolany metali przejściowych mogą rozpraszając zaabsorbowane promieniowanie UV przekształcając je w ciepło. Mogą one uczestniczyć w procesach rozpadu nadtlenków, natomiast ekranowanie promieniowania UV przez nie jest efektywne tylko wtedy, gdy charakteryzują się dostatecznie dużą stabilnością mostka wodorowego. Niektóre kompleksy metali są bardzo efektywnymi antyutleniaczami w procesie termo-oksydacji. Ciekawym przypadkiem jest kompleks: tiobis-fenolan niklu, który w odróżnieniu od 2-hydroksybenzofenonów nie jest dobrym stabilizatorem w utlenianiu termicznym, ale wykazuje doskonałe właściwości jako stabilizator UV [5].



Stabilizatory HALS

Bardzo skutecznymi stabilizatorami tego typu zarówno w stabilizacji świetlnej jak i termicznej okazały się cykliczne aminy alifatyczne z przeszkodami sterycznymi, np. pochodne 2,2,6,6-tetra-metylopiperidyny. Mogą one reagować według schematu [5, 8]:



Stabilizatory te działają jako antyutleniacze, rozkładacze nadtlenu i czynniki kompleksujące, a także jako stabilizatory termiczne, ale tylko w niższych temperaturach [5].

Współdziałanie stabilizatorów

Potrzeba zabezpieczenia polimeru przed równoczesnym działaniem kilku czynników destrukcyjnych oraz dążenie do zwiększenia stabilizacji, są podstawą stosowania i ciągłego poszukiwania nowych, wieloskładnikowych kompozycji stabilizujących. Jeśli układ stabilizujący zawiera co najmniej dwa składniki, może wówczas zachodzić efekt antagonistyczny, tj. wzajemnie osłabienie skuteczności działania składników kompozycji stabilizującej lub efekt synergistyczny, tj. wzajemne potęgowanie działania poszczególnych składników.

W razie braku tych efektów występuje efekt oddziaływania addytywnego, tzn. sumowanie się efektywności działania poszczególnych składników kompozycji. W literaturze istnieją różne definicje pojęcia synergizmu. W definicji przedstawionej w pracy [11] wprowadzono kryterium współdziałania układu stabilizującego. Jeśli jako miarę skuteczności działania stabilizatorów przyjmując czas indukcji procesu utleniania tworzywa, to czynnik współdziałania stabilizatorów (lub innych dodatków w polimerze) można zdefiniować następująco:

$$\Theta = \frac{t_{i,1/2}}{t_{i,1} + t_{i,2}}$$

gdzie: – $t_{i,1}$ jest czasem indukcji wyznaczonym w temperaturze T dla stabilizatora 1 o stężeniu c_1 ,
– $t_{i,2}$ jest czasem indukcji wyznaczonym w temperaturze T dla stabilizatora 2 w stężeniu c_2 ,
– $t_{i,1/2}$ jest czasem indukcji wyznaczonym w temperaturze T dla układu stabilizującego zawierającego stabilizatory 1 i 2 w stężeniach odpowiednio c_1 i c_2 .

Współdziałanie stabilizatorów w polimerze można więc zapisać w skrócie następująco:

$$\begin{aligned} \Theta &= 1 && \text{– addytywność} \\ \Theta &> 1 && \text{– synergizm} \\ 0 < \Theta < 1 && \text{– antagonizm} \end{aligned}$$

Podstawą efektu synergistycznego jest taki mechanizm działania stabilizatorów, według którego jeden stabilizator chroni lub regeneruje drugi, zmniejszając jego zużycie. Z punktu widzenia mechanizmu działania mieszanek można rozróżnić homosynergizm i heterosynergizm – pojęcia wprowadzone przez Scotta [2]. Homosynergizm dotyczy stabilizatorów działających według tego samego mechanizmu, lecz z różnymi szybkościami, ewentualnie na różnych etapach procesu destrukcji polimeru. Heterosynergizm dotyczy współdziałania dwóch stabilizatorów funkcjonujących według odmiennych mechanizmów. Coraz częściej w praktycznym użyciu spotykane są stabilizatory wielofunkcyjne, mogące działać jednocześnie według różnych mechanizmów.

Metody oceny skuteczności działania antyutleniaczy

Polietylen w warunkach przetwórstwa jest poddawany działaniu wysokiej temperatury, tlenu (często o zmiennym stężeniu) i sił mechanicznych. Podczas eksploatacji wyrób polietylenowy narażony jest na długotrwałe działanie tlenu, a często także światła słonecznego, podwyższonych lub ujemnych temperatur, naprężeń mechanicznych i agresywnych środowisk. Odtworzenie tych warunków w laboratorium jest trudne. Dlatego opracowano wiele zastępczych sposobów pozwalających na porównywanie skuteczności stabilizacji polietylenu w określonych warunkach.

W praktyce przemysłowej stosuje się test starzenia w komorze cieplnej o określonej temperaturze, w atmosferze powietrza, połączony z badaniem właściwości fizykochemicznych (pomiar naprężenia zrywającego, wydłużenia względnego przy zerwaniu, utraty 50% początkowej odporności na uderzenie itp.). Pomimo długiego czasu badania i opracowania innych, bardziej czułych sposobów oceny stabilizacji, pomiar zmian fizykochemicznych są nadal stosowane.

Czułym wskaźnikiem degradacji stopu polimerowego jest ciężar cząsteczkowy, którego wartość może się zmieniać zależnie od równowagi pomiędzy procesem rozrywania łańcucha i sieciowaniem [5, 12]. Ciężar cząsteczkowy, jak i jego rozkład można wyznaczyć np. metodą chromatografii żelowej. W praktyce częściej stosuje się pomiar wskaźnika szybkości płynięcia (WSP), który jest funkcją między innymi średniego ciężaru cząsteczkowego. Ocena skuteczności działania antyutleniacza może obejmować pomiar WSP w określonej temperaturze jako funkcję czasu przebywania stabilizowanego tworzywa w urządzeniach do jego przetwarzania lub jako funkcję kolejnych przejść przez urządzenia (wytłaczarkę, wtryskarkę).

Z metod instrumentalnej analizy chemicznej stosowanych do wykrywania produktów utleniania polietylenu, można wymienić przede wszystkim spektrofotometrię w podczerwieni (IR), w tym z zastosowaniem

transformacji *Fouriera* (FTIR) [13 ÷ 15]. Zwykle metodą tą wyznacza się tzw. indeks karbonylowy, tj. stosunek intensywności pasma pochłaniania światła przez grupy karbonylowe do innego pasma, którego intensywność nie zmienia się podczas utleniania. Spośród innych technik stosowanych w badaniach odporności tworzywa na utlenianie należy wymienić elektronową mikroskopię skaningową, wykorzystanie zjawiska chemiluminescencji, mikroskopię w świetle spolaryzowanym oraz termograwimetrię (TG) [16, 17].

Do najczęściej stosowanych metod, pozwalających na bezpośrednie porównywanie efektywności działania antyutleniaczy, należy zaliczyć metodę termicznej analizy różnicowej (DTA) oraz metodę opartą na pomiarze absorpcji tlenu (*oxygen uptake*). W obydwu metodach mierzy się, w określonej temperaturze, czas indukcji utleniania (OIT), tj. czas, w którym szybkość degradacji tworzywa zmienia się od niedostrzegalnie małej do dużej. Jest to czas potrzebny do zajścia reakcji autokatalitycznej, przebiegającej w warunkach izotermicznych. Czas indukcji t_i jest pierwszym, wolnym stadium reakcji inhibitowanego utleniania, w którym jest zużywana zasadnicza ilość antyutleniacza [18 ÷ 20].

Zastosowanie metody absorpcji tlenu jako jednej z metod badania mechanizmu działania antyutleniaczy opisano w pracach [22, 23]. Ogólnie biorąc, polega ona na ciągłym pomiarze absorpcji tlenu przez polimer, który znajduje się w określonej temperaturze i może być poddawany dodatkowo działaniu sił mechanicznych w specjalnie skonstruowanym mikserze.

Jak już wcześniej wspomniano, czas indukcji utleniania (t_i), tj. parametr pozwalający na scharakteryzowanie efektywności stabilizacji, można również oznaczyć metodą DTA. W 1973 r. Howard [24] dokonał porównania metod: *oxygen uptake* i DTA. Stwierdził, że wyniki uzyskane obiema metodami są porównywalne, przy czym metoda DTA jest szybsza, wygodniejsza i może być stosowana nawet w przypadku małych ilości badanego materiału (20 razy mniejszej niż w metodzie z absorpcją tlenu). Stwierdził on również możliwość występowania liniowej zależności t_i od stężenia i podał liniową zależność $\ln t_i = f(1/T)$, która pozwala na obliczenie energii aktywacji procesu utleniania. W tym samym czasie, do podobnych wniosków doszedł Marshall i współpracownicy [25]. Wyznaczyli oni energię aktywacji procesu utleniania polietylenu i polipropylenu, stabilizowanych takim samym układem. Zwrócili też uwagę na znaczenie znajomości energii aktywacji w rozpatrywaniu efektywności stabilizacji. Metoda DTA była stosowana między innymi przez Wighta [26] oraz Latochę i Uhniat [11, 27, 28].

Uwagi końcowe

Rosnące wymagania w zakresie zwiększenia stabilizacji polietylenu, przedstawione w wielu publikacjach, dowodzą ważności tego zagadnienia. Poszukuje się coraz to bardziej skutecznych stabilizatorów, które gwarantują poprawę odporności na procesy starzenia. W celu podniesienia skuteczności działania środków przeciwstarzeniowych stosuje się układy stabilizato-

rów zabezpieczające polimer przed jednoczesnym działaniem kilku czynników destrukcyjnych.

Ważnym elementem wpływającym na poprawę efektywności działania stabilizatorów jest zjawisko występowania synergizmu, pozwalające na bardziej ekonomiczne wykorzystanie stabilizatorów oraz na kompleksowe zabezpieczenie polimeru przed różnorodnymi czynnikami destrukcyjnymi.

Potrzeba porównawczej oceny skuteczności działania układów stabilizujących w różnych temperaturach doprowadziła do opracowania kilku przydatnych do tego celu metod analitycznych. Jedną z nich jest metoda wyznaczania czasu indukcji utleniania badanego układu polimer-antyutleniacz, techniką izotermicznej DTA. Została ona wykorzystana w prezentowanych w niniejszym artykule badaniach.

Streszczenie

W artykule omówiono grupy stabilizatorów i mechanizmy ich działania podczas przetwórstwa polietylenu. Przedstawiono rodzaje efektów wzajemnego oddziaływania stabilizatorów oraz metody oceny skuteczności działania antyutleniaczy.

Literatura

1. Developments in polymer stabilization-7. Prac. zbior. pod red. G. Scotta. Londyn: Applied Science Publishers 1984, 65 - 104.
2. Developments in polymer stabilization-4. Prac. zbior. pod red. G. Scotta. Londyn: Applied Science Publishers 1982, 1 - 48.
3. Zweifel H.: Macromol. Symp. 1997, 115, 181.
4. Habicher W. D. et al.: Macromol. Symp. 1997, 115, 93.
5. Pospisil J., Klemczuk P. P.: Oxidation inhibition in organic materials. Nowy Jork: CRC Press 1990, Vol. 1, 1 - 162.
6. Rannali F.: Plast. Massy 1976, 16, 35.
7. Starzenie i stabilizacja polimerów. Praca zbior. pod red. M. B. Nejmana. WNT Warszawa 1996, 97 - 135.
8. Scott G.: Polym. Degr. Stab. 1985, 10, 97.
9. King A.: Plast. Polym. 1968, 36, 196.
10. Studebaker M. L., Rinehard R. W.: J. Rubber Chem. Technol. 1972, 45, 106.
11. Latocha Cz., Uhniat M.: Polym. Deg. Stab. 1984, 7, 189.
12. Żuchowska D.: Polimery konstrukcyjne. WNT Warszawa 1995, 118, 228 - 240.
13. George G. A. et al.: Polym. Degr. Stab. 1995, 48, 199.
14. Gugumus F.: Polym. Degr. Stab. 1996, 52, 131.
15. Gugumus F.: Polym. Degr. Stab. 1996, 52, 145.
16. Zlatkevich L.: Polym. Degr. Stab. 1987, 19, 51.
17. Więckowska J.: Termiczna analiza różnicowa i termograwimetryczna. Wrocław: Wyd. Pol. Wrocławskiej 1977, 1 - 60.
18. Thermal characterization of polymeric materials. Second Ed.: Praca zbior. pod red. E. Turi. Nowy Jork: John Wiley and Sons 1996, 2264 - 2329.
19. Wunderlich B.: Thermal analysis. Boston: Academic Press, Inc. 1990, 123 - 210, 370 - 387.
20. Hatakeyama T., Quinn F. X.: Thermal analysis. Chichester: John Wiley and Sons 1994, 1 - 64.
21. Trizisky J. D.: Polym. Eng. Sci. 1973, 13, 429.
22. Scott G., Smith K. V.: Europ. Polym. J. 1978, 14, 39.
23. De Paoli M.: Polym. Degr. Stab. 1988, 21, 277.
24. Howard J. B.: Polym. Eng. Sci. 1973, 13, 429.
25. Marshall J. D. et al.: Polym. Eng. Sci. 1973, 13, 415.
26. Wight F. R.: Polym. Eng. Sci. 1976, 16, 652.
27. Latocha Cz., Uhniat M.: Polimery 1982, 2, 67.
28. Latocha Cz., Uhniat M.: Polym. Degr. Stab. 1989, 23, 193.

KONFERENCJE, WYSTAWY, SPOTKANIA

Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym (Krynica, 16 – 18 maja 2001 r.)

Od trzech lat reprezentanci przemysłu chemicznego spotykają się w Krynicy, by rozmawiać i określać swoje stanowisko w najważniejszych sprawach związanych z ekologicznymi aspektami funkcjonowania polskiego przemysłu chemicznego.

Tegoroczne spotkanie pod hasłem „Trendy ekorozwoju w Przemśle Chemicznym”, zorganizowane przez Polską Izbę Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców i Tarnowski Oddział Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego było bardzo bogate merytorycznie. Przygotowano 12 referatów, wiele prezentacji, a nade wszystko dano uczestnikom możliwość dyskusji i wypracowania wspólnego stanowiska w najważniejszych sprawach, będących głównym tematem spotkania. Przygotowano następujący program:

- ♦ Szczegółowe wymagania prawa w zakresie gospodarki odpadami wynikające z konieczności dostosowania do prawodawstwa Unii Europejskiej – *Irena MAZUR* – Dyrektor Biura Orzecznictwa Administracyjnego w Ministerstwie Środowiska
- ♦ Zapobieganie stratom w przemyśle chemicznym jako efekt wdrażania Systemu Zarządzania Środowiskowego – *Wojciech PISKORSKI* – Det Norske Veritas
- ♦ Ochrona warstwy ozonowej w świetle „ustawy ozonowej” – *Wiesława BOGUTYN* – Ministerstwo Gospodarki
- ♦ Ochrona tajemnicy przedsiębiorstwa na tle przepisów o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie – Dyrektywy: 96/61/EWG, 96/92/EWG, 90/313/EWG, 91/692/EWG – prof. *Wojciech RADECKI* – Zespół Prawa Ochrony Środowiska Polskiej Akademii Nauk O/Wrocław
- ♦ Problemy związane z osiąganiem zgodności prawnej w systemach zarządzania środowiskowego – uwagi teoretyczne i praktyczne – *Aleksandra ŻELECHOWSKA* – Bureau Veritas Quality International
- ♦ Nowe zobowiązania międzynarodowe Polski w zakresie trwałych zanieczyszczeń organicznych – *Janusz ŻUREK* – główny negocjator Polski w sprawie trwałych zanieczyszczeń organicznych
- ♦ Program „Odpowiedzialność i Troska” w polskiej chemii – *Magdalena OZIMEK-NOWAKOWSKA* – Sekretariat Programu „Odpowiedzialność i Troska”
- ♦ Wyzwania związane z wprowadzeniem w Polsce systemu pozwoleń zintegrowanych – Założenia dla powołania Technicznej Grupy Roboczej BAT w Przemśle Chemicznym – *Tomasz PODGAJNIAK* – Narodowa Fundacja Ochrony Środowiska
- ♦ Źródła współfinansowania przedsięwzięć proekologicznych w przemyśle chemicznym – *Wiesław BURY* – Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska w Krakowie
- ♦ Forum ISO 14 000 – *Andrzej SULIŃSKI* – Sekretarz PE-ISO-14000
- ♦ Zintegrowane pozwolenia ekologiczne w nowym prawodawstwie – implementacja dyrektywy IPPC (Dyrek-

Krynica, 18 maja 2001 r.

List intencyjny

podpisany przez *Kazimierza Piątkowskiego* – Prezesa Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców oraz *Tomasza Podgajniaka* – Wiceprezesa Narodowej Fundacji Ochrony Środowiska, Sekretarza Zespołu ds. BAT Komisji Ocen Oddziaływania na Środowisko przy Ministrze Środowiska – sporządzony podczas V Ogólnopolskiej Konferencji „Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym” – Krynica 16 – 18 maja 2001 r.

Sygnatariusze niniejszego listu, w wyniku przeprowadzonej dyskusji i działając przy akceptacji przedstawicieli branży chemicznej obecnych na V Ogólnopolskiej Konferencji „Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym” – Krynica 16 – 18 maja 2001 r. stwierdzają, że podmioty gospodarcze winny mieć prawo do określania, a co najmniej opiniowania charakterystyki mających ich obowiązywać technik i technologii. Deklarują zatem wolę współpracy i podejmowania działań dla wyłonienia Technicznej Grupy Roboczej Przemysłu Chemicznego ds. Najlepszych Dostępnych Technik (BAT). W pierwszej fazie takich działań wśród członków Izby przeprowadzona zostanie akcja informacyjna związana z wdrożeniem dyrektywy IPPC oraz założeń sporządzania dokumentów BREF bazująca na materiałach, które są w dyspozycji NFOS i wszystkich innych dostępnych źródeł. Sygnatariusze listu deklarują również podjęcie działań mających na celu koordynację w skali kraju kroków zmierzających do zorganizowania sprawnego systemu wymiany informacji o wymaganiach BAT pomiędzy przedstawicielami przemysłu chemicznego, Ministerstwa Środowiska oraz organami odpowiedzialnymi za wydawanie zintegrowanych pozwoleń ekologicznych. Polska Izba Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców korzystając z posiadanych możliwości (wydawnictwa branżowe – „Chemic”, „Przemysł Chemiczny”, strony internetowe, posiedzenia zarządu i spotkania z członkami) rozpowszechni wśród przedsiębiorstw branży chemicznej informacje dotyczące dyrektywy IPPC i ustawy „Prawo ochrony środowiska”. Będzie również dążyć do wyłonienia osób lub instytucji, które będą zdolne do uczestniczenia w procesie wymiany informacji, a także do reprezentowania w miarę potrzeb Polski w międzynarodowych instytucjach zajmujących się wdrażaniem dyrektywy IPPC. Sygnatariusze tego listu będą również dążyć do pozyskania środków niezbędnych dla realizacji powyższych celów.

Tomasz Podgajniak

Kazimierz Piątkowski

**Rezolucja wypracowana przez uczestników V Ogólnopolskiej Konferencji
„Trendy Ekorozwoju w Przemśle Chemicznym”
Krynica, 16 – 18 maja 2001 r.**

Konferencja zorganizowana przez Polską Izbę Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców – Warszawa oraz Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego Oddział Tarnów zgromadziła reprezentantów przemysłu chemicznego oraz instytucji mających pośredni bądź bezpośredni wpływ na przystosowanie polskich przedsiębiorstw do wymogów porządkowanego obecnie polskiego prawa w zakresie ochrony środowiska.

Przemysł chemiczny wdrażając od szeregu lat prośrodowiskowe programy „Odpowiedzialność i Troska”, „Czysta Produkcja” oraz System Zarządzania Środowiskowego według normy ISO 14001 doprowadził do światowej, dobrowolnej troski o środowisko i do zrozumienia, akceptacji i realizacji idei zrównoważonego rozwoju. Wprowadzenie uniijnych rozwiązań w polskim prawodawstwie w obszarze ochrony środowiska stwarza dla polskiego przemysłu chemicznego zarówno szansę jak i zagrożenie dalszego rozwoju.

W wyniku zapoznania się ze stanowiskami oraz informacjami przedstawionymi przez przedstawicieli Ministerstwa Środowiska, Ministerstwa Gospodarki, Komitetu Integracji Europejskiej oraz z opiniami przedstawicieli nauki i firm konsultingowych uczestnicy Konferencji wypracowali następujące wnioski szczegółowe:

1. Uczestnicy Konferencji wskazują na istniejącą niespójność ustaw: Prawo Ochrony Środowiska, Ustawa o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie, Prawo o odpadach, przygotowanych praktycznie bez szerokiej konsultacji z przemysłem bądź z jego minimalnym udziałem. Mimo wielokrotnych, uprzednich rezolucji w tej sprawie nadal nie istnieje praktyka odpowiednio wczesnego informowania branży o przyjmowanych kierunkach rozwiązań i toku prac nad nowymi aktami prawnymi. Uczestnicy wskazują również na niekorzystną praktykę przenoszenia do polskiego prawa licznych sformułowań z aktów prawnych Unii Europejskiej, nie mających odniesienia w realiach polskiej gospodarki (np. dosłowne tłumaczenia zmieniające sens sformułowań, a przez to i intencje ustawodawcy).

2. Obowiązująca od 1 stycznia 2001 r. Ustawa o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie odbiera-

na jest przez przemysł z dużym niepokojem. Jest to ustawa trudna do zrozumienia i stosowania, nieprecyzyjnie określająca, które przedsięwzięcia będą zaliczone jako znacząco oddziaływujące na środowisko. Udział społeczeństwa w opiniowaniu przedłożonych przez przedsiębiorstwa dokumentów może grozić naruszeniem tajemnic przedsiębiorstwa, a przede wszystkim znacząco wydłużyć proces decyzyjny i w związku z tym opóźnić realizację niezbędnych przedsięwzięć. Z tego względu za uzasadniony uznać należy postulat zapewnienia udziału przedstawicieli zainteresowanych Zakładów przy udostępnianiu informacji o środowisku dotyczących danego Zakładu.

3. Nowe Prawo Ochrony Środowiska w Polsce uchwalone przez Sejm 27.04.2001 r. w sposób fundamentalny zmienia większość dotychczasowych zasad postępowania w tej dziedzinie. Ten bardzo obszerny akt prawny jest w znikomym stopniu nagłaśniany medialnie oraz w niewielkim stopniu przedyskutowany z adresatami prawa w zakresie bezpośredniego stosowania. Niepokój przemysłu budzi fakt, że starostwa, które wydawać będą zintegrowane pozwolenia wydają się być niewystarczająco przygotowane zarówno pod względem kadrowym, jak i merytorycznym do realizacji tego typu zadań.

4. Niezwykle istotnym dla dalszego funkcjonowania i rozwoju polskich przedsiębiorstw jest uściślenie trybu pracy Krajowego Centrum ds. Najlepszich Dostępnych Technik i aktywne włączenie w ich tok przedstawicieli branży chemicznej w formie Technicznej Grupy Roboczej Przemysłu Chemicznego. Zebrani popierają projekt inicjatywy niniejszej Konferencji w zakresie współpracy Krajowego Sekretariatu IPPC i PIPC-ZP w obszarze wymiany informacji o tworzonym systemie NDT (BAT). Współpraca ta winna bazować na udziale specjalistów z zakładów – członków PIPC oraz ekspertów desygnowanych przez Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, którzy utworzą Techniczną Grupę Roboczą. Inicjatywa ta zapewni połączenie unikalnej specjalistycznej wiedzy technologicznej ze zdolnością oceny kompleksowych interakcji ze środowiskiem. Program pracy związanych z wdrażaniem NDT (BAT) winien objąć inwentaryzację

sprawności środowiskowej nie tylko dużych, ale także średnich i małych przedsiębiorstw w Polsce. Bliższe informacje o celach, zasadach i organizacji grupy eksperckich ukazywać się będą na witrynach internetowych Sekretariatu (www.ippc-ps.pl) oraz Izby (www.pipc.org.pl) i na łamach miesięczników „Chemicz” i „Przemysł Chemiczny”.

5. Powstawanie wytycznych NDT (BAT) dla przemysłu chemicznego powinno być tworzone w systemie zamówień publicznych poprzez Komisję Przetargową przy udziale przedstawicieli samorządu gospodarczego takich jak PIPC-ZP oraz SITPChem celem zapewnienia wyboru Akredytowanych Jednostek dysponujących faktycznie najlepszymi firmami i specjalistami dla określonych technologii.

6. Zebrani oczekują opracowania przez Ministerstwo Środowiska wytycznych dla wykonywania ocen ryzyka dla potrzeb raportów bezpieczeństwa w zakresie nadzwyczajnych zagrożeń środowiska (procedury oceny nzs, zasady wyboru reprezentatywnych zdarzeń wypadkowych, kryteria akceptacji ryzyka, itd.).

7. Z zapisów nowej ustawy o odpadach wynika, że nie został dotychczas zrealizowany postulat przemysłu chemicznego dotyczący stosowania zasady równoprawności funkcjonowania podmiotów gospodarczych, w tym wyeliminowania branżowego zróżnicowania stawek opłat ekologicznych. W ustawie przewiduje się również dodatkowe obciążenia fiskalne, które pogorszą konkurencyjność polskich przedsiębiorstw. Uczestnicy konferencji ponawiają prośbę o przeanalizowanie i przedyskutowanie funkcjonujących i planowanych instrumentów ekonomicznych w ochronie środowiska oraz wprowadzenie ustawowej zasady umożliwiającej obligatoryjny powrót części środków na realizację zamierzeń prośrodowiskowych bezpośrednio u zanieczyszczających i zezwalającej na korzystanie z pomocy publicznej w tym zakresie.

Na wniosek uczestników konferencji niniejsza rezolucja została zaakceptowana jako oficjalne stanowisko Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego – Związek Pracodawców.

Krynica, Warszawa,
16 – 18 maja 2001 r.

tywa 96/61/EWG) – *Zbigniew KAMIENSKI* – Dyrektor Departamentu Ochrony Środowiska w Ministerstwie Środowiska

- ♦ Negocjacje akcesyjne w obszarze „środowisko naturalne” – *Sebastian INDRA* – Komitet Integracji Europejskiej.

Organizatorzy zadbali o to, by wszystkie zagadnienia prezentowane były przez kompetentnych prelegentów, m. in. z Ministerstwa Gospodarki, Ministerstwa Środowiska, Komitetu Integracji Europejskiej i Narodowej Fundacji Ochrony Środowiska.

Intencją i sukcesem Organizatorów było nie tylko przedstawienie najważniejszych uwarunkowań funkcjonowania przemysłu chemicznego wobec zmienionych przepisów prawnych ale również zaproszenie do dyskusji nad najważniejszymi obecnie problemami.

Już uczestnicy ubiegłorocznej Konferencji Przemysłu Chemicznego w Rezolucji wypracowanej na zakończenie spotkania pod hasłem „Ekologiczne wymagania akcesji z Unią Europejską” apelowali w pkt. 7: „Przemysł chemiczny liczy na przedstawienie przez władze ochrony środowiska czytelnich oczekiwań wobec branży i zastosowanie partnerskiego podejścia, w tym stosowania procedur gwarantujących rzeczywisty udział jego reprezentantów (Polska Izba Przemysłu Chemicznego, stowarzyszenia naukowo-techniczne, reprezentatywne związki zawodowe na szczeblu krajowym) w opiniowaniu przygotowywanych, z odpowiednim wyprzedzeniem czasowym, aktów prawnych dotyczących gospodarki”.

Praktyka pokazała, że „partnerskie podejście” jest ciągle oczekiwany przez branżę sposobem współpra-



Przemawia Patron Konferencji – Prezydent Miasta Tarnowa,

Pan Józef Rojek. Za stołem prezydiąlnym (od prawej)

Panowie Antoni Barwacz, Prezes ZA w Tarnowie-Mościcach SA i Kazimierz Piątkowski, Prezes PIPCh – ZP

cy, przeto dyskusja reprezentantów przemysłu chemicznego i instytucji mających wpływ na przystosowanie przedsiębiorstw do wymagań nowego prawa w zakresie ochrony środowiska jest niezbędna. Tym bardziej, że wprowadzone ostatnio ustawy: Prawo Ochrony Środowiska, Ustawa o dostępie do informacji o środowisku i jego ochronie i Prawo o odpadach – w zdecydowany sposób zmieniają warunki funkcjonowania polskich firm chemicznych.

Konferencja istotnie była miejscem nieustających ożywionych dyskusji, do czego zresztą zachęcali organizatorzy, wyróżniając kolorami plakietek osoby kompetentne do udzielania odpowiedzi na wszystkie pytania nurtujące pracowników z wielu zakładów chemicz-

nych i uczelni z całego kraju.

Kolejnym zamiarem Konferencji, obok tradycyjnego już wypracowania Rezolucji podsumowującej tegoż roczne spotkanie, było wypracowanie stanowiska uczestników konferencji w kwestii środowiskowych aspektów akcesji z Unią Europejską i założeń powołania Technicznej Grupy Roboczej ds. BAT. I ten zamiar powiódł się. W ostatnim dniu obrad, 18 maja doszło do spotkania inicjatywnego w sprawie utworzenia Technicznej Grupy Roboczej ds. BAT dla Przemysłu Chemicznego. Ponad dwadzieścia osób, zarówno z firm chemicznych jak i instytutów i uczelni, wypracowało treść listu intencyjnego, podpisanego w imieniu zgromadzonych przez Pana Tomasza Podgajniaka, wiceprezesa Narodowej Fundacji Ochrony Środowiska i Pana Kazimierza Piątkowskiego, prezesa Polskiej Izby Przemysłu Chemicznego – Związku Pracodawców. Treść listu intencyjnego podajemy w ramce obok, zapowiadając jednocześnie następne publikacje na ten temat w najbliższych wydaniach naszego miesięcznika.

Warto podkreślić znakomitą organizację konferencji w Krynicy. Widać było zaangażowanie i profesjonalne działanie we wszystkich sprawach – od przygotowania tematyki konferencji uwzględniającej najbardziej aktualne problemy, poprzez dobór i zaproszenie kompetentnych wykładawców, aż po wypracowanie wniosków i stworzenie warunków do wspólnego działania już po zakończeniu obrad. Niewątpliwie największa to zasługa Pana dr. inż. Ryszarda Ściągły – Prezesa Tarnowskiego Oddziału SITPChem i Przewodniczącego Komisji Ekologii PIPChem – ZP. Obecność na Konferencji zarówno Prezesa Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach, Pana Antoniego Barwacza jak i Prezydenta Miasta Tarnowa, Pana Józefa Rojka świadczy o tym, że sprawy będące tematem konferencji są bardzo istotne dla całego środowiska: polskiej chemii, zakładów i firm, ale też dla administracji, której rola w świetle nowego porządku prawnego, bardzo wzrasta.

Podczas konferencji można też było poznać oferty m. in. Biura Studiów, Projektów i Realizacji Inwestycji ENERGOPROJEKT-KATOWICE SA, Biura Projektów Zakładów Azotowych Tarnów BIPROZAT Sp. z o. o. i Zakładu Pomiarów i Automatyki Zakładów Azotowych Tarnów AUTOMATYKA Sp. z o. o. Znakomitą prezentację przygotowała Pani Magdalena Ozimek-Nowakowska ze Spółki CHEMEKO z Włocławka, której powierzono Sekretariat Programu Odpowiedzialność i Troska, koordynujący wszelkie działania wykonawcze kapituły programu OiT.

Podczas Konferencji w Krynicy przedstawiono wiele bardzo ważnych dla całego przemysłu chemicznego spraw, pokazano nie tylko tytułowe trendy ekorozwoju tego przemysłu, ale przedstawiono też możliwości działania. W kolejnych numerach Chemika będziemy śledzić pracę Technicznej Grupy Roboczej Przemysłu Chemicznego ds. Najlepszych Dostępnych Technik (BAT); zachęcamy też wszystkich zainteresowanych Czytelników do przesyłania swoich opinii i dyskusji na ten temat.

W imieniu redakcji Chemika dziękuję za zaproszenie i możliwość współpracy z Konferencją „Trendy Ekorozwoju w Przemysle Chemicznym”.

Anna Czumak-Bieniecka

V Konferencja

Technologie bezodpadowe i zagospodarowanie odpadów w przemyśle chemicznym i w rolnictwie

(Łukęcin, 29 maja – 1 czerwca 2001 r.)

Początek nowego tysiąclecia przyniósł nowe wyzwania. Poza kosztami inwestycyjnymi i ruchowymi musimy liczyć także koszty środowiskowe nowych technologii. Istotne są zatem działania na rzecz rozwoju technologii niskoodpadowych.

Tym celom poświęcone są, organizowane cyklicznie przez Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki Szczecińskiej, konferencje dotyczące technologii bezodpadowych.

Pierwsza odbyła się w 1980 r. Inicjatorem i współorganizatorem pierwszego sympozjum był wybitny technolog, przedwcześnie zmarły, prof. Józef Kępiński. Następne sympozjum odbyło się w 1984 roku, trzecie – w 1987 r. Tradycyjnie współorganizatorami sympozjum były Zakłady Chemiczne „Police”. Przewodniczącą komitetu organizacyjnego obydwu wymienionych konferencji była prof. dr hab. Urszula Głabisz. Czwarta z kolei konferencja (rok 1998) obejmowała problematykę zagospodarowania odpadów z przemysłu chemicznego i – po raz pierwszy – również z rolnictwa. Organizatorem konferencji był prof. dr hab. inż. Kazimierz Kałucki.

Okazało się, że tematyka konferencji stawała się wciąż bardziej aktualna. V Konferencja, odbywająca się od 29 maja do 1 czerwca 2001 r. w Łukęcinie, obejmowała tematykę związaną z wprowadzaniem technologii niskoodpadowych ograniczających emisję odpadów „u źródła” i zagospodarowaniem odpadów w przemyśle chemicznym i w rolnictwie. W konferencji wzięło udział 126 osób. Wygłoszono 3 referaty plenarne, 4 referaty sekcyjne, 37 komunikatów, a 44 prace przedstawiono w ramach sesji posterowej.

Referaty plenarne dotyczyły nowych, przyjaznych środowisku technologii chemicznych, problemów związanych z gospodarowaniem odpadami politerefalanem etylenu oraz szans i zagrożeń ze strony współczesnego przemysłu chemicznego na przykładzie ZCH „Police”.

Obrady konferencyjne prowadzono w sekcjach poświęconych technologiom niskoodpadowym i zagospodarowaniu odpadów w przemyśle nieorganicznym i w energetyce, wykorzystaniu odpadów przemysłowych i komunalnych w rolnictwie, technologiom niskoodpadowym i zagospodarowaniu odpadów w przemyśle organicznym oraz technologiom oczyszczania wody i ścieków.

Obrady w sekcjach poprzedzone były referatami sekcyjnymi. Były one poświęcone zagadnieniom odpadów i ich zagospodarowania w przemyśle wytwarzania energii, w przetwórstwie rybnym, w przemyśle chemicznym z zastosowaniem krajowych katalizatorów oraz zastosowaniu technik membranowych w nowych technologiach uzdatniania wody i oczyszczania ścieków.

Obrady obejmowały szeroki wachlarz zagadnień poświęconych zarówno sprawie nowych, niestosowanych dotąd technologii, jak i technologiom zagospoda-

rowania tego, co do niedawna nazywano odpadami, a dzisiaj, w nowocześnie pojmowanym przemyśle, powinno być nazywane surowcami poużytkowymi; m. in. problemy zagospodarowania poużytkowego siarczanu wapnia i siarczanu żelaza, zagospodarowania występującego w różnych procesach poużytkowego kwasu siarkowego, czy też problemowi wykorzystania wymienianych w reaktorach katalizatorów. Bardzo dużo prac poświęcono substancjom poużytkowym w rolnictwie. Okazało się, że problemy obydwu branż są w wielu przypadkach bardzo zbliżone, a stosowane w nich techniki mogą często wzajemnie się uzupełniać.

W trakcie Konferencji przedstawiono szereg technologii mogących być alternatywą dla aktualnie stosowanych w przemyśle chemicznym organicznym. Prace utylizacyjne stosowane z użyciem typowych dla tej gałęzi metod mogą być połączone z produkcją nowych użytecznych materiałów. Zaproponowano także nowe technologie, np. otrzymywania glicydolu.

Interesujące były także obrady sekcji wodno-ściekowej. Przedstawiono prace poświęcone różnorodnej tematyce – od technologii membranowych, poprzez techniki adsorpcyjne aż do zastosowań metod fotokatalitycznych wykorzystujących naturalne promieniowanie słoneczne.

Ważną częścią konferencji była dyskusja panelowa pod tytułem „Technologie bezodpadowe – chronić czy zapobiegać?” zorganizowana pod koniec tegorocznego spotkania w Łukęcinie. W tej części konferencji nadspodziewanie aktywny udział w dyskusji brali zarówno przedstawiciele środowiska naukowego, jak i koledzy reprezentując polski przemysł chemiczny. Okazało się, że w wielu przypadkach odmienna perspektywa widzenia problemów nie przeszkadza w dojściu do bardzo podobnych konkluzji.

Podkreślić należy korzyść interdyscyplinarnego podejścia do rozwiązywania trudnych zagadnień. Przedstawiciele polskich nauk rolnych bez problemów porozumiewali się z przedstawicielami polskiego przemysłu chemicznego i technologii chemicznej.

Uczestnicy uznali za wysoce celowe utrzymanie tej cyklicznej imprezy naukowej w takiej postaci, jak to proponowano w trakcie ostatnich dwóch spotkań, tzn. z udziałem przedstawicieli nauki, rolnictwa i przemysłu chemicznego.

Tegoroczna konferencja, podobnie jak poprzednie, została zorganizowana przez Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej i Inżynierii Środowiska Politechniki Szczecińskiej ze współudziałem Zakładów Chemicznych „Police” SA.

Organizacja była możliwa dzięki życzliwości niektórych podmiotów gospodarczych działających w naszym kraju. Konferencja była sponсорowana przez Komitet Badań Naukowych oraz następujące organizacje gospodarcze: EKOTECH Sp. z o.o., Petrochemia-Bła-

chownia SA, POLIMEX-CEKOP, RAFINERIA CZECHOWICE SA, Zakłady Azotowe „Puławy”, ZACHEM – Zakłady Chemiczne Bydgoszcz, Polski Koncern Naftowy „ORLEN” SA.

Komitetem organizacyjnym konferencji kierował prof. dr hab. inż. *Kazimierz Kałucki*. Sekretarzem organizacyjnym konferencji była dr hab. inż. *Barbara Grzmil*. Komitetowi Naukowemu Konferencji przewod-

niczył prof. dr hab. inż. *Iwo Pollo*, a funkcję sekretarza naukowego pełnił dr hab. inż. *Ryszard J. Kaleńczuk*, profesor Politechniki Szczecińskiej.

dr hab. inż. *Ryszard Józef Kaleńczuk*,
profesor Politechniki Szczecińskiej,
prof. dr hab. inż. *Kazimierz Kałucki*,
Instytut Technologii Chemicznej Nieorganicznej
i Inżynierii Środowiska, Wydziału Technologii
i Inżynierii Chemicznej Politechniki Szczecińskiej.

V Międzynarodowa Konferencja nt. Technologii mikroreakcyjnej (IMRET 5) (Strasbourg/Francja, 27 – 30 maja 2001 r.)

Organizatorami i sponsorami konferencji byli:

- ♦ DECHEMA e. V. – Gesellschaft für Chemische Technik u. Biotechnologie, Frankfurt am Main/D
- ♦ Battelle – PNNL – Pacific Northwest National Laboratory, Richmond, Wa/USA
- ♦ IMM – Institut für Mikrotechnik, Mainz GmbH, Mainz/D
- ♦ AIChE – American Institute of Chemical Engineers, New York, NY/USA

Lokalny organizator:

ENSIC–Nancy – National School for Advanced Study of the Chemical Industries, Nancy/F

Wraz z nadejściem nowego tysiąclecia, miniaturyzacja i budowa mikroreaktorów oraz części składowych do zastosowań chemicznych i biologicznych przestały być zwykłą ciekawostką laboratoryjną stając się wypróbowanym narzędziem w opracowaniach technologicznych. Mikrostrukturalne rozwiązania dla wąskich gardeł technologicznych znajdują się w obfitości, a nowe możliwości aplikacyjne technologii mikroreakcyj-

nej ukazują się niemal codziennie.

Na konferencji przedstawiono ponad 70 komunikatów ustnych i posterowych USA, Japonii, W. Brytanii, Niemiec, Francji, Szwajcarii, Holandii, Austrii, Chin i Rumunii.

IMRET 5 stanowił doskonałą okazję do przedstawienia najnowszych osiągnięć w następujących obszarach tematycznych:

- ♦ Konstrukcja i produkcja mikroreaktorów i systemów
- ♦ Matematyczne modelowanie oraz analizy systemowe dla technologii mikroreakcyjnej i urządzeń bioanalitycznych
- ♦ Charakterystyka mikrostrukturalnej operacji jednostkowej oraz modułów reakcyjnych
- ♦ Zastosowanie mikrouządzeń do produkcji oraz systemów energetycznych i transportowych
- ♦ Mikroreaktory jako narzędzia w badaniach chemicznych
- ♦ Zastosowania analityczne i biologiczne.

(MG)

III Europejski Kongres Inżynierii Chemicznej (Norymberga, 26 – 28 czerwca 2001 r.)

Kongres ten odbył się pod hasłem „Kluczowa technologia w służbie ludzkości”. Jest ono szczególnie relewantne do znanego pojęcia „Zrównoważony Rozwój Technologiczny” i stanowi jeden z najważniejszych tematów, któremu poświęcono ponad 100 prezentacji. Na kongresie przedstawiono ponad 700 referatów i posterów z ponad 40 krajów świata. Dają one szeroki przegląd aktualnego stanu wiedzy i techniki, trendów panujących w inżynierii chemicznej oraz wyzwań oczekujących inżynierów chemików w niedalekiej przyszłości.

Na kongresie omawiano nie tylko klasyczne operacje jednostkowe z zakresu inżynierii chemicznej, ale także tematy takie jak technologia żywności, chemikalia wysokowartościowe oraz inżynieria środowiska.

Opracowywanie nowych procesów i technologii oraz równoczesna ocena ich oddziaływania na środowisko wymaga multidyscyplinarnego współdziałania chemików, inżynierów chemików, technologów, ekologów,

biochemików oraz wielu innych ekspertów, tak aby zapewnić zachowanie zasobów surowcowych dla przyszłych pokoleń. Kongres stanowi doskonałą platformę do omówienia wszystkich tych problemów na poziomie europejskim, a także spotkania partnerów do wspólnych badań.

Trzecim ważnym tematem kongresowym zasługującym na szczególną uwagę, oprócz badań i rozwoju, jest edukacja i szkolenie inżynierów chemików. Problemy dnia jutrzejszego można rozwiązać tylko w kontekście globalnym i dlatego elastyczność wysoko kwalifikowanych naukowców staje się coraz ważniejsza. W związku z tym program kongresu obejmował specjalną sesję, w której mogli wziąć udział studenci ze wszystkich krajów europejskich. Na spotkaniach specjalnie dostosowanych do ich potrzeb, mogli zdobyć informacje o możliwości kończenia swoich studiów na granicy, a także o ewentualnym zatrudnieniu poza ich ojczystym krajem.

Tematyka kongresu obejmowała 17 następujących pozycji:

1. Inżynieria chemiczna a potrzeby społeczne
2. Zrównoważony rozwój
3. Zmiany strukturalne/Strategie w przemyśle
4. Edukacja
5. Nowe materiały
6. Integracja procesowa
7. Inżynieria komputerowa
8. Inżynieria reakcji, inżynieria mikroreakcji, intensyfikacja procesowa
9. Nowa chemia, chemia kombinatoryjna i supramolekularna
10. Projektowanie produktu
11. Chemikalia wysokowartościowe
12. Technologie żywności
13. Ziarniste ciała stałe
14. Nanotechnologia
15. Nowe technologie rozdzielania
16. Układy wielofazowe
17. Zastosowanie membran w elektrochemii.

Równoległe z kongresem odbyło się II Międzynarodowe Sympozjum na temat reaktorów wielozadaniowych, na którym omawiano m. in. reaktory chromatograficzne i adsorpcyjne, reaktory membranowe, des-

tylację reaktywną i reaktywną absorpcję i ekstrakcję.

Inne imprezy towarzyszące to:

- ♦ wystawa „PRAXIS-FORUM – Companies Present Solutions”
- ♦ spotkania grup roboczych Europejskiej Federacji Inżynierii Chemicznej, EFCE, na temat: aglomeracji, edukacji, wielofazowego przepływu płynów, filtracji i separacji, inżynierii chemicznej w zastosowaniach katalizy, żywności, ochrony środowiska, inżynierii elektrochemicznej i charakterystyki ziarnistych ciał stałych
- ♦ warsztaty AllChemE-Workshop nt. zrównoważonej technologii.

Kongres odbywał się w Centrum Kongresowym na terenie Targów Norymberskich, a jego organizatorami byli:

- ♦ DECHEMA e. V., Society for Chemical Engineering and Biotechnology, Frankfurt am Main,
- ♦ VDI-GVC-Gesellschaft Verfahrenstechnik und Chemieingenieurwesen, Düsseldorf.

Następny, IV Europejski Kongres Inżynierii Chemicznej, ECCE-4, odbędzie się za dwa lata, w 2003 roku, w Granadzie, Hiszpania, pod egidą ANQE, the Asociacion Nacional de Quimicos de Espana.

(MG)

ŻEŹÓŁKFIŚIĘGARSKIEŹ

J.H. Clark, C.N. Rhodes - CLEAN SYNTHESIS USING POROUS INORGANIC SOLID CATALYSTS AND SUPPORTED REAGENTS.

RCS, Cambridge 2000, 108 stron. ISBN 0-85404-526-0

Książka autorstwa Jamesa H. Clarka i Christophera N. Rhodesa z Wydziału Chemii, Uniwersytetu York w Wielkiej Brytanii została wydana przez Królewskie Stowarzyszenie Chemiczne w serii „Clean Technology Monographs”.

Autorzy podzielili swoją monografię na 4 rozdziały. W pierwszym omawiają zagadnienia związane z podstawami katalizy i jej roli w radykalnym ograniczeniu gromadzenia odpadów. Natomiast drugi rozdział poświęcony jest zeolitom oraz ich właściwościom katalitycznym a w szczególności procesom alkilowania, krakingu, syntezie Fischera-Tropscha, syntezie metanolu, aromatyzacji, utlenianiu, epoksydacji, amoksydacji oraz nowym zastosowaniom zeolitów w kontekście „czystej syntezy”.

W rozdziale 3 omawiane są katalizatory uzyskiwane na bazie glin. Szczególną uwagę zwrócono na minerały nośnikowe i ich zastosowanie w różnego typu syntezach chemicznych a głównie w syntezie Fischera-Tropscha, alkilowaniu Friedla-Crafta, kondensacji aldolowej i utlenianiu.

Ostatni 4 rozdział dotyczy „reagentów na nośnikach”, czyli układów składających się z nieorganicznego lub organicznego nośnika, na którym zaadsorbowane są chemicznie lub fizycznie ugrupowania stanowiące reagent; ta nowa koncepcja prowadzenia reakcji znalazła już zastosowanie przemysłowe. W omawianym rozdziale przedstawiono szereg przykładów dotyczących katalitycznej epoksydacji, selektywnego utleniania, alkilowania w obecności katalizatora „clayzie” oraz reakcji przebiegających z udziałem osadzonych na nośnikach reagentów zasadowych.

Każdy z rozdziałów zawiera obszerny spis cytowanej literatury, co pozwala czytelnikowi na poszerzenie wiedzy w określonym zagadnieniu.

Potrzeba wydania tej monografii podyktowana jest wymaganiami stawianymi obecnie przemysłowi chemicznemu, który z jednej strony ma realizować zapotrzebowanie społeczeństwa na dobra konsumpcyjne a z drugiej – prowadzić proces technologiczny tak aby nie truć ludzi i środowiska, w którym oni żyją.

Sprawdzać się to musi do redukcji lub eliminacji odpadów, co zmusza

chemików do właściwego projektowania i syntezy nowych materiałów i związków chemicznych oraz utylizacji powstających odpadów. Ostateczny wynik ich działania musi być pożyteczny dla społeczeństwa.

Omawiana monografia poświęcona jest wycinkowi działania chemików i dotyczy wykorzystania katalizatorów stałych w tzw. „czystej syntezie”. Zwrócenie uwagi na syntezę katalityczną było celowe, gdyż obecnie ponad 90% produkcji przemysłu chemicznego i petrochemicznego opiera się na procesach katalitycznych.

Omawiana monografia jest pierwszą, w której bardzo szeroko przedstawiono tematykę syntezy chemicznej przyjaznej środowisku naturalnemu, wykorzystującej katalizatory stałe i nośnikowe reagenty oraz ich wykorzystanie w syntezie organicznej w fazie ciekłej.

Książka przeznaczona jest dla chemików zajmujących się organiczną syntezą w skali laboratoryjnej i przemysłowej, można ją również polecić magistrantom i doktorantom zainteresowanym katalizą.

prof. dr hab. Zenon SARBAK

Od Redakcji. Bardzo przepraszamy Pana prof. Zenona SARBAKA oraz Czytelników za błąd w nazwisku Pana Profesora w publikowanych wcześniej materiałach

PRZEMYSŁ CHEMICZNY W STATYSTYCE

Przedsiębiorstwa, zatrudnienie, płace w 2000 r.

Kontynuując prezentację danych statystycznych dotyczących krajowego przemysłu chemicznego za rok 2000 (poprzednie informacje w Chemiku 3/2001 i 6/2001) przedstawiamy informacje dotyczące liczby podmiotów gospodarczych przemysłu chemicznego oraz stanu zatrudnienia w tych przedsiębiorstwach. Przytaczamy również, za „Rzeczpospolitą”, listę największych w kraju firm przemysłu chemicznego i branż pokrewnych.

Ogólna liczba wszystkich podmiotów przemysłu chemicznego (łącznie z firmami osób fizycznych) w obydwu działach PKD 24 „Chemikalia” i PKD 25 „Wyroby z gumy i tworzyw sztucznych” wyniosła na koniec 1999 roku (brak danych za rok 2000) 12.517, z czego 12.432 firm, czyli 99,3% zaliczone zostało do sektora prywatnego. W sektorze publicznym było tylko 85 przedsiębiorstw. Liczba podmiotów przemysłu chemicznego stanowiła 4,9% wszystkich przedsiębiorstw przemysłowych w kraju, przy około 9,5% udziale, liczoną wartością produkcji, tego przemysłu w kraju. Wielkości te, z uwzględnieniem odpowiednich działów przemysłu przedstawiono w tablicy 1.

Tablica 1

Podmioty gospodarcze przemysłu chemicznego w Polsce w 1999 r.

Przemysł	Ogółem		w tym:			
	Liczba	% w kraju	Sektor publiczny	% w kraju	Sektor prywatny	% w kraju
Kraj, ogółem	254.816	100,0	3.145	100,0	251.671	100,0
Przemysł chemiczny, w tym	12.517	4,9	85	2,7	12.432	4,9
PKD 24 – Chemikalia	2.352	0,9	51	1,6	2.301	0,9
PKD 25 – Wyroby z gumy i tworzyw	10.165	4,0	34	1,1	10.131	4,0

W 2000 roku było w kraju 739 przedsiębiorstw przemysłu chemicznego tzw. „dużych” czyli zatrudniających powyżej 49 osób. W stosunku do roku poprzedniego ich liczba zwiększyła się o 39, co stanowiło wzrost o 5,6%. W podziale na branże, w przemyśle gumowym i chemii gospodarczej nastąpiło zmniejszenie liczby firm, we wszystkich pozostałych branżach nastąpił ich wzrost; największy w przetwórstwie tworzyw sztucznych. Szczegółowe wielkości liczbowe dla każdej branży wraz ze wskaźnikiem wzrostu (spadku) liczby przedsiębiorstw przedstawiono w tablicy 2.

Wielkość zatrudnienia w przemyśle chemicznym, podobnie jak prawie we wszystkich pozostałych działach przemysłu, od kilku lat systematycznie zmniejsza się. W grupie przedsiębiorstw o zatrudnieniu powyżej

Tablica 2

Liczba podmiotów przemysłu chemicznego* w 2000 r. w podziale na branże

Według PKD	Dział	Grupa	Wyszczególnienie	1999	2000	
				Liczba	Liczba	1999 = 100
24			Przemysł chemiczny	700	739	105,6
			Chemikalia, włókna chemiczne	272	285	104,8
			24.1 Chemikalia podstawowe	72	81	112,5
			24.15. Nawozy sztuczne i związki azotowe	12	12	100,0
			24.2. Pestycydy i agrochemikalia	4	5	125,0
			24.3. Farby i lakiery	24	27	112,5
			24.4. Farmaceutyki	63	65	103,2
			24.5. Mydła, detergenty, kosmetyki	75	73	97,3
			24.6. Pozostałe	27	27	100,0
25			24.7. Włókna sztuczne	7	7	100,0
			Wyroby z gumy i tworzyw sztucznych	428	454	106,1
			25.1. Wyroby z gumy	62	61	98,4
			25.2. Wyroby z tworzyw sztucznych	366	393	107,4

* dotyczy przedsiębiorstw o zatrudnieniu ponad 49 osób

49 osób, liczba pracowników na koniec 2000 roku wynosiła 163,5 tys. osób i była w stosunku do roku poprzedniego mniejsza o 11,6 tys. zatrudnionych. Spadek ten wystąpił niemal w całym dziale PKD 24 „Chemikalia”; procentowo największy był w przemyśle włókien chemicznych oraz w chemii gospodarczej. Szczegółowe wielkości zatrudnienia w poszczególnych branżach oraz zmiany w stosunku do roku poprzedniego pokazano w tablicy 3.

Tablica 3

Zatrudnienie w przemyśle chemicznym* w branży 1999 i 2000 r. w rozbiu na branże

Przemysł	Zatrudnienie na koniec grudnia		
	1999 r.	2000 r.	
	tys. osób	tys. osób	1999 = 100
Chemiczny – ogółem	175,1	163,5	93,4
PKD 24 – Chemikalia i włókna	105,9	94,9	89,7
Chemikalia podstawowe	38,7	34,9	90,2
w tym nawozy	12,2	11,4	93,3
Pestycydy, agrochemikalia	1,9	1,8	91,9
Farby i lakiery	5,5	5,0	92,1
Farmaceutyki	24,0	23,1	96,0
Chemia gospodarcza, kosmetyki	21,9	18,7	85,7
Włókna chemiczne	6,6	5,0	76,5
Chemikalia pozostałe	7,2	6,3	87,6
PKD 25 – Wyroby z gumy i tworzyw	69,2	68,5	99,1
Wyroby z gumy	19,9	19,9	99,9
Wyroby z tworzyw	49,3	48,7	98,7

* dla przedsiębiorstw o zatrudnieniu ponad 49 osób

W tablicy 4 przedstawiono średnią wielkość miesięcznej płacy brutto (za grudzień 2000) uzyskaną w przemyśle chemicznym (z uwzględnieniem działów PKD) na tle średniej płacy krajowej oraz płac w pozostałych podstawowych działach przemysłu. Warto zwrócić uwagę, że w przemyśle wyrobów z gumy i tworzyw sztucznych (PKD 25) płace były niższe od średniej płacy w przemyśle kraju. Z prezentacji tempa przyrostu płac wynika, że tylko w dziale PKD 24 przyrost płac był większy od średniej krajowej, w dziale PKD 25 tempo wzrostu płac było niższe niż w całym krajowym przemyśle.

Na zakończenie przeglądu prezentujemy listę największych w kraju przedsiębiorstw przemysłu chemicznego i branż pokrewnych według wielkości przychodu ze sprzedaży ich produkcji. Jest to wyciąg z tradycyjnie publikowanej przez „Rzeczpospolitą” (z dnia 8.05.2001 r.) „Listy 500” największych przedsiębiorstw wszystkich branż. Poza wielkością przychodów, lista prezentuje również szereg innych wielkości dotyczących wymienionych podmiotów: udział eksportu w sprzedaży, wyniki ekonomiczne w postaci zysku i rentowności, zatrudnienie oraz nakłady inwestycyjne. Szczegóły zawarto w tablicy 5. Warto odnotować, że wśród 41 przedsiębiorstw przemysłu chemicznego i branż pokrewnych znajdujących się na „liście 500”, 23 podmioty w okresie 1999 – 2000, obniżyły swoją pozycję na tej liście rankingowej.

Tablica 4

Przeciętne wynagrodzenie w przemyśle chemicznym i w innych w latach 1999 – 2000

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

* płaca miesięczna średnioroczna

Tablica 5

Podmioty przemysłu chemicznego i branż pokrewnych na „liście 500” największych przedsiębiorstw w Polsce w 2000 r.

Miejsce 2000 r.	Miejsce 1999 r.	Przedsiębiorstwo	Przychody ze sprzedaży mln zł	Udział eksportu w sprzedaży, %	Zysk brutto mln zł	Rentowność brutto, %	Zatrudnienie osób	Nakłady inwestycyjne mln zł
1	1	Polski Koncern Naftowy ORLEN SA Płock	25.095,0	bd	999,1	3,9	7.646	bd
8	10	PGNiG SA Warszawa	7.889,3	0,3	- 531,3	- 6,7	31.500	935,5
10	12	Rafineria Gdańska SA	6.986,0	13,8	238,1	3,4	1.529	124,5
49	48	Polska Grupa Farmaceutyczna SA Łódź	2.167,7	0,1	- 81,5	- 3,7	694	13,8
57	76	CIECH SA Warszawa	1.757,4	28,4	44,2	2,4	448	5,4
59	59	International Paper Kwidzyn SA	1.729,3	43,3	384,6	21,1	2.091	141,3
63	79	Rafineria Trzebinia SA	1.655,7	1,0	40,5	2,4	245	43,9
64	50	Procter Gamble Polska SA	1.634,9	bd	265,5	14,8	bd	142,4
67	82	Rafineria Naftly Glimar SA Gorlice	1.606,9	0,6	16,9	1,0	607	29,9
72	61	Unilever Polska SA Warszawa	1.500,0	bd	bd	bd	2.300	bd
80	68	ZCh POLICE SA	1.363,3	53,0	11,0	0,8	4.410	55,2
82	104	ZA PUŁAWY SA	1.329,9	40,3	106,0	7,8	3.751	206,6
87	72	Frantschach Świecie SA	1.246,7	62,2	306,9	24,0	2.167	bd
92	110	ANWIL SA Włocławek	1.178,5	37,3	87,1	7,3	1.682	184,1
95	128	Rafineria CZECHOWICE SA	1.156,6	2,3	42,0	3,6	921	15,0
97	91	STOMIL Olsztyn SA	1.154,6	bd	91,2	7,6	3.813	111,3
196	109	ZA TARNÓW SA	1.061,3	59,1	22,0	2,0	3.705	66,2
107	102	Firma Oponiarska Dębica SA	1.059,4	57,5	84,5	7,0	4.215	103,3
124	142	ZA KĘDZIERZYN SA	962,9	53,2	- 47,1	- 4,5	1.978	8,4
128		Rafineria JEDLICZE SA	920,5	1,5	13,8	1,5	679	61,4
136		FCh DWORY SA Oświęcim	857,1	bd	9,3	0,9	2.324	bd
137	134	Rafineria JASŁO SA	845,8	0,6	17,5	2,0	292	10,9
143	140	ZCh ZACHEM Bydgoszcz	833,6	34,0	15,5	1,8	2.122	24,7
171	151	HENKEL Polska SA Warszawa	696,5	13,2	23,3	3,3	706	9,9
199	238	GLAXO WELLCOME SA Poznań	627,5	6,5	71,8	10,6	1.671	89,3

Miejsce 2000 r.	Miejsce 1999 r.	Przedsiębiorstwo	Przychody ze sprzedaży mln zł	Udział eksportu w sprzedaży, %	Zysk brutto mln zł	Rentowność brutto, %	Zatrudnienie osób	Nakłady inwestycyjne mln zł
203	185	KOSTRZYŃ PAPER SA Kostrzyn	615,8	55,9	- 20,0	- 3,1	600	21,3
210	158	POLIFARB Cieszyń - Wrocław SA	598,1	bd	30,3	4,9	1.599	30,0
216	211	NOVARTIS Poland Sp. z o. o. Warszawa	583,0	0,6	46,2	6,6	309	7,5
221	169	POLPHARMA SA Starogard Gdański	569,8	13,4	66,3	10,6	2.880	107,8
232	226	ELANA SA Toruń	541,6	21,0	- 10,5	- 1,9	2.726	4,1
257	201	PERN Przyjaźń SA Płock	466,8	53,1	207,3	42,7	817	155,1
266	212	ROKITA SA Brzeg Dolny	448,7	27,8	- 21,8	- 4,6	1.210	10,1
279	214	CUSSONS Polska Wrocław	429,0	bd	- 5,8	- 1,3	bd	3,0
285		Colgate-Palmolive Sp. z o. o. Warszawa	419,4	16,3	41,1	9,7	323	5,2
295	285	OREAL Polska Sp. z o. o. Warszawa	405,4	0,3	26,8	6,3	384	37,0
399	200	INCO-VERITAS SA Warszawa	336,4	4,8	10,9	3,1	2.687	13,6
351	494	Petrochemia-Blachownia Blachownia Śląska SA	322,2	0,3	24,9	7,7	195	5,5
363	295	JANIKOSODA SA Janikowo	306,4	1,1	- 6,9	- 2,2	1.082	26,0
401	328	ORGANIKA SARZYNA SA Sarzyna	275,7	15,7	11,1	3,8	867	6,3
467	412	JELFA SA Jelenia Góra	218,2	16,7	29,6	12,7	998	28,8
490	426	ERGIS SA Wąbrzeźno	207,0	bd	4,1	1,9	bd	bd

Źródło: „Rzeczpospolita” z 8.05.2001 r.

JP

■ dokończenie z III okł.

syntetyczne są wciąż modyfikowane, aby nadać im wysoką czystość i jednorodność. Po raz pierwszy zsyntetyzowano je w 1930 i 1948 roku, przy czym pierwszy wyprodukowany zeolit nie miał odpowiednika naturalnego. W 1998 roku wartość światowego przemysłu zeolitów syntetycznych wynosiła ~ 1500 mln USD.

Do wielkotonażowych zastosowań zeolitów jako katalizatorów, wypełniaczy aktywnych w środkach piorących i jako sit molekularnych służą głównie formy syntetyczne. W ujęciu wartościowym największy udział przypada na katalizatory, a w ujęciu tonażowym – na środki piorące.

Zeolity naturalne są przeważnie zanieczyszczone i wykorzystywane najczęściej do wymiany jonowej, filtracji, likwidacji odorów, chemicznego przesiewania i absorpcji gazów. Również zeolity syntetyczne służą jako sita molekularne do oczyszczania gazów i cieczy, ale są znacznie droższe od naturalnych.

Spśród zeolitów naturalnych najczęściej stosowany jest chabazyt i klinoptylolit, pewne znaczenie przemysłowe ma też mordenit, ferieryt, silikalit, erionit i filipsyt. Chabazyt jest najważniejszy pod względem przemysłowym, a klinoptylolit występuje w największych ilościach. Jednak tylko niewielki procent klinoptylolitów ma wystarczającą czystość, aby można je było stosować w procesach wymiany jonowej. Najczęściej są one używane jako kruszywo i kamień budowlany, do kondycjonowania gleby i adsorpcji odchodów zwierzęcych.

Główne zastosowania zeolitów naturalnych to rolnictwo (kondycjonowanie gleby i hydroponika), klimatyzacja, hodowla ryb (filtracja wody), wypełniacze (przemysł farb, papieru i tworzyw sztucznych), oczyszczanie gazów, dodatki paszowe dla bydła, usuwanie

metali z wód kopalnianych, ściółka, unieszkodliwianie odpadów radioaktywnych, oczyszczanie wody i ścieków oraz magazynowanie energii słonecznej i odpadowego ciepła.

Światową produkcję zeolitów naturalnych szacuje się na 3 – 4 mln ton, z czego 2,5 mln przypada na Chiny, gdzie rozpoznane zasoby ocenia się na 950 mln ton. W Chinach pracuje ponad 50 kopalń, kilka z nich o zdolności produkcyjnej > 100 tys. t/r. Większość chińskich zeolitów jest jednak używana jako dodatek do cementu. Zeolity są też wydobywane na Kubie, w Japonii, USA i na Węgrzech.

USA są czołowym producentem zeolitów syntetycznych, a także znaczącej ilości zeolitów naturalnych. Rozwój rynku zeolitów syntetycznych wiąże się głównie z restrykcjami dotyczącymi fosforanów w środkach piorących. Wzrasta zużycie zeolitów do zmniejszania emisji siarki z rafinerii ropy naftowej i do otrzymywania tlenu dla procesów spalania.

Rynek zeolitów naturalnych jest nasycony i jego dalszy rozwój będzie najprawdopodobniej dotyczył ochrony środowiska, wyrobów o wartości dodanej i zastosowań systemowych. W USA najwięcej zeolitów naturalnych zużywa się jako ściółkę dla kotów, dodatki paszowe i w ogrodnictwie.

Mikroporowaty charakter zeolitów pozwala na magazynowanie w nich gazów i wydzielanie po ogrzaniu. Badaniem tej właściwości zajmuje się firma Zeotech Inc., z zamiarem wykorzystania zeolitów do magazynowania wodoru jako paliwa, aby zmniejszyć ryzyko eksplozji. Do tego celu nadają się zarówno zeolity syntetyczne jak i naturalne, przy czym największą pojemność magazynowania wodoru ma naturalny sodalit. (DR)

Indust. Minerals 2000, nr 399, 21

LABORATORIUM PRZEMYSŁOWE

Testowa metoda oznaczania molibdenu (VI) za pomocą fenylofluoronu na fazie stałej sorbentów włóknistych

W. P. Dedkova i inn.

Kontakt: Instytut Geochimii i Analityczeskiej Chemii, RAN, Moskwa, Rosja

W celu zastosowania do wizualnego oznaczania molibdenu, badano układ: fenylofluoron – sorbent włóknisty wypełniony anionitem AB-17. Mo (VI) sorbowano na fazie stałej z roztworu kwasu askorbinyowego, po czym przeprowadzano detekcję roztworem fenylofluoronu w 0,5 M HCl. W granicach skali barwy 0,025 – 0,4 µg/l występuje zmiana zabarwienia z oranżowego na malinowe.

Metodę testową zweryfikowano na wodzie rzecznej i wodociągowej. Granica wykrywalności Mo wynosi 0,02 mg/l. Błąd względny oznaczenia nie przewyższa 25%. Czas trwania analizy wynosi 10 minut. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 13

Sorbcyjno-fotometryczne oznaczanie Si z zastosowaniem spienionego poliuretanu (FOAMEX)

L. V. Goncharowa i inn.

Przedstawiono metodę polegającą na sorpcji Si na poliuretanie „FOAMEX” ze słabo kwaśnych roztworów (pH 2) w zredukowanej lub utlenionej formie kwasu krzemomolibdenowego, a następnie oznaczeniu Si stosując spektroskopię dyfuzyjnej refleksji.

Granica oznaczalności Si w postaci utlenionego lub zredukowanego kwasu krzemomolibdenowego wynosi odpowiednio 0,01 i 0,003 µg/ml. Metodę testowano na wodzie wodociągowej. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 9

Oznaczanie tlenków azotu w gazach

Kontakt: E. A. Abdurachmanow, Uniwersytet w Samarkandzie, Uzbekistan

Opisano nową metodę oznaczania, polegającą na pomiarze prądów jonowych, powstających w wyniku jonizacji tlenków azotu. Wielkość

prądu jonowego jest proporcjonalna do stężenia analizowanego gazu i stanowi jego wymiar ilościowy. Czujką katodę stanowi zdyspergowany tlenek glinowy. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 22

Analizator dla selektywnej kontroli zawartości amoniaku w przemysłowych gazach odlotowych

Opisano selektywny termokatalityczny analizator do automatycznego oznaczania amoniaku w gazach odlotowych i innych technologicznych mieszaninach gazowych. Selektywność analizatora uzyskano przez zastosowanie termoczułych elementów (roboczego i kompensacyjnego), zawierających katalizatory tlenkowe, np.: Co_3O_4 – Al_2O_3 i Co_3O_4 – MnO_2 (50 – 50), posiadające nieadekwatną aktywność w odniesieniu do różnych składników mieszaniny gazowej. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 21

Potencjometryczne oznaczanie głównego składnika w przemysłowych próbkach alkilobenzosulfokwasów i alkilobenzosulfonianów sodowych

Kontakt: E. G. Kulapina, Uniwersytet w Saratowie, Rosja

Przedstawiono prostą i szybką metodę oznaczania polegającą na potencjometrycznym miareczkowaniu próbek cetylopirydyną z zastosowaniem elektrody jonoselektywnej. Proponowana metoda charakteryzuje się wysoką czułością (wykrywalność 0,06 mg/l), zadowalającą zgodnością (s_r nie przekracza 0,05), a błąd systemowy wynosi 1,2%. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 14

Woltamperometryczna metoda kontroli ogólnego stężenia srebra oraz zawartości kompleksu tiocyjanianu srebrowego w żelazocyjankowych elektrolitach srebrzenia

Kontakt: W. N. Kiriuszow, Instytut Ciała Stałego i Mechanochemii, RAN, Nowosybirsk, Rosja

Przedstawiono metodę rozdzielnego oznaczania na elektrodzie gra-

fitowej ogólnego stężenia srebra oraz jego udziału w kompleksie żelazocyjankowym. Metoda oparta jest na zdolności jonów srebrowych redukcji się na elektrodzie grafitowej z kompleksów cyjankowych przy znacząco różnych potencjałach, a w roztworze tiosiarczany przy bardzo bliskich potencjałach. Względne standardowe odchylenie metody wynosi 0,02. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 5, s. 16

Badanie emisji dioksyn i policyklicznych węglowodorów aromatycznych przy spalaniu w kotłowniach zużytych olejów samochodowych

Kontakt: E. S. Brodskij, Instytut Problemów Ekologii i Ewolucji, RAN, Moskwa, Rosja

Wykonywano ilościową analizę dioksyn i policyklicznych węglowodorów aromatycznych stosując wysokoefektywną chromatografię cieczową. Stwierdzono, że w niektórych małych kotłowniach produkcji zagranicznych firm, stosowanie zwykłego sposobu spalania nie zabezpiecza w dostatecznym stopniu likwidacji analizowanych zanieczyszczeń, skutkiem czego konieczne jest dodatkowe oczyszczanie spalin. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 7, s. 3

Fotometryczne oznaczanie jonów siarczynowych w wodzie naturalnej i wodociągowej z zastosowaniem reagentu jod-amylaza

Kontakt: W. W. Nikonorow, Uniwersytet w Sankt Petersburgu, Rosja

Opisano metodę fotometrycznego oznaczania jonów siarczynowych w wódkach, opartą na osłabieniu zabarwienia reagentu jod-amylaza. Według autorów metoda charakteryzuje się prostotą, małą pracochłonnością, dobrą wykrywalnością (4 µg/l) oraz szerokim przedziałem liniowości (0,008 – 4,8 mg/l). Wykonano analizę czynników przeszkadzających w oznaczaniu i opracowano sposoby ich wyeliminowania. (EB)

Zaw. Lab. 2000, 66, nr 7, s. 6

ZAGRANICZNE ZŁOŻENIA PATENTOWE

Rozpuszczalnikowy układ filtracji do usuwania kwaśnych gazów

Przedmiotem wynalazku jest sposób oddzielania kwaśnych gazów od gazu syntezowego i obróbki otrzymanego materiału stałego.

Mieszaninę zawierającą gaz syntezowy i gaz kwaśny styka się z cieczą, która reaguje z kwaśnym gazem z utworzeniem materiału stałego w postaci cząstek, zdyspergowanego w cieczy.

Zawiesinę zawierającą ciecz i materiał stały w postaci cząstek filtruje się w celu oddzielenia materiału stałego w postaci cząstek od cieczy za pomocą dającego się regenerować filtra.

Materiał stały w postaci cząstek usuwa się z dającego się regenerować filtra drogą płukania zwrotnego za pomocą cieczy do płukania zwrotnego z utworzeniem dającej się pompować zawiesiny zawierającej mieszaninę materiału stałego w postaci cząstek i ciecz do płukania zwrotnego.

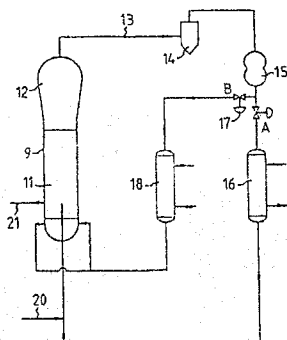
Zawiesinę poddaje się zgazowaniu z utworzeniem gazu syntezowego i zeszklonego materiału stałego. (12 zastrzeżeń)

A1 (21) 337213 (22) 1998 06 05
TEXACO DEVELOPMENT CORPORATION, White Plains, US

Proces polimeryzacji

Przedmiotowy wynalazek dotyczy ciągłego procesu polimeryzacji w fluidyzowanym gazem złożu monomerów olefinowych, przy czym recyrkulacyjny strumień gazowy wyprowadzany z reaktora dzieli się na dwa strumienie (A i B), a ponadto (a) pierwszy strumień (A) ochłodzony do temperatury, przy której ciecz skrapla się, jest następnie z powrotem wprowadzany bezpośrednio w złożo fluidalne (11) w reaktorze w taki sposób, że w każdej chwili wymieniona skroplona ciecz jest nieprzerwanie wprowadzana w wymienione złożo z minimalnym natężeniem przepływu 10 litrów cieczy na metr sześcienny materiału złoża fluidalnego na godzinę, a (b) drugi strumień (B), który bocznikuje powyższy etap chłodzenia/skraplania, jest przepuszczany przez wymiennik (18) i jest następnie z powrotem wprowadzany w reaktor. Ciągłe wprowadzanie cieczy w reaktor zmniejsza lub nawet eliminuje problemy z obrastaniem, które mogą wystąpić przy konwencjonal-

nych procesach polimeryzacji olefin w fazie gazowej. (9 zastrzeżeń)



A1 (21) 337211 (22) 1998 06 04
BP CHEMICALS LIMITED, London, GB

Sposób wytwarzania redyspersgowalnych w wodzie redispersyjnych proszkowych kopolimerów związków winyloaromatycznych

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania redyspersgowalnych w wodzie redispersyjnych proszkowych kopolimerów związków winyloaromatycznych na drodze inicjowanej rodnikowo emulsyjnej polimeryzacji mieszaniny komonomerów zawierającej a) jeden albo większą liczbę komonomerów winyloaromatycznych, b) jeden albo większą liczbę komonomerów (b1) typu 1,3-dienu lub jeden albo większą liczbę komonomerów (b2) z grupy estrów alkiowych o 1 – 8 atomach C kwasu akrylowego lub kwasu metakrylowego oraz c) 0,1 – 10% wagowych w przeliczeniu na łączny ciężar mieszaniny komonomerów jednego albo większej liczby komonomerów z grupy etylenowo nienasyconych kwasów mono- lub dikarboksylowych albo ich bezwodników, etylenowo nienasyconych amidów kwasów karboksylowych, związków typu etylenowo nienasyconych kwasów sulfonowych jak również, w każdym przypadku, ich soli i suszenia tak otrzymanej wodnej dyspersji kopolimeru, przy czym przed polimeryzacją lub podczas polimeryzacji lub przed suszeniem, do wodnej dyspersji kopolimeru dodaje się jeszcze jeden albo większą liczbę kwasów hydroksykarboksylowych lub ich soli w ilości 3 – 40% wagowych w przeliczeniu na udział kopolimeru. (11 zastrzeżeń)

A1 (21) 340949 (22) 2000 06 21
Wacker Polymer Systems GmbH & Co. KG., Burghausen, DE

Sposób wytwarzania polimerów w postaci cząstek

Wynalazek dotyczy w szczególności sposobu wytwarzania polimeru w postaci cząstek o rozmiarze modalnym co najmniej 200 mikrometrów, w którym ulepszenie polega na zastosowaniu zasadniczo monodispersyjnych cząstek polimeru jako zarodków polimeryzacji w zawieszynie, która ma prowadzić do wytworzenia wspomnianego polimeru w postaci cząstek. (18 zastrzeżeń)

A1 (21) 339766 (22) 1998 10 06
DYNO SPECIALTY POLYMERS AS, Lillestrøm, NO

Stabilne przewodne wyroby elastyczne

Zapewniono w szczególności odporną cieplnie, przewodną folię mikroporowatą, zawierającą co najmniej 35% wypełniacza, w stosunku wagowym do folii z wypełniaczem oraz mieszanek polimerów termoplastycznych złożoną z pierwszego polimeru polietylenowego i drugiego polimeru polietylenowego. Pierwszy polimer polietylenowy stanowi korzystnie 30% – 70% wagowych mieszanki polimerowej i korzystnie może mieć gęstość pomiędzy około 0,86 g/cm³ a 0,89 g/cm³, a drugi polimer polietylenowy może mieć gęstość korzystnie pomiędzy około 0,90 g/cm³ a 0,92 g/cm³. Folia z wypełniaczem może być zorientowana jednoosiowo lub dwuosiowo, w celu wytworzenia folii mikroporowatej i/lub laminatu foliowego o dobrym dostosowywaniu się do ciała oraz zachowującym wysoką wartość WVTR w temperaturze 37°C. (29 zastrzeżeń)

A1 (21) 339741 (22) 1998 09 15
KIMBERLY-CLARK WORLDWIDE, INC., Neenah, US

Sposób i kompozycje zawierające kopolimery polifenoli

Ujawniono sposoby wytwarzania polimerów polifenolowych przydatnych jako powłoki powierzchniowe, które prowadzi się bez obecności rozpuszczalników organicznych, i polimery poliolefinowe stanowią produkty reakcji polimeru lub kopolimeru fenolowego, aminy i aldehydu ketonu, lub ich mieszaniny. (22 zastrzeżenia)

A1 (21) 339619 (22) 1998 09 29
HENKEL CORPORATION, Gulph Mills, US

(opr. na podst. Biuletynu Urzędu Patentowego nr 17/2000 i 1/2001)

NOWE TECHNOLOGICZNE

Produkty nieorganiczne

Prostsza i bardziej przyjazna środowisku synteza nanokryształów CdSe

Profesor chemii i biochemii Xiaogang Peng i jego asystent Z. Adam Peng z uniwersytetu w Arkansas opracowali nowy sposób wytwarzania koloidalnych, półprzewodnikowych nanokryształów chalcogenidów kadmu o wysokiej jakości i jednakowych rozmiarach. Tego rodzaju kryształy mogą być używane jako biologiczne reagenty do znakowania na podstawie fotoluminescencji. Autorzy stwierdzili, że przy otrzymywaniu nanokryształów CdS, CdSe lub CdTe nadzwyczaj toksyczny i drogi dimetylokadm można zastąpić tlenkiem kadmu (CdO) (*J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 183). Ponadto stosowany dotychczas $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ jest nietrwały w temperaturze pokojowej i wybuchowy w temperaturach podwyższonych. Nieoczekiwanie okazało się, że taka substytucja pozwala również na prowadzenie syntezy w jednym reaktorze i daje nanokryształy w kształcie prętów o tak jednorodnej wielkości, że przed użyciem nie trzeba ich poddawać klasyfikacji ziarnowej.

W bezpośredniej syntezie tlenek kadmu, tlenek trioktylofosfiny i silny ligand, np. kwas heksylofosfowy miesza się i ogrzewa do temp. $\sim 300^\circ\text{C}$, a następnie wprowadza roztwór telluru, selenu lub siarki. Układ reakcyjny utrzymuje się następnie w temp. 250°C tak długo, dopóki nanokryształy nie osiągną wymaganej wielkości. (DR)

Chem. Eng. News 2001, **78**, nr 2, 25

Materiały otrzymywane pod ciśnieniem CO_2

Nadkrytyczny ditlenek węgla jest już znany jako przyjazny środowisku rozpuszczalnik, który może zastępować szkodliwe rozpuszczalniki apolarnie, np. aceton, metanol lub toluen. Nadaje się on zwłaszcza dla przetwórstwa środków spożywczych.

Na dorocznym sympozjum AIChE w Los Angeles omawiano także inne niezwykle zalety nadkrytycznego CO_2 , które nie są tak dobrze znane. M. in. stwierdzono, że pozwala on na otrzymywanie nowych materiałów lub ulepszanie istniejących. Dzięki swej zdolności infiltracji do porów lub nanokanałów powierzchniowych można go wykorzystywać do wyrobu powłok lub pianek polimerowych, np. przy osadzaniu powłok metalicznych na strukturach mikroelektronicznych metodą CVD. W metodzie zmodyfikowanej, nazwanej chemicznym osadzaniem z płynu (CFD) metaloorganiczny prekursor rozpuszcza się w nadkrytycznym CO_2 . Ze względu na małą lepkość i małe napięcie powierzchniowe CO_2 , roztwór (o znacznie większym stężeniu niż

w metodzie CVD) łatwo rozlewa się na powierzchni i umożliwia jednorodne powlekanie podłoża nawet o bardzo złożonej topografii. Sposobem CFD na podłożach krzemowych uzyskano jednolite powłoki z metali takich jak platyna, pallad, rod, nikiel i inne.

Nadkrytyczny ditlenek węgla może ułatwić wytwarzanie nanokryształów. Mają one zwykle średnicę w zakresie 20 – 100 Å oraz właściwości elektroniczne i optyczne zupełnie inne niż materiały otrzymywane przez krystalizację w masie, dlatego mogłyby znaleźć wiele zastosowań w mikroelektronice lub znakowaniu biologicznym. Wprawdzie obecnie nanokryształy otrzymuje się w acetonie lub innych rozpuszczalnikach, ale wykonano już doświadczenia z nanokryształami w nadkrytycznym CO_2 .

Zastosowanie nadkrytycznego ditlenku węgla w badaniach materiałowych nie ogranicza się wyłącznie do mikroelektroniki. Jako przykład wykorzystania wpływu CO_2 na chemizm powierzchni można wymienić dodatki do tonerów dla kopiarek. Na ogół są to powierzchniowo modyfikowane krzemionki. Mają one polarną powierzchnię i łatwo adsorbują wilgoć atmosferyczną, wymagają więc powlekania utrzymującego je w stanie suchym. Znany jest cały szereg chemikaliów używanych do tego celu, jak np. heksametylodisilazan i okta-decylotrichlorosilan. Jednak stosowane w tym procesie rozpuszczalniki (cykloheksan lub toluen) oprócz toksyczności środowiskowej mają też inne wady, m. in. sorbuje się fizycznie na krzemionce, nawet po dokładnym wysuszeniu. W rezultacie toner ulega zbrylaniu i musi być mielony na proszek. Użycie nadkrytycznego CO_2 eliminuje zbrylanie i ułatwia usuwanie wody z krzemionki. (DR)

Chem. Eng. News 2000, **78**, nr 51, 34 – 36

Siarczek molibdenu o ulepszonych właściwościach smarowych

Smary stałe, np. siarczek molibdenu i związki pokrewne, są przydatne w warunkach próżni i innych zastosowaniach, gdzie nie można używać cieczy. Smary te często jednak rozkładają się w obecności tlenu lub wody. Mannish Chhowalla i Gehan A. J. Amaratunga z wydziału inżynierii elektrycznej Uniwersytetu w Cambridge opracowali sposób wytwarzania cienkich warstewek MoS_2 o dobrej odporności na ścieranie, nawet w warunkach dużej wilgotności [*Nature* 2000, **407**, 164].

Klastery pustych w środku, fullerenopodobnych „cebul” z cienkich warstewek MoS_2 otrzymano przez ablację tarczy MoS_2 metodą wyładowania łukowego

w obecności azotu pod wysokim ciśnieniem. W odróżnieniu od napyłania katodowego i innych metod wytwarzania nanocząstek siarczku molibdenu, które dają produkt bezpostaciowy z uporządkowaniem o krótkim zasięgu, nowa metoda prowadzi do struktur o wysokim stopniu uporządkowania. Testy trybologiczne, w których współczynnik tarcia mierzono w trakcie wzajemnego poślizgu powierzchni względem siebie, w atmosferze azotu i przy wilgotności 45% wykazały, że nowy smar zmniejsza tarcie 10-krotnie w porównaniu do MoS₂, napyłonego katodowo. Zjawisko to przypisuje się obecności zakrzywionych płaszczyzn S-Mo-S, które zapobiegają utlenianiu i chronią warstwową strukturę materiału. (DR)

Chem. Eng. News 2000, **78**, nr 38, 47

Szybkie działanie w łagodnych warunkach

Kosmetyki, powłoki i tkaniny, które katalitycznie niszczą zanieczyszczenia w powietrzu, krem do skóry, który chroni żołnierzy przed środkami parzącymi – to materiały, które mogą wywodzić się z odkrycia rozpuszczalnego kompleksu złota, wykorzystującego tlen w powietrzu do katalizowania selektywnego utleniania tioeterów do sulfotlenków w warunkach pokojowych [*J. Am. Chem. Soc.* 2001, **123**, 1625].

Katalizator opracowano w Emory University. Działa on o kilka rzędów wielkości szybciej aniżeli jakikolwiek znany dotychczas najlepszy katalizator utleniania na podstawie rozpuszczalnego O₂, który jest aktywny tylko w podwyższonych temperaturach. Nowy kompleks jest pierwszym katalizatorem homogenym, który selektywnie utlenia w powietrzu związki organiczne w warunkach pokojowych.

Aktywny kompleks składa się z centrum złota (III) posiadającego dwa ligandy chlorkowe, jeden ligand azotanowy i jeden ligand tioeterowy, który jest substratem reakcji. Badania mechanistyczne wskazują, że atom tlenu w produkcie sulfotlenkowym pochodzi z H₂O; jest zużywany, a następnie regenerowany tlenem podczas reakcji. Tlen cząsteczkowy służy również do regenerowania kompleksu Au(III), który w cyklu katalitycznym jest redukowany do Au(I).

Chemicy z Emory wpadli na trop nowego katalizatora po odkryciu, że kilka nieorganicznych kompleksów w bibliotece kombinatoryjnej może katalizować utlenianie powietrzem siarczku 2-chloroetyloetylu. Tioeter, który jest trudny do skonwertowania na sulfotlenek, służy w laboratorium jako substytut gazu musztardowego [siarczek bis(2-chloroetylu)], będącego chemicznym środkiem bojowym.

Badacze odkryli również więcej bardziej złożonych związków nieorganicznych, wykazujących „uderzające” właściwości katalityczne w powietrzu, z rozpuszczalnikami lub bez nich. Współpracują oni z firmą Nanoscale Materials Inc. of Manhattan (Kan.) nad znalezieniem tego rodzaju katalizatorów do użytku przeciw chemicznym środkom bojowym oraz do oczyszczania powietrza ze związków siarki. (MG)

Chem. Eng. News 2001, **79**, nr 10, 11

Nowy sposób otrzymywania STPP bliższy realizacji przemysłowej

Firma Kvaerner Process Technology Ltd (KTP; Londyn) zamierza skomercjalizować proces wytwarzania oczyszczonego trifosforanu sodu (STP) – półproduktu dla tripolifosforanu sodu (STPP) według technologii zakupionej od EcoPhos s. a. (Louvain-la-Neuve w Belgii). Przewiduje się, że w porównaniu do technologii konwencjonalnej, nakłady inwestycyjne będą mniejsze o 30%, a koszty ruchowe – mniejsze o 15%.

Najczęściej stosowana metoda wytwarzania STPP wiąże się z oczyszczaniem ekstrakcyjnego kwasu fosforowego przy użyciu rozpuszczalnika ekstrakcyjnego. W procesie EcoPhos etap ten został wyeliminowany. Kwas o stężeniu 20 – 60% P₂O₅ jest najpierw traktowany roztworem soli wapniowej w celu wytrącenia siarczanów, a potem kierowany do nowej instalacji technologicznej, w której reaguje on w podwyższonej temperaturze z nieujawnioną aminą aromatyczną (X) z wytworzeniem tzw. kompleksu X-Phos (Phos = PO₄³⁻, HPO₄²⁻ i H₂PO₄). Schłodzenie mieszaniny reakcyjnej powoduje wytrącenie X-Phos w postaci szlamu, który oddziela się na wielostopniowym, ciągłym filtrze taśmowym. Zanieczyszczenia pozostają w filtracie. Place filtracyjny X-Phos przemija się i konwertuje na czysty roztwór STP w reakcji z sodą kaustyczną. Śladowe ilości aminy X usuwa się przez absorpcję na węglu aktywnym. Roztwór STP przechodzi następnie do konwencjonalnej instalacji do konwersji na STPP.

Budowa wytwórni przemysłowej powinna się rozpocząć w okresie najbliższych 2 lat. (DR)

Chem. Eng. 2000, **107**, nr 12, 19

Nanokompozyt łączący sztywność i elastyczność z małą gęstością

Podczas wysokociśnieniowego badania krzemionek templatowanych środkami powierzchniowo czynnymi stwierdzono, że znane procedury syntez można wykorzystać do otrzymywania lekkich materiałów o dużej wytrzymałości. W odróżnieniu od polimerów organicznych o małej gęstości, które są wprawdzie wytrzymałe fizycznie, ale nietrwałe w temperaturach ekstremalnych, albo lekkich materiałów nieorganicznych, które są odporne na działanie wysokich temperatur, ale za to kruche lub ulegają nieodwracalnej deformacji, nanostukturalna krzemionka łączy takie cechy jak lekkość, sztywność i elastyczność. Materiały o takich właściwościach mogą być przydatne w lotnictwie i kosmonautyce, a także do innych celów.

Stosując specjalne urządzenie diamentowe i dyfrakcję rentgenowską, Sarah H. Tolbert i współpracownicy z Uniwersytetu Kalifornijskiego w Los Angeles wykazali, że lekkie kompozyty krzemionki i środka powierzchniowo czynnego, które zawierają < 40% substancji nieorganicznej, mają taką samą sztywność jak szkło krzemionkowe, ale znacznie większą elastyczność. Właściwości nanokompozytu można optymalizować w etapie syntezy. (DR)

Chem. Eng. News 2000, **78**, nr 50, 43

Produkty organiczne

Addycja fosforinów do wiązań podwójnych

Chemicy z Japonii opracowali sposób katalitycznej addycji wiązań wodorowo-fosforowych (hydrofosforylacja) do olefin i sprzężonych dienów. Sposób ten umożliwia wygodne otrzymywanie pochodnych kwasu alkenofosfonowego dla potencjalnych zastosowań jako półproduktów do syntezy, opóźniaczy palenia, herbicydów, ligandów chiralnych (dla syntetycznych katalizatorów asymetrycznych) i ekstrahentów (do unieszkodliwiania nuklearnych odpadów aktywnych). Hydrofosforylowanie łączy więc wodorowanie z hydrosilylacją jako techniką tworzenia wiązań między węglem a innymi pierwiastkami.

Pracę wykonano w National Institute of Materials and Chemical Research (Tsukuba, Japonia). Badacze stwierdzili, że warunkiem powodzenia jest użycie cyklicznego estru kwasu fosforowego $[\text{HP}(\text{O})(\text{OH})_2]$ i pinakolu jako reagentu addycyjnego. Fosforinowe estry metanolu, 2-propanolu, fenolu, acetonu i 2,4-dimetylopentano-2,4-diolu okazały się nieefektywne. Katalizatorem jest dimetylopallad(II) skoordynowany przez 1,4-bis (difenilofosfino)butan.

Addycja fosforinu do propyleny daje ester pinakolowy kwasu 1-propanofosfonowego, do styrenu – 1-fenyloetanofosfonian, a do norbornenu – 2-exo-norbornanofosfonian. Wszystkie te reakcje przebiegają z ilościową wydajnością.

Pinakolowy fosforinowy ester ulega addycji do sprzężonych dienów w położeniu 1,4. I tak np. addycja do 1,3-cykloheksadienu daje fosfonian 2-cykloheksenu z wydajnością 76%; addycja do butadienu – fosfonian 2-buten-1 (wyd. 98%); zaś addycja do *trans*-piperylenu – do fosfonianu 2-penteno-1 (wyd. 89%). Piperylene daje również fosfonian 3-penteno-2 z wydajnością 7%, w wyniku addycji w położeniu 1,4 do trudniej dostępnego atomu węgla.

Wcześniej badacze podali informację o hydrofosforylowaniu acetylenów i allenów. (MG)

Chem. Eng. News 2000, 78, nr 36

Zwiększanie wydajności etylenu

Firma UOP (Des Plaines Ill, USA) oferuje proces pn. MaxEne pozwalający na zwiększenie o 30% produkcji etylenu w istniejących piecach do krakowania benzyny ciężkiej. Jest to możliwe dzięki usuwaniu z benzyny ciężkiej parafin nie-normalnych dla otrzymania strumienia wsadowego o zawartości ok. 90% normalnych parafin, które dają więcej etylenu.

Proces MaxEne stanowi najnowszy dodatek do rodziny technologii Sorbex firmy UOP. Surowiec doprowadza się w sposób ciągły do komory adsorpcyjnej, w której *n*-parafina adsorbuje się na kształto-selektywnym sicie molekularnym. Desorbuje się ją przy użyciu ciekłego węgłowodoru, odzyskuje przez frakcjonowanie (desorbent wraca do obiegu) i przesyła do kłosa.

UOP podaje, że rafinat zawierający *izo*-parafiny, nafteny i aromatyki lepiej nadaje się jako wsad dla reformera katalitycznego, ponieważ *n*-parafiny zostały z niego usunięte. W przypadku benzyny, produkcja z reformera zwiększyła się o 5%, zaś w kombinatach aromatycznych, wydajność aromatycznych wzrosła o 2%. Nakłady inwestycyjne na instalację MaxEne zwracają się w ciągu około 18 miesięcy. (MG)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 12, 19

Prostszy i tańszy proces fluorowania związków organicznych

Firma Daikin Industries Ltd (Osaka w Japonii) wprowadza do przemysłu elektrofilowy proces fluorowania, który nie tylko eliminuje problem toksyczności towarzyszący metodom tradycyjnym, ale ponadto gwarantuje większą selektywność i wydajność. W procesie opracowanym w kooperacji z uniwersytetem Hokkaido, wykorzystuje się pentafluorek jodu (IF_5) w roztworze fluorowodoru i stopionej soli.

Przy fluorowaniu beta-keto-alfadifluorosiarczków uzyskano selektywność > 95% i wydajność > 80%, a przy fluorowaniu związków zawierających grupę karbonylową (dialkylketony) z wytworzeniem związków dialkilodifluorometylenowych – selektywność > 90% i wydajność > 70%. Można tu wspomnieć, że w konwencjonalnym procesie fluorowania elektrofilowego trudno jest uzyskać selektywność i wydajność powyżej 50%. Poza tym, silna toksyczność gazowego fluoru elementarnego była dotychczas barierą w szerszym stosowaniu go na skalę przemysłową. Podobnie, fluorowanie związków organicznych przy użyciu SF_6 było ograniczone jego wysoką toksycznością.

Nowy proces jest prowadzony w warunkach otoczenia. Przewiduje się, że pozwoli on na obniżkę kosztów o około 50% w porównaniu do metody konwencjonalnej. (DR)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 12, 19

Wzmocnione, porowate kryształy

Przy otrzymywaniu kryształów o dużych porach, wymaganych do rozdzielania, katalizy, wyczuwania i magazynowania należy się zwykle liczyć z tym, że ze wzrostem porów maleje stabilność materiału. Jednak przeplatane szkielety, zawierające metal i związek organiczny tworzą stabilne kryształy mimo dużych porów. Szkielety takie, zsyntetyzowane w Uniwersytecie Michigan, wzajemnie się wzmacniają, bez wypełniania pustych przestrzeni [Science 2001, 291, 1021].

Kryształ zaprojektowali w ten sposób, aby nadać mu topologię dobrze znanego Pt_2O_4 . Przez zastosowanie dwurdzeniowych karboksylanów miedzi zamiast atomów platyny i organicznych łączników z kwasu 4,4',4"-benzeno-1,3,5-trilobenoowego (H_3BTB) zamiast atomów tlenu, udało się uzyskać sieć krystaliczną o dużych porach.

Otrzymane kryształy $\text{Cu}_3(\text{BTB})_2(\text{H}_2\text{O})_9(\text{DMF})_9(\text{H}_2\text{O})_2$ zawierają pory o średnicy 16,4 Å zajęte przez co najmniej 36 cząsteczek DMF i 8 cząsteczek H_2O jako „gości”. Kryształy te są trwałe na powietrzu, nierozpuszczalne w wodzie i pospolitych rozpuszczalnikach organicznych, a także odporne na ogrzewanie do temp. 250°C w atmosferze obojętnej. Po prawie całkowitej ewakuacji szkielet zajmuje tylko 1/3 przestrzeni, ale zachowuje swoją integralność. (DR)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 7, 8

Separacja olefin metodą redoks

W przemyśle petrochemicznym wydzielanie olefin z mieszanek rafineryjnych metodą destylacji jest procesem energochłonnym i kosztownym. Na dalekim horyzoncie pojawił się jednak potencjalnie tańszy proces, polegający na wykorzystaniu mechanizmu redukcji-utleniania.

Chemicy z Exxon Mobil Research & Engineering (Annandale, NJ) wykazali, że niklowe kompleksy ditiolenowe, takie jak $\text{Ni}[\text{S}_2\text{C}_2(\text{CF}_3)_2]_2$ w stanie utlenionym tworzą addukty 1:1 z prostymi olefinami alifatycznymi, a po zredukowaniu wydzielają je [*Science* 2001, 291, 106]. Szybkie elektrochemiczne przechodzenie kompleksu od stanu utlenienia do stanu zredukowanego pozwala na wiązanie i uwalnianie olefiny, którą można gromadzić.

Wadą większości proponowanych dotychczas systemów rozdzielania olefin z wykorzystaniem kompleksów metali był krótki okres ich życia. Trucizny zawarte w strumieniu rafineryjnym (wodór, monotlenek węgla,

acetylen, woda i siarkowodór) atakują i niszczą centra aktywne metali. Natomiast w kompleksach ditiolenowych niklu centrami aktywnymi są atomy siarki, niewrażliwe na trucizny.

Chociaż sam pomysł wykorzystania elektrochemii w połączeniu z kompleksowaniem do selektywnego rozdzielania był już od pewnego czasu znany. Zajmujący się tą dziedziną prof. Carl A. Koval z Uniwersytetu Kolorado ocenił pracę Exxon Mobil, tj. wykorzystanie go do olefin, jako interesującą. Kompleksy, które potrafią chemicznie odróżnić olefinę od specjacji trucizny mogłyby w przyszłości wyeliminować konwencjonalne procesy separacji olefin.

Reaktywność atomów siarki sprawia, że olefina zamiast przyczepiać się bezpośrednio do metalu tworzy mostek między dwoma atomami siarki na przeciwnych ligandach i w ten sposób powstaje pierścień. Metoda była już znana w odniesieniu do olefin reaktywnych, takich jak norbornadien, które są łatwiejsze do wychwytywania niż proste olefiny alifatyczne. Teraz okazało się, że nadaje się ona także do prostych olefin jak etylen i propylen. Co więcej, związki ditiolenowe ulegają wielokrotnym jednoelektronowym reakcjom redoks. W ditiolenowych kompleksach niklu różnica w reaktywności zależnej od stanu redoks pozwala na przyłączanie i odłączanie olefin.

Zaletą ditiolenów jest korzystny zakres trwałości poszczególnych stanów utlenienia. Właściwość tę będzie można prawdopodobnie wykorzystać w praktyce. (DR)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 2, 6

Ochrona środowiska

Pirolityczny proces utylizacji opon samochodowych

Firma Union Nature Co. (West Covina, Kalifornia) opracowała proces pirolizy zużytych opon samochodowych, w którym odzyskuje się paliwo gazowe, sadzę i drut stalowy. Firma przebadła proces w skali 6 tys. t/r i wybudowała przewoźną instalację komercyjną, która może przerabiać 20 tys. ton opon rocznie.

Opony wprowadza się w całości, w sposób ciągły, do urządzenia pirolizującego poprzez szereg bramek niedopuszczających powietrza do reaktora. Przesuwające się na taśmie opony są rozkładane termicznie w temp. 315 – 540°C pod ciśnieniem atmosferycznym. Guma

jest przeprowadzana w stan gazowy dając paliwo gazowe o wartości opałowej 8900 kcal/Nm³. Katalizator bentonitowy spełnia podwójną rolę: obniża temperaturę pirolizy i absorbuje siarkę z gazów. Sadza i stal wzmacniająca są usuwane z taśmy za pomocą mechanicznego urządzenia i rozdzielane.

Okolo 15% gazowego produktu wykorzystuje się w procesie, a resztę można sprzedać jako paliwo. Nakłady inwestycyjne mogą się zwrócić w ciągu trzech lat, przy założeniu następujących cen: gazu 2 USD za 1 milion Btu (2,52 · 10⁵ kcal), 100 USD za 1 t stali i 200 USD/t sadzy. (MG)

Chem. Eng. 2000, 107, nr 8, 19

Tworzywa sztuczne

Poliuretanowe materiały uszczelniające do fugowania

Jednoskładnikowe szczeliwa i kleje elastyczne na podstawie poliuretanów mają wyjątkowo korzystne właściwości w zakresie uszczelniania fug w budownictwie i elastycznego sklejania najróżniejszych tworzyw. Poliuretany zakończone grupami silanowymi (STP) otrzymuje się z poliuretanów i aminosilanów. Usieciowanie następuje tutaj nie poprzez grupy izocyjanianowe,

lecz alkoksylsilanowe, z zachowaniem szkieletu poliuretanowego, który gwarantuje wysoką jakość – dużą wytrzymałość w połączeniu z elastycznością. Równocześnie osiągnięto kompromis między wymaganą w budownictwie wysoką reaktywnością i przedwczesną reakcją w przypadku izocyjanianów aromatycznych.

Szczeliwa STP wykazują niezawodną przyczepność do wielu warstw spodnich, również bez powłoki gruntującej oraz długą żywotność, a przede wszystkim bar-

dzo dobrą zdolność mieszania się z materiałami malarskimi. Są one łatwe w produkcji i trwałe podczas przechowywania. Utwardzają się nawet w skrajnie trudnych warunkach klimatycznych nie tworząc pęcherzy bez utajonych utwardzaczy.

Ponieważ szczeliwa STP oparte są na strukturach polieterowych, wrażliwych na promieniowanie UV, dodaje się do nich środki chroniące przed działaniem światła, kompatybilne z reaktywnymi grupami alkoksylanowymi. Mają one dobrą trwałość, opóźniają starzenie się budynków i zmniejszają nakłady na konserwację.

Oprócz budownictwa, szczeliwa STP można też stosować do elastycznego klejenia w procesach przemysłowych, gdzie klasyczne mocowanie mechaniczne (np. ześrubowywanie lub spawanie) jest coraz częściej zastępowane elastycznym klejeniem. (MG)

Bayer inf. (2001-0531)

Nowy środek wulkanizacyjny

Wulkanizacja grubościennych wyrobów gumowych nastręcza szereg trudności z powodu złego przewodnictwa ciepła. W celu jej przyspieszenia przez zastosowanie wyższych niż dotąd temperatur, firma Bayer opracowała wulkanizator o nazwie Vulcuren®.

Podczas wulkanizacji następuje sieciowanie elastomerów głównie dzięki długolańcuchowym molekułom siarki. Mostki siarkowe są jednak za mało odporne termicznie i rozpadają się przy dłuższym ogrzewaniu. Proces ten, zwany rewersją, w przypadku dużych części formowych może uszkadzać wulkanizat i pogarszać właściwości fizyczne i mechaniczne. Obecność Vulcurenu powoduje natomiast uwalnianie w procesie wulkanizacji mostków sieciujących, znacznie odporniejszych termicznie. Częściowe zastąpienie siarki Vulcurenem znacznie ogranicza rewersję.

Wprowadzenie nowego środka wulkanizacyjnego pozwala na szybsze i tańsze produkowanie dużych wyrobów gumowych, takich jak np. opony maszynowe czy przenośniki taśmowe, przy zachowaniu na wysokim poziomie takich właściwości fizycznych, jak odporność na scieranie oraz wytrzymałość na rozciąganie i rozrywanie. (MG)

Bayer inf. (2001-0525)

Nadprzewodzący polimer organiczny

Odkrycie nadprzewodnictwa folii politiofenowej może doprowadzić do organicznych cienkich folii, nadających się do zastosowania w nadprzewodzących urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych.

Jan Hendrik Schön i współpracownicy z Bell Laboratories (Murray Hill, NJ) zaobserwowali nadprzewodnictwo osadzonej z roztworu cienkiej warstewki poli(3-heksylotiofenu), wprowadzonej do tranzystora polowego [Nature 2001, 410, 189]. Jak wiadomo, nadprzewodnik przewodzi elektryczność bez oporu poniżej temperatury przejścia w stan nadprzewodnictwa. Zespół Schöna stwierdził, że nadprzewodnictwo folii poli-

merowej pojawia się w temperaturach poniżej 2,5 K. Zjawisko to przypisuje się zdolności łańcuchów sprzężonego polimeru do samorzutnego przechodzenia w dobrze uporządkowane nanokrystaliczne folie, w których molekuly polimeru przyjmują orientację preferowaną przez podłoże.

W opinii autorów jest to pierwsza praca, w której wykazano nadprzewodnictwo w organicznej folii polimerowej i stwierdzono, że tego rodzaju materiały mogą być izolatorami, przewodnikami a nawet nadprzewodnikami. Ponieważ przetwórstwo tych materiałów jest dość proste, można oczekiwać dla nich nowych zastosowań.

Tranzystor FET otrzymano przez osadzenie molibdenowej elektrody bramkowej na podłożu ze szkła, z następnym naniesieniem warstewki tlenku glinu. Styki elektryczne do folii polimerowej wykonano przez termiczne odparowanie blaszek złota, a samą folię odlewa się z roztworu w chloroformie. (DR)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 11, 14

Nowe surowce dla topliwych klejów poliuretanowych

Na ostatniej wystawie European Coatings Show 2001 w Norymberdze firma Bayer przedstawiła bogaty asortyment surowców dla klejów, zwłaszcza nowych produktów dla nowoczesnych poliuretanowych klejów topliwych o ulepszonych właściwościach użytkowych i przetwórczych. Akwizycja amerykańskiej firmy Sybiron Chemicals Inc. i jej filii Ruco Polymer Corporation, dokonana jesienią 2000 r., umożliwia powiększenie portfela produktów o surowce na podstawie polioli do formułowania reaktywnych klejów topliwych.

Dla przemysłu środków adhezyjnych Bayer dostarcza specjalne surowce do wytwarzania klejów topliwych, dzięki którym można wpływać na właściwości techniczno-użytkowe, takie jak zwilżanie, wytrzymałość początkowa i końcowa oraz trwałość barwy. Surowce te mogą być dostarczane w postaci granulatu lub proszku.

Dla poliuretanowych klejów topliwych opracowano dwa rodzaje surowców. Asortyment Desmomelt® dla niereaktywnych klejów topliwych stanowią termicznie aktywowalne poliuretany z końcowymi grupami hydroksylowymi. Są one dostępne jako granulaty do wytłaczania klejowych folii topliwych lub do bezpośredniego powlekania podłoża, a także jako proszek do zasypek lub past. Materiały te są łatwe i bezpieczne w użyciu, niezawodne i szybko przyczepne. Nadają się do produkcji tekstyliów, obuwia, samochodów i mebli.

Wraz z poliizocyanianami asortymentu Desmodur®, polioli Baycoll® i dodatkami Desmomelt® firma Bayer oferuje wszystkie ważne surowce do optymalnego formułowania reaktywnych klejów topliwych. (MG)

Bayer inf. (2001-0523)

Disiarczek węgla w USA. Stan obecny i perspektywy

Disiarczek węgla produkują w USA trzy firmy, które mają następujące zdolności produkcyjne:

Akzo Chemicals, Axis, Ala	115 tys. t/r
Elf Atochem, Houston, Tex.	18 tys. t/r
PPG, Natrium, W. Va.	27 tys. t/r
Razem	160 tys. t/r

Zapotrzebowanie na CS₂ charakteryzuje stagnacja w latach 1994 – 1999; na przyszłość (do roku 2003 włącznie) przewiduje się wzrost o 1% rocznie.

Bilans materiałowy w latach 1998 – 2003 ilustrują następujące dane (tys. t/r):

	1998	1999	2003
Produkcja	94,6	100	–
Import	1,2	1	–
Eksport	14,8	20	–
Zapotrzebowanie	81	81	84

Cena w latach 1994 – 1999 wahała się w granicach od 465 do 485 USD/t, t. c., fob zakłady; w listopadzie 2000 r. wynosiła ona 485 USD/t.

Struktura zużycia CS₂ przedstawia się następująco:

- jedwab sztuczny 49%
- agrochemikalia i inne 30%
- chemikalia do gumy 15%
- celofan i inne regenerowane materiały celulozowe 6%

Disiarczek węgla jest stosowany w produkcji przyspieszaczy wulkanizacji gumy, takich jak sulfonamidy, merkaptobenzotiazole, ditiokarbaminiany i tiuramy. W tej branży przewiduje się tylko umiarkowany wzrost nieprzekraczający 2% rocznie, zgodnie z zapotrzebowaniem przemysłu wyrobów gumowych.

Zapotrzebowanie na agrochemikalia rośnie powoli wraz ze wzrostem zużycia metamsodu (n-metylditiokarbaminian, fumigant i pestycyd używany przy uprawie ziemniaków, pomidorów i truskawek). Metamsód wypiera bromek metylu, który ma być wyeliminowany do roku 2005.

Produkcja disiarczku węgla od dawna maleje (z 360 tys. t/r w 1970 r. do 160 tys. t/r w połowie lat 80.), ale wydaje się, że osiągnęła już dno. W ostatnich 5. latach roczne zapotrzebowanie utrzymywało się w pobliżu 80 tys. t/r. Największy rynek disiarczku węgla, jakim jest jedwab sztuczny, stanowi zaledwie 4% amerykańskiej produkcji włókien syntetycznych, ale jest on stabilny po utracie udziału rynkowego na rzecz azjatyckiej produkcji jedwabiu i alternatywnych włókien syntetycznych. Podobnie, część spadku disiarczku węgla spowodowana odpadnięciem zużycia celofanu, również

się ustabilizowała. Celofan stracił swój udział w rynku na rzecz konkurencyjnych folii syntetycznych, szczególnie polipropylenu, który jest o połowę tańszy, ale nadal utrzymuje swoją mocną pozycję w takich zastosowaniach jak opakowania na cygara i cukierki.

Wydaje się, że długotrwały spadek zapotrzebowania na disiarczek węgla dobiegł końca, ale jego pozostałe zastosowania nie będą wykazywały żadnego wzrostu (jedwab i celuloza) lub wzrost tylko umiarkowany (kautczuk i fumiganty dla rolnictwa). Nowych zastosowań dla CS₂ nie widać, a łączny wzrost ocenia się na 1% rocznie do roku 2003. (MG)

Chem. Market. Reporter 2000, 258, nr 21, 45

BASF komercjalizuje nowy sposób wytwarzania związku chiralnego

BASF Intermediates (Ludwigshafen, Niemcy) buduje wytwórnię kwasu R-migdałowego – półproduktu dla farmaceutyków. Po uruchomieniu w drugiej połowie 2001 r. będzie ona wytwarzała setki ton tego chiralnego półproduktu według nowego procesu biokatalizacyjnego. Nowa, bezpośrednia metoda eliminuje kilka operacji niezbędnych w procesach tradycyjnych, które wymagają klasycznego rozdzielania mieszanin racemicznych tego kwasu z następną ich separacją i oczyszczaniem. Benzaldehid miesza się z cyjanowodorem w fazie ciekłej, otrzymując racemiczną mieszaninę cyjanohydrzyn. Prawnie zastrzeżony biokatalizator nitylazowy konwertuje tylko R-cyjanohydrzynę w kwas R-migdałowy, który się wytrąca. W miarę tworzenia się kwasu, równowaga reakcji przesunęła się w prawo i dobiega ona do końca. Produkt odzyskuje się i oczyszcza w sposób konwencjonalny; ma on czystość optyczną powyżej 99%. (MG)

Chem. Eng. 2000, 107, 12, 19

Sytuacja rynkowa w zakresie zeolitów

Nazwa „zeolity” obejmuje minerały glinokrzemianowe powstałe w reakcji popiołów wulkanicznych ze słoną lub alkaliczną wodą. Zeolity syntetyczne otrzymuje się z wodorotlenku glinu i krzemionki. Zastosowania zeolitów wynikają z ich zdolności do absorpcji, katalizy i wymiany jonowej.

Zeolity stanowią uwodnione glinokrzemiany metali alkalicznych i ziem alkalicznych. Mają one strukturę typu plastra pszczelego lub klatkową: krystaliczny szkielet Al–O–Si zawiera kanały, w których znajdują się kationy metali i molekuly wody. Luźno związane kationy umożliwiają wymianę jonową, a molekuly wody mogą być usuwane w sposób odwracalny. Pory zeolitów mają rozmiary od 20 do 120 nm.

Do grupy zeolitów należy ok. 48 minerałów, najbardziej znane to analcym, chabazyt, klinoptylolit, erionit, ferieryt, heulandyt, mordenit, stylbit i filipsyt. Zeolity

Rytmiczna sygnalizacja zapachowa roślin

Badacze z USDA Agricultural Research Service i Uniwersytetu Georgia odkryli, że rośliny zaatakowane przez owady uwalniają mieszaninę sygnalizujących związków o składzie zmieniającym się w ciągu dnia. Np. tytoń nawiedzany w dzień przez gąsiennice ćmy *Heliothis virescens* emitują duże ilości terpenów (E) – β -ocimene- β -caryophyllene. W nocy stężenia tych terpenów znacznie spada i w mieszaninie pojawiają się cztery estry oraz pewien związek niezindetyfikowany.

Związki emitowane nocą odpędzają ciężarne ćmy szukające o tej porze gniazd i sygnalizują, że roślina jest już pełna gąsiennic, wobec czego ćmy szukają innych miejsc. Roślina powstrzymuje więc dalszą inwazję, a ćma unika miejsca, w którym jej potomstwo może się spotkać z zacieklą konkurencją.

Terpeny dzienne przyciągają osy, które żerują na gąsiennicach. Ciężarne ćmy żądł gąsiennice i wstrzykują im jaja. Następnie gąsiennice giną, gdy larwy os torują sobie drogę do wyjścia na zewnątrz. Roślina broni się więc sama, wzywając wroga swego wroga.

W Instytucie Ekologii Chemicznej Maksa Plancka w Jena stwierdzono ostatnio, że naturalne populacje tytoniu coyote, po zaatakowaniu emitują związki przyciągające owady, które zjadają jaja trawożerców, a także inne substancje, zapobiegające składaniu przez nie tych jaj. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 14, 12

Transgeniczne rośliny uprawne giną po pewnym czasie

Genetycznie zmodyfikowane rośliny uprawne nie żyją dłużej aniżeli ich naturalne, dziko rosnące odpowiedniki. Rośliny te nie egzystują dłużej niż chwasty, które atakują pola uprawne czy środowisko naturalne. W okresie 10-letnich badań naukowcy z Imperial College, UK, monitorowali czas przetrwania nieuprawianej i genetycznie zmienionej kukurydzy, buraków, rzepaku i ziemniaków. Rośliny naturalne i transgeniczne były sadzone obok siebie w różnych miejscach. Odmiany transgeniczne modyfikowano tak, aby pozostały one tolerancyjne na herbicydy lub wydzielaly specyficzną toksynę dla owadów. W ciągu czterech lat wszystkie działki kukurydzy, buraków i rzepaku wyginęły w sposób naturalny. Natomiast kilka rodzajów dzikich kartofli – ale żaden spośród transgenicznych – rozmnażało się przez całą dekadę. Wyniki te powinny rozproszyć obawy co do upraw roślin transgenicznych. Nie dotyczą one jednak potencjalnego ekologicznego oddziaływania odpornych na szkodniki lub wytrzymałych na suszę roślin transgenicznych, które mogą być mocniejsze. Jak długo takie rośliny będą mogły przetrwać – nie wiadomo. Wymaga to dalszych obserwacji. (MG)

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

Dendrymery rozszerzają listę materiałów biologicznych

Naukowcy z Duke University otrzymali z tanich i łatwo dostępnych zespołów modularnych biokompatybilne dendrymery, tj. polimery o powtarzalnych odgałęzieniach wyrastających z centralnego rdzenia. Obecnie, biorozszczepialne implanty medyczne, takie jak systemy doprowadzania leków i inżynierskie rusztowania dla tkanek, wykonuje się z niewielkiej ilości materiałów, które bezpiecznie rozkładają się w ciele. Skonstruowanie nowych materiałów, takich jak dendrymery, z komponentów, o których wiadomo, że są biokompatybilne, zwiększa możliwości doboru materiałów przez inżynierów, którzy projektują urządzenia nadające się do wszczepiania. Wykorzystując metodę syntezy opartą na sekwencyjnej estryfikacji i wodorolizie, naukowcy otrzymali dendrymery polieteroestrowe złożone z gliceryny i kwasu mlekowego. Nowe materiały łączą biokompatybilność elementów strukturalnych z użytecznymi właściwościami dendrymerów, takimi jak mała lepkość. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 14, 42

Zmiana kształtu monokryształów pod wpływem światła

Jeżeli skierować światło ultrafioletowe na monokryształy związku diaryloetenowego to robią się one niebieskie, a ich powierzchnie fałdują się tworząc góry i doliny. Z kolei, po ekspozycji tych kryształów na działanie światła widzialnego, ponownie stają się one bezbarwne i płaskie. Odwracalną zmianę kształtu można by wykorzystać do napędzanych światłem nanourządzeń.

Odwracalna zmiana koloru – fotochromizm – jest spowodowana tworzeniem się izomeru z dodatkowym pierścieniem. Masashiro Irie i jego współpracownicy z Kyushu University w Japonii stwierdzili ostatnio, że transformacja ta powoduje również przegrupowanie powierzchni kryształu [Science 2001, 291, 1769].

Zależnie od tego na jaką powierzchnię pada światło, pojawiają się albo stopnie, albo doliny, gdy kryształy naświetla się ponad 10 s. Ze wzrostem czasu naświetlania rośnie liczba stopni, która jest zawsze wielokrotnością obserwowanego minimum 1 nm. Przy użyciu krystalografii rentgenowskiej stwierdzono, że molekuly w postaci zamkniętego pierścienia mogą się upakować bardziej ściślej. Gdy molekuly wracają pod wpływem światła widzialnego do postaci otwartego pierścienia, to pierścienie tiofenowe tego związku wirują i rozciągają się wypełniając doliny lub wygładzając stopnie. (MG)

Chem. Eng. News 2001, 79, nr 10, 11