I KONFERENCJA NAUKOWO-TECHNICZNA

„INNOWACJE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM”

MONOGRAFIA

Recenzenci

dr hab. inż. Danuta Ciechańska
dr hab. Inż. Jolanta Iłowska
dr inż. Krzysztof Bajdor
dr inż. Arkadiusz Białek
dr inż. Paweł Bielski
dr inż. Joanna Szczygielska

Redakcja

dr inż. Anna Zalewska

Wydawca nie ponosi odpowiedzialności za treść, formę i styl artykułów

Polska Izba Przemysłu Chemicznego

ul. Śniadeckich 17, 00-654 Warszawa

ISBN 978-83-916361-1-4

Warszawa 2018

Szanowni Państwo,

Przekazujemy na Państwa ręce monografię, będącą podsumowaniem 1-szej Konferencji Naukowo-Technicznej „Innowacje w Przemyśle Chemicznym" organizowanej przez Polską Izbę Przemysłu Chemicznego. Publikacja w przekrojowy sposób przybliży Państwu liczne zagadnienia i obszary innowacyjności w przemyśle chemicznym, które były poruszane podczas Konferencji.

Innowacyjność, badania i stały rozwój są niezmiennie podstawowymi elementami składowymi chemii. Tworzenie nowych związków i substancji, gotowych produktów i dodatków do nich, opracowywanie nowych i udoskonalanie istniejących procesów produkcyjnych, aparatury i urządzeń to codzienność w chemii. Każde z tych działań wpływa nie tylko na urozmaicenie lub usprawnienia produktowe czy procesowe, ale także podnosi konkurencyjność przedsiębiorstw chemicznych.

Jednym z najważniejszych elementów skutecznych działań innowacyjnych jest ścisła współpraca biznesu z nauką, w tym z uczelniami wyższymi i instytutami badawczymi. To właśnie tu powstają liczne nowatorskie rozwiązania, które we współpracy z przemysłem są wdrażane i systematycznie udoskonalane. Powszechna dyskusja prowadzona nad innowacyjnością w przemyśle chemicznym toczy się na wielu płaszczyznach, wśród których jako kluczowe można dziś wskazać współpracę przemysłu z nauką oraz dalsze kierunki rozwoju innowacyjności. Sprecyzowanie kierunków rozwoju, obszarów mających największy potencjał, jak i trendów które odegrają w najbliższych latach kluczową rolę będzie miało bardzo duże znaczenie w rozwoju firm. Możliwość dostępu do wiedzy pozwalającej przewidzieć kierunki rozwoju całego sektora daje przedsiębiorcom ogromny impuls do realizacji własnych projektów innowacyjnych.

Cztery, obszerne rozdziały monografii: „Innowacje produktowe"; „Innowacje procesowe. Wytwarzanie produktów podstawowych i specjalistycznych"; „Innowacje technologiczne"; „Działania wzmacniające pozycję konkurencyjną. Zarządzanie innowacjami" obejmują najistotniejsze zagadnienia, z którymi stykacie się Państwo na co dzień. Prezentowane, wieloaspektowe ujęcie innowacyjności w przemyśle chemicznym, daje możliwość kompleksowego przyjrzenia się kluczowym obszarom rozwojowym.

Pragnę podziękować wszystkim Autorom publikacji i Recenzentom. Niniejsza monografia jest szansą na doskonałą promocję interesujących rozwiązań, ale i skali funkcjonowania Polskiej Chemii w jakże trudnym i wymagającym obszarze jakim jest innowacyjność. Prezentowane osiągnięcia, jak również planowane innowacyjne przedsięwzięcia są jasnym potwierdzeniem potencjału intelektualnego i rozwojowego jakim dysponuje polski przemysł chemiczny.

dr inż. Tomasz Zieliński
Prezes Zarządu
Polska Izba Przemysłu Chemicznego

Spis treści

ROZDZIAŁ I: INNOWACJE PRODUKTOWE 4

1.1. BISFENOLE JAKO SUROWCE DO OTRZYMYWANIA MODYFIKATORÓW MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH 4

1.2. IMIDAZOLINA JAKO MODYFIKATOR ASFALTÓW PRZEZNACZONYCH DO PRODUKCJI WYROBÓW HYDROIZOLACYJNYCH 18

1.3. BADANIE SKRININGOWE WYROBÓW MULTI-CHEM - BEZPIECZEŃSTWO WYROBU W PODEJŚCIU ANALITYCZNYM I WYMOGÓW REACH 35

1.4. CIECZE JONOWE JAKO NOWOCZESNE I PRZYJAZNE ŚRODOWISKU MEDIUM DLA SYNTEZY ORGANICZNEJ 53

ROZDZIAŁ II: INNOWACJE PROCESOWE. WYTWARZANIE PRODUKTÓW PODSTAWOWYCH I SPECJALISTYCZNYCH 80

2.1. WIELOKRYTERIALNA OCENA JAKOŚCI REGULACJI PROCESU WYTWARZANIA AMONIAKU 80

2.2. INNOWACJE W PRZEMYŚLE SODOWYM 91

2.3. POWIERZCHNIOWO-CZYNNE POLIMERY JAKO SPECJALISTYCZNE ŚRODKI DYSPERGUJĄCO-ZWILŻAJĄCE W PRZEMYŚLE FARB 101

ROZDZIAŁ III: INNOWACJE TECHNOLOGICZNE 114

3.1. INNOWACYJNA TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA Ɛ-KAPROLAKTONU 114

3.2. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA BIOWĘGLOWODORÓW CIEKŁYCH ZGODNYCH Z DYREKTYWĄ RED II 123

3.3. CHEMICZNY RECYKLING ODPADÓW TEKSTYLNYCH 135

ROZDZIAŁ IV: DZIAŁANIA WZMACNIAJĄCE POZYCJĘ KONKURENCYJNĄ. ZARZĄDZANIE INNOWACJAMI 150

4.1. JAK SZTUCZNA INTELIGENCJA ZMIENIA PRZEMYSŁ CHEMICZNY? 150

4.2. WYKORZYSTANIE NOWOCZESNYCH NARZĘDZI SYMULACYJNYCH W INNOWACYJNYM PODEJMOWANIU DECYZJI – STUDIUM PRZYPADKU 156

4.3. MODELE BIZNESOWE W KONTEKSCIE ZARZĄDZANIA INNOWACJAMI 171

4.4. INNOWACJE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM ODPOWIEDZIĄ NA WYZWANIA GLOBALNEGO ŚWIATA 178

Rozdział I: INNOWACJE PRODUKTOWE

1.1. BISFENOLE JAKO SUROWCE DO OTRZYMYWANIA MODYFIKATORÓW MATERIAŁÓW POLIMEROWYCH

Katarzyna Zielińska, Bogumiła Filipiak, Sławomir Napiórkowski, Bogusław Tkacz

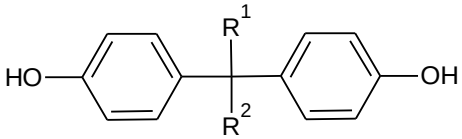
Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" Zakład Procesów Katalitycznych

Wprowadzenie

W związku z szybkim rozwojem rynku tworzyw sztucznych wzrasta zainteresowanie związkami mającymi wpływ na konkretne właściwości otrzymywanego materiału polimerowego – dodatkami uszlachetniającymi. Związkami chemicznymi mogącymi pełnić rolę dodatków do tworzyw sztucznych, które w konkretny sposób wpływają na zmianę właściwości polimeru są bisfenole. Związki te poza tym mogą stanowić surowce do otrzymywania modyfikatorów materiałów polimerowych. W niniejszym opracowaniu zestawiono i scharakteryzowano niektóre związki należące do grupy bisfenoli a także przedstawiono technologie otrzymywania bisfenolu A (BPA) oraz bisfenolu F (BPF), nad którymi trwają prace w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu.

Bisfenole – podział i charakterystyka

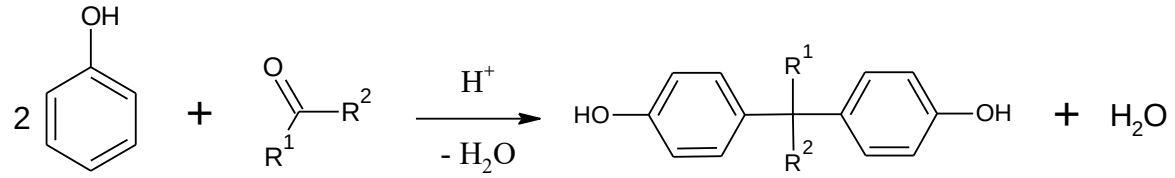
Bisfenole to grupa organicznych związków chemicznych, zawierających dwie grupy hydroksyfenylowe, połączone atomem węgla, często połączonym także z dwoma innymi grupami funkcyjnymi (Rys 1.) [1].



Rys. 1. Wzór ogólny cząsteczki bisfenolu
R^1, R^2 – grupy funkcyjne

Dwie grupy hydroksylowe w cząsteczkach bisfenoli zwykle znajdują się w położeniu para w pierścieniach fenylowych. Jednak możliwe są także inne konfiguracje ułożenia tych grup w pierścieniach fenylowych cząsteczki bisfenolu – mówimy wtedy o izomerach tego związku. Bisfenole powstają najczęściej w wyniku reakcji kondensacji dwóch moli fenolu z jednym molem związku karbonylowego, najczęściej aldehydu lub ketonu, w obecności katalizatora kwasowego (Schemat 1). To właśnie rodzaj użytego do reakcji związku karbonylowego determinuje strukturę

uzyskiwanego produktu [2]. We wspomnianej reakcji kondensacji w zależności od warunków powstaje zwykle mieszanina izomerów oczekiwanego produktu [2]. Producentom dodatków uszlachetniających
do tworzyw sztucznych zależy na jak najwyższej czystości, także izomerycznej uzyskiwanego bisfenolu, co wynika z tego, że każdy z izomerów danego związku w inny sposób wpływa na parametry uzyskiwanych z niego tworzyw sztucznych.

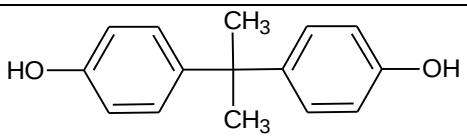
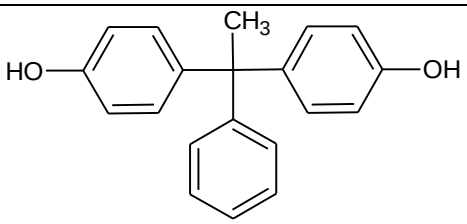
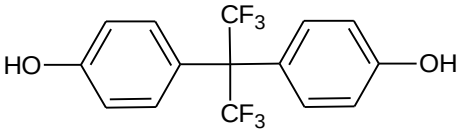
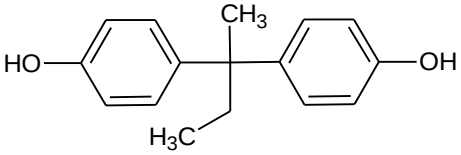
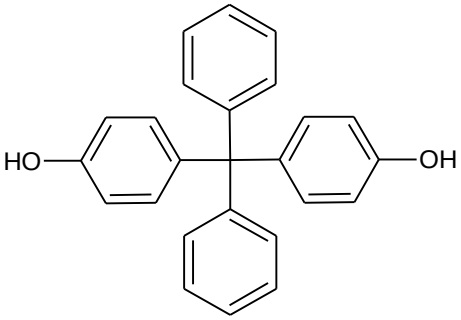
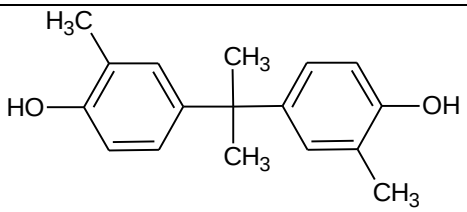
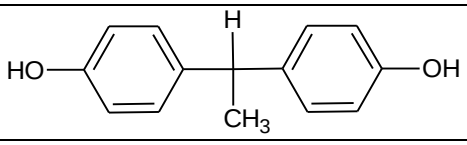
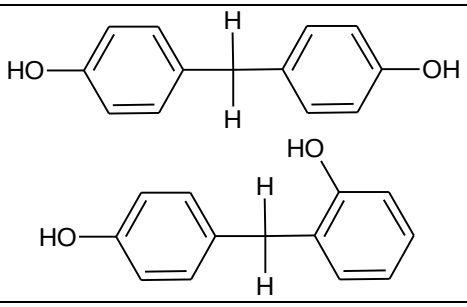


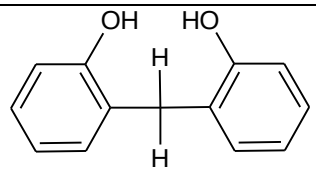
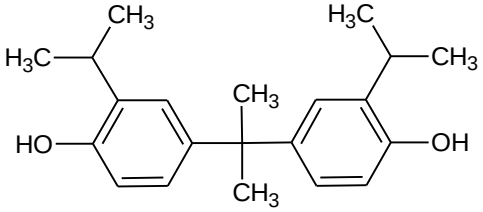
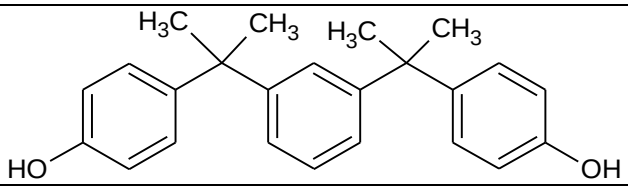
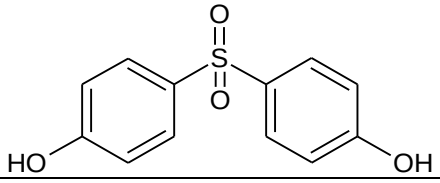
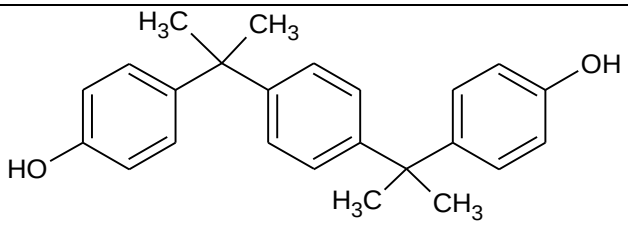
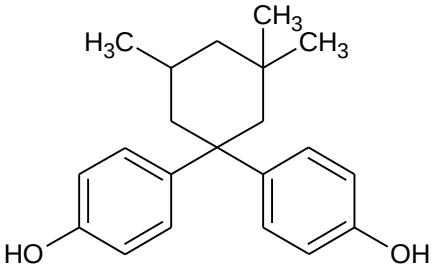
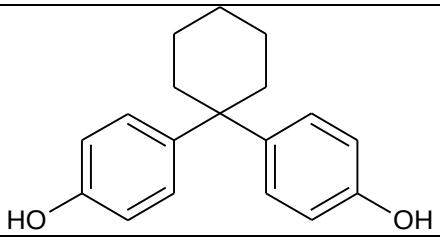
Schemat 1. Metoda otrzymywania bisfenoli – schemat ogólny

Bisfenole znalazły zastosowanie komercyjne i przemysłowe. Związki te mogą być wykorzystywane jako półprodukty do tworzyw sztucznych, zwłaszcza poliwęglanów i żywic epoksydowych. Bisfenole mogą być czynnikami wpływającymi na trwałość uzyskiwanego materiału polimerowego, jego lepkość i gęstość, odporność na wysoką temperaturę i działanie promieni słonecznych, wiele z nich zapobiega utlenianiu się polimerów przez co w znacznym stopniu wydłuża czas ich przechowywania. Poliwęglany pozyskiwane z surowców bisfenolowych mogą być stosowane w przemyśle motoryzacyjnym oraz elektronicznym. Mogą wchodzić w skład opakowań do żywności i innych produktów. Żywice epoksydowe natomiast stosuje się zwykle tam, gdzie wymagana jest zwiększona stabilność produktu i jego odporność na temperaturę – w farbach, pokryciach urządzeń elektrycznych, a także w przemyśle morskim i motoryzacyjnym.

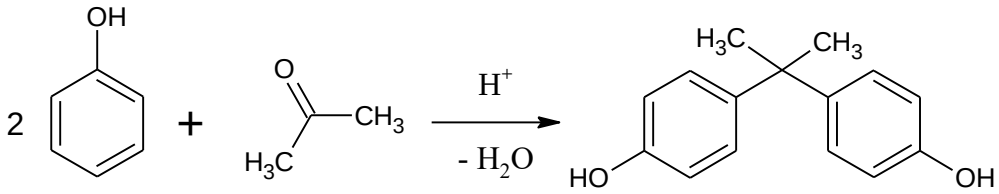
Najczęściej spotykane związki zaliczane do grupy bisfenoli zostały zebrane i przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Podział bisfenoli ze względu na strukturę

Nazwa	Struktura	Nr CAS
Bisfenol A		80-05-7
Bisfenol AP		1571-75-1
Bisfenol AF		1478-61-1
Bisfenol B		77-40-7
Bisfenol BP		1844-01-5
Bisfenol C		79-97-0
Bisfenol E		
Bisfenol F		620-92-8 2467-03-0 2467-02-9 1333-16-0 (mieszanina izomerów)

		
Bisfenol G		127-54-8
Bisfenol M		13595-25-0
Bisfenol S		80-09-1
Bisfenol P		2167-51-3
Bisfenol TMC		129188-99-4
Bisfenol Z		843-55-0

Spośród związków wymienionych w tabeli 1 najwięcej zastosowań znajduje bisfenol A. Jest on ponadto produkowany w największej ilości. Jego światowa produkcja to blisko 4 mln ton rocznie (dane z 2014 roku) [3]. Bisfenol A to związek, który powstaje w wyniku reakcji kondensacji dwukrotnego nadmiaru molowego fenolu z acetonem w obecności katalizatorów kwasowych – kwasów protonowych lub kwasów Lewisa (Schemat 2) [4].



Schemat 2. Reakcja otrzymywania Bisfenolu A

Według reakcji przedstawionej na schemacie 2 mogą powstawać także inne związki, będące produktami ubocznymi w otrzymywaniu bisfenolu A, które traktowane są jako zanieczyszczenia tego związku. Do najczęstszych zanieczyszczeń bisfenolu A możemy zaliczyć: *o,p'*-BPA, *o,o'*-BPA (izomery bisfenolu A), izomery izopropenylofenolu, kodimer (związek Dianina), trisfenole, dimery liniowe, dimery cykliczne i inne (struktury niektórych zanieczyszczeń towarzyszących handlowemu bisfenolowi A zostały przedstawione na schemacie 7 w dalszej części niniejszego opracowania) [5,6].

Znaczenie bisfenolu A wzrasta z roku na rok ze względu na jego szerokie zastosowanie jako półproduktu do wytwarzania wysokiej jakości nowoczesnych termoplastycznych i termoutwardzalnych materiałów polimerowych, w szczególności poliwęglanów aromatycznych, żywic epoksydowych,
a także jako przeciwutleniaczy oraz stabilizatorów do gumy, tworzyw, olejów i tłuszczów [4,7].

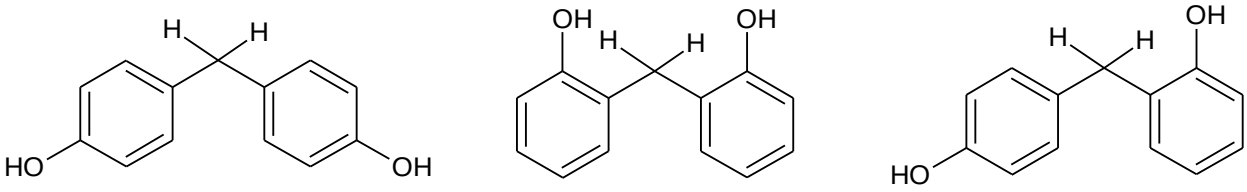
W ostatnich latach pojawiło się coraz więcej doniesień literaturowych na temat szkodliwości i toksyczności bisfenoli. Istnieją przypuszczenia, że związki z tej grupy mogą przyczyniać się do wzrostu zachorowalności na niektóre choroby. W literaturze można znaleźć informacje o niekorzystnym wpływie bisfenolu A na organizm ludzki, szczególnie na układ hormonalny i zdolności rozrodcze [3,8-11]. Największym źródłem występowania bisfenolu A w środowisku są odpady poprodukcyjne.
Z danych literaturowych wynika ponadto, że bisfenol A może przenikać z poliwęglanu do środowiska. Najbardziej niebezpieczne jest gdy związek ten dostaje się do wody pitnej lub do żywności. Poprzez żywność właśnie populacja ludzka jest w największym stopniu narażona na kontakt z bisfenolem A. Migracja bisfenolu A z polimeru może się odbywać na dwa sposoby: poprzez dyfuzję bądź hydrolizę. Stopień migracji zależy w dużej mierze od tego z jakim rodzajem żywności (woda, etanol, tłuszcze) dany polimer ma kontakt [3].

Bisfenol A jest zaliczany do ksenoestrogenów, czyli związków które wykazują zdolność do zaburzania prawidłowego funkcjonowania układu hormonalnego. Zostało dowiedzione, że bisfenol A wykazuje podobieństwo do estrogenu 17-β-estradiolu. Ponadto w literaturze można znaleźć informację na temat tego, jakoby bisfenol A mógł wpływać na zwiększenie zachorowalności na cukrzycę, otyłość, czy niektórych rodzajów raka. Jednakże informacje te są sprzeczne i nie zostały jednoznacznie potwierdzone [3].

Z uwagi na fakt, że bisfenol A jest sukcesywnie wycofywany z zastosowania w tworzywach sztucznych wykorzystywanych do celów spożywczych, a nawet do opakowań mogących mieć kontakt z żywnością rozpoczęły się prace nad poszukiwaniem zamienników bisfenolu A wykazujących podobne do niego właściwości, a nie wywierających negatywnego wpływu na organizm człowieka [8,9,11].

Bisfenol F jest związkiem chemicznym zbliżonym pod względem struktury do bisfenolu A. Pod nazwą handlową bisfenol F kryją się trzy izomery tego związku: izomer 2,2'-, 2,4' oraz 4,4' (Schemat 3) [12]. Skład mieszaniny izomerów bisfenolu F uzależniony jest od warunków prowadzenia reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem w kwasowym środowisku, w jakiej jest otrzymywany, w szczególności od rodzaju użytego katalizatora (Schemat 8) [13,14]. Wspomniana reakcja kondensacji prowadzona jest przy znacznym niedomiarze formaldehydu w podwyższonej

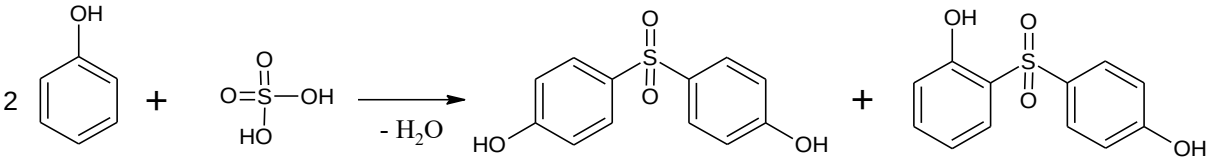
temperaturze. W reakcji tej oprócz wymienionych trzech izomerów powstają także wyżej skondensowane polifenole, głównie trisfenole [15,17].



Schemat 3. Wzory strukturalne izomerów bisfenolu F

Bisfenol F jest wykorzystywany w przemyśle do wytwarzania żywic epoksydowych, poliwęglanów, a także tworzyw sztucznych o wzmocnionej trwałości [17]. Dodatek bisfenolu F do żywic epoksydowych powoduje obniżenie ich lepkości, przez co uzyskane żywice są łatwiejsze w obróbce
i mogą być wykorzystywane do produkcji materiałów podłogowych i laminowanych. Żywice poliestrowe otrzymywane na bazie bisfenolu F cechują się niską lepkością, co sprawia, że mogą być stosowane do wyrobu cienkich folii i materiałów dających się łatwo formować [13,14]. Bisfenol F jest również wykorzystywany w produkcji rozpuszczalnych w oleju żywic fenolowych, środków zmniejszających palność, przeciwutleniaczy i substancji powierzchniowo czynnych [15-17].

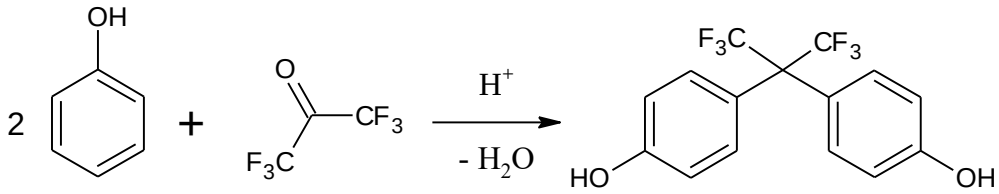
Bisfenol S jest trzecim w kolejności związkiem z grupy bisfenoli, znajdującym największe zastosowanie. Obok bisfenolu F, bisfenol S uważany jest za substytut bisfenolu A w tworzywach sztucznych mających kontakt z żywnością [8,9,11,18]. Bisfenol S powstaje w wyniku reakcji kondensacji dwóch moli fenolu z jednym molem kwasu siarkowego lub oleum (Schemat 4) [19].



Schemat 4. Reakcja otrzymywania bisfenolu S

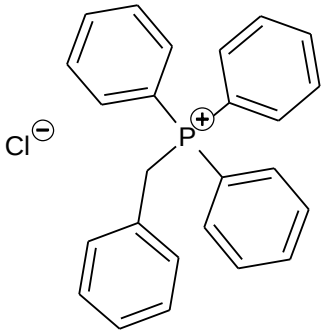
Bisfenol S znajduje zastosowanie w szybkoschnących klejach na bazie żywic epoksydowych, a także jako inhibitor korozji. W porównaniu z bisfenolem A, bisfenol S wykazuje znacznie większą odporność na wysoką temperaturę i działanie światła. Związek ten ponadto jest powszechnie używany jako reagent w reakcjach polimeryzacji. W ostatnich latach wzrosło wykorzystanie bisfenolu S jako surowca do wytwarzania poliwęglanów zamiast bisfenolu A, związane z pojawiającymi się doniesieniami odnośnie jego właściwości mimetycznych do estrogenów. Jednakże okazuje się, że prawdopodobnie bisfenol S może wykazywać, jak bisfenol A, negatywny wpływ na estrogeny [20]. Mimo to bisfenol S znajduje zastosowanie w materiałach i opakowaniach, gdzie wyraźnie zakazane jest stosowanie bisfenolu A. Opakowania takie oznaczone są symbolem „BPA free", natomiast informacja
o tym, czy do otrzymania tego materiału był użyty bisfenol S, jest trudna do odnalezienia.

Kolejnym związkiem z grupy bisfenoli jest bisfenol AF. Związek ten powstaje w wyniku reakcji kondensacji fenolu z heksafluoroacetonem (Schemat 5). Związek ten jest strukturalnym analogiem bisfenolu A, gdzie grupy metylowe zostały zastąpione przez grupy trifluorometylowe [21].



Schemat 5. Reakcja otrzymywania bisfenolu AF

Bisfenol AF jest powszechnie stosowany jako środek utwardzający do elastomerów fluorowęglowych. Często stosuje się go w połączeniu z chlorkiem trifenylobenzylofosfoniowym (BTPPC, Rysunek 2). Stosowanie soli trifenylobenzylofosfoniowych nastręcza jednak wielu problemów. Przede wszystkim BTPPC jest związkiem szkodliwym i wymaga specjalistycznego sposobu postępowania. Ponadto stosując dodatek BTPPC w procesie utwardzania materiału polimerowego trzeba liczyć się z tym, że wraz z oczekiwanym polimerem wytwarzana jest równomolowa ilość jonów chlorkowych, które to obecne w końcowym polimerze mogą wpływać na wzrost niekorzystnych mikroorganizmów [22].

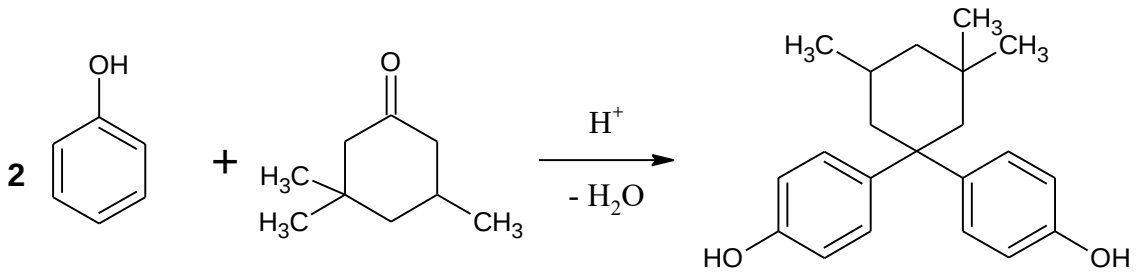


Rys. 2. Struktura chlorku trifenylobenzylofosfoniowego

Fluoroelastomery utwardzane bisfenolem AF wykazują doskonałą charakterystykę materiału, w tym stabilność termiczną, odporność chemiczną i odporność na ściskanie, które są kluczowe dla ich końcowych zastosowań. Bisfenol AF używany jest także jako monomer w reakcjach polimeryzacji mających na celu uzyskanie polimerów o specjalnych właściwościach, jak poliimidy, poliamidy, poliestry czy poliwęglany. Kopolimery poliwęglanowe produkowane z dodatkiem bisfenolu AF cechują się ulepszoną stabilnością hydrolityczną oraz odpornością na ługowanie, przez co mogą być stosowane do powlekania np. wnętrz zmywarek a także w różnego rodzaju sprzęcie elektronicznym [22].

Bisfenol P i bisfenol M to związki składające się niejako z dwóch połączonych cząsteczek bisfenolu A. W bisfenolu P w centralnym pierścieniu benzenowym grupy funkcyjne ustawione są w pozycji para, natomiast w cząsteczce bisfenolu M grupy funkcyjne ustawione są w pozycji meta. Grupy hydroksylowe w obu tych związkach znajdują się w pozycjach para w stosunku do przeciwległej grupy funkcyjnej (struktury omawianych związków znajdują się w tabeli 1). Zarówno bisfenol P jak i bisfenol M wykorzystywane są do otrzymywania żywic epoksydowych i poliwęglanów [23]. Polimery uzyskane z tych bisfenoli odznaczają się doskonałymi właściwościami mechanicznymi i wysoką odpornością cieplną.

Bisfenol TMC jest związkiem organicznym otrzymywanym poprzez kondensację fenolu z 3,3,5-trimetylocykloheksanonem w obecności katalizatora kwasowego (Schemat 6). Związek ten zaliczany jest do grupy bisfenoli, jednakże strukturalnie różni się on od dotychczas opisywanych w tym opracowaniu związków.



Schemat 6. Reakcja kondensacji fenolu z 3,3,5-trimetylocykloheksanonem

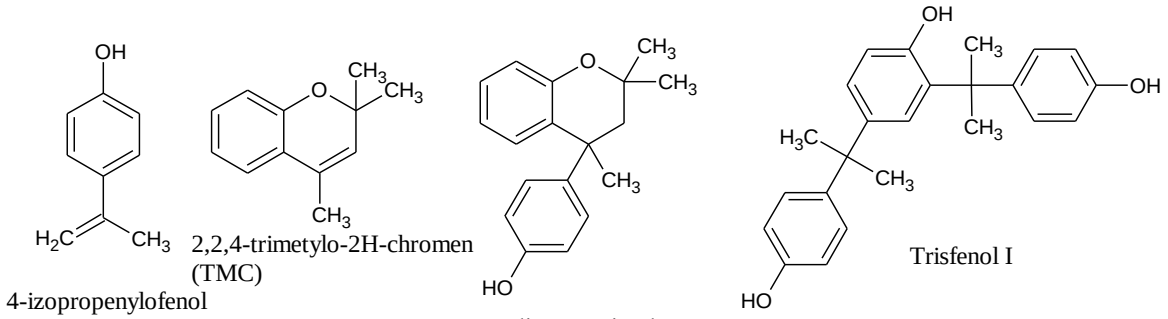
Bisfenol TMC znalazł zastosowanie jako modyfikator poliwęglanów otrzymywanych na bazie bisfenolu A. Obecność bisfenolu TMC w uzyskanym poliwęglanie powoduje zwiększenie płynności uzyskanego produktu, wpływając tym samym korzystnie na właściwości przetwórcze uzyskanego materiału. Ponadto poliwęglany pozyskiwane z dodatkiem bisfenolu TMC cechują się bardzo dobrą przezroczystością, a także wykazują wysoką odporność na uszkodzenia mechaniczne oraz na działanie wysokiej temperatury [24,25].

Technologie bisfenoli opracowane w ICSO

Bisfenol A – technologia otrzymywania

W Polsce nad technologią otrzymywania bisfenolu A prowadzone są badania w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" od 1978 roku. Technologia opracowana w Instytucie była przez wiele lat udoskonalana i modyfikowana. Badania prowadzone w tej tematyce dotyczą nie tylko otrzymywania bisfenolu A, ale także oczyszczania go oraz utylizacji produktów ubocznych i zanieczyszczeń, które towarzyszą otrzymywaniu tego produktu [4].

Jak zostało wspomniane we wcześniejszym rozdziale bisfenol A otrzymywany jest w wyniku reakcji kondensacji fenolu z acetonem w obecności katalizatorów kwasowych (Schemat 2). Poza izomerem *p,p'*-BPA (który jest głównym, najbardziej pożądanym produktem) we wspomnianej reakcji tworzą się także izomer *o,p'*-BPA i *o,o'*-BPA, a także inne pochodne, które traktowane są jako zanieczyszczenia. Przykładowe struktury związków będących najczęściej występującymi zanieczyszczeniami bisfenolu A przedstawiono na schemacie 7.



Schemat 7. Przykładowe struktury zanieczyszczeń bisfenolu A

Proces ISOBIS – nowa generacja technologii wytwarzania bisfenolu A

W latach 2006-2009 na bazie wiedzy i doświadczeń z realizacji procesu przemysłowego wytwarzania bisfenolu A została opracowana nowoczesna technologia otrzymywania tego związku, zapewniająca otrzymanie produktu o bardzo wysokiej jakości, przewyższającej jakość produktu oferowanego przez konkurencję. Technologia ta chroniona jest wieloma patentami, zarówno polskimi [26,27] jak i zagranicznymi [28]. Technologia otrzymywania bisfenolu A jest także opisywana

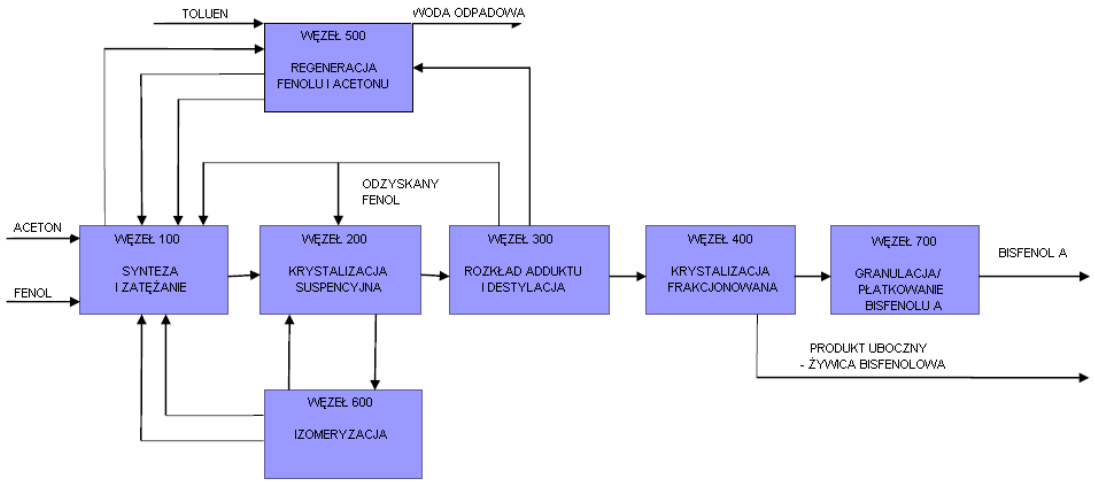
w literaturze technicznej i była wielokrotnie nagradzana na prestiżowych międzynarodowych wystawach wynalazków [29]. Nowa technologia gwarantuje uzyskanie produktu (bisfenol A) spełniającego wymagania stawiane surowcom do syntezy poliwęglanów metodą stopową do zastosowań w optyce (Tabela 2) [4].

Tabela 2. Parametry jakościowe bisfenolu A wytwarzanego w technologii ISOBIS

Parametr	
Temperatura topnienia	156,8ºC
Czystość (p,p'-BPA)	99,99%
Barwa stopionego BPA, 170ºC/0 h, APHA	max. 5,0
Barwa 50% r-ru w metanolu, APHA	max. 5,0
Zawartość maksymalna: Fenol Izomer o,p'-BPA Popiół Żelazo	 30 ppm 100 ppm 1 ppm 0,1 ppm

Przebieg procesu ISOBIS został przedstawiony na schemacie blokowym (Rysunek 3).

Proces ISOBIS obejmuje nowatorski węzeł syntezy, gdzie reakcja kondensacji acetonu i fenolu prowadzona jest w układzie wielostopniowym w obecności promotorowanego katalizatora kationitowego. Katalizatorem w procesie ISOBIS jest modyfikowana, sulfonowa żywica jonowymienna. Jest to pierwszy etap tej technologii – tzw. węzeł 100, gdzie regulowany jest szereg parametrów procesowych, w tym także stężenia składników decydujących o przebiegu reakcji kondensacji,
a ostatecznie o selektywności otrzymywania izomeru *p,p'*-BPA. Kolejny krok to węzeł 200, czyli etap krystalizacji zawiesinowej, gdzie ma miejsce krystalizacja adduktu BPA-fenol z roztworu fenolowego z oddzieleniem kryształów adduktu metodą filtracji. Nowoczesne rozwiązanie krystalizatora, posiadające szereg referencji przemysłowych zapewnia wysoką czystość otrzymywanych kryształów adduktu BPA-fenol.



Rys. 3. Schemat blokowy procesu ISOBIS technologii otrzymywania bisfenolu A

Następnie kryształy adduktu są kierowane do węzła rozkładu z jednoczesnym oddestylowaniem fenolu (węzeł 300). Kompaktowy układ destylacyjny zapewnia krótki czas przebywania bisfenolu A w strefie wysokich temperatur, gwarantując jednocześnie stabilny rozkład zanieczyszczeń surowego izomeru *p,p'*-BPA. Odzyskany na tym etapie fenol cechuje się wysoką czystością i może być ponownie wykorzystany do przemywania kryształów adduktu w węźle 200. Węzeł krystalizacji frakcjonowanej (węzeł 400) służy do oczyszczania surowego *p,p'*-BPA. Wykorzystuje się tutaj różnice w temperaturach topnienia związków chemicznych znajdujących się w mieszaninie. Unikatowy, stosowany tutaj system regulacji temperatury pozwala na skuteczne usunięcie nawet śladowych ilości zanieczyszczeń.
W węźle 500 ma miejsce regeneracja fenolu i acetonu poprzez układ kolumn destylacyjnych. Odzyskuje się tu nieprzereagowane surowce, które są zawracane do węzła 100, a także usuwa śladowe ilości fenolu ze ścieków wodnych [4].

Pozostałe izomery bisfenolu A, powstałe w wyniku opisywanej tu reakcji kondensacji, a więc izomer *o,p'*-BPA oraz *o,o'*-BPA są w węźle 600 poddawane izomeryzacji do izomeru *p,p'*-BPA. Na tym etapie do pożądanego izomeru przekształcane są ponadto inne produkty uboczne, np. trisfenol I. Transformacja innych związków w izomer p,p'-BPA wpływa na zwiększenie wydajności procesu, jak również korzystnie wpływa na obniżenie wskaźników zużycia surowców. W węźle 700 odbywa się zestalenie ciekłego bisfenolu A, granulacja i płatkowanie uzyskanego gotowego produktu, a także opcjonalne przygotowanie go do magazynowania.

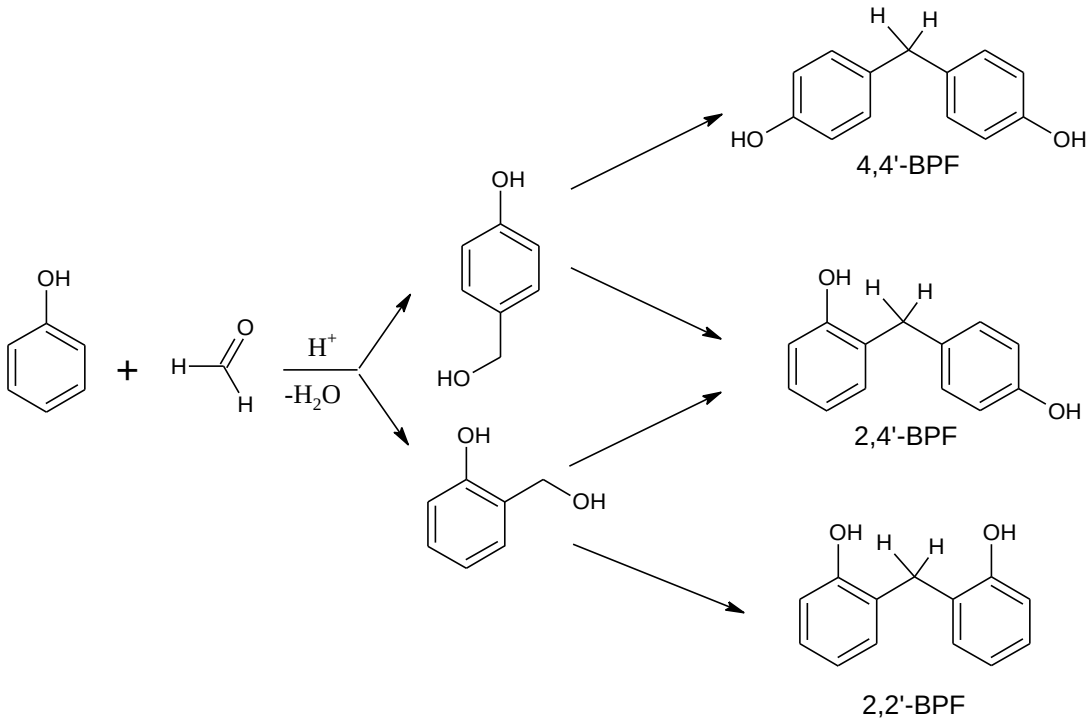
W latach 2016-2019 Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej uzyskał finansowanie projektu „Innowacyjny proces otrzymywania BPA z zastosowaniem destylacji do wydzielania produktu głównego" (POIR.01.02.00-00-0014/16). W ramach realizacji projektu trwają prace nad optymalizacją węzła kondensacji fenolu z acetonem w obecności modyfikowanych katalizatorów jonitowych oraz opracowana jest metoda stabilizacji strumieni fenolowych, która ma na celu destylacyjne wydzielenie BPA.

Bisfenol F – technologia otrzymywania

Oprócz badań nad technologią otrzymywania bisfenolu A w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu prowadzone są także prace badawcze nad technologią otrzymywania bisfenolu F (mieszanina izomerów dihydroksydifenylometanu). W ostatnich latach wzrasta zainteresowanie żywicami epoksydowymi opartymi na mieszaninie bisfenolu A i bisfenolu F, bądź na samym bisfenolu F ze względu na kolejne doniesienia odnośnie szkodliwości bisfenolu A i stopniowego wycofywania go z zastosowania w materiałach mających bądź mogących mieć kontakt z żywnością [8,9,11].

Obecnie w Polsce nie produkuje się bisfenolu F, natomiast jedynym producentem żywic epoksydowych opartych na tym związku w Unii Europejskiej jest firma Leuna Harze z Niemiec. Firma ta posiada dwie instalacje, każda o zdolności produkcyjnej około 5000 Mg/rok.

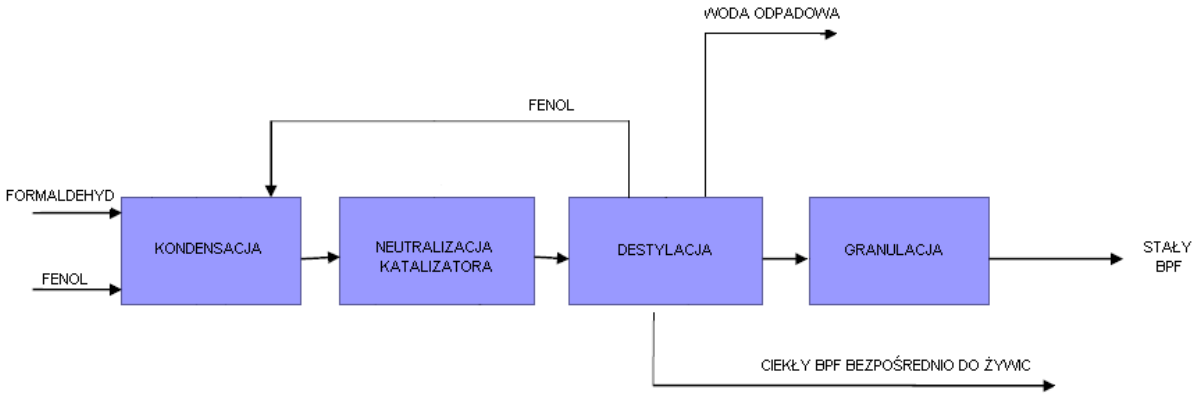
Podczas badań prowadzonych przez ICSO „Blachownia" przetestowano różne typy katalizatorów reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem, między innymi kwas p-toluenosulfonowy, szczawiowy, octan cynku, octan magnezu, jak również heterofazowe katalizatory jonitowe. Wykonano także próby z zastosowaniem różnych kombinacji układu katalitycznego, mające na celu otrzymanie produktu o innym składzie izomerycznym niż uzyskuje się go w reakcji kondensacji fenolu z formaldehydem w silnie kwasowym środowisku [15,16]. Ogólny schemat reakcji otrzymywania bisfenolu F został przedstawiony na schemacie 8.



Schemat 8. Reakcja kondensacji fenolu z formaldehydem prowadząca do bisfenolu F

Z danych literaturowych wynika, że reakcja fenolu z formaldehydem prowadzona w obecności soli octanowych (octan cynku, octan magnezu) prowadzi do utworzenia głównie 2-hydroksymetylofenolu [14]. Utworzenie, zatem tylko jednego produktu pośredniego w reakcji otrzymywania bisfenolu F, a następnie poddanie go reakcji z fenolem w obecności silnie kwasowego katalizatora pozwala na praktyczne wyeliminowanie izomeru 4,4'-BPF w produkcie końcowym. W konsekwencji żywica epoksydowa otrzymana na bazie takiego produktu powinna mieć inne właściwości fizykochemiczne niż wyjściowa żywica na bazie standardowej mieszaniny izomerów BPF.

Opracowany w ICSO sposób otrzymywania bisfenolu F został przedstawiony na schemacie blokowym na rysunku 4.



Rys.4. Schemat blokowy otrzymywania bisfenolu F

Proces otrzymywania bisfenolu F rozpoczyna się od etapu syntezy, gdzie następuje reakcja kondensacji fenolu z formaldehydem, z zastosowaniem kombinowanego układu katalitycznego, zależnego od składu produktu, który ma zostać otrzymany. Następnym etapem jest neutralizacja

katalizatora, która odbywa się poprzez kontaktowanie mieszaniny reakcyjnej z zasadowym sorbentem. Bisfenol F wydziela się z mieszaniny reakcyjnej metodą dwustopniowej destylacji próżniowej.
W pierwszym stopniu destylacji z mieszaniny reakcyjnej usuwana jest woda i fenol. Drugi stopień destylacji pozwala na usunięcie resztkowego fenolu. Uzyskany po destylacji ciekły bisfenol F można bezpośrednio wykorzystać do otrzymywania żywic epoksydowych. Jednak gdy tak się nie dzieje, w sposób kontrolowany przeprowadza się ochładzanie frakcji bisfenolowej do odpowiedniej temperatury i w dalszej kolejności poddaje się go granulacji, podczas której jako fazę rozpraszającą stosuje się wodę lub wodę nasyconą gazem inertnym. Uzyskuje się w ten sposób drobnokrystaliczny osad bisfenolu F, który poddawany jest filtracji i suszeniu bez dostępu powietrza [15,16].

W zależności od sposobu prowadzenia destylacji można uzyskać produkt o określonych właściwościach. Mieszanina izomerów bisfenolu F i wyższych oligomerów, głównie trisfenoli może być wykorzystywana do żywic o wyższych lepkościach (około 3000 cP), natomiast frakcja pozbawiona udziału trisfenoli, a więc składająca się tylko z izomerów bisfenolu F może być wykorzystywana w celu otrzymania żywic niskolepkich (około 1000 cP).

Parametry jakościowe bisfenolu F uzyskiwanego dzięki metodzie opracowanej w ICSO zostały zebrane w tabeli 3.

Tabela 3. Parametry uzyskanego bisfenolu F

Parametr	
Zawartość fenolu	0,05%
Zawartość wody	0,04%
Barwa stopionego BPF, (skala Pt-Co)	85ºHz
Barwa stopionego BPF, po 30 dniach przechowywania (skala Pt-Co)	150ºHz
Przykładowy skład izomeryczny bisfenolu F wobec katalizatora kwasowego: 2,2'-dihydroksydifenylometan 2,4'-dihydroksydifenylometan 4,4'-dihydroksydifenylometan Trisfenole i wyższe polifenole	 ~15 % ~41 % ~42 % ~4 %

Podsumowanie

Bisfenole wykorzystuje się do mieszania z innymi polimerami celem nadania tworzywom odpowiednich parametrów. Są one przydatne do wytwarzania szerokiej gamy produktów z tworzyw sztucznych, na przykład przez formowanie, wytłaczanie i procesy kształtowania termicznego. Dodatki bisfenolowe służą jako przeciwutleniacze, stabilizatory, plastyfikatory, środki smarne, środki przeciwbakteryjne, środki antystatyczne, środki przeciwpoślizgowe i inne. Producenci polimerów nie mają obowiązku składania deklaracji odnośnie szczegółowego składu tworzyw sztucznych, szczególnie, jeżeli chodzi o niewielkie ilości dodatków, dlatego konsument praktycznie nie jest w stanie sprawdzić czy wyrób jest wolny od szkodliwych substancji czy też nie. Bisfenole obok ftalanów i niektórych środków zmniejszających palność są uważane za szczególnie problematyczne. Niektóre z

substancji
są obecnie zakazane, np. ftalany, inne są obecnie objęte badaniami w ramach rozporządzenia REACH.

Badania szkodliwości przeprowadzone przez Terasaki i wsp. [6] wykazały, że istnieje podejrzenie, że na końcowe parametry polimeru największy wpływ mają zanieczyszczenia składników syntezowanych w procesie produkcji bisfenoli. Aby jednak móc to jednoznacznie potwierdzić, konieczne będzie przeprowadzenie dalszych, bardziej szczegółowych badań. Nie ulega wątpliwości jednak fakt, że im wyższa czystość otrzymywanego bisfenolu, tym mniejsza szansa na jego niekorzystne działanie. ICSO „Blachownia" w ramach badań prowadzonych nad technologią otrzymywania „problematycznych" produktów, do których należą bisfenole, zajmuje się także możliwie jak największym zmniejszeniem ilości zanieczyszczeń w produkcie finalnym, co ostatecznie wpływać będzie na możliwości wykorzystania bisfenolu o bardzo dużej czystości do możliwie jak największej ilości zastosowań.

Badania nad technologią otrzymywania bisfenolu A są częściowo finansowane unię europejską z europejskiego funduszu rozwoju regionalnego w ramach programu operacyjnego inteligentny rozwój 2014-2020; projekt POIR.01.02.00-00-0014/16.

Literatura

[1] K. Pivnenko, G. Pedersen, E.Eriksson, T. Astrup, *Waste Menagment* **44** (2015) 39-47.
[2] H. Fiege, H. Voges, T. Hamamoto, S. Umemura, T Iwata, H. Miki, Y. Fujita, H. Buysch, D. Garbe, W. Paulus *Phenol Derivatives. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (2002) Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH.
[3] J. Michałowicz, *Enviromnental Toxicology and Pharmacology* **37** (2014) 738-758.
[4] A. Krueger, B. Tkacz, *Przemysł Chemiczny* **92**, 2 (2013) 148-152.
[5] J. Rochester, A. Bolden, *Environmental health Perspectives* **123**, 7 (2015) 643-650.
[6] S. Eladak, T. Grisin, D. Moison, M. Guerqiun, T. N'Tumba-Byn, S. Pozzi-Gaudin, A. Benachi, G. Livera, V. Rouiller-Fabre, R. Habert, *Fertility and Sterility* **103**, 1 (2015) 11-21.
[7] *Trends and Prospects in international trade of 4,4'-isopropylidenediphenol (Bisphenol A, diphenylopropane) and it salts*, Business Analytic Center (2007).
[8] A. Maćczak, M. Cyrkler, B. Bukowska, J. Michałowicz, *Toxicology In Vitro* **41** (2017) 143-149.
[9] J. Xiao, H. Huang, W. Xiang, W. Liao, J. Liu, X. She, Q. Xu, Z. Fu, S. Kirk, D. Yin, *RSC Advances* **6** (2016) 92716-92722.
[10] *Patent polski* PL 216488 B1 (2011).
[11] *Patent polski* PL 216554 B1 (2011).
[12] S. Jana, T. Okamoto, T. Kugita, S. Namba, *Applied Catalysis A: General* **288** (2005) 80-85.
[13] M. Verbanck, M. Canouil, A. Leloire, V. Dhennin, X. Coulmoul, L. Yengo, *Low-dose exposure to bisphenols A, F and S of human primary adipocyte impacts cosding and non-coding RNA profiles.* PLoS ONE 12(6):e0179583
[14] https://doi.org/10.1371/journal.pone.0179583.
[15] *Patent europejski* EP 0489788 B1 (1990).
[16] C. Helies-Toussaint, L. Peyre, C. Constanzo, M-C, Chagnon, R. Rahmani, *Toxicology and Appied Pharmacology* **280** (2014) 224-235.
[17] http://www.halocarbon.com/halocarbon_media/BisphenolAFBPAF_224.pdf (8.11.2017).
[18] http://www51.honeywell.com/sm/specialtychemicals/ofc/products-n2/bisphenol-af-n3/bisphenol-af.html?c=21 (8.11.2017).
[19] *Patent międzynarodowy* WO 2017172515 (2017).
[20] *Patent Stany Zjednoczone* US Patent 5756860 (1998).
[21] J. Harder, H. reifenrath, *Techn. Kunstoffe* **89** (1999) 10.
[22] *Patent polski* PL 187916 B1 (1998).
[23] *Patent polski* PL 210812 B1 (2007).

[24] Patent rosyjski 2451663 (2012).
[25] E. Grzywa, J. Molenda, *Technologia podstawowych syntez organicznych* tom 2, WNT, Warszawa (2008).
[26] N. Reinking, A. Barnabeo, *Analytical Chemistry* **37**, 3 (1965) 395-397.
[27] M. Terasaki, M. Nomachi, J. Edmonds, M. Morita, *Chemosphere* **55** (2004) 927-931.
[28] M. Meothrath, *High Performance plastics 2005* **3** (2005) 1-10, 5-6 April 2005, Vienna, Austria
[29] P. Czub, Z. Bończa-Tomaszewski, P. Penczek, J. Pielichowski, *Chemia i technologia żywic epoksydowych,* Wyd IV zmienione (2002)Warszawa WNT.
[30] A. Gardziella, L. Pialto, A. Knop, *Phenolic Resins, Chemistry, Applications Standarization, Safety and Ecology*, 2nd Completely Revised Edition (2000) Springer-Verlag, Berlin, Heidelbrg.

1.2. IMIDAZOLINA JAKO MODYFIKATOR ASFALTÓW PRZEZNACZONYCH DO PRODUKCJI WYROBÓW HYDROIZOLACYJNYCH

Jacek Kosno[1], Joanna Fleszer[1], Halina Mitka[1], Magdalena Zarębska[1], Zofia Hordyjewicz-Baran[1], Krzysztof Zieliński[2], Maria Ratajczak[2], Michał Babiak[2]

[1]Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "BLACHOWNIA",
[2]Politechnika Poznańska, Wydział Budownictwa i Inżynierii Środowiska

Wprowadzenie

Asfalt oraz produkty asfaltopochodne znajdują się w czołówce najczęściej stosowanych materiałów budowlanych. Wprowadzono je do powszechnego użytku w budownictwie na początku XX wieku. Największe zastosowanie znalazły przy budowie dróg - jako spoiwo w mieszankach mineralno-asfaltowych, 50 lat później zaczęto stosować te produkty do wytwarzania materiałów hydroizolacyjnych.

Asfalt, jako materiał budowlany ma wiele wad i niedoskonałości. Jest substancją organiczną, która łatwo ulega destrukcyjnemu działaniu atmosferycznych czynników zewnętrznych (np. promieniowanie podczerwone i ultrafioletowe). Od początków stosowania asfaltów w budownictwie wiele ośrodków naukowych prowadzi badania, których celem jest znalezienie „idealnego" modyfikatora asfaltu. Poszukiwana jest technologia, która zmieni wybrane parametry asfaltu: zwiększy jego trwałość, poprawi odporności na ekstremalnie niskie i wysokie temperatury. Początkowo były to proste zabiegi polegające na stabilizowaniu właściwości asfaltu poprzez dodanie mączki mineralnej, mieszaniu z siarką lub lateksem.

Przełom w sposobach modyfikacji asfaltu nastąpił w latach siedemdziesiątych ubiegłego wieku. Przyczynił się do niego kryzys naftowy oraz intensywny rozwój chemii polimerów. Początkowo, jako modyfikator asfaltu stosowano głównie APP (ataktyczny polipropylen). Wkrótce okazało się, że ma on wiele wad. Obecnie najczęściej stosowanymi modyfikatorami asfaltów są różnego rodzaju polimery termoplastyczne. Są to związki wielkocząsteczkowe, otrzymywane przez modyfikację polimerów naturalnych, np. kauczuku lub uzyskiwane na drodze syntezy związków małocząsteczkowych. W wyniku ich działania korzystnie zmieniają się parametry termoplastyczne asfaltu, takie jak: temperatura mięknienia, elastyczność w niskiej temperaturze, wrażliwość termiczna oraz wytrzymałość na odkształcenia pod wpływem działania siły. Spośród dostępnych substancji tylko wybrane polimery termoplastyczne można zastosować do modyfikacji asfaltów. Właściwe jest używanie tych, które z asfaltami tworzą homogeniczne struktury (np. wulkanizują). Przykładem takiego modyfikatora jest obecnie stosowany kopolimer SBS (styren-butadien-styren). Współcześnie jest to podstawowy modyfikator asfaltów wykorzystywanych do produkcji materiałów hydroizolacyjnych.
Na etapie wdrażania technologii uważano SBS za materiał idealny do modyfikacji asfaltów. Twierdzono, że produkt ten blokuje proces starzenia asfaltu oraz zmniejsza jego podatność na zmiany temperatury.

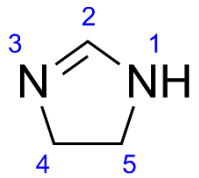
Obecnie, z perspektywy kilkudziesięciu lat stosowania SBS, można obiektywnie zdefiniować wady i zalety modyfikatora. Okazało się, że kopolimer jest drogi (Kraton D1001 kosztuje ok. 8 000 zł za tonę), jego koszt to blisko 40% wartości produkowanego materiału. Aby asfalt stosowany do

produkcji hydroizolacji uzyskał zalecane właściwości termoplastyczne należy go dodać w ilości 10% – 12% względem masy mieszaniny. Finalną cenę gotowego produktu podnosi energochłonny i czasochłonny proces łączenia modyfikatora z asfaltem - wymaga użycia specjalnych młynów, przebiega w wysokiej temperaturze. Należy zwrócić uwagę, że podczas ww. procesów asfalt narażony jest na starzenie technologiczne. Wysoka temperatura oraz intensywne mieszanie wzmagają
i przyspieszają proces utleniania asfaltu. Liczne badania naukowe wskazują, że SBS w istotnym stopniu obniża adhezję asfaltu do podłoża, co ogranicza zakres stosowania modyfikowanych nim asfaltów [1,2,3].

Koncepcja zastąpienia SBS nowym modyfikatorem mas hydroizolacyjnych, zaliczanym do nowej generacji substancji modyfikujących asfalt powstała na bazie wstępnych badań nad podobnymi związkami stosowanymi jako substancja zwiększająca adhezję asfaltów do kruszywa w drogowych masach asfaltowych. Badania takie prowadzono we współpracy ICSO „Blachownia" z Politechniką Poznańską.

<u>Charakterystyka imidazolin</u>

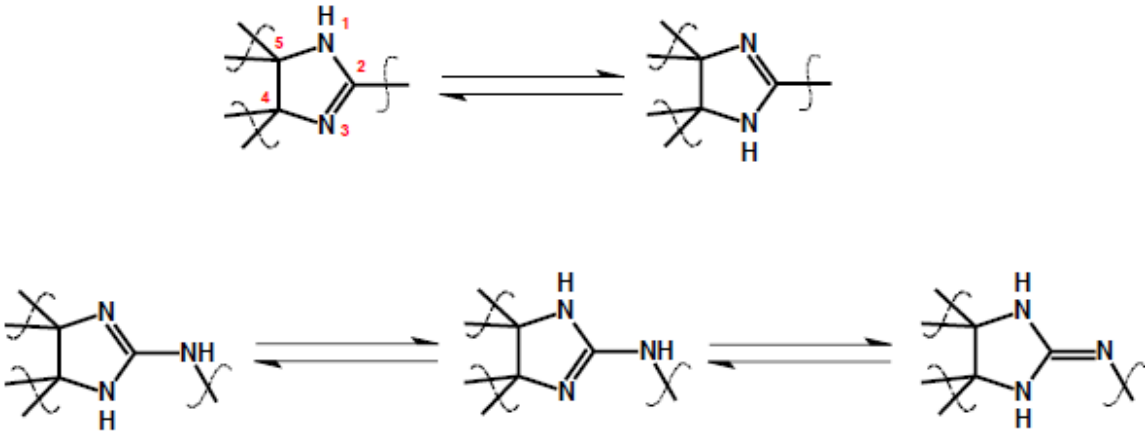
Imidazoliny zaklasyfikowano do związków heterocyklicznych. Składają się one z pięcioczłonowego pierścienia, w którym są umiejscowione dwa atomy azotu [4]. Imidazoliny zawierają w swej strukturze pierścień 4,5-dihydro1*H*-imidazolu.



Rys. 1. Pierścień imidazoliny

W zależności od podstawnika w pozycji 2 pierścienia możliwych jest kilka form tautomerycznych (rys. 2) [4,5,6]:

- dwie w przypadku podstawnika w postaci wodoru lub o charakterze węglowodoru;
- trzy w przypadku podstawnika zawierającego związaną z pierścieniem grupę –SH, -OH, -NH_4 lub podstawioną grupę aminową –NHR. Struktura niezawierająca wiązania podwójnego w pierścieniu nosi nazwę imidazolidyny.



Rys. 2. Tautomeria pierścienia imidazoliny oraz 2-iminoimidazolidyny [4,5,6]

Tautomeria sprzyja stabilizacji pierścienia, szczególnie w postaci soli [4,5,6]. Obecnie imidazoliny należą do szerokiej grupy związków powierzchniowo-czynnych, można je podzielić na imidazoliny kationowe i amfoteryczne.

Imidazoliny kationowe

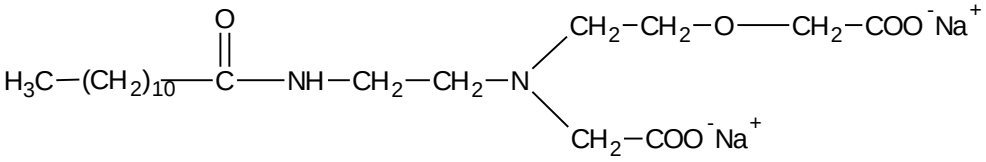
Ważną grupą kationowych związków powierzchniowo-czynnych są związki amoniowe i pochodne imidazolinowe [6].

Grupa ta obejmuje:

- ✓ *hydroksyetyl imidazoliny* – tego typu imidazoliny otrzymuje się z kwasów tłuszczowych aminoetylu i etanoloaminy w stosunku 1:1. Wykorzystuje się jako modyfikatory reologii rozpuszczalne w wodzie i tłuszczach, przy produkcji farb, lakierów i smarów o właściwościach adhezyjnych oraz budowy dróg;
- ✓ *aminoetylo imidazolina* - tego typu imidazolinę otrzymuje się z kwasów tłuszczowych dietylenotriaminy w stosunku 1:1. Znajdują zastosowanie jako inhibitory korozji, dyspergatory, środki odwadniające, emulgatory olejów, w przemyśle włókienniczym i papierniczym oraz przy obróbce metali.

Imidazoliny amfoteryczne

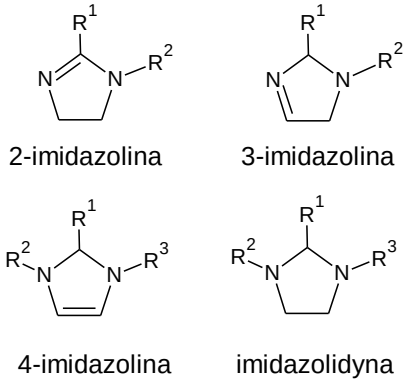
Związki pochodne imidazolin amfoterycznych nie posiadają w swojej strukturze pierścienia imidazolinowego. W wyniku syntezy formuje się pośrednia struktura pierścienia imidazoliny (stąd nazwa: związki pochodne imidazolin amfoterycznych).



Rys. 3. Przykład pochodnej imidazoliny amfoterycznej [6]

Pochodne amfoterycznej imidazoliny są obdarzone ładunkiem na cząsteczce, co wskazuje na właściwości anionowe przy wysokim pH, a kationowe w niskim pH. Wykorzystywane są przy produkcji szamponów do włosów, mydeł w płynie i żeli pod prysznic. Drugim ważnym zastosowaniem tej grupy są bardzo kwaśne i zasadowe środki czyszczące znajdujące zastosowanie w gospodarstwie domowym [6].

Imidazoliny typu $RnN^{+}X^{-}$ posiadają asymetryczną strukturę zdeterminowaną przez kation. Związki te wykazują aktywność optyczną w roztworach wodnych, w których występują w formie zjonizowanej [6]. Pierścień imidazoliny charakteryzuje się obecnością podstawników w pozycji 1-, 2- i 3-. Pozycje te kolejno podstawione są 1- kwasem tłuszczowym aminoetylu, 2- długim łańcuchem alkilowym i 3-grupą metylową [6].

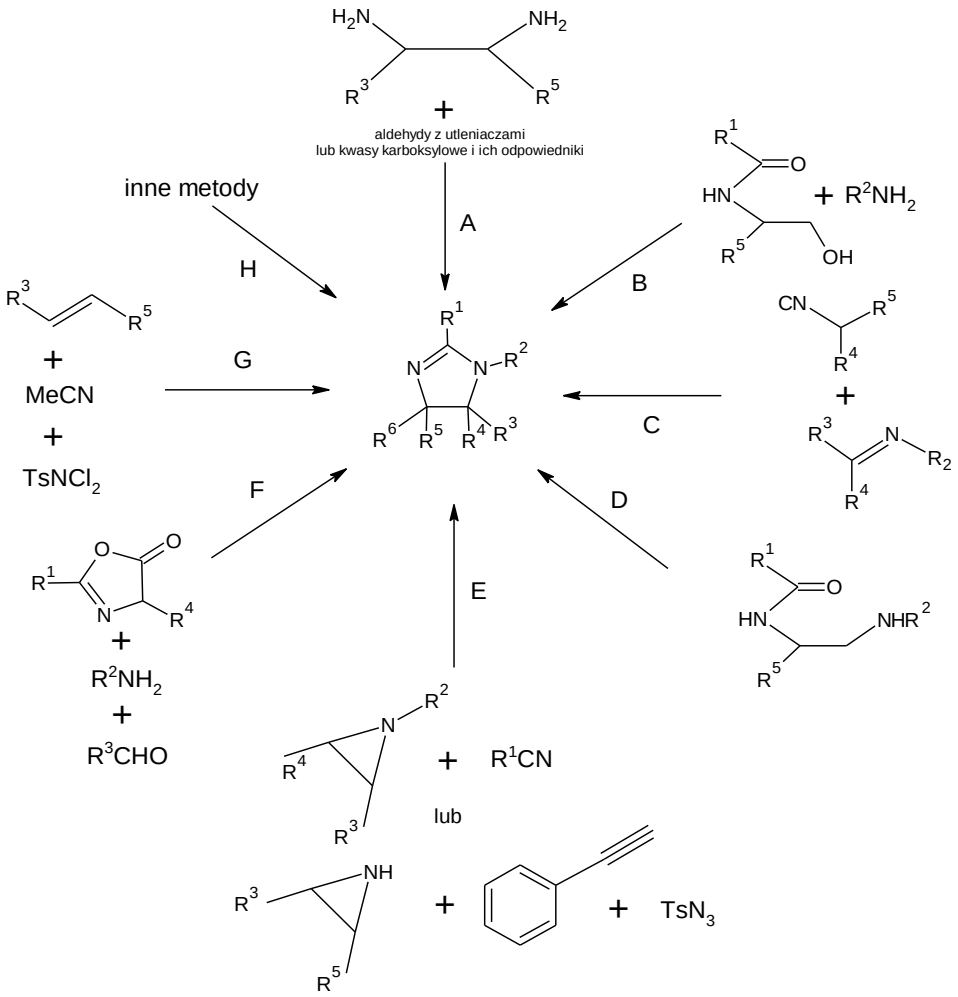


Rys. 4. Klasyfikacja imidazolin

W zależności od lokalizacji podwójnego wiązania w pierścieniu cząsteczki, imidazolinę można zaklasyfikować jako 2-imidazolinę, 3-imidazolinę i 4-imidazolinę [7]. Wśród 1-, 2-, 3-imodazoliny największe znaczenie oraz szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach chemii zyskuje 2-imidazolina [7].

<u>Otrzymywanie imidazolin</u>

W 1888 roku ukazała się pierwsza publikacja dotycząca 2-imidazoliny, od tego czasu opracowano wiele metod jej syntezy z różnych produktów. Niektóre były wykorzystywane przez ponad pół wieku. Tradycyjne metody otrzymywania 2-imidazoliny modyfikowano w celu poprawienia wydajności i efektywności syntezy. Na podstawie klasyfikacji produktów, metody te zostały podzielone na A do H (rys.7).



Rys. 5. Metody otrzymywania imidazolin [7]

Metodę A można podzielić na pięć podklas, biorąc pod uwagę pochodzenie pierścienia imidazoliny. Schemat H zawiera specjalne metody, które zostały przypisane konkretnym substratom. Spośród wszystkich schematów syntez, metody A, B, C, D i E zostały wykorzystane do tworzenia asymetrycznych imidazolin. Chiralność produktu (w metodach A, B, C, D i E) pochodzi od substratów i katalizatorów, które prezentują również takie właściwości. W syntezie chiralnych imidazolin, metody A i B zostały szerzej wykorzystywana niż pozostałe sześć ze względu na większą dostępność chiralnych aminoalkoholi i diamin [7].

<u>Zastosowanie imidazolin</u>

Imidazoliny, dzięki swoim korzystnym właściwościom fizykochemicznym znajdują różnorodne zastosowanie w przemyśle. Do najważniejszych z nich należą:

- wiązanie mieszanek bitumicznych oraz jako emulgatory (imidazolina dodana do mieszanki bitumicznej w ilości 0,1-0,2% zwiększa adhezję, ponadto imidazoliny tworzą emulsje typu o/w i w/o);
- jako czynniki antystatyczne (imidazoliny w formie soli oraz kwaternizowane mają właściwości antystatyczne co umożliwia ich zastosowanie w przemyśle tekstylnym oraz w przetwórstwie tworzyw sztucznych);

- jako flokulanty (do wytrącania osadu z wodnych roztworów krzemionki w postaci soli imidazolin lub w postaci detergentów anionowych);
- jako czynniki żelujące/wypełniające;
- w farmacji jako związki biologicznie-czynne (głównie sole imidazolin);
- w rolnictwie jako środki przeciw insektom;
- jako dodatek do farb, wydatnie zwiększający adhezję do powierzchni;
- jako inhibitory korozji.

1. Część doświadczalna

Charakterystyka surowców

W badaniach stosowano wymienione i scharakteryzowane poniżej kwasy tłuszczowe:

1) kwas kaprynowy – TCI , m=172,3 g/mol,CAS: 334-48-5, min. 98%
2) kwas laurynowy - Aldrich, m=200,1 g/mol, CAS:143-07-7, min.98%
3) kwas mirystynowy – Carl Roth, m=228,4 g/mol, CAS: 544-63-8, min. 98%
4) kwas palmitynowy- dostawca Chempur, m=256,0 g/mol, CAS 57-10-03, min 98%
5) kwas stearynowy – AlfaAesar, m=284,5 g/mol, CAS: 57-11-4, min 90%
6) oleina destylowana – dostawca M. Serwis Sp. z o.o., m=293,9, CAS:67701-08-0,

Jako czynnik aminolizujący stosowano dietylenotriaminę (DETA) - Basf, m.cz.=103,1, CAS 111-40-4; 98,5%.

Aparatura

Prace badawcze nad syntezą imidazolin prowadzone były w standardowych, szklanych zestawach laboratoryjnych zawierających m.in. kolbę szklaną (poj. 0,7-2 l), elektryczny płaszcz grzewczy, mieszadło, chłodnicę zwrotną lub destylacyjną, dozownik surowców ciekłych (wkraplacz), pomiar temperatury oraz pompę próżniową.

Metody analityczne i ocenowe

Do kontroli procesów technologicznych otrzymywania imidazolin oraz do oceny właściwości otrzymanych produktów zastosowano następujące metody:

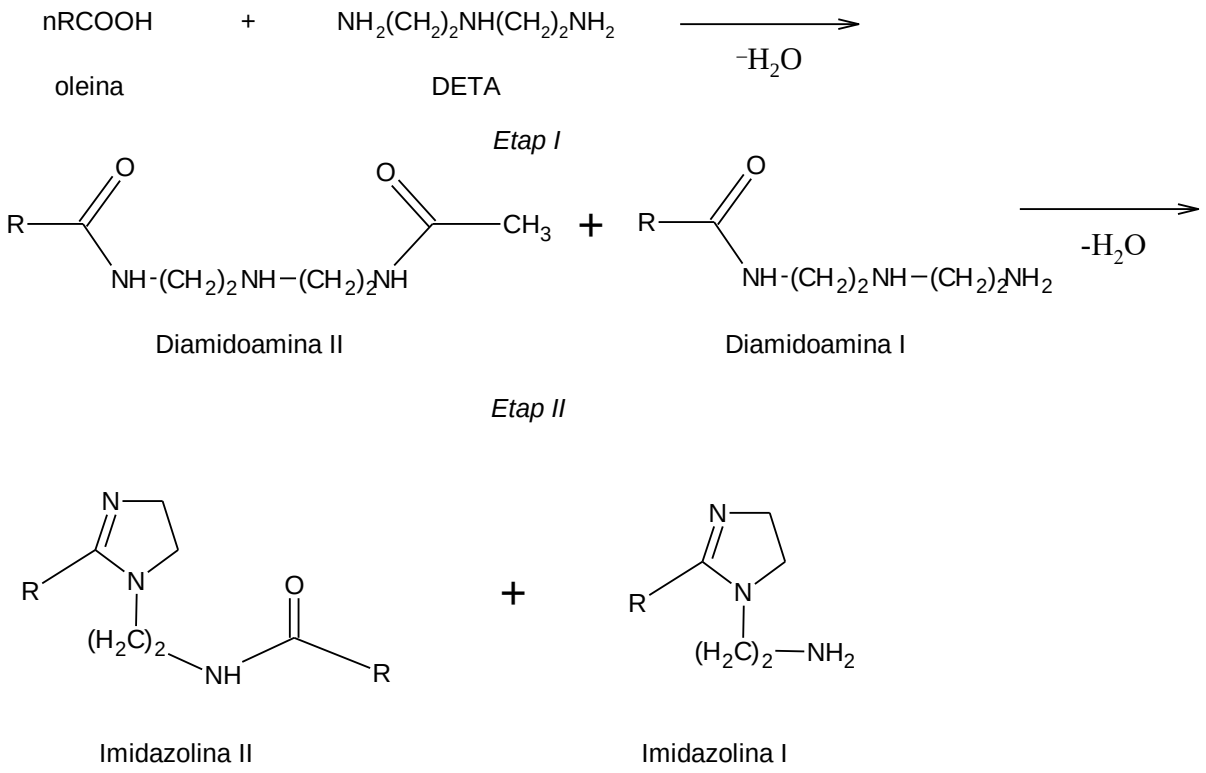
1) oznaczanie zawartości substancji kationowo-czynnych - PN-EN ISO 2871-1:2010

2) oznaczanie zasadowości - PN-EN ISO 9963-1:2001

W celu analizy składu poszczególnych amidoamin i imidazolin stosowano technikę chromatografii cieczowej HPLC (chromatograf cieczowy DIONEX UltiMate 3000 z oprogramowaniem Chromeleon, kolumna chromatograficzna ASTEC Polimer NH2 250-4,6: 5mm, detektor ELSD 2000 Alltech) oraz HPLC MS (spektrometr masowy MS typu potrójny kwadrupol firmy AB-Sciex model Q-TRAP 4000, jonizacja: elektrosprej – ESI).

Metodyka otrzymywania imidazolin

Proces otrzymywania imidazolin przebiega dwuetapowo. Produktem pośrednim jest diamidoamina, która następnie w procesie dehydratacji przechodzi w imidazolinę (rys.6).



Rys. 6. Schemat otrzymywania imidazolin oleinowych

W wyniku syntezy otrzymuje się mieszaninę imidazolin:

- ✓ typu I, *(2-{2-[(8Z)-heptadec-8-en-1-yl]-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl}ethanamine*),
- ✓ typu II, (9Z)-N-(2-{2[(8Z)-heptadec-8-en-1-yl]-4,5-dihydro-1H-imidazol-1-yl}ethyl) octadec-9 enamide),
- ✓ oraz niewielkie ilości diamidoamin.

Parametry prowadzonych procesów aminolizy uzależnione były od stosowanych surowców bazowych oraz typu otrzymywanej imidazoliny. Reakcje prowadzono w odpowiednich temperaturach (etap I: 150-180°C, etap II: 180-220°C), a całkowity czas reakcji uzależniony był od bilansu masowego procesu, monitorowanego poprzez ilość uzyskanego w reakcji destylatu (wody).

Metodyka badań aplikacyjnych

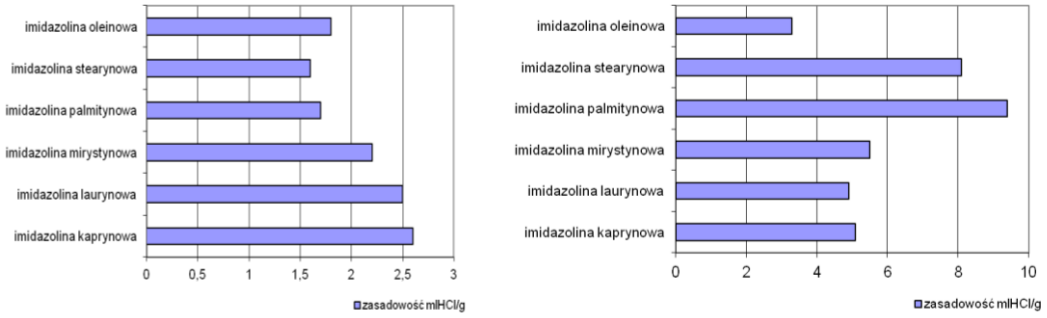
Analizie poddano próbki asfaltu 160/220, który jest najczęściej stosowanym asfaltem do produkcji wyrobów hydroizolacyjnych. Asfalt zmodyfikowano próbkami imidazoliny typu I i II, w ilości 1% oraz 2% m/m stosunku do masy asfaltu. Związki imidazolin zastosowane w badaniach sporządzono w oparciu o następujące surowce: oleinę, kwas palimitynowy, kwas laurynowy. W przypadku analizowanego w pracy asfaltu 160/220 (referencyjnego) oraz asfaltu 160/220 modyfikowanego imidazolinami oznaczono następujące właściwości lepiszczy asfaltowych tj.:

- penetracja zgodnie z PN-EN 1426,
- temperatura mięknienia zgodnie z PN-EN 1427,
- temperatura łamliwości zgodnie z PN-EN 125930,

2. Wyniki badań

2.1 Wyniki - otrzymywanie imidazolin

Parametry prowadzonych procesów mieściły się w założonym zakresie, za wyjątkiem procesu otrzymywania imidazoliny typu II z zastosowaniem kwasu kaprynowego. W tym przypadku zarówno proces otrzymywania diamidoamin jak i imidazolin wymagał znacznie wyższych temperatur niż w przypadku otrzymywania imidazolin dla pozostałych kwasów. Największy stopień przereagowania (niska wartość zasadowości, wysoka zawartość substancji kationowych) uzyskano dla imidazolin kwasów: palmitynowego, stearynowego oraz oleinowego (rys.7).



a) imidazoliny typu II b) imidazoliny typu I

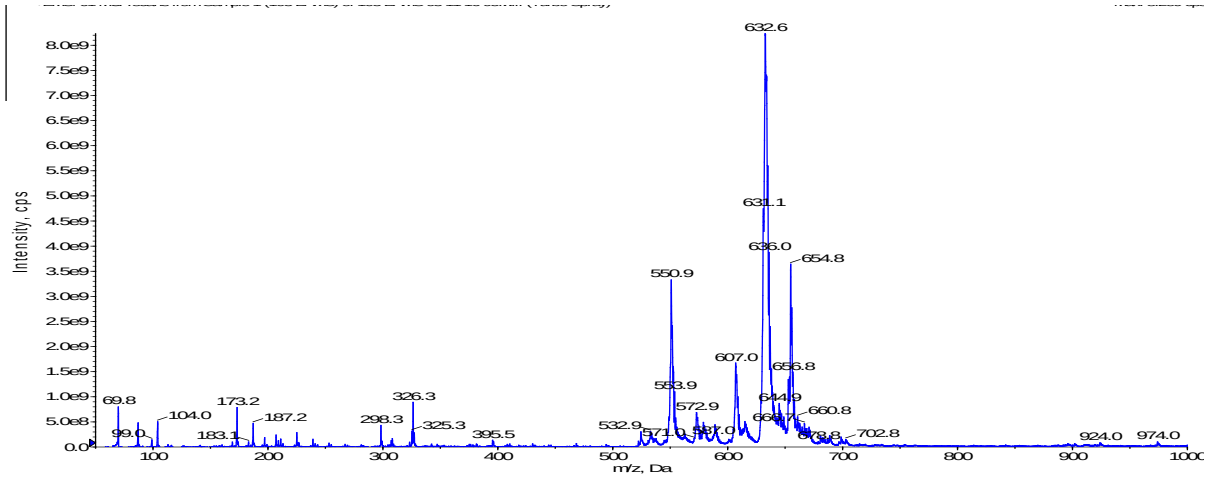
Rys. 7. Porównanie zasadowości imidazolin odpowiednich kwasów tłuszczowych

Ze względu na nadmiar stosowanej aminy niezbędne było wprowadzenie etapu III polegającego na jej oddestylowaniu. Proces destylacji nadmiaru aminy dla każdej imidazoliny przebiegał przy nieco odmiennych parametrach, a czas destylacji uzależniony był od bilansu masowego procesu, monitorowanego poprzez ilość uzyskanego w reakcji destylatu (DETA). Zdecydowanie największy stopień przereagowania uzyskano dla imidazoliny oleinowej – zasadowość 3,3 mgHCl/g, zawartość substancji kationowych ok. 100%.

2.1.1 Wyniki badań identyfikacyjnych imidazolin metodą MS

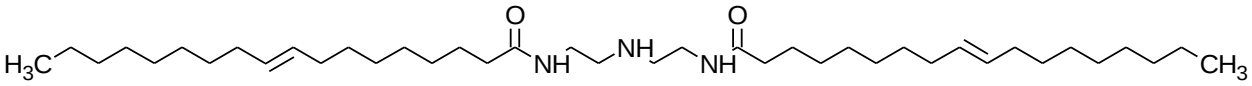
Zasadniczym zagadnieniem badań analitycznych imidazolin jest określenie składu produktów finalnych pod kątem wzajemnego stosunku diamidoamin (jako półproduktu) i imidazolin w tym odpowiednich ich typów I i II. W tym celu przygotowano odpowiednie próby imidazolin i diamidoamin mających stanowić zarówno wzorce jak i produkty finalne. W badaniach analitycznych stosowano diamidoaminę oleinową typu I i II oraz imidazolinę oleinową typ I i II. Dla oleiny roślinnej otrzymano widma w trybie jonów ujemnych, dla pozostałych prób otrzymano widma w trybie jonów dodatnich.

Na poniższych rysunkach (8-12) przedstawiono widma masowe wytypowanych produktów syntezy.



Rys. 8. Widmo masowe próby diamidoaminy oleinowej typu II (zanieczyszczonej)

Pik o m/z 632.6 oraz 654.8 potwierdzają obecność badanej substancji.

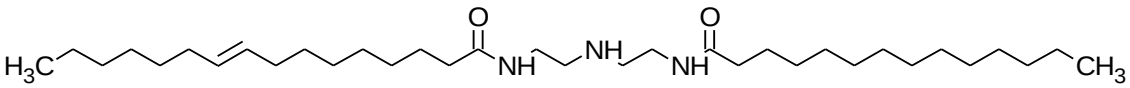


632.0 Da

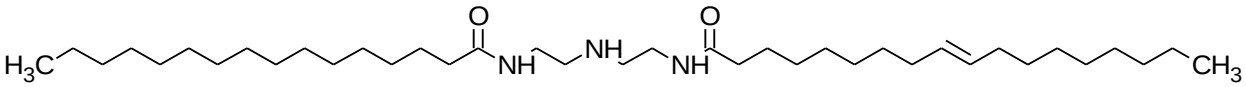
632.6 Da –jon H^+

654.8 Da – jon Na^+

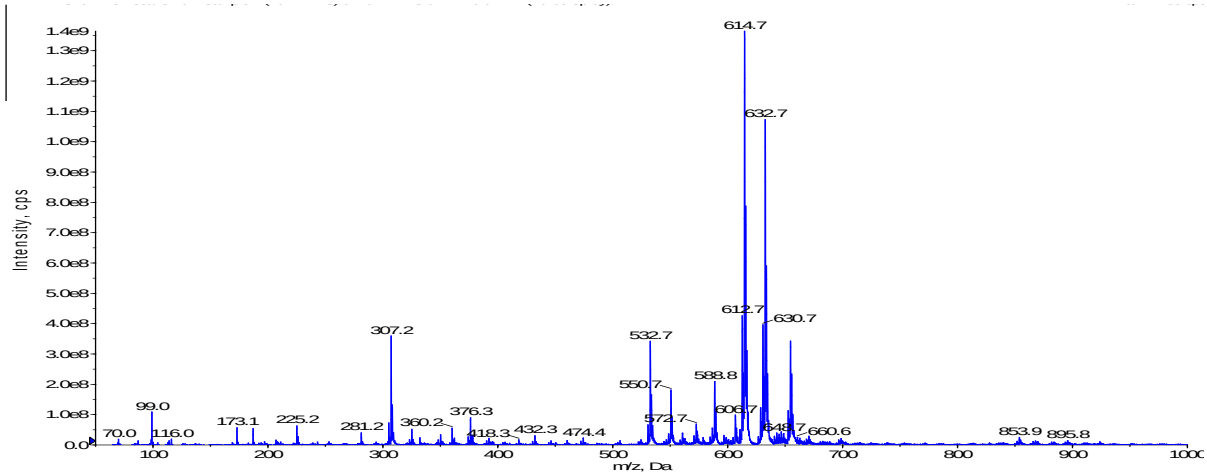
Pozostałe piki pochodzą od zanieczyszczeń.



550 Da

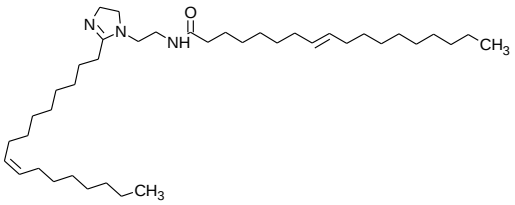


607 Da



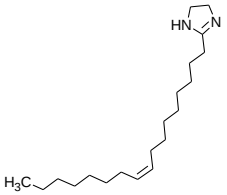
Rys. 9. Widmo masowe próby imidazoliny oleinowej typu II (zanieczyszczonej)

Pik o m/z 614.7 potwierdza obecność badanego związku. Piki m/z 307.2, 532.7, 632.7 stanowią główne zanieczyszczenia próby.



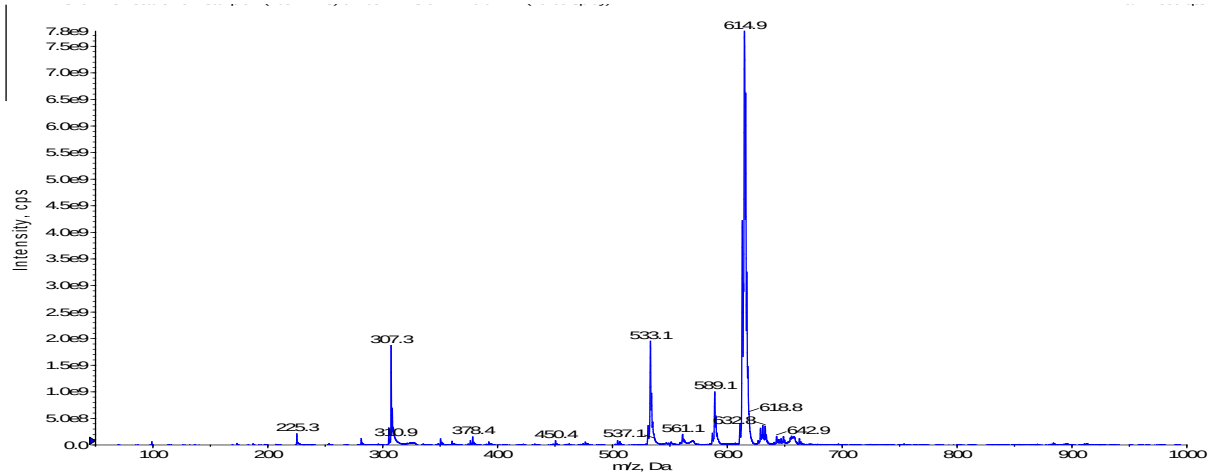
614 Da

615 Da –jon H^+



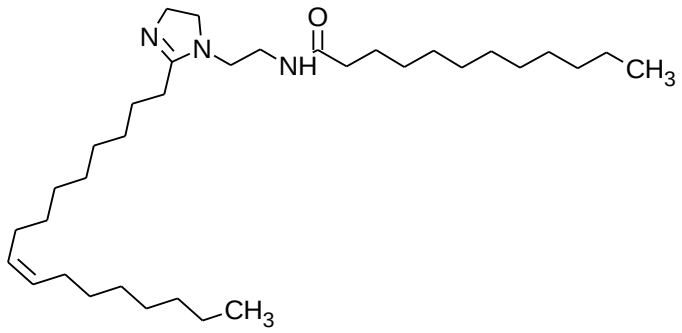
306.5 Da

307.3 Da –jon H^+

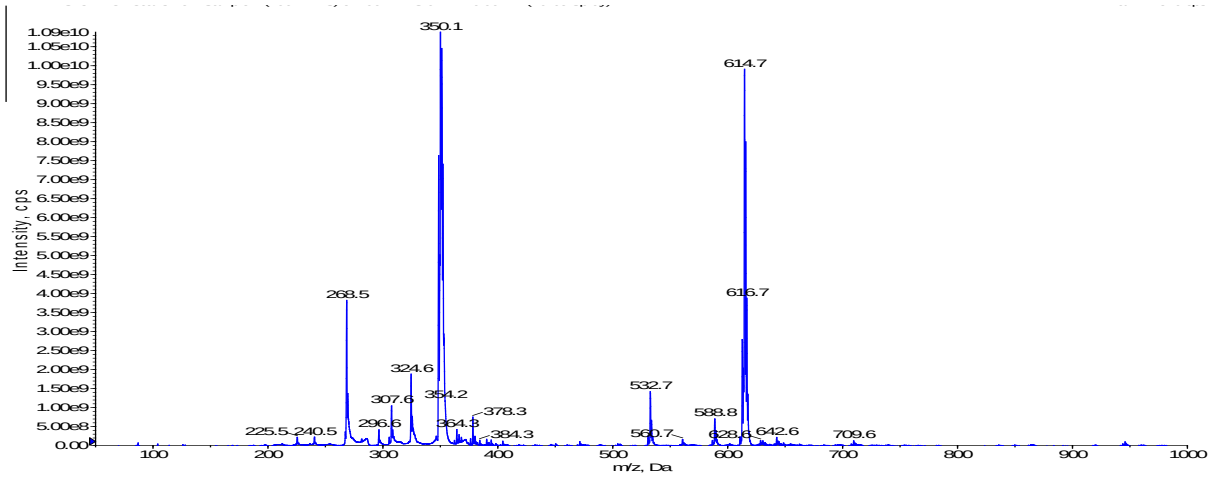


Rys. 10. Widmo masowe próby imidazoliny oleinowej typu II (oczyszczonej)

Pik o m/z 614.9 potwierdza obecność badanego związku. Piki m/z 307.3, 533.1 stanowią główne zanieczyszczenia próby.

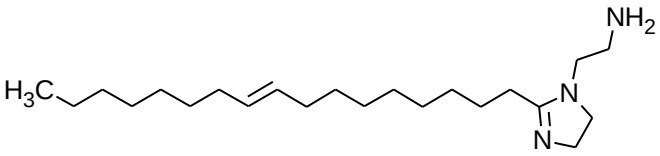


533 Da



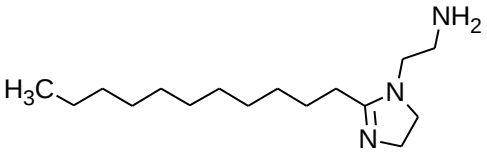
Rys. 11. Widmo masowe próby imidazoliny oleinowej typu I (zanieczyszczonej)

Pik o m/z 350.1 potwierdza obecność badanego związku. Piki m/z 268.5, 614.7 stanowią główne zanieczyszczenia próby.

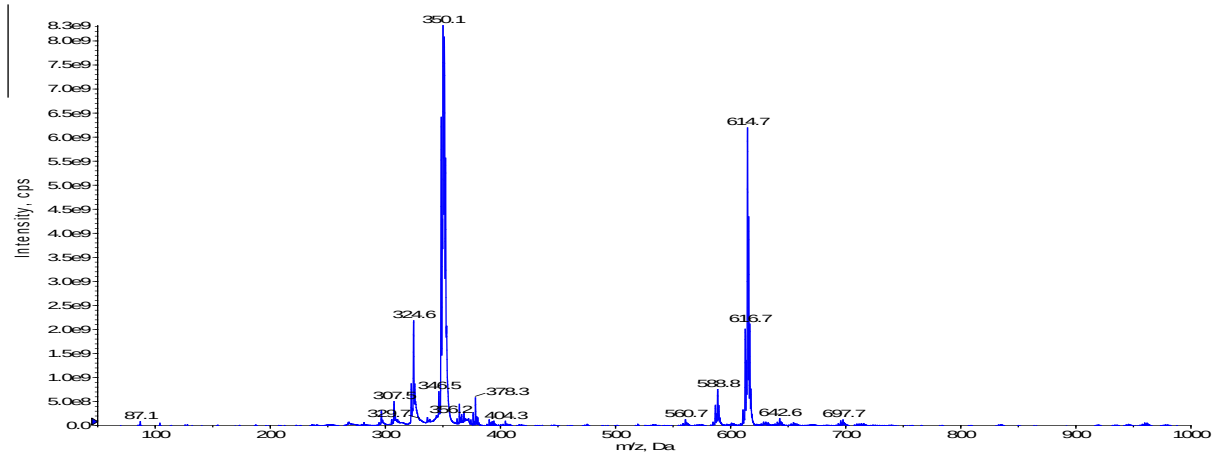


349 Da

350 Da – jon H^+



268 Da – jon H^+

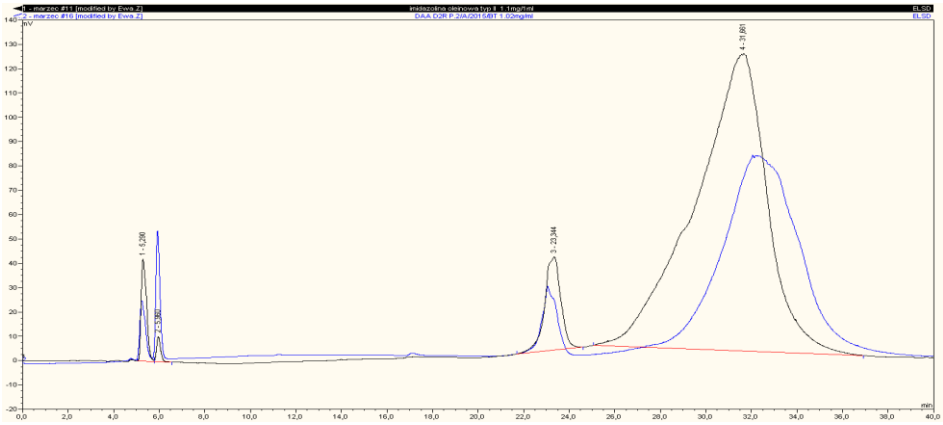


Rys. 12. Widmo masowe próby imidazoliny oleinowej typu I (oczyszczonej)

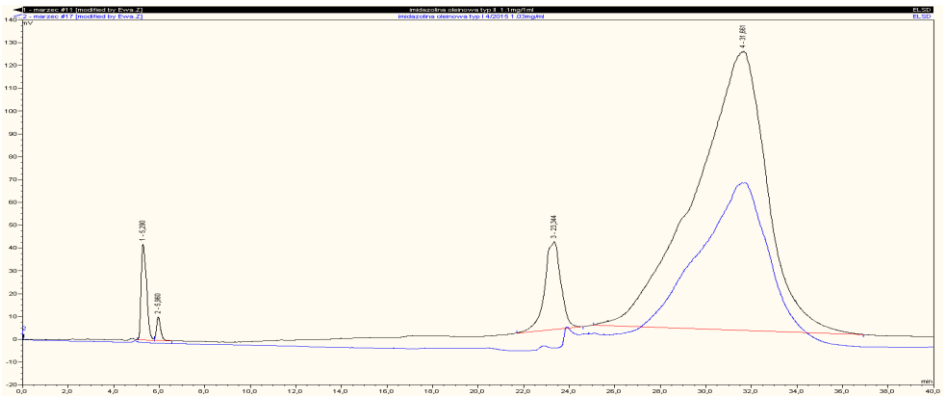
Pik o m/z 350.1 potwierdza obecność badanego związku. Piki m/z 324.6, 614.7 stanowią główne zanieczyszczenia próby.

2.1.2 Wyniki badań imidazolin metodą HPLC

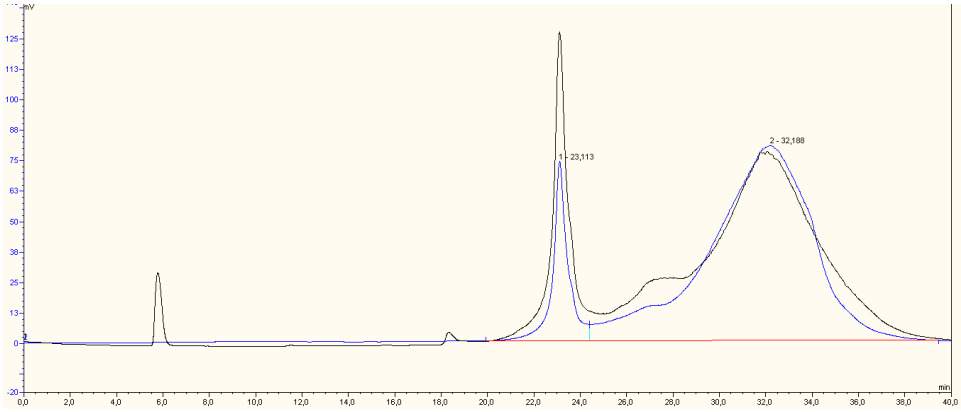
Rysunki 13-16 przedstawiają chromatogramy wybranych prób diamidoamin i imidazolin.



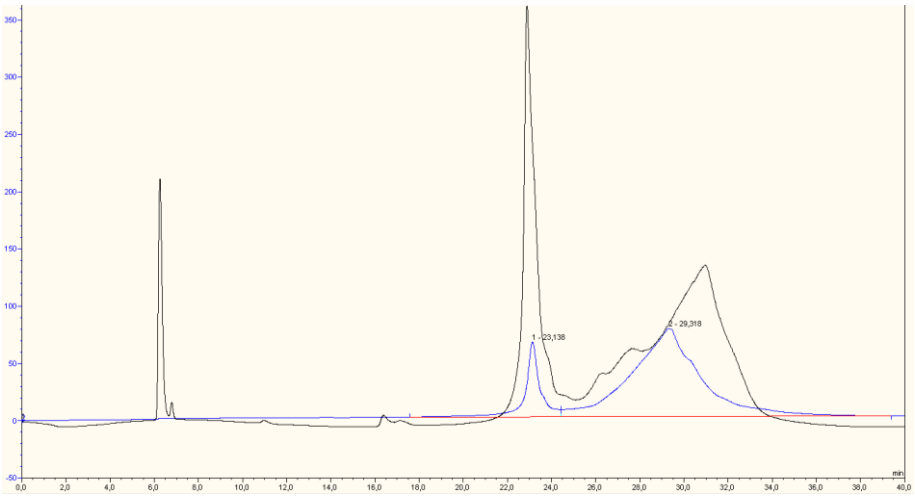
Rys. 13. Chromatogram diamidoaminy II (linia niebieska) i imidazoliny oleinowej typu II (czarna)



Rys. 14. Chromatogram imidazoliny oleinowej typu I (linia niebieska) i typ II (czarna)



Rys. 15. Chromatogram imidazoliny larynowej typu I (linia niebieska) i typ II (czarna)

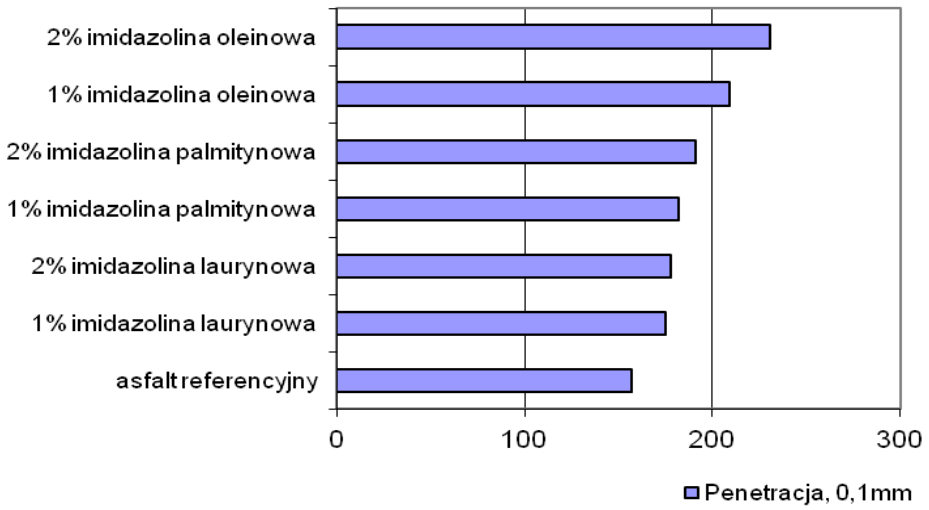


Rys. 16. Chromatogram imidazoliny palimitynowej typu I (linia niebieska) i typ II (czarna)

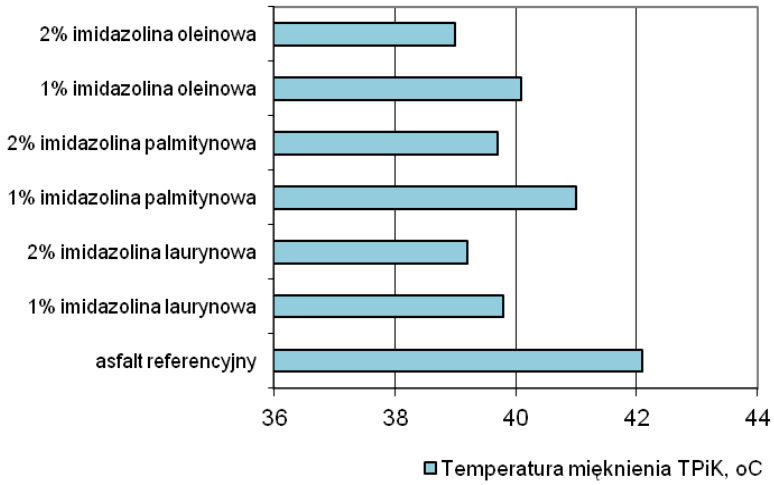
2.2 *Wyniki badań aplikacyjnych*

Na rysunkach 17-19 przedstawiono wyniki oznaczenia wartości penetracji w temp. 25°C, temp. mięknienia metodą Pierścień i Kula (T_{PiK}) oraz temp. łamliwości według metody Fraassa (T_{Fr}) próbek asfaltów modyfikowanych imidazolinami.

Oznaczone wartości penetracji w przypadku zastosowanych asfaltów z dodatkiem imidazolin porównano z asfaltem referencyjnym (Rys. 17). Dodatek imidazoliny powoduje znaczący przyrost wartości penetracji asfaltu w temperaturze 25°C i jest on proporcjonalny do zawartości modyfikatora. Najwyższą wartością penetracji charakteryzuje się asfalt z dodatkiem 2% imidazoliny oleinowej – przyrost o 47,1% w stosunku do asfaltu referencyjnego. Najniższą wartością penetracji cechuje się asfalt z dodatkiem imidazoliny laurynowej – przyrost w stosunku do asfaltu referencyjnego odpowiednio o 11,5% przy zawartości dodatku imidazoliny równej 1% oraz o 13,4% przy zawartości 2%. Pozostałe asfalty modyfikowane charakteryzują się pośrednimi wartościami penetracji tzn. od 175 · 0,1 mm do 231 · 0,1 mm.

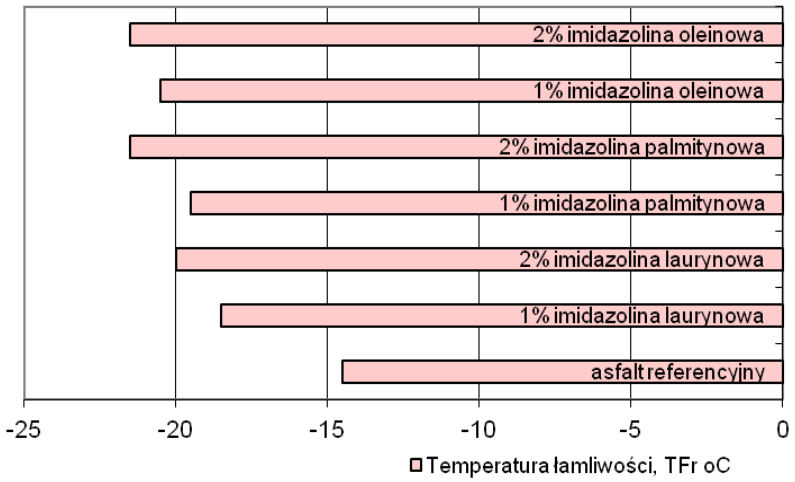


Rys. 17. Penetracja asfaltów modyfikowanych imidazolinami



Rys. 18. Temperatura mięknienia asfaltów modyfikowanych imidazolinami

Zastosowanie dodatku w postaci imidazoliny skutkuje uzyskaniem niższej temperatury mięknienia asfaltu, a zmniejszenie wartości temperatury jest proporcjonalne do zawartości modyfikatora (Rys.18). Najniższą wartość temperatury T_{PiK} uzyskano w przypadku próbek asfaltu z dodatkiem imidazoliny oleinowej – zmniejszenie temperatury mięknienia w stosunku do asfaltu referencyjnego o 4,8% w przypadku zawartości 1% dodatku imidazoliny oraz o 7,4% przy ilości 2% dodatku. Najwyższą wartość temperatury mięknienia spośród asfaltów modyfikowanych odnotowano w przypadku próbek z dodatkiem imidazoliny palmitynowej, które charakteryzują się mniejszą wartością temperatury T_{PiK} w stosunku do asfaltu referencyjnego odpowiednio o 2,6% przy zastosowaniu wybranego dodatku w ilości 1% oraz o 5,7% przy zawartości równej 2%. W przypadku pozostałych imidazolin odnotowano wartości pośrednie tzn. od 39,0°C do 41,8°C.



Rys. 19. Temperatura łamliwości asfaltów modyfikowanych imidazolinami

Zastosowanie dodatku w postaci imidazoliny powoduje znaczące obniżenie temperatury łamliwości asfaltu, proporcjonalne do zawartości modyfikatora (Rys.19). Najniższą wartością temperatury T_{Fr} cechuje się asfalt z dodatkiem imidazoliny palmitynowej i oleinowej (w stosunku do asfaltu referencyjnego). Zmniejszenie wartości temperatury łamliwości jest najmniejsze w przypadku próbek asfaltu z dodatkiem imidazoliny laurynowej – odpowiednio o 4°C przy zastosowaniu 1% dodatku imidazoliny (zmniejszenie o 27,6% w stosunku do asfaltu referencyjnego) oraz o 5,5°C przy zawartości dodatku imidazoliny w ilości 2% (zmniejszenie o 37,9% w stosunku do asfaltu

referencyjnego). W przypadku pozostałych próbek odnotowano wartości pośrednie tzn. od -22,5°C do -18,5°C.

Podsumowanie

Wzrastające wymagania w stosunku do asfaltowych materiałów hydroizolacyjnych ukierunkowały technologię na zastosowanie łatwych do przepompowania i mieszania miękkich asfaltów. Asfalty z tej grupy cechują się wysoką temperaturą łamliwości oraz niską temperaturą mięknienia. W celu uzyskania gotowego wyrobu (papy) odpornego na pełen zakres temperatur stosuje się polimery termoplastyczne w roli modyfikatorów. Niestety metody te nie są w pełni efektywne, zarówno ze względów technicznych, jak ekologicznych. Polimery nie są w pełni kompatybilne
z asfaltami (zbyt wysoka lepkość), wymagają wysokiej temperatury technologicznej oraz długotrwałego procesu homogenizacji. Jest to technologia nieefektywna i szkodliwa dla środowiska. Uzasadnione jest zatem poszukiwanie nowych rozwiązań w tym zakresie, a jednym z nich może być zastosowanie imidazolin.

Wnioski

- Przeprowadzone badania wykazały, że produktami syntez są mieszaniny obu imidazolin (typu I i II).
- Skład otrzymanych w wyniku syntez mieszanin imidazolin wynosił odpowiednio: ok. 60-70% imidazoliny typu I (w produkcie reakcji stwierdzono obecność imidazoliny typu II na poziomie ok. 30-40%) oraz ok. 80-85% dla imidazoliny typu II (w produkcie reakcji stwierdzono obecność imidazoliny typu I na poziomie ok. 15-20%). Oceny dokonano na podstawie analizy metodą HPLC.
- Zastosowanie imidazolin w roli modyfikatorów asfaltów powoduje:
  a) znaczący przyrost penetracji w temp. 25^{o}C,
  b) zmniejszenie temperatury mięknienia,
  c) znaczące obniżenie temperatury łamliwości.

  Powyższe czynniki mają korzystny wpływ na rozszerzenie zakresu temperatur, w których modyfikowane asfalty mogą być eksploatowane bez utraty ich właściwości, co ostatecznie opóźnia proces starzenia się papy.

Literatura

[1] Zieliński K. *Rola kopolimeru SBS w kształtowaniu struktury i właściwości termomechanicznych asfaltów stosowanych w materiałach hydroizolacyjnych.* Poznań : Politechnika Poznańska, 2007.

[2] Gaweł I, Jerzykiewicz W. i Niczke Ł. *Dodatki zwiększające odporność asfaltów na starzenie.* Krynica : Międzynarodowa Konferencja Techniczna , 2004

[3] Błażejowski K i Styk S. *Technologia warstw asfaltowych.* Warszawa: Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, 2004

[4] D. Bajpai, V. K. Tyagi *„Fatty imidalozolines: chemistry, synthesis, properties and their industrial application”*, JOS, 2005, Vol 55, 319-329.

[5] A. P. Treder, *Rozprawa doktorska,* Politechnika Gdańska, 2008

[6] D. Bajpai, V. K. Tyagi *“Synthesis and characterization of imidazolinium surfactants derived from tallow fatty acids and diethylenetriamine”*, Research Paper, 2008, Vol 110, 935-940.

[7] Han Liua, Da-Ming Dub, *„Recent Advances in the Synthesis of 2-Imidazolines and Their Applications in Homogeneous Catalysis”,* Review, 2009, Vol 351, 489-519.

[8] P. Dash, D. P. Kudav, J. A. Parihar, *J. Chem. Res.* (S) 2004, 490.
[9] PN-EN 1426 Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie penetracji igłą.
[10] PN-EN 1427 Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie temperatury mięknienia. Metoda Pierścień i Kula.
[11] PN-EN 12593 Asfalty i lepiszcza asfaltowe. Oznaczanie temperatury łamliwości metodą Fraassa.

Praca wykonana w ramach projektu: PBS 3 „Mieszanka asfaltowa nowej generacji przeznaczona do wyrobów hydroizolacyjnych" finansowanego przez NCBR

1.3. BADANIE SKRININGOWE WYROBÓW MULTI-CHEM - BEZPIECZEŃSTWO WYROBU W PODEJŚCIU ANALITYCZNYM I WYMOGÓW REACH

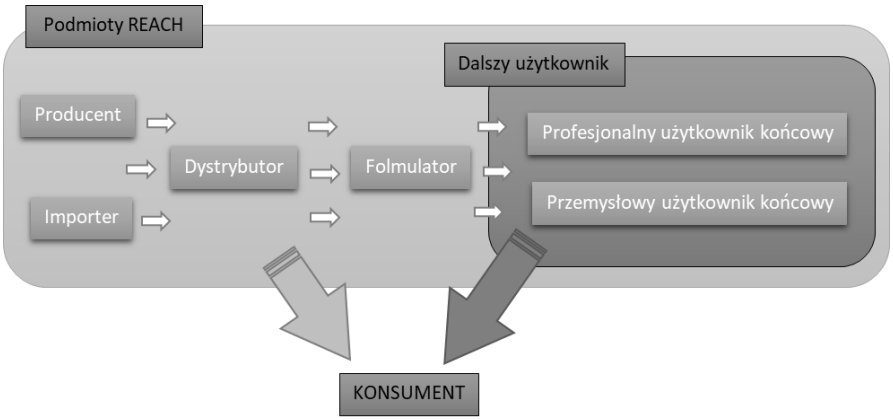
Renata Kulesza, Ewa Nowakowska-Bogdan

Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia"

Wprowadzenie

Od 1 czerwca 2007 r. obowiązuje unijne rozporządzenie [1] w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów REACH (*Regulation for registration, evaluation, authorization and restriction for chemicals*). Jest to jeden z najważniejszych aktów prawnych Unii Europejskiej regulujących zasady wytwarzania i wprowadzania do obrotu substancji i mieszanin chemicznych. Podstawowym celem tego rozporządzenia jest zwiększenie ochrony zdrowia człowieka oraz środowiska naturalnego przed ryzykiem związanym z substancjami chemicznymi, jak również zwiększenie poziomu kompetencji w tym zakresie w krajach Unii.

Rozporządzenie REACH definiuje i identyfikuje pewne substancje jako substancje wzbudzające szczególne obawy SVHC *(substance of very high concern*). Substancje SVHC to substancje mogące stanowić zagrożenie dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Są to substancje rakotwórcze, mutagenne lub działające szkodliwie na rozrodczość (CMR), wywierające znane skutki na człowieka lub mogące je wywierać. Do tej grupy zaliczono również substancje trwałe, wykazujące zdolność do bioakumulacji i toksyczne (PBT) oraz bardzo trwałe, wykazujące bardzo dużą zdolność do bioakumulacji (vPvB), a także substancje identyfikowane indywidualnie, co do których istnieją naukowe dowody wskazujące na prawdopodobny, poważny wpływ tych substancji na ludzkie zdrowie lub środowisko naturalne, co budzi podobne obawy, np. substancje zaburzające gospodarkę hormonalną. Substancje spełniające co najmniej jedno z kryteriów SVHC określone w art. 57 rozporządzenia REACH są umieszczane na liście kandydackiej. Uruchamia to obowiązek przedsiębiorstw je dostarczających i stosujących do przekazywania informacji dotyczących bezpieczeństwa w ramach łańcucha dostaw (Rys.1). Europejska Agencja Chemikaliów ECHA *(European Chemicals Agency)* regularnie aktualizuje i publikuje listę kandydacką substancji SVHC na stronie internetowej [2], l*ista ta zawiera obecnie 174 substancje.* Włączenie substancji do listy kandydackiej stanowi pierwszy krok do ewentualnego objęcia danej substancji procedurą zezwoleń. *Substancje priorytetowe* są włączane do listy substancji podlegających procedurze udzielenia zezwoleń (załącznik XIV do rozporządzenia [1]). Pierwszeństwo objęcia procedurą udzielania zezwoleń dotyczy substancji SVHC, które mają właściwości PBT i vPvB, mają rozpowszechnione zastosowanie lub są stosowane w dużych ilościach. L*ista ta zawiera obecnie 43 substancje.* Stosowanie tych substancji jest zabronione po określonym terminie („data ostateczna"), o ile nie udzielono zezwolenia dla danego przedsiębiorstwa do ich konkretnego zastosowania lub o ile zastosowanie nie jest wyłączone z konieczności uzyskania zezwolenia.



Rys. 1. Łańcuch dostaw w REACH [3]

Pozyskiwanie informacji o substancjach SVHC w wyrobie

Kluczowym dla zapewnienia bezpieczeństwa stosowania substancji chemicznych jest przekazywanie informacji z użyciem kart charakterystyki. Karta charakterystyki, jak określono w rozporządzeniu REACH (art. 31 oraz załącznik II), jest najważniejszym narzędziem przekazywania informacji w łańcuchu dostaw dla zapewnienia dobrego zarządzania ryzykiem związanym z substancjami stwarzającymi zagrożenie. W przypadku wyrobów nie wymaga się kart charakterystyki [3,4]. Producent i importer wyrobów w łańcuchu dostaw pełnią rolę dalszego użytkownika, ale jako pomioty wprowadzające wyroby na rynek mogą mieć następujące obowiązki wynikające z REACH:

- obowiązek zarejestrowania substancji celowo uwalnianej z wyrobów, jeżeli ponad jedna tona rocznie danej substancji jest wprowadzana do obrotu i jeżeli nie została ona zarejestrowana do takiego zastosowania przez jej producenta,
- obowiązek powiadomienia ECHA o obecności substancji znajdującej się na liście kandydackiej w składzie wyrobu w stężeniu przekraczającym 0,1% wag. oraz w ilości przekraczającej jedną tonę rocznie, o ile nie została ona zarejestrowana dla takiego zastosowania,
- obowiązek przekazania klientom informacji dotyczącej bezpiecznego stosowania wyrobu, o ile w wyrobie znajduje się substancja z listy kandydackiej w stężeniu przekraczającym 0,1% wag.,
- obowiązek sprawdzenia i upewnienia się, że żadna substancja znajdująca się w wyrobie nie jest objęta ograniczeniami dla takiego zastosowania.

Producenci, importerzy, dystrybutorzy i inni dostawcy wyrobów muszą wiedzieć, czy i w jakich stężeniach w ich wyrobach znajdują się substancje z listy kandydackiej. Substancja SVHC może być wprowadzona do wyrobu podczas jego produkcji. Może również zostać później dodana do wyrobu, poprzez użycie substancji w postaci własnej lub w mieszaninie np. powłoki, preparaty gruntujące, kleje, uszczelniacze, stając się tym samym integralną częścią wyrobu. W przypadku, gdy komunikacja
w łańcuchu dostaw okaże się nieskuteczna, można zastosować inne sposoby uzyskania informacji o substancjach SVHC w wyrobach, np. połączenie wiedzy branżowej, dostępnych publicznie źródeł informacji i wniosków z analizy chemicznej. ECHA dopuszcza identyfikowanie i oznaczanie ilościowe substancji SVHC w wyrobach na podstawie analiz chemicznych. Jednakże nie jest to preferowane narzędzie uzyskiwania informacji z uwagi na wysokie koszty i możliwość uzyskania niejednoznacznych wyników [4].

ECHA wskazuje na szereg trudności związanych z wykonywaniem analizy chemicznej na zawartość substancji SVHC w wyrobach. Są to m.in. kwestie: poboru reprezentatywnej próbki do celów analizy wyrobu, konieczność ekstrakcji substancji z matrycy produktu, możliwość zajścia reakcji chemicznych lub rozkładu matrycy. Wskazuje na trudność doboru właściwych metod analitycznych w przypadku, gdy tożsamość substancji SVHC nie jest znana, a także na konieczność wykonania kilku

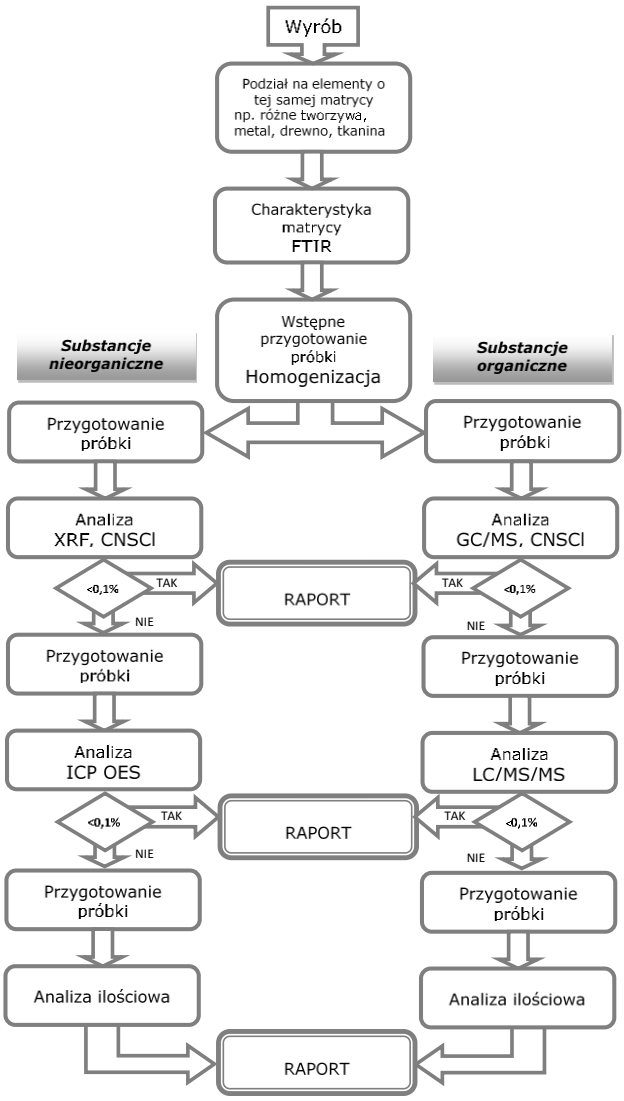
analiz, jeżeli wyrób zawiera kilka takich substancji. Przy planowaniu analiz należy opracować strategię badania w oparciu o dostępne metody, a interpretacja wyników powinna uwzględniać wszelkie inne dostępne informacje na temat analizowanego wyrobu, np. uzyskane z przemysłowych stowarzyszeń branżowych, instytucji badawczych. Strategia powinna obejmować szerokie badania przesiewowe, zawężone badania przesiewowe i identyfikację, oznaczenia ilościowe [4].

Projekt MULTI-CHEM

W roku 2012 Zakład Analityczny ICSO „Blachownia" podjął się opracowania strategii badania zawartości SVHC w wyrobach dostępnych na rynku w ramach realizacji projektu pt. „Opracowanie i wdrożenie do praktyki usługi badawczej: Wieloparametrowe badanie skriningowe wyrobów MULTI-CHEM" (Program INNOTECH w ścieżce programowej In-Tech). Główne zadania projektu i ich realizację opisano poniżej.

Zadanie A Opracowanie zasad badania skriningowego wyrobów

Zgodnie z wymogami rozporządzenia REACH, progowa wartość stężenia substancji w wyrobie wynosi 0,1% (w/w), a wymagany analityczny limit wykrywalności SVHC powinien wynosić co najmniej 0,05% (jeśli jest to wykonalne ze względów technicznych i ekonomicznych). Obecnie dostępnych jest wiele metod analitycznych pozwalających na identyfikację i oznaczanie substancji w mieszaninach i w złożonych matrycach. Ważna jest strategia wykonania badania skriningowego, a odpowiednio dobrane techniki powinny umożliwiać określenie zawartości szerokiego spektrum związków chemicznych. W ramach realizacji zadania dokonano przeglądu technik analitycznych wykorzystywanych do identyfikacji i oznaczeń ilościowych substancji w zależności od stężenia analitu oraz ze względu na złożoną matrycę [5-8]. Opracowano sposób postepowania analitycznego w badaniu MULTI-CHEM przedstawiony w postaci algorytmu (Rys. 2). Do zastosowania w badaniach skriningowych wytypowano dwie podstawowe techniki: dla substancji organicznych chromatografię gazową z detekcją mas (GC/MS), a dla substancji nieorganicznych spektroskopię fluorescencji rentgenowskiej (XRF). Dodatkowo do analizy takich pierwiastków jak azot, siarka i chlor wskazano analizę elementarną (CNSCl). Jako techniki uzupełniające można uwzględnić technikę chromatografii cieczowej z detekcją mas (LC/MS/MS) oraz technikę atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP/OES). Wielowymiarowe układy chromatograficzne i techniki łączone, typu GC/GC/MS i LC/ICP/MS są układami zbyt złożonymi dla badań przesiewowych, a co za tym idzie drogie w użyciu.



Rys. 2. Algorytm postępowania analitycznego w badaniu skriningowym [9]

Zadanie B Ustalenie sposobu postępowania z materiałem badawczym i jego weryfikacja

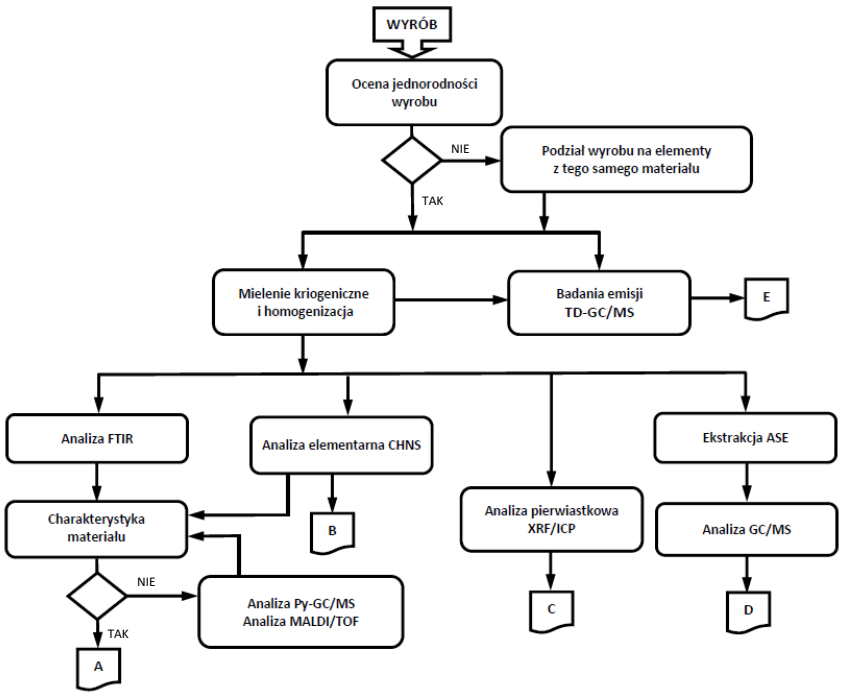
Zakres prac obejmował: wstępne przygotowanie próbki do badań, dobór warunków mielenia, charakterystykę matrycy elementu wyrobu metodą spektroskopii podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR), badania nad wykorzystaniem spektrometrii mas typu MALDI/TOF/TOF do wstępnej charakterystyki matrycy elementu wyrobu, przygotowanie próbek do badania skriningowego substancji organicznych z wykorzystaniem metody przyspieszonej ekstrakcji za pomocą rozpuszczalnika (ekstrakcji ASE), analizę uzyskanych ekstraktów metodą chromatografii gazowej z detekcją mas, weryfikację warunków ekstrakcji, przygotowanie próbek do badania skriningowego substancji nieorganicznych i zawierających specyficzne pierwiastki (metale, Cl, S, N, P, Br, F), obejmujące badania z wykorzystaniem metod analizy elementarnej i metody spektometrii rentgenowskiej XRF.

Opracowano sposób przygotowania próbek do analizy, zunifikowany dla różnych wyrobów, pozwalający na skrócenie czasu testu i jego zoptymalizowane z uwagi na ilość próbki potrzebnej do analizy i parametry analityczne. Unifikacja zatężania analitów i zmniejszenie koniecznych operacji do minimum było głównym z celów tej fazy badawczej.

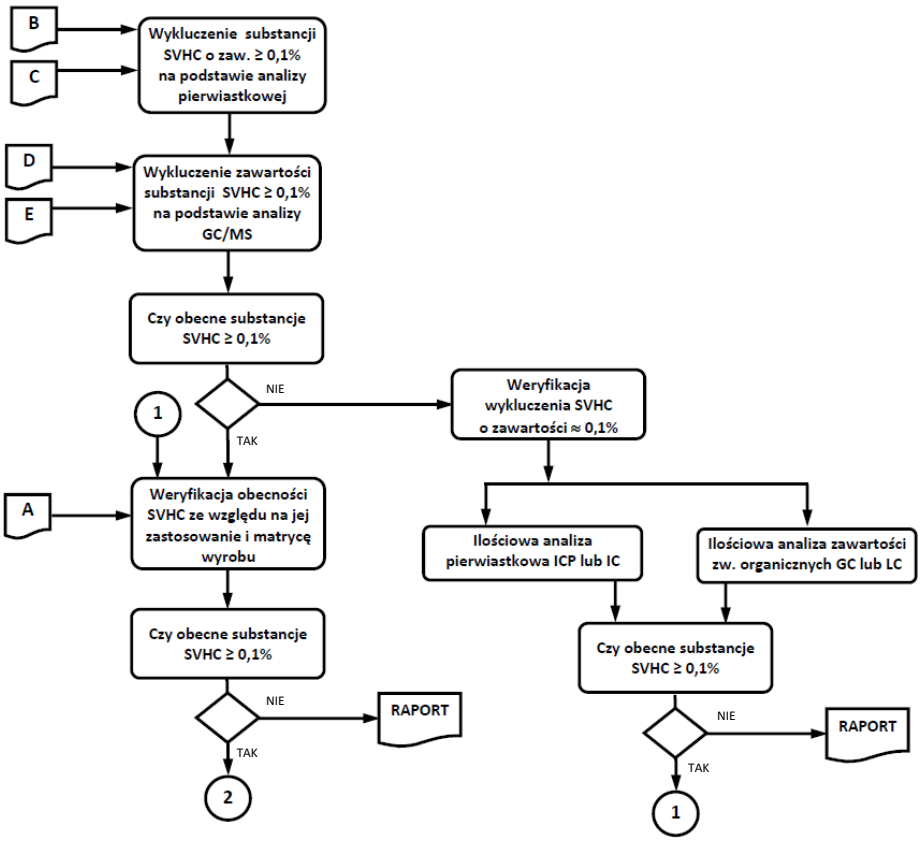
Zadanie C Badania skriningowe dla każdej grupy wyborów z ustaleniem drzewa decyzyjnego

Przeprowadzono badania skriningowe na próbkach rzeczywistych dla grup towarów: wyrobów z tworzyw sztucznych, wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością, tekstyliów, mebli i materiałów dekoracyjnych, farb, lakierów, klei, materiałów budowlanych (przebadano blisko 50 wyrobów i mieszanin). W wyniku przeprowadzonych badań skriningowych udało się wykluczyć obecność, na poziomie 0,1% zawartości w wyrobach, większości substancji SVHC znajdujących się na liście kandydackiej. Liczba substancji SVHC (na dzień pisania sprawozdania
z zadania) to 151, a po badaniach skryningowych liczba substancji niewykluczonych w poszczególnych próbach to 3-8 substancji.

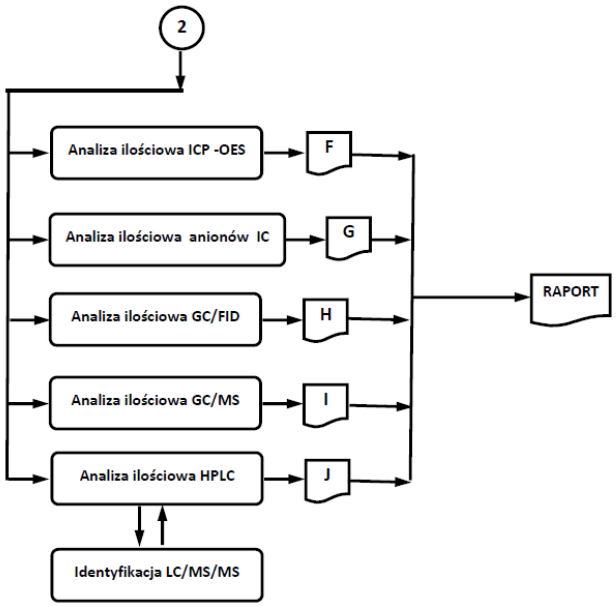
Prace zakończono ustaleniem drzewa decyzyjnego dotyczącego badania skriningowego dla każdej grupy wyrobów. Na kolejnych rysunkach przedstawiono schemat postępowania analitycznego i drzewo decyzyjne w badaniu skriningowym dla grupy wyrobów tworzywa sztuczne.



Rys. 3. Postępowanie analityczne dla wyrobów z tworzyw sztucznych [11]



Rys. 4. Drzewo decyzyjne w badaniu skriningowym dla wyrobów z tworzyw sztucznych. Część 1 [11]



Rys. 5. Drzewo decyzyjne w badaniu skriningowym dla wyrobów z tworzyw sztucznych. Część 2 [11]

Zadanie D. Opracowanie metod ilościowego oznaczania substancji dla każdej grupy wyrobów

Do badań wykorzystano techniki instrumentalne pozwalające oznaczać ilościowo związki organiczne: techniki chromatograficzne: GC/FID, GC/MS, HPLC/DAD, HPLC/UV, HPLC/MS/MS i spektrofotometryczne: FTIR. Na w/w liście kandydackiej znajdują się substancje organiczne o różnym charakterze chemicznym m.in. związki halogenopochodne, ftalany, wielopierścieniowe

węglowodory aromatyczne, pochodne nitrowe, aminy. Opracowane metodyki pozwalają na oznaczenie w jednym badaniu kilku substancji z tej samej grupy związków. W ramach prac dokonana została weryfikacja i walidacja opracowanych procedur analitycznych z wykorzystaniem metod statystycznych.

Lista kandydacka substancji SVHC jest nieustannie weryfikowana przez ECHA w celu uwzględnienia wcześniej niezidentyfikowanych substancji stanowiących zagrożenie dla ludzi i środowiska, a liczba substancji stale wzrasta. W przeciągu trzech lat realizacji projektu liczba ta wzrosła o ponad 100 substancji. W celu usprawnienia etapu opracowania wyników przygotowano arkusz kalkulacyjny do analizy danych uzyskanych z badania skriningowego w oparciu o analizę składu pierwiastkowego. Następnie arkusz jest weryfikowany pod względem zidentyfikowanych substancji organicznych na podstawie uzyskanych wyników z analizy GC/MS.

W wyniku realizacji projektu badawczego została opracowana usługa badawcza MULTI-CHEM. Zasadniczą, opracowywaną od podstaw częścią tej usługi jest badanie skringowe dla różnych grup produktów handlowych (mieszanin i wyrobów). Ustalony sposób postępowania analitycznego powstały w wyniku realizacji projektu opisano w zgłoszeniu patentowym pt. „Sposób wykrywania substancji niebezpiecznych w wyrobach” [13].

Badania skriningowe MULTI-CHEM

Aparatura

Badania identyfikacyjne matrycy wykonano przy użyciu spektrometru FT-IR Nicolet 6700 z oprogramowaniem Omnic firmy THERMO i przystawką ATR firmy SPECAC. Analizy elementarne wykonano przy użyciu analizatora elementarnego EA 1108, firmy Fisons Instruments oraz analizatora elementarnego multi EA 5000 firmy AnalytikJena. Badania zawartości pierwiastków wykonano przy użyciu spektrometru fluorescencji rentgenowskiej S2 RANGER firmy Bruker. Zatężanie analitów organicznych do badań emisji prowadzono w mikrokomorze M-CTE 250 firmy Markes Internatio i termodesorberze Markes UNITY2, wyposażonym w pułapkę wymrażającą U-T11GPC-2S. A także metodą ekstrakcji przy użyciu automatycznego ekstraktora ASE 350 firmy Dionex Corporation. Badania metodą GC/MS prowadzono przy użyciu chromatografu gazowego Agilent Technologies 7890A wyposażonego w detektor mas Agilent Technologies 7000 GC/Triple Quad oraz kapilarną kolumnę niepolarną ZB-5MS firmy Phenomenex o wymiarach 30m x 0,25mm x 0,25µm, a także bibliotekę widm mas NIST MS SEARCH 2.0.

Metodyka badań

Badania wykonano zgodnie z procedurą wykrywania obecności substancji SVHC w wyrobach konsumenckich opisaną w zgłoszeniu patentowym [13].

Wyniki

Wyniki przedstawiono w formie fragmentów arkusza kalkulacyjnego w tabelach 1-6.

Tabela 1. Wyniki dla grupy wyrobów z tworzyw sztucznych (TS1-TS6)

Substance Name	EC Number	CAS Number	TS 1	TS 2	TS 3	TS 4	TS 5	TS 6
Silicic acid, barium salt (1:1), lead-doped	272-271-5	68784-75-8	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8	-	-	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4, 1330-43-4, 12179-04-3	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Boric acid	233-139-2, 234-343-4	10043-35-3, 11113-50-1	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate	235-541-3	12267-73-1	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Diisobutyl phthalate	201-553-2	84-69-5	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono
Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	84-74-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono

W grupie wyrobów z tworzyw sztucznych nie wykluczono obecności 8 substancji SVHC: 4 związków boru, 2 ftalanów, mieszaniny kwasu krzemowego i soli baru oraz ogniotrwałych włókien ceramicznych z uwagi na wysoką zawartość w próbie krzemu, glinu i baru.

Tabela 2. Wyniki dla grupy tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością (ZYW1-ZYW10)

Substance Name	EC Number	CAS Number	ZYW 1	ZYW 2	ZYW 3	ZYW 4	ZYW 5	ZYW 6	ZYW 7	ZYW 8	ZYW 9	ZYW 10
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4, 1330-43-4, 12179-04-3	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono
Boric acid	233-139-2, 234-343-4	10043-35-3, 11113-50-1	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono
Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate	235-541-3	12267-73-1	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono
Diisobutyl phthalate	201-553-2	84-69-5	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	84-74-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono

W grupie wyrobów z tworzyw sztucznych przeznaczonych do kontaktu z żywnością nie wykluczono obecności 6 substancji SVHC: 4 związków boru i 2 ftalanów.

Tabela 3. Wyniki dla grupy wyrobów tekstylia (TEX1-TEX8)

Substance Name	EC Number	CAS Number	TEX 1	TEX 2	TEX 3	TEX 4	TEX 5	TEX 6	TEX 7	TEX 8
Cobalt(II) sulphate	233-334-2	10124-43-3	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Cobalt(II) dinitrate	233-402-1	10141-05-6	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	84-74-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	nie wykluczono

W grupie wyrobów tekstylnych nie wykluczono obecności 3 substancji SVHC: 2 związków kobaltu oraz 1 ftalanu.

Tabela 4. Wyniki dla grupy wyrobów farby, lakiery i kleje (FL1-FL8)

Substance Name	EC Number	CAS Number	FL 1	FL 2	FL 3	FL 4	FL 5	FL 6	FL 7	FL 8
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono
Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8	-	-	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Zirconia Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8	-	-	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4, 1330-43-4, 12179-04-3	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono
Boric acid	233-139-2, 234-343-4	10043-35-3, 11113-50-1	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono
Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate	235-541-3	12267-73-1	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono

W grupie wyrobów farby, lakiery i kleje nie wykluczono obecności 6 substancji SVHC: 4 związków boru oraz ogniotrwałych włókien ceramicznych aluminiowych i cyrkonowych z uwagi na wysoką zawartość w próbie krzemu, glinu i cyrkonu.

Tabela 5. Wyniki dla grupy wyrobów materiały budowlane (BUD1-BUD7)

Substance Name	EC Number	CAS Number	BUD 1	BUD 2A	BUD 2B	BUD 2C	BUD 3	BUD 4	BUD 5	BUD 6	BUD 7
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Aluminosilicate Refractory Ceramic Fibres are fibres covered by index number 650-017-00-8	-	-	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4, 1330-43-4, 12179-04-3	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Boric acid	233-139-2, 234-343-4	10043-35-3, 11113-50-1	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate	235-541-3	12267-73-1	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono
Hexabromocyclododecane (HBCDD) and all major diastereoisomers identified	247-148-4 221-695-9	25637-99-4, 3194-55-6	wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono

W grupie materiały budowlane nie wykluczono obecności 4 związków boru oraz ogniotrwałych włókien ceramicznych z uwagi na wysoką zawartość w próbach krzemu i glinu.

Tabela 6. Wyniki dla grupy wyrobów meble i materiały dekoracyjne (MEB1-MEB11)

Substance Name	EC Number	CAS Number	MEB 1	MEB 3	MEB 4	MEB 5	MEB 6	MEB 7	MEB 8	MEB 9	MEB 10	MEB 11
Lead di(acetate)	206-104-4	301-04-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead cyanamidate	244-073-9	20837-86-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Dioxobis(stearato)trilead	235-702-8	12578-12-0	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Tetraethyllead	201-075-4	78-00-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead monoxide (lead oxide)	215-267-0	1317-36-8	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Acetic acid, lead salt, basic	257-175-3	51404-69-4	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead dinitrate	233-245-9	10099-74-8	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead titanium trioxide	235-038-9	12060-00-3	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Sulfurous acid, lead salt, dibasic	263-467-1	62229-08-7	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
[Phthalato(2-)]dioxotrilead	273-688-5	69011-06-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead oxide sulfate	234-853-7	12036-76-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Orange lead (lead tetroxide)	215-235-6	1314-41-6	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Trilead bis(carbonate)dihydroxide	215-290-6	1319-46-6	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead(II) bis(methanesulfonate)	401-750-5	17570-76-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Diboron trioxide	215-125-8	1303-86-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono
Lead diazide, Lead azide	236-542-1	13424-46-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead dipicrate	229-335-2	6477-64-1	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Pentazinc chromate octahydroxide	256-418-0	49663-84-5	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Dichromium tris(chromate)	246-356-2	24613-89-6	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead styphnate	239-290-0	15245-44-0	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Chromium trioxide	215-607-8	1333-82-0	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Potassium chromate	232-140-5	7789-00-6	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Ammonium dichromate	232-143-1	2151163	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Disodium tetraborate, anhydrous	215-540-4	1303-96-4, 1330-43-4, 12179-04-3	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono
Sodium chromate	231-889-5	2146108	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Potassium dichromate	231-906-6	7778-50-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Boric acid	233-139-2, 234-343-4	10043-35-3, 11113-50-1	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono
Tetraboron disodium heptaoxide, hydrate	235-541-3	12267-73-1	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono
Diisobutyl phthalate	201-553-2	84-69-5	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead chromate	231-846-0	7758-97-6	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Lead sulfochromate yellow (C.I. Pigment Yellow 34)	215-693-7	1344-37-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Sodium dichromate	234-190-3	7789-12-0, 10588-01-9	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono
Dibutyl phthalate (DBP)	201-557-4	84-74-2	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	nie wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono	wykluczono

W grupie wyrobów meble i materiały dekoracyjne nie wykluczono obecności łącznie 33 różnych substancji SVHC: 4 związków boru, 2 ftalanów oraz 8 związków chromu i 19 związków ołowiu, z uwagi na zawartość w próbie chromu i ołowiu.

W próbie materiału obiciowego typu derma (MEB 7) stwierdzono wysoką zawartość ołowiu na poziomie 0,4% i zawartość chromu na poziomie 0,1%. Uzyskane wyniki weryfikowano różnymi technikami pomiarowymi. Uzyskane wyniki oznaczenia ołowiu: techniką XRF 0,40%, ICP 0,48% i ASA 0,43%. Wyniki oznaczenia chromu: techniką XRF 0,09%, ICP 0,11%.

W poszczególnych grupach wyrobów generalnie nie wykluczono obecności związków boru (4 substancje SVHC) z uwagi na zastosowany sposób przygotowania próbek do badań techniką ICP.

Badanie skriningowe okazało się skutecznym narzędziem, pozwoliło na wykluczenie obecności większości substancji SVHC z listy kandydackiej w badanych produktach. Jak już podano następnym etapem badań testu MULTI-CHEM po badaniach skriningowych są oznaczenia ilościowe poszczególnych substancji w badanych próbach. Dotyczy to zarówno substancji niewykluczonych, jak i substancji, których zawartość jest bliska 0,1%, a nawet gdy jest wyższa od 0,05%.

Badanie MULTI-CHEM w aspekcie bezpieczeństwa produktu

Według prawa obowiązującego w Polsce [17,18] produkt bezpieczny to taki produkt, który w normalnych lub przewidywalnych rozsądnie warunkach użytkowania nie powoduje ryzyka dla konsumenta. Pełna definicja mówi: „Produktem bezpiecznym jest produkt, który w zwykłych lub w innych, dających się w sposób uzasadniony przewidzieć, warunkach jego używania, z uwzględnieniem czasu korzystania z produktu, a także, w zależności od rodzaju produktu, sposobu uruchomienia oraz wymogów instalacji i konserwacji, nie stwarza żadnego zagrożenia dla konsumentów lub stwarza znikome zagrożenie, dające się pogodzić z jego zwykłym używaniem i uwzględniające wysoki poziom wymagań dotyczących ochrony zdrowia i życia ludzkiego”. A przy dokonywaniu oceny bezpieczeństwa produktu należy brać pod uwagę m.in. skład produktu.

Rozporządzenie REACH [1] zakłada, że przemysł powinien stosować i wprowadzać do obrotu substancje chemiczne przy zachowaniu wymaganej odpowiedzialności i staranności, dla zagwarantowania, że w racjonalnie przewidywalnych warunkach nie wystąpią niekorzystne skutki dla zdrowia ludzkiego i środowiska. Wprowadzający do obrotu ponosi odpowiedzialność za bezpieczeństwo produktu, w tym wyrobu. REACH dotyczy ogromnej grupy produktów stosowanych w formie substancji chemicznych, mieszanin i wyrobów. Rozporządzeniu REACH podlegają także produkty dostarczane na rynek konsumencki, których dotyczy też przytoczone wcześniej pojęcie produktu bezpiecznego. Przykłady mieszanin dostępnych dla konsumenta: farba, klej, tusz, stopy metali, środki czyszczące stosowane w gospodarstwie domowym, a przykłady wyrobów to odzież, meble, elektronika i praktycznie wszystkie przedmioty z życia codziennego [3].

Jednym z obowiązków producenta i importera wyrobów jest powiadomienie ECHA o obecności substancji SVHC w składzie wyrobu w stężeniu przekraczającym 0,1% wag. oraz w ilości przekraczającej jedną tonę rocznie, o ile nie została ona zarejestrowana dla takiego zastosowania. Wymóg ten nie ma zastosowania w przypadku, gdy wytwórca lub importer może wykluczyć narażenie ludzi lub środowiska podczas normalnych lub racjonalnie przewidywalnych warunków stosowania, w tym usuwania.
W takich przypadkach producent dostarcza odbiorcy wyrobu stosowne instrukcje.

Zastosowane w badaniu skriningowym MULTI-CHEM podejście analityczne oznacza, że obecne w wyrobie substancje SVHC są wykrywane metodami analitycznymi poprzez wykonanie badań emisji w podwyższonej temperaturze, poprzez ekstrakcję z matrycy kilkoma rozpuszczalnikami organicznymi o różnej polarności, poprzez analizę pierwiastkową w badaniach niszczących. Są to warunki dalece drastyczniejsze od warunków użytkowania wyrobu przez konsumenta. Zatem uzyskanie negatywnego wyniku w badaniu MULTI-CHEM może być podstawą do oceny produktu pod względem jego bezpieczeństwa. Dotyczy to zwłaszcza oceny ze względu na zawartość organicznych substancji SVHC, których to konsumenci obawiają się najbardziej. Poniżej omówiono warunki prowadzenia badań skriningowych na zawartość organicznych substancji SVHC a wyniki zobrazowano w formie chromatogramów.

Badania skriningowe na zawartość organicznych substancji SVHC

Badania skriningowe na zawartość organicznych substancji SVHC prowadzono dwoma technikami ekstrakcji i zatężania analitów: metodą termoekstrakcji, adsorpcji i termodesorpcji oraz metodą przyspieszonej ekstrakcji rozpuszczalnikowej. Zapewniając kompleksowe podejście i uzyskanie pełnej informacji na temat możliwej emisji substancji SVHC z gotowego wyrobu.

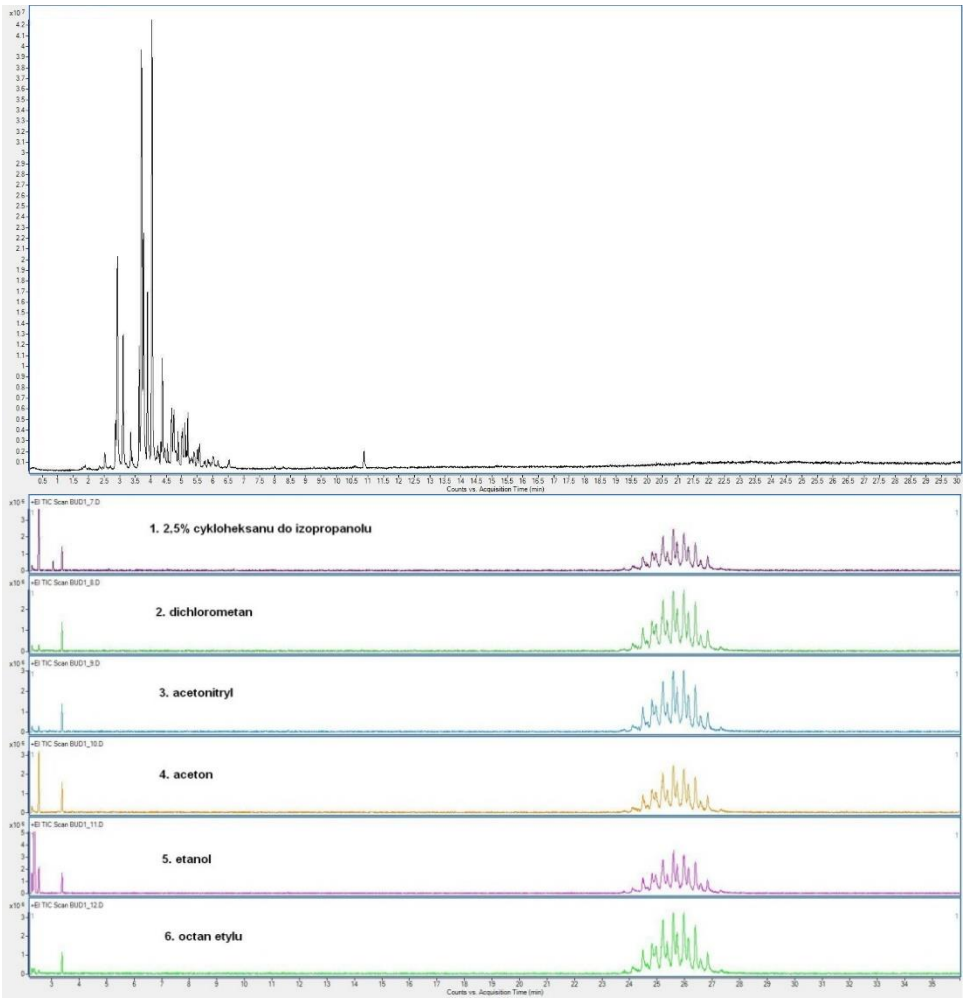
Metodyka badań

Do badań emisji związków organicznych, próbki badanych produktów umieszczano w grzanych komorach ekstraktora termicznego, przez które przepływał gaz w stałej ilości 10ml/min. W pokrywie komory umieszczano rurkę sorpcyjną, na którą przez 1h przenoszone były emitowane związki. Badano emisję w temperaturze 80°C. W kolejnym etapie rurki sorpcyjne poddawano desorpcji termicznej, wykorzystując termodesorber przez 10 min. w temperaturze 300°C, a następnie uwolnione związki wprowadzano bezpośrednio na kolumnę chromatograficzną.

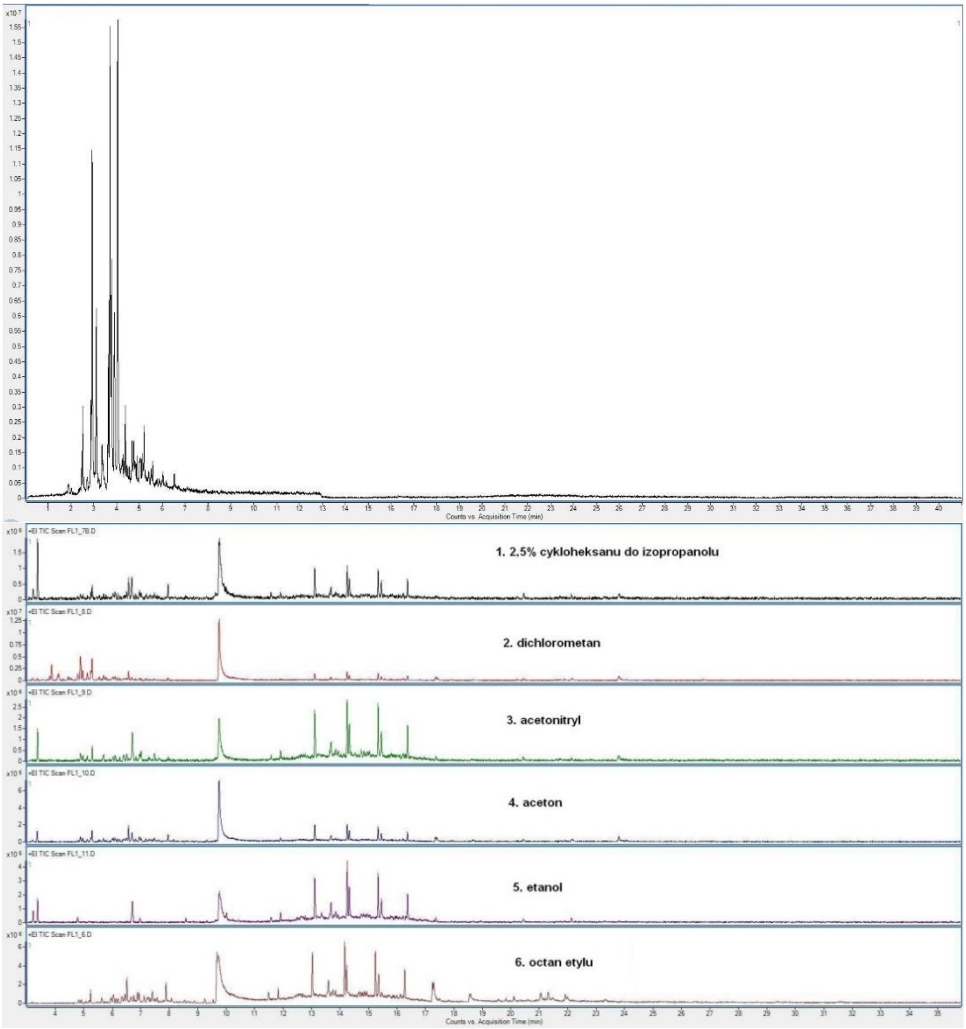
Prowadzono równoległe ekstrakcje: dichlorometanem w temp. 80°C, etanolem w temp. 140°C, heksanem w temp. 120°C oraz 2,5-proc. roztworem cykloheksanu w izopropanolu w temp. 140°C. Uzyskane ekstrakty poddano analizie jakościowej w układzie GC/MS. Analizy oparto o zarejestrowane podczas analizy widma mas, rozdzielonych w kolumnie chromatograficznej składników badanych ekstraktów.

Wyniki

Poniżej przedstawiono porównanie chromatogramów GC/MS związków wyemitowanych i wyekstrahowanych z wybranych przemysłowych produktów handlowych (Rys. 6, 7).

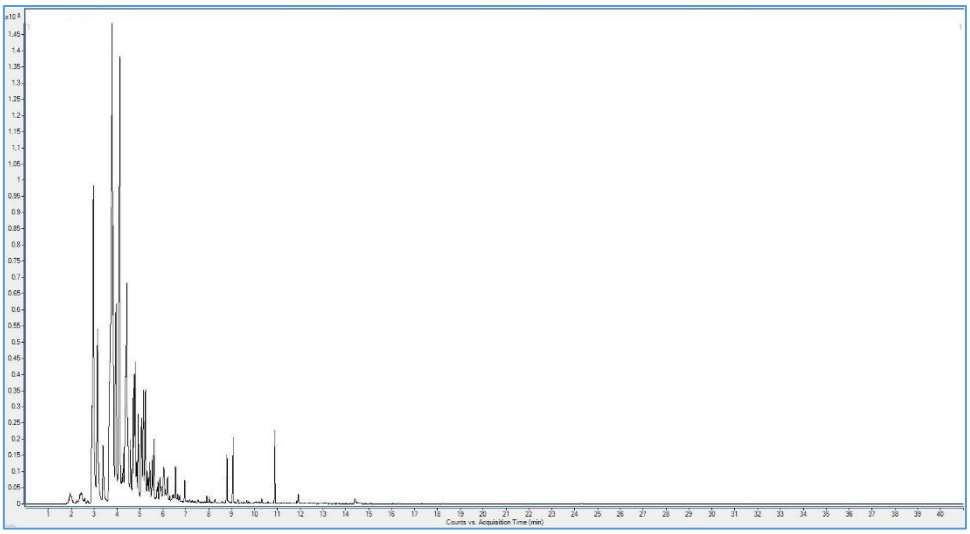


Rys. 6. Porównanie chromatogramów GC/MS wyemitowanych związków wyemitowanych i wyekstrahowanych związków z próbki BUD 1 (tapeta winylowa)

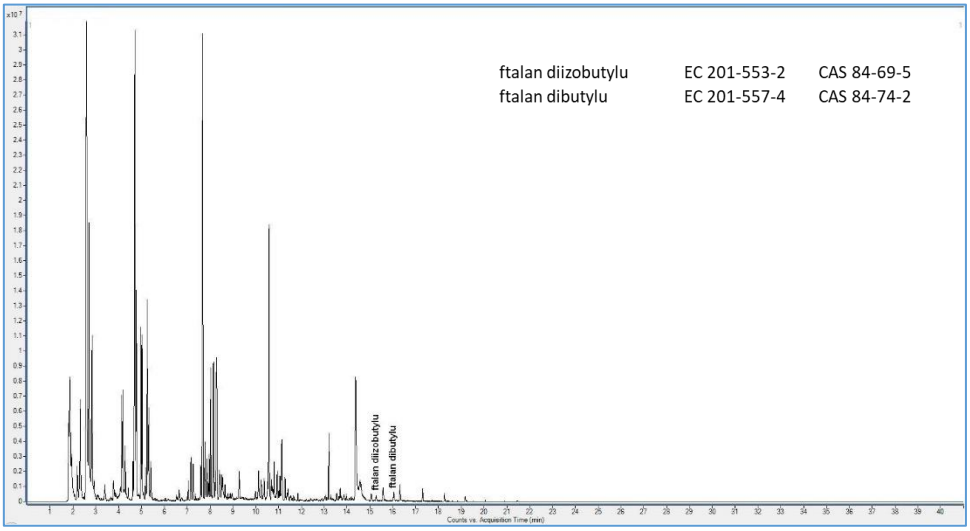


Rys. 7. Porównanie chromatogramów GC/MS wyemitowanych związków wyemitowanych i wyekstrahowanych związków z próbki Fl 1 (farba ftalowa)

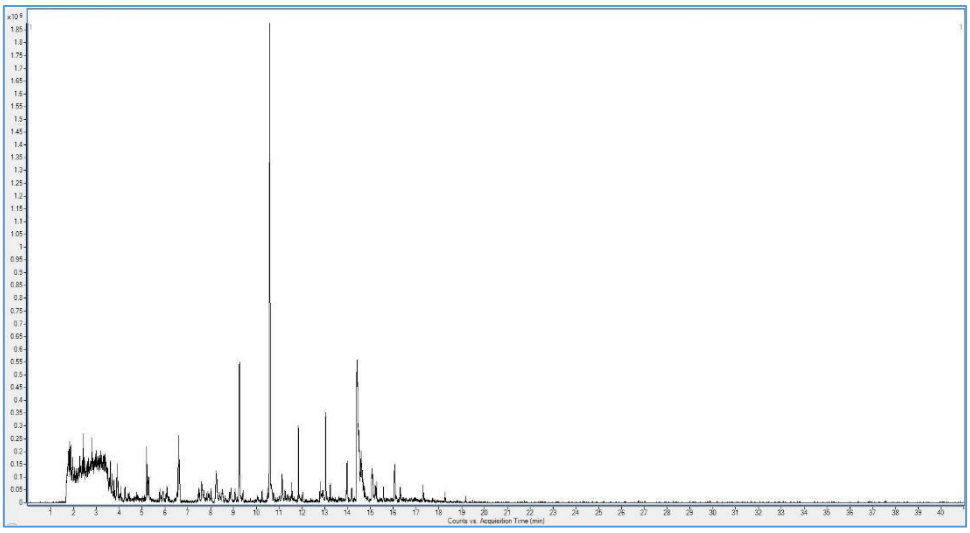
Poniżej przedstawiono uzyskane chromatogramy GC/MS związków organicznych wyemitowanych z różnych badanych produktów handlowych w warunkach termoekstrakcji (Rys. 8-17), na których zostały wskazane i opisane piki pochodzące od wykrytych substancji SVHC. W badanych produktach zaobserwowano głównie obecność ftalanów, stosowanych jako plastyfikatory w przetwórstwie tworzyw sztucznych.



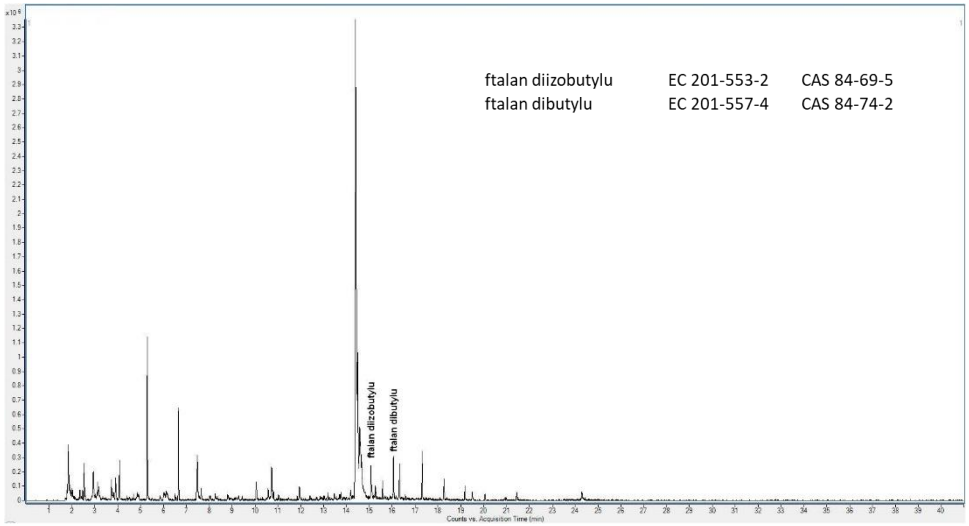
Rys. 8 Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **TS 2 (zabawki – piłki)**



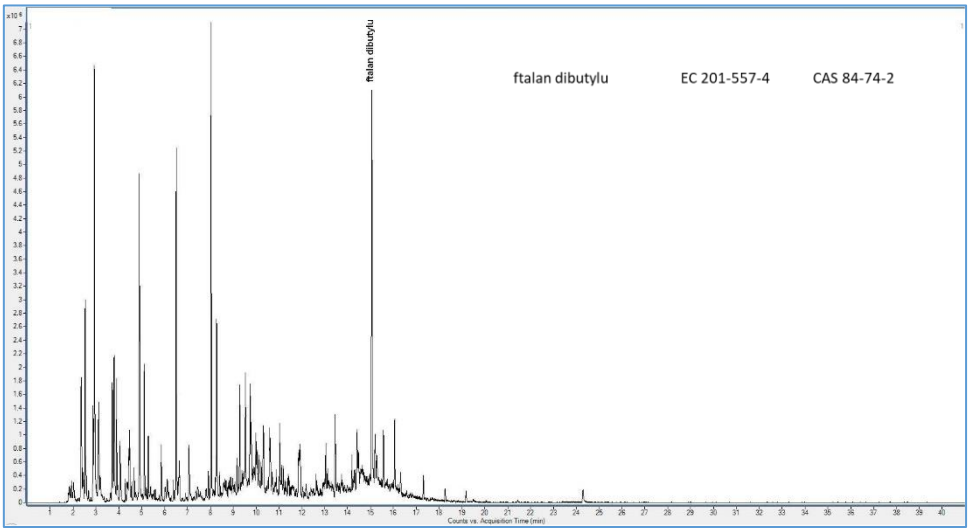
Rys. 9 Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **TS 6 (koszyk z polipropylenu)**



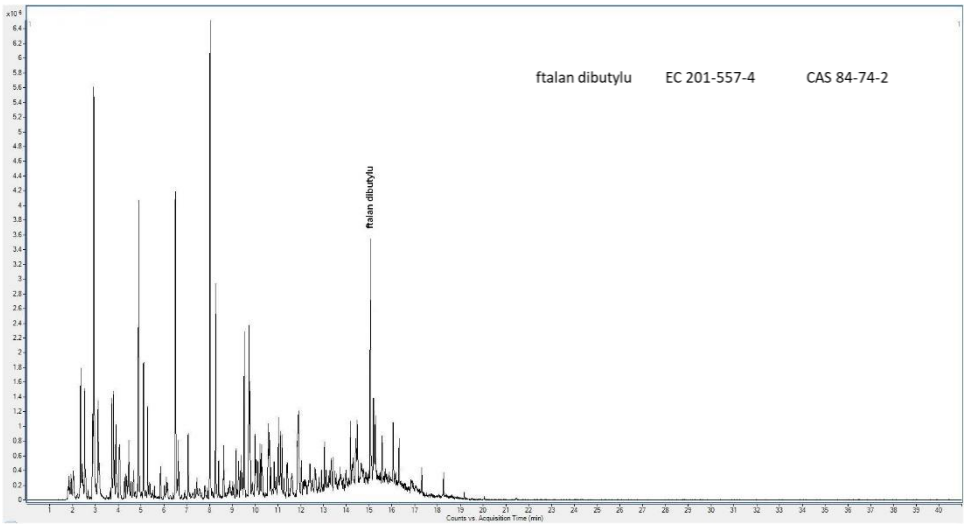
Rys. 10 Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **ZYW 3 (talerz z melaminy)**



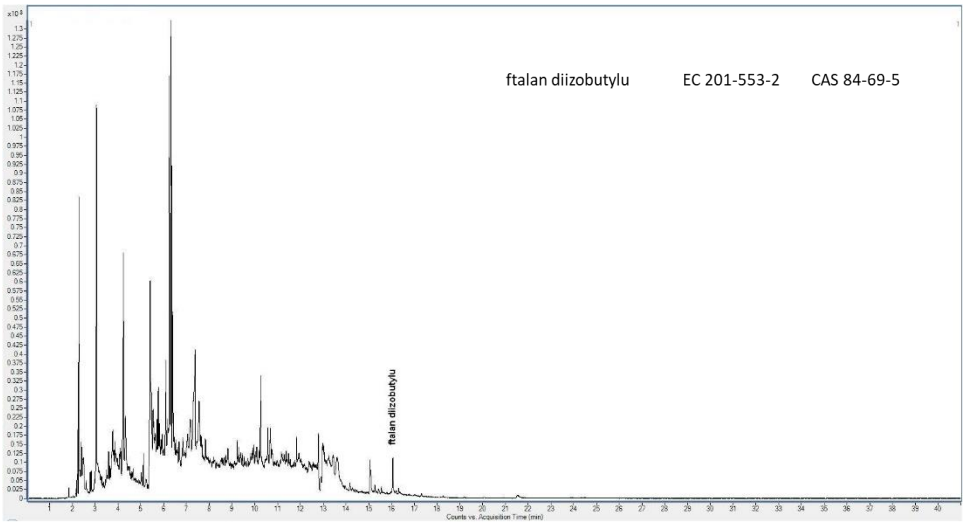
Rys. 11. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **ZYW 5 (kubek z PET)**



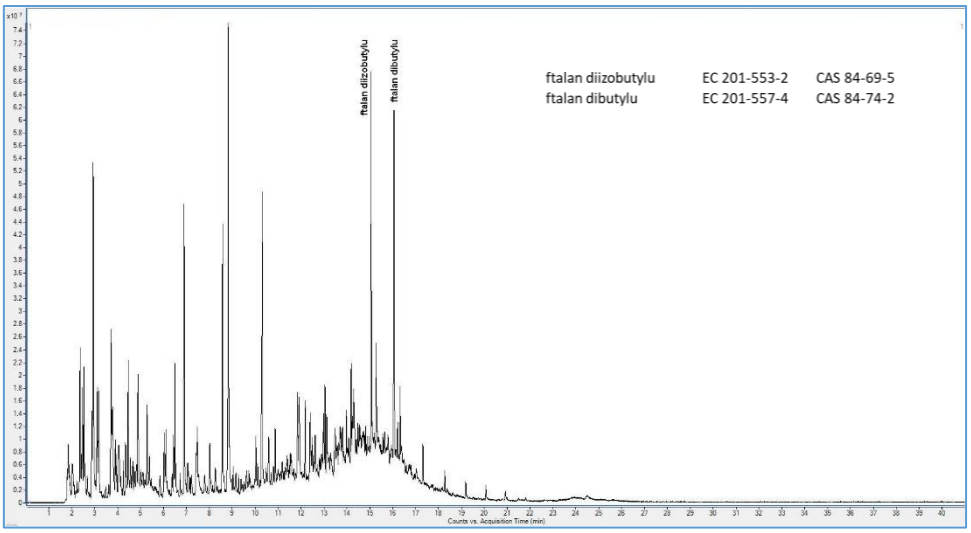
Rys. 12. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **TEX 6 (bluzka, bawełna, poliester, elastam)**



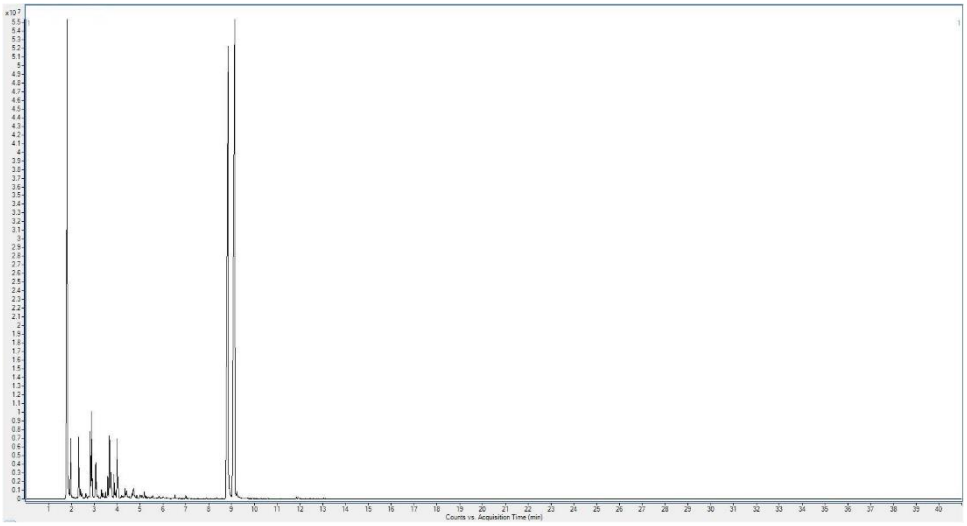
Rys. 13. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **TEX 8 (bawełna, polamid)**



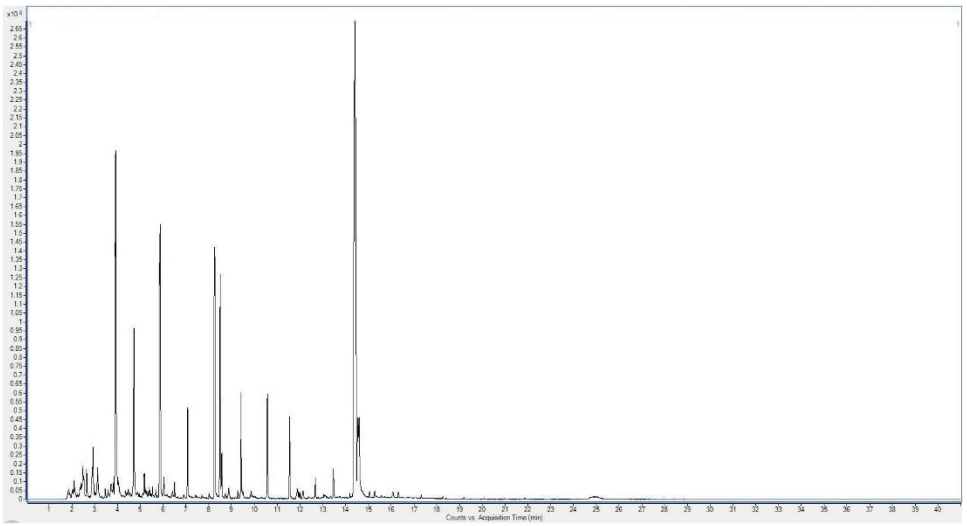
Rys. 14. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **MEB 4 (płyta meblowa)**



Rys. 15. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **MEB 7 (materiał obiciowy derma)**



Rys. 16. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **FL 4 (lakier do mebli i boazerii)**



Rys. 17. Chromatogram GC/MS wyemitowanych lotnych związków z próbki **BUD 5 (pianka montażowa)**

Zastosowane w badaniu skriningowym MULTI-CHEM techniki ekstrakcji i zatężania analitów, zapewniają kompleksowe podejście i uzyskanie pełnej informacji na temat możliwej emisji substancji SVHC z gotowego produktu.

Podsumowanie

Europejska Agencja Chemikaliów dopuszcza identyfikowanie i oznaczanie ilościowe substancji SVHC w wyrobach na podstawie analiz chemicznych. Jednocześnie wskazuje na szereg trudności związanych z wykonywaniem takiej analizy. Nie jest to też preferowane przez ECHA narzędzie uzyskiwania informacji z uwagi na wysokie koszty i możliwość uzyskania niejednoznacznych wyników. Może być jednak skutecznym narzędziem w przypadku, gdy komunikacja w łańcuchu dostaw okaże się nieskuteczna lub w przypadku importu wyrobów z poza Unii Europejskiej.

Zakład Analityczny ICSO „Blachownia" podjął się opracowania strategii badania zawartości SVHC w wyrobach i mieszaninach użytkowych dostępnych na rynku konsumenckim w ramach realizacji projektu badawczego pt. „Opracowanie i wdrożenie do praktyki usługi badawczej: Wieloparametrowe badanie skriningowe wyrobów MULTI-CHEM" realizowanego w latach 2012-2015. Prace zakończono z sukcesem. Usługa badawcza MULTI-CHEM została opracowana i wdrożona do praktyki w 2015r. Zasadniczą, opracowywaną od podstaw, częścią tej usługi jest badanie skringowe produktów użytkowych. Ustalony sposób postępowania analitycznego opisano w zgłoszeniu patentowym pt. „Sposób wykrywania substancji niebezpiecznych w wyrobach". Przebadano ok. 50 przemysłowych produktów handlowych: wyrobów z tworzyw sztucznych, w tym przeznaczonych do kontaktu z żywnością, tekstyliów, materiałów meblowych i dekoracyjnych, farb, lakierów, klei, materiałów budowlanych. Badanie skriningowe MULTI-CHEM okazało się skutecznym narzędziem. Ze 151 substancji SVHC znajdujących się na liście kandydackiej nie wykluczono obecności, na poziomie 0,1%, tyko 3-8 substancji w badanych wyrobach. Lista kandydacka substancji SVHC nie jest listą zamkniętą, dlatego badanie MULTI-CHEM jest na bieżąco weryfikowane przez zespół badawczy.

Innym aspektem jest wykorzystanie badania skriningowego MULTI-CHEM do oceny bezpieczeństwa produktu. Zwłaszcza do oceny ze względu na zawartość organicznych substancji SVHC, których to konsumenci obawiają się najbardziej. Zastosowane w tym badaniu techniki ekstrakcji i zatężania analitów, zapewniają kompleksowe podejście i uzyskanie pełnej informacji na temat możliwej emisji substancji SVHC z gotowego produktu, a stosowane warunki badania tj. podwyższona temperatura i rozpuszczalniki organiczne to w warunki dalece drastyczniejsze od warunków użytkowania wyrobu przez konsumenta. Zdaniem autorek wynik negatywny w badaniu MULTI-CHEM może być podstawą do oceny bezpieczeństwa wyrobu.

Praca wykonana w ramach projektu INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBR/12 „Opracowanie i wdrożenie do praktyki usługi badawczej: Wieloparametrowe badanie skriningowe wyrobów MULTI-CHEM", dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Literatura

[1] Rozporządzenie (WE) 1907/2006 Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 18 grudnia 2006 r. w sprawie rejestracji, oceny, udzielania zezwoleń i stosowanych ograniczeń w zakresie chemikaliów (REACH) oraz utworzenia Europejskiej Agencji Chemikaliów z późn. zm.

[2] http://echa.europa.eu/chem_data/candidate_list_en.asp.

[3] Bezpieczeństwo chemiczne w twojej firmie Wprowadzenie dla MŚP, ECHA, 2015 DOI: 102823 ust. 893656

[4] Poradnik na temat wymagań dotyczących substancji w wyrobach. Wersja 4.0 - czerwiec 2017 r., ECHA, 2017, DOI: 10.2823/012215

[5] Nowe horyzonty i wyzwania w analityce i monitoringu środowiskowym. Red. Namieśnik J., Chrzanowski W., Szpinek P. Wydawca: Centrum Doskonałości Analityki i Monitoringu Środowiskowego (CEEAM), Wydział Chemiczny, Politechnika Gdańska, *http://www.pg.gda.pl/chem/CEEAM/Dokumenty/CEEAM_ksiazka_polska/spis_tresci.htm*
[6] http://www.accoladeeng.com/rohs_test_methods.pdf
[7] Handley A., REACH: The Analytical toolkit, LCG Ltd *http://www.governmentchemist.org.uk/*
[8] Stepnowski P., Synak E., Szafranek B., Kaczyński Z., Techniki separacyjne, Uniwersytet Gdański, Gdańsk 2010
[9] Kulesza R., Zajszły-Turko E., Krzysiak-Warzała B., Nowakowska-Bogdan E., Semeniuk I., Woszczyński P., Dresler E., Sprawozdanie Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, nr umowy projektu INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBR/12, Kędzierzyn-Koźle, listopad 2012 r.
[10] Kulesza R., Nowakowska-Bogdan E., Semeniuk I., Krzysiak-Warzała B., Tomaka M., Woszczyński P., Sabura E., Bonk-Barbara I., Czakaj A., Sprawozdanie Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, nr umowy projektu INNOTECH-K1/IN1/21/156913/NCBR/12, Kędzierzyn-Koźle, wrzesień 2013 r.
[11] Kulesza R., Szwach I., Nowakowska-Bogdan E., Krzysiak-Warzała B., Czakaj A., Sprawozdanie Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, nr umowy projektu INNOTECH-K1/IN1/21/156913/ NCBR/12, Kędzierzyn-Koźle, kwiecień 2014 r
[12] Zgł. pat. pol. P.409 052 (2014).
[13] Kulesza R., Nowakowska-Bogdan E., Sabura E., *Przem. Chem.*, 2014, 93, nr 11, 1928 DOI:10.12916/przemchem.2014.1928
[14] Kulesza R., Mościpan M., Nowakowska-Bogdan E., Poźniak B., Woszczyński P., Dresler E., Organek M., Sabura E., Semeniuk I., Zarębska M., Sprawozdanie Instytutu Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia" w Kędzierzynie-Koźlu, nr umowy projektu INNOTECH-K1/IN1/21/156913/ NCBR/12, Kędzierzyn-Koźle, maj 2015 r.
[15] Mościpan M., Zarębska M., Kulesza R., *Chemik* 2016, **70,** nr 3 135.
[16] Kulesza R., Organek M., Sabura E., Bonk-Barbara I., *Przem. Chem.*, 2016, 96, nr 11, 2348, DOI:10.15199/62.2016.11.42
[17] Ustawa o ogólnym bezpieczeństwie produktów z dnia 12 grudnia 2003 r. Dz.U.2016.0.2047
[18] Dyrektywa 2001/95/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z 3 grudnia 2001 r. w sprawie ogólnego bezpieczeństwa produktów (Dz. U. WE Nr L 11/4).

1.4. CIECZE JONOWE JAKO NOWOCZESNE I PRZYJAZNE ŚRODOWISKU MEDIUM DLA SYNTEZY ORGANICZNEJ

Ewa Dresler[1], Karolina Kula[2], Ewa Nowakowska-Bogdan[1], Radomir Jasiński[2]

[1] Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia", Zakład Analityczny,
[2] Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Zakład Chemii Organicznej,

Wstęp

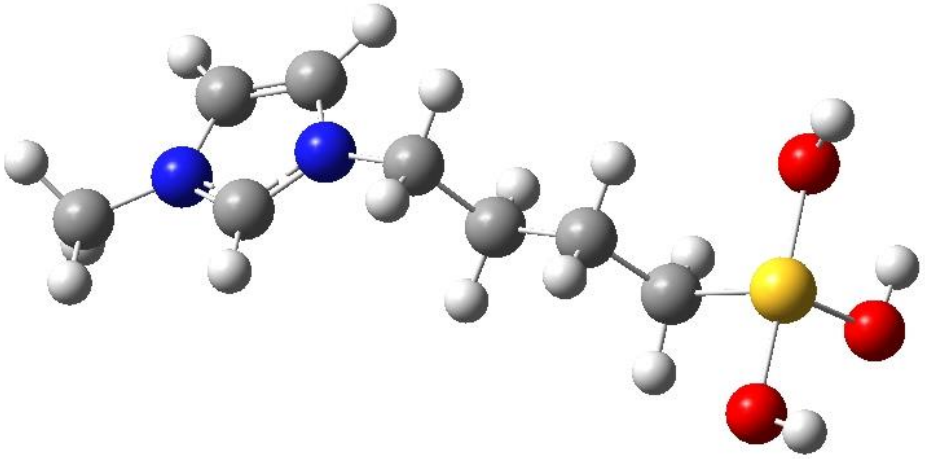
W 1914 roku *Walden* [1] otrzymał pierwszą stabilną ciecz jonową – azotan(V) etyloamoniowy [$EtNH_3^+$][NO_3^-], wykorzystując do tego celu reakcję etyloaminy ze stężonym kwasem azotowym(V). Kolejne, godne odnotowania doniesienia o cieczach jonowych pochodzą z 1948 roku. *Hurley* i *Wier* [2-4] opisali wówczas syntezę cieczy jonowej z anionem chloroglinianowym w reakcji bromku 1-etylopirydyniowego z trichlorkiem glinu. Z kolei *King* w 1963 roku realizował projekt badawczy związany z zastosowaniem chloroglinianiowych cieczy jonowych jako komponentów baterii cieplnych [5]. Jednak dopiero pod koniec lat 90-tych ubiegłego stulecia zauważono i zaczęto wykorzystywać właściwości fizyczne ciekłych związków jonowych jako elektrolitów w bateriach [6-9]. W 1987 roku pojawiły się pierwsze doniesienia literaturowe o wykorzystaniu ciekłych soli organicznych w katalizowanych metalami przejściowymi reakcjach chemicznych [10-11]. Gwałtowny wzrost zainteresowania cieczami jonowymi zaobserwowano z końcem ubiegłego wieku, po otrzymaniu w 1992 roku przez *Wilkesa* i *Zaworotko* nowej klasy cieczy jonowych, stabilnych w kontakcie z powietrzem i wodą [12].

Historia cieczy jonowych w takiej formie, w jakiej dziś są znane, rozpoczęła się pod koniec XX wieku. W 1998 związki te przedstawiono jako wyjątkowe materiały, mogące wspomóc tworzenie przyjaznych środowisku technologii [13]. Pierwsza, całkowicie poświęcona cieczom jonowym międzynarodowa konferencja odbyła się w 2000 roku. Zwrócono wówczas uwagę na korzyści wynikające z ich stosowania jako rozpuszczalników w kontekście zasady „zielonej chemii" [14]. Obecnie ciecze jonowe są intensywnie badane przez chemików na całym świecie pod kontem ich zaskakujących właściwości – zarówno fizycznych, jak i aplikacyjnych.

Termin „ciecze jonowe" (*ionic liquids*) po raz pierwszy pojawił się w literaturze w 1974 roku, jednak do powszechnego użycia wszedł w połowie lat 90-tych, zastępując wcześniejsze określenie – „stopione sole" (*molten salts*) [11]. Ciecze jonowe, które w temperaturze pokojowej są ciekłe przyjęło się określać skrótem RTIL (*ang. Room Temperature Ionic Liquids)* [15], natomiast związki, które w temperaturze 25ºC są ciałami stałymi, a ich temperatura topnienia jest niższa niż 100ºC, skrótem IL (ang. *Ionic Liquid*).

I. Budowa i podstawowe właściwości cieczy jonowych

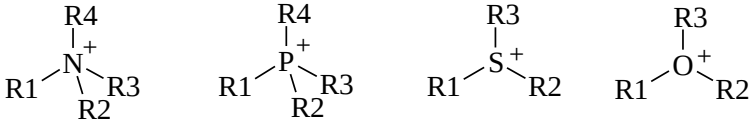
Ciecze jonowe to substancje zbudowane z dużego heteroorganicznego kationu oraz prostego lub kompleksowego anionu (Rys.1).



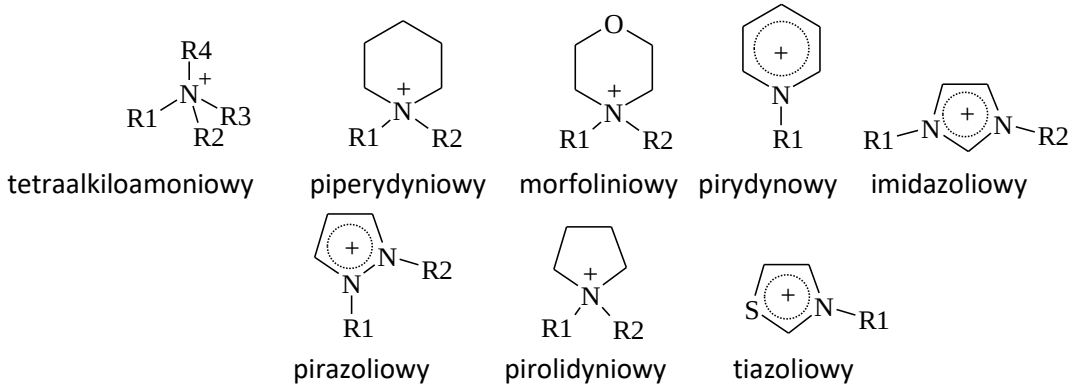
Rys. 2. Wizualizacja przykładowego kationu dialkiloimidazoliowego (wg danych obliczeń DFT) [16]

Ze względu na ogromną ilość możliwych kombinacji kation-anion (szacuje się, że ich ilość może wynosić nawet 10^{18}), oraz narastające zainteresowanie tymi związkami, trudno dokonać jednoznacznego podziału, który obejmowałby wszystkie dotyczące ich aspekty [17]. Klasyfikacji można dokonać biorąc pod uwagę budowę, właściwości lub zastosowanie.

W najprostszym ujęciu, ciecze jonowe można podzielić ze względu na naturę części kationowej i anionowej. Biorąc za podstawę budowę kationu wyróżnić można głównie sole amoniowe, fosfoniowe sulfonowe, oraz oksoniowe (Rys.2) [11,18-20]. Pierwszą z wymienionych klas, stosunkowo najliczniejszą grupę cieczy dodatkowo dzieli się ze względu na hybrydyzację IV-rzędowego atomu azotu. W szczególności, wyróżnia się ciecze z atomem azotu o hybrydyzacji sp^3, (np. związki tetraalkiloamoniowe, piperydyniowe, czy morfoliniowe) lub sole z atomem azotu o hybrydyzacji sp^2 (imidazoliowe lub pirydyniowe) (Rys.3).



Rys. 3. Najbardziej popularne typy kationów cieczy jonowych



Rys. 4. Najbardziej popularne typy azotowych kationów cieczy jonowych

Aniony cieczy jonowych można podzielić na dwie grupy. Pierwsza, to aniony nieorganiczne, wśród których wyróżnia się aniony proste, takie jak: Cl^-, Br^-, I^-, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-} itd., kompleksowe, jak $[BF_4^-]$, $[PF_6^-]$, $[ZnCl_3^-]$, $[CuCl_2^-]$, $[SnCl_3^-]$, $[AlCl_4^-]$, bądź o bardziej złożonej budowie, powstałe przez połączenie dwóch lub więcej pojedynczych anionów kompleksowych np.: $[Al_2Cl_7^-]$, $[Al_3Cl_{10}^-]$, $[Au_2Cl_7^-]$,

[$Fe_2Cl_7^-$], [$Sb_2Cl_{10}^-$]. Drugą grupę stanowią aniony organiczne, np. octanowy, mleczanowy, mrówczanowy, salicylanowy itp. [20-21].

Ciecze jonowe są zazwyczaj ciekłe w umiarkowanej temperaturze (<100°C), stosunkowo stabilne termicznie, chemicznie i elektrochemicznie. Wykazują bardzo niską prężność par, przez co są dodatkowo praktycznie nielotne nawet w wysokich temperaturach i pod obniżonym ciśnieniem, a ponadto niepalne. Odróżnia to je od typowych rozpuszczalników organicznych [21-25]. Rozpuszczają większość związków zarówno organicznych, metaloorganicznych oraz nieorganicznych. Są wysoce polarne, a w związku z tym, nie mieszają się z niepolarnymi rozpuszczalnikami organicznymi,
co umożliwia ich zastosowanie jako składników układów dwufazowych (Tab.1, Tab.4) [20,26-35].

Tabela 1. Parametry polarności wybranych cieczy jonowych [26-28,31]

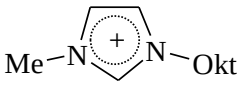
Kation	**Anion**								
	[BF_4^-]			[PF_6^-]			[Tf_2N^-]		
	$E_T(30)$ (kcal/mol)	E_N^T	ε (25°C)	$E_T(30)$ (kcal/mol)	E_N^T	ε (25°C)	$E_T(30)$ (kcal/mol)	E_N^T	ε (25°C)
	-	0.710	12.9	-	-	14.0	47.7	0.676	12.3
	52.5	0.673	11.7	52.3	0.667	11.4	47.2	0.642	11.6
	48.3	0.54	7.5	51.2	0.633	9.7	51.1	0.29	6.5

Do stosowania cieczy jonowych zachęca również szeroki zakres temperatur, w którym mają charakter ciekły. Sięga on od temperatury topnienia (zazwyczaj mieszczącej się w przedziale 0°C - 100°C) do temperatury rozkładu, która najczęściej jest wyższa niż 400°C [29]. Należy nadmienić, że temperatura rozkładu cieczy jonowych wzrasta minimalnie, wraz ze wzrostem długości łańcuchów alkilowych w kationie. Znacznie większy wpływ na termiczną stabilizację ma natomiast rodzaj anionu. Na przykładzie cieczy jonowej z kationem 1-alkilo-3-metyloimidazoliowym wykazano, że temperatura rozkładu obniża się dla modelowych anionów w szeregu: [Tf_2N^-] > [BF_4^-] > [PF_6^-] > [Cl^-] [20].

Niepodważalną zaletą cieczy jonowych jest możliwość ich „projektowania". Poprzez odpowiedni dobór kationu i anionu można otrzymać ciecz jonową o preferowanych właściwościach fizycznych [21,23]. W szczególności stwierdzono, że natura kationu organicznego determinuje m.in. gęstość, hydrofobowość, lepkość, napięcie powierzchniowe, czy polarność [29-34].

I tak, na przykład, na gęstość cieczy 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych wpływa wielkość podstawnika alkilowego. W szczególności, wydłużenie łańcucha alkilowego w pozycji 1 kationu imidazoliowego, zmniejsza gęstość cieczy jonowej (Tab.2). Ogólny wpływ anionu na gęstość przedstawia się następująco: [Cl^-] < [$OctSO_4^-$] < [$CF_3SO_2^-$] < [BF_4^-] < [PF_6^-] < [Tf_2N^-] [20,32-35].

Tabela 2. Gęstości (g/cm^3) wybranych jonowych cieczy imidazoliowych w temperaturze 25^{o}C [20,32-35]

Kation	Anion			
	$[BF_4^-]$	$[PF_6^-]$	$[Cl^-]$	$[Tf_2N^-]$
	1.28	-	-	1.52
	1.17	1.36	1.08	1.43
	1.15	1.29	1.03	1.37
	1.09	1.22	1.00	1.32

Kolejnym parametrem, którym można „sterować" jest temperatura topnienia cieczy. I tak, obecność w strukturze związku prostych, małych anionów (np. chlorkowego) sprawia, że będzie on topić się w relatywnie wyższych temperaturach. Obniżeniu temperatury topnienia sprzyja natomiast wzrost złożoności anionu i/lub obecność w nim atomów fluoru. Podobny efekt przynosi zwiększenie asymetryczności części kationowej (Tab.3) [20,32-33].

Tabela 2. Temperatury topnienia (^{o}C) wybranych jonowych cieczy imidazoliowych [20,33-35]

Kation	Anion			
	$[BF_4^-]$	$[PF_6^-]$	$[Cl^-]$	$[CF_3SO_3^-]$
	103	-	125	-
	11	58-60	89	-9
	-81	10	65	16

Zastosowanie anionów chlorkowych czy bromkowych jako partnerów dla kationów imidazoliowych z małymi podstawnikami alkilowymi pozwala otrzymać ciecze jonowe doskonale mieszające się z wodą. Natomiast, te same kationy w układzie z anionami fluorowanymi dają ciecze nierozpuszczalne lub słabo rozpuszczalne w wodzie (Rys.4) [31]. Zmniejszeniu rozpuszczalności sprzyja również wydłużenia łańcucha alkilowego w kationie. Należy nadmienić, że ciecze rozpuszczalne
w wodzie wykazują się zazwyczaj znaczną higroskopijnością [26,31,33].

nierozpuszczalne w wodzie	⟶	rozpuszczalne w wodzie
$[PF_6^-]$	$[BF_4^-]$	$[CH_3COO^-]$
$[Tf_2N^-]$	$[CF_3SO_3^-]$	$[CF_3COO^-]$, $[NO_3^-]$
	$[N(CN)_2^-]$	$[Cl^-]$, $[Br^-]$, $[Cl^-]$

Rys. 5. Wpływ anionu na rozpuszczalność cieczy jonowej w wodzie

Tabela 3. Rozpuszczalność wybranych cieczy imidazoliowych w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych [26,31,33]

Kation	**Anion**	**Rozpuszczalność**					
		Woda	Metanol	Aceton	Chloroform	Heksan	Toluen
	$[BF_4^-]$	**+**	**+**	**-**	**-**	**-**	**-**
	$[BF_4^-]$	**-**	**+**	**-**	**-**	**-**	**-**
	$[PF_6^-]$	**-**	**+**	**+**	**-**	**-**	**-**

Lepkość cieczy jonowych jest generalnie większa, niż tradycyjnych rozpuszczalników organicznych. Zmiany charakteru podstawnika przy rdzeniu kationowym (zmiana długości łańcucha oraz stopnia rozgałęzienia łańcucha) w relatywnie małym stopniu wpływają jednak na wzrost lepkość cieczy. Istotny wpływ na tę właściwość mają natomiast zmiany natury anionu. Przykładowo, dla soli 1-butylo-3-metyloimidazoliowych $[BMIM^+]$ o różnych anionach, współczynnik lepkości maleje w następującej kolejności: $[I^-] > [PF_6^-] > [BF_4^-] > [CF_3SO_3^-] > [CF_3CO_2^-] > [Tf_2N^-]$ [36].

W podobny sposób sterować można i innymi parametrami fizycznymi, jak choćby przewodnictwo elektryczne. Przykłady zmian właściwości fizycznych soli 1-butylo-3-metyloimidazoliowych $[BMIM^+]$ w zależności od natury anionu zostały zestawione w Tabeli 5 [20].

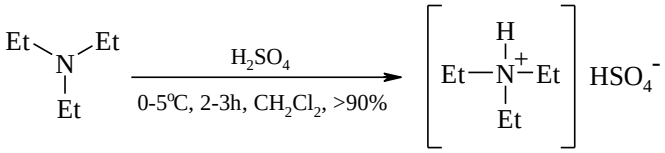
Tabela 4. Wybrane właściwości fizyczne modelowych cieczy 1-butylo-3-metyloimidazoliowych [$BMIM^+$] [20]

Anion	Temperatura topnienia [ºC]	Gęstość [g/cm^3]	Lepkość dynamiczna [mPa·s]	Przewodnictwo elektryczne [mS/m]
BF_4^-	-81	1.17 (30ºC)	219 (25ºC)	1.73 (25ºC)
PF_6^-	10	1.36 (25ºC)	312 (25ºC)	1.46 (25ºC)
Tf_2N^-	-6	1.43 (25ºC)	69 (25ºC)	3.9 (25ºC)
Cl^-	65	1.08 (25ºC)	-	-

II. Synteza cieczy jonowych

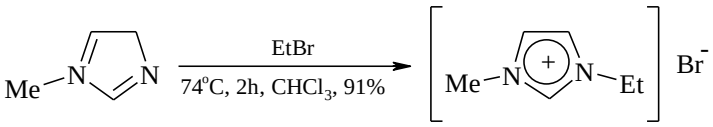
Ciecze jonowe można otrzymać na drodze syntezy jedno- lub dwuetapowej. Strategie te zostaną omówione na przykładzie cieczy amoniowych.

Synteza jednoetapowa polega na reakcji aminy z czynnikiem czwartorzędującym, w wyniku której bezpośrednio powstaje ciecz jonowa. Jednym z najprostszych przykładów czwartorzędowania jest reakcja trietyloaminy z kwasem siarkowym(VI), która w łagodnych warunkach, oraz z wysoką wydajnością prowadzi do wodorosiarczanu trietyloamoniowego [Et_3NH^+][HSO_4^-] [34] (Sch.1).



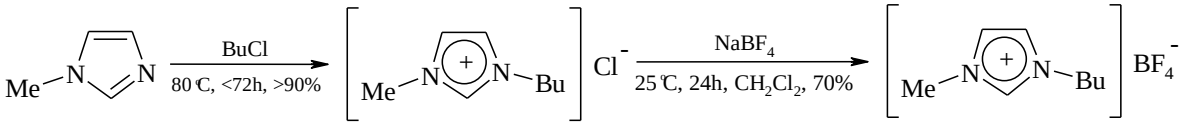
Schemat 1. Reakcja otrzymywania wodorosiarczanu trietyloamoniowego [Et_3NH^+][HSO_4^-]

Innym przykładem może być synteza bromku etylometyloimidazoliowego na bazie 1-metyloimidazolu [34] (Sch.2).



Schemat 2. Reakcja otrzymywania bromku etylometyloimidazoliowego [$EMIM^+$][Br^-]

Częściej stosowana jest jednak strategia syntezy dwuetapowej. W pierwszym etapie takiej syntezy przeprowadza się, na przykład, alkilowanie odpowiednim halogenkiem alkilowym, a następnie, w drugim etapie, wymianę małego anionu X- na taki, który daje produkt o parametrach dostosowanych do założonych wymagań. Przykładem może być synteza tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM+][BF4-] [34] (Sch.3).



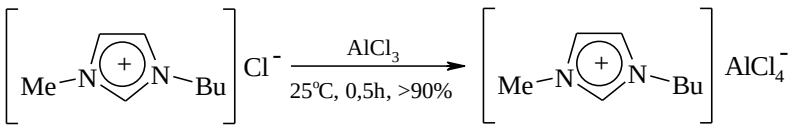
Schemat 3. Reakcja otrzymywania tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][BF_4^-]

Spektrum anionów jakie można w ten sposób wprowadzić do cieczy jonowej jest bardzo szerokie. Wybrane przykłady zebrano w Tabeli 6 [34].

Tabela 5. Przykłady cieczy jonowych, które można zsyntezować na drodze wymiany jonów halogenkowych [34]

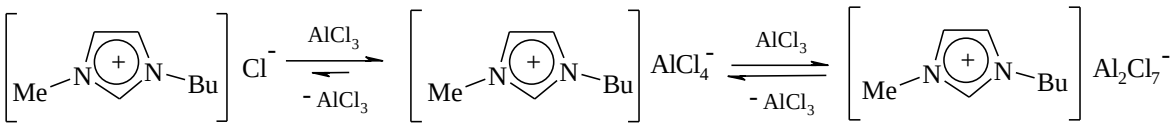
Typ cieczy jonowej	**Źródło anionu**
[kation$^+$][PF_6^-]	HPF_6
[kation$^+$][BF_4^-]	HBF_4, NH_4BF_4, $NaBF_4$
[kation$^+$][$(CF_3SO_2)_2N^-$]	$Li(CF_3SO_2)_2N$
[kation$^+$][$CF_3SO_3^-$]	$CF_3SO_3CH_3$, $NH_4[CF_3SO_3]$
[kation$^+$][$CH_3CO_2^-$]	$Ag[CH_3CO_2]$
[kation$^+$][$CF_3CO_2^-$]	$Ag[CF_3CO_2]$
[kation$^+$][$CF_3(CF_2)_3CO_2^-$]	$K[CF_3(CF_2)_3CO_2]$
[kation$^+$][NO_3^-]	$AgNO_3$, $NaNO_3$
[kation$^+$][$N(CN)_2^-$]	$Ag[N(CN)_2]$

Inna strategia dwuetapowej syntezy polega na chemicznej „rozbudowie" części anionowej. I tak, na przykład, stapianie chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][Cl^-] z bezwodnym chlorkiem glinu prowadzi do otrzymania cieczy chloroglinianowej [34] (Sch.4).



Schemat 4. Reakcja otrzymywania tetrachloroglinianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][$AlCl_4^-$]

Ciecze jonowe zawierające aniony chloroglinianowe, zasługują na szczególną uwagę, ponieważ w dość prosty sposób można sterować ich właściwościami kwasowo-zasadowymi. Właściwości
te zostały dobrze poznane na przykładzie chlorku imidazolu i jego analogów, gdzie kwasowość produktów kontrolowano poprzez zmianę stosunku molowego chlorku imidazolu do chlorku glinu [17]. Chloroglinianowe ciecze jonowe posiadają charakter zasadowy, gdy stosunek molowy $AlCl_3$ do, na przykład, chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][$AlCl^-$] jest mniejszy niż 1. Neutralne ciecze jonowe otrzymuje się, gdy $AlCl_3$/[BMIM$^+$][Cl^-] = 1. Wreszcie, kwaśne chloroglinianowe ciecze jonowe to te, w których $AlCl_3$ jest stosowany w nadmiarze względem [BMIM$^+$][Cl^-] [37] (Sch.5).



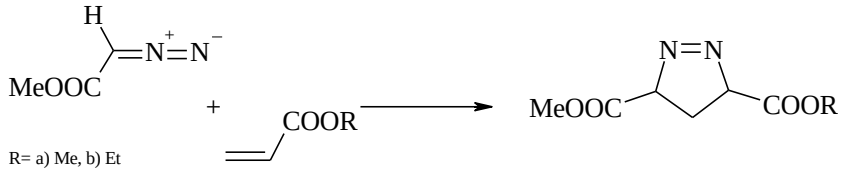
Schemat 5. Równowagowa przemiana chlorku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [$MBIM^+$][Cl^-] w odpowiednie ciecze chloroglinianowe

III. Zastosowanie cieczy jonowych

Ciecze jonowe znalazły zastosowanie w chemicznych transformacjach praktycznie wszystkich klas związków organicznych. Ich możliwości aplikacyjne zostaną przedstawione na przykładzie połączeń karbonylowych.

1,3-dipolarna cykloaddycja ([3+2] cykloaddycja)

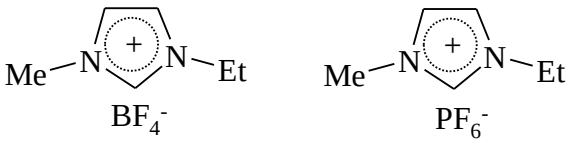
Reakcje 1,3-dipolarnej cykloaddycji (1,3-DC) należą do najbardziej uniwersalnych metod otrzymywania pięcioczłonowych połączeń karbo- i heterocyklicznych [38-40]. Komponentami tych reakcji są 1,3-dipole wnoszące do procesu cykloaddycji fragment trójatomowy, oraz dipolarofile wnoszące dwa atomy do powstającego pierścienia. Cykloaddycje 1,3-dipolarne klasyfikuje się więc jako procesy typu [3+2] lub alternatywnie, jako 6π-elektronowe. Pierwszą historycznie 1,3-DC była, opisana przez *Curtisa* i *Buchnera,* reakcja estru metylowego kwasu diazooctowego z akrylanami alkilowymi (Sch.6) [41-42].



Schemat 6. Pierwsza historycznie 1,3-dipolarna cykloaddycja

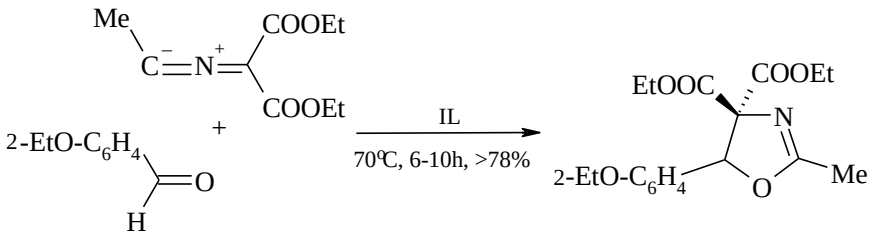
Reakcje 1,3-DC z udziałem dipolarofili funkcjonalizowanych grupami karbonylowymi z powodzeniem mogą realizować się w środowisku cieczy jonowych.

I tak, *Dubreuil i Bazureau* [43] badali reakcję pomiędzy nitryloylidem a 2-etoksy-benzaldehydem (Sch.7) wykorzystując jako media reakcyjne 1-etylo-3-metyloimidazoliowe ciecze jonowe [$EMIM^+$] z anionami perfluorowanymi: tetrafluoroboranowym [BF_4^-] i heksafluorofosoranowym [PF_6^-] (Rys.5).



[$EMIM^+$][BF_4^-] [$EMIM^+$][PF_6^-]

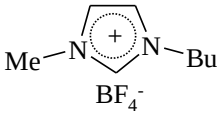
Rys. 6. Struktury cieczy jonowych użytych do reakcji 1,3-DC nitryloylidu z 2-etoksy-benzaldehydem



Schemat 7. Cykloaddycja nitryloylidu z 2-etoksy-benzaldehydem w środowisku cieczy jonowej

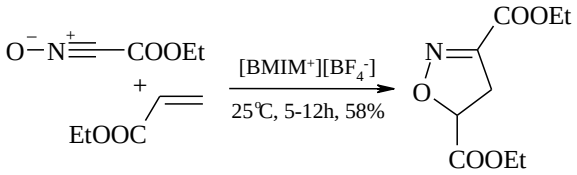
Z przeprowadzonych badań wynika, że każda z zastosowanych cieczy jonowych dobrze spełnia się w roli medium reakcyjnego, ponieważ konwersja substratu zawsze jest większa, niż 99%, a wydajność wydzielonego produktu przekracza 78%. Relatywnie efektywniejszą cieczą jonową okazał się [EMIM][PF_6] (92% wydzielonego produktu).

Zespół *Sega* [44] badał możliwość zastosowania tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMM$^+$][BF$_4^-$] (Rys.6) w reakcji cykloaddycji N-tlenku karboetoksynitrylu z akrylanem etylu (Sch.8).



[BMIM$^+$][BF$_4^-$]

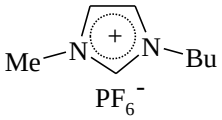
Rys. 7. Struktura cieczy jonowej użytej do reakcji 1,3-DC N-tlenku karboetoksynitrylu z akrylanem etylu



Schemat 8. Cykloaddycja N-tlenku karboetoksynitrylu z akrylanem etylu w obecności [BMIM$^+$][BF$_4^-$]

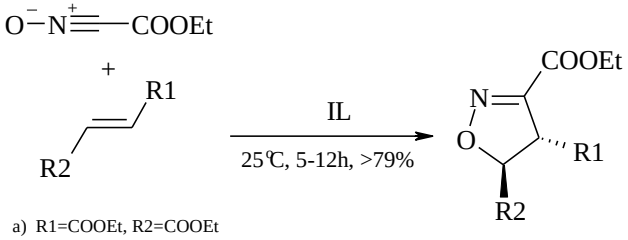
W opisanej reakcji Autorzy otrzymali 3,5-dikarboetoksy-Δ^2-izoksazolinę z wydajnością 58%. Dla porównania, Ci sami Autorzy analizowali tą samą reakcję w środowisku eteru dietylowego. Na tej drodze otrzymali oni produkt z wydajnością nie przekraczającą 30%.

Ta sama grupa badaczy przetestowała również reakcję cykloaddycji N-tlenku karboetoksynitrylu z innymi estrami α,β-nienasyconych kwasów (Sch.9) w środowisku [BMIM$^+$][BF$_4^-$], jak również heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][PF$_6^-$] **(**Rys.7).



[BMIM$^+$][PF$_6^-$]

Rys. 8. Struktura heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][PF$_6^-$]

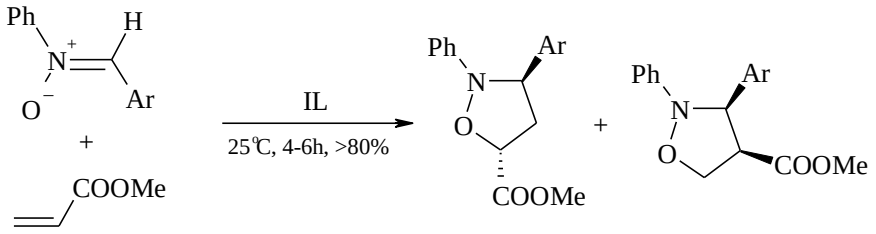


a) R1=COOEt, R2=COOEt
b) R1=COOBn, R2=H

Schemat 9. Cykloaddycje N-tlenku karboetoksynitrylu z estrami nienasyconych kwasów w obecności [BMIM$^+$][BF$_4^-$] oraz [BMIM$^+$][PF$_6^-$]

Oczekiwane Δ^2-izoksazoliny Autorzy otrzymali z wysoką wydajnością rzędu 79-92%.

Z kolei grupa *Yadava* [45], stosując te same ciecze jonowe, zbadała przebieg 1,3-DC m.in. pomiędzy C-arylo-N-fenylonitronami i akrylanem metylu (Sch.10).

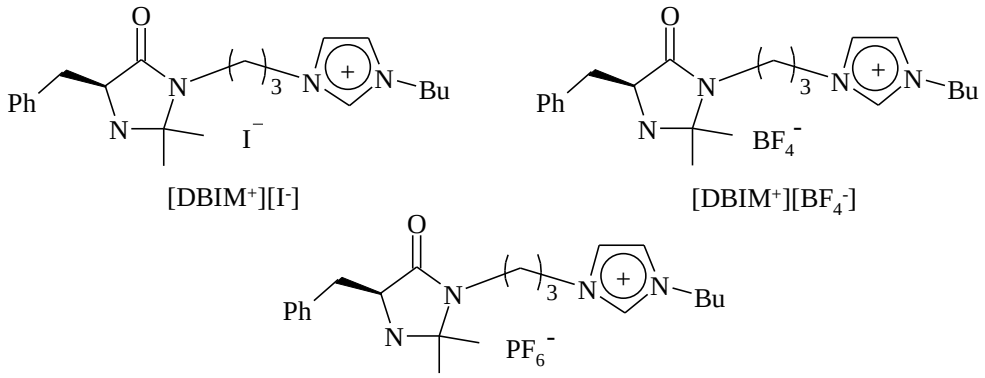


Ar= a) Ph, b) 4-MeO-C_6H_4, c) 3-Cl-C_6H_4

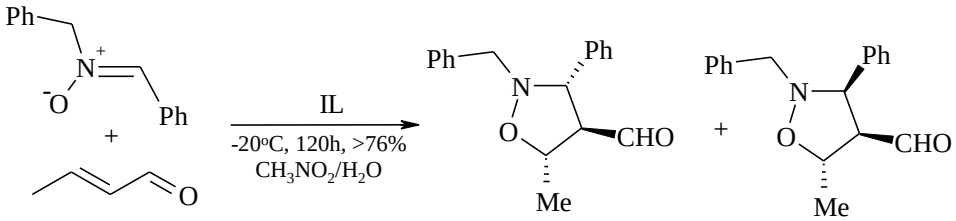
Schemat 10. Cykloaddycje C-arylo-N-fenylonitronów z akrylanem metylu w obecności $[BMIM^+][BF_4^-]$ oraz $[BMIM^+][PF_6^-]$

Autorzy ustalili, iż obecność w środowisku cykloaddycji cieczy jonowej (zarówno $[BMIM^+][BF_4^-]$ jak i $[BMIM^+][PF_6^-]$) stymuluje skrócenie czasu reakcji i zwiększenie wydajności produktów (80-93%). Ponadto, reakcje w cieczach jonowych charakteryzują się wyższą regioselektywnością, niż w „konwencjonalnych" rozpuszczalnikach. I tak np. reakcja C-arylo-N-fenylonitronów z akrylanem metylu w obecności $[BMIM^+][BF_4^-]$ pozwala uzyskać produkty w stosunku 9:1. Dla porównania ta sama reakcja w środowisku benzenu daje te same produkty w stosunku 2:1.

Zespół *Loha* [46] w swoich badaniach nad 1,3-DC C-fenylo-N-benzylonitronu z but-2-en-1-alem (Sch.11) zastosował ciecze jonowe z kationem opartym na dwuch systemach heterocyklicznych spiętych mostkiem alkilowym $[DBIM^+]$ i anionami: jodkowym $[I^-]$, tetrafluoroboranowym $[BF_4^-]$ oraz heksafluorofosforanowym $[PF_6^-]$ (Rys.8).

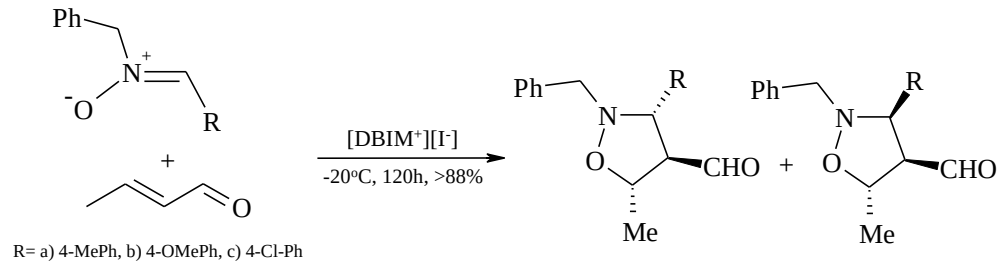


Rys. 9. Ciecze jonowe użyte do reakcji C-fenylo-N-benzylonitronu z but-2-en-1-alem



Schemat 11. Cykloaddycja nitronu z but-2-en-1-alem w środowisku cieczy jonowej

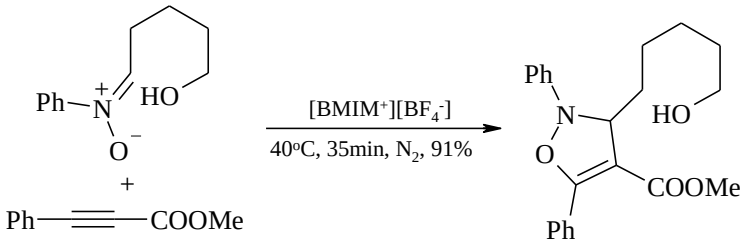
Okazało się, że zastosowanie cieczy jonowej z anionem jodkowym $[I^-]$, pozwala na uzyskanie produktów z łączną wydajnością 98%. Proces ten realizuje się z preferencją dla 2-benzylo-3-fenylo-4-formylo-5-metyloizoksazoliny. Ci sami Autorzy testowali w podobnych reakcjach również inne C-arylo-N-benzylonitrony (Sch.12).



Schemat 12. Cykloaddycje C-arylo-N-benzylonitronów z but-2-en-1-alem w środowisku [DBIM$^+$][I$^-$]

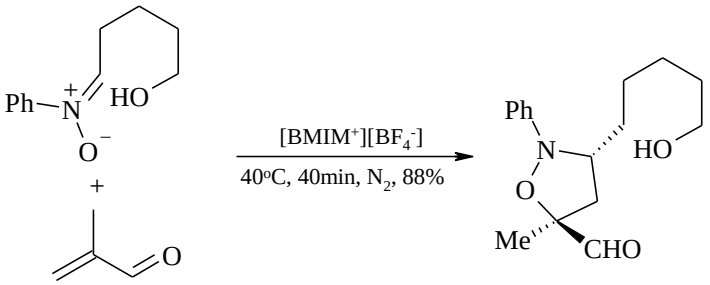
W reakcjach tych otrzymali oni oczekiwane cykloaddukty z wydajnościami na poziomie 88-97%.

Zespół *Chakrabortya* [47] badał natomiast reakcję 1,3-DC C-(4-hydroksybutylo)-N-fenylonitronu z estrem metylowym kwasu 3-fenylopropynowego w środowisku cieczy jonowej [BMIM$^+$][BF$_4^-$] (Sch.13).



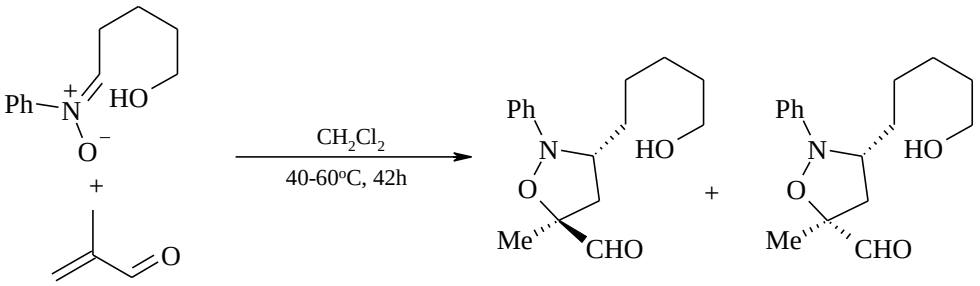
Schemat 13. Cykloaddycja nitronu z estrem metylowym kwasu 3-fenylopropynowego w środowisku [BMIM$^+$][BF$_4^-$]

Reakcja ta daje po 35 minutach 2,5-difenylo-3-(4-hydroksybutylo)-4-karbometoksy-Δ^4-izoksazolinę z wydajnością 91%. Dla porównania, podobna cykloaddycji w „konwencjonalnym" rozpuszczalniku (chlorku metylenu), zachodzi z wydajnością 61% w czasie 25 godzin. W podobny sposób badano zastosowanie cieczy jonowej [BMIM$^+$][BF$_4^-$] do reakcji nitronu z 2-metylo-2-propen-1-alem (Sch.14).



Schemat 14. Cykloaddycja nitronu z 2-metylo-2-propen-1-alem w środowisku [BMIM$^+$][BF$_4^-$]

Okazało się, że reakcja prowadzona z udziałem [BMIM$^+$][BF$_4^-$] realizuje się w sposób całkowicie stereoseletywny. Autorzy pracy [47] otrzymali na tej drodze 2-fenylo-5-formylo-3-(4-hydroksybutylo)-5-metylo-izoksazolidynę z wydajnością 88%, podczas gdy podobna reakcja w chlorku metylenu
i temperaturze 40-60^{o}C, daje mieszaninę cykloadduktów w stosunku 65:35 (Sch.15).



Schemat 15. Cykloaddycja nitronu z 2-metylo-2-propen-1-alem w chlorku metylenu

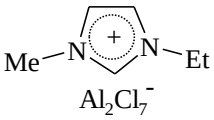
Ciecze jonowe znalazły także zastosowanie w odniesieniu do innych typów cykloaddycji [48-49]. Jednak szczegółowe omówienie tych zagadnień wykracza poza ramy niniejszego opracowania.

Reakcja Friedla-Craftsa

Reakcje acylowania i alkilowania węglowodorów aromatycznych realizują się według powszechnie znanego schematu $S_{E(Ar)}$ i należą (obok procesów sprzęgania krzyżowego [50-51]) do podstawowych metod funkcjonalizacji związków aromatycznych. Synteza ta odkryta została w 1877 przez *Charlesa Friedla* i *Jamesa Craftsa* [52].

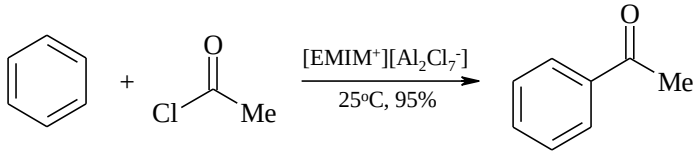
Najczęściej stosowanymi katalizatorami reakcji *Friedla-Craftsa* są mocne kwasy mineralne takie jak: H_2SO_4, HF, HCl lub kwasy Lewisa jak np.: $AlCl_3$, $FeCl_3$, BF_3 [53].

Jednym z pierwszych doniesień literaturowych na temat zastosowania cieczy jonowych w reakcjach *Friedla-Craftsa* jest wzmiankowane przez *Wilkesa* acylowanie benzenu chlorkiem acetylu (Sch.16) w środowisku chloroglinianu 1-etylo-3-metylo-imidazoliowego $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$ [54] (Rys.9).



$[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

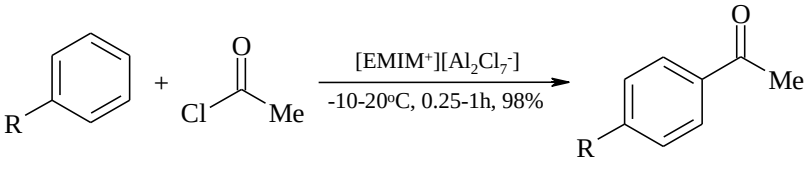
Rys. 9. Struktura chloroglinianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$



Schemat 16. Acylowanie benzenu chlorkiem acetylu w środowisku $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

W reakcji tej otrzymano produkt mono-podstawienia (acetofenon) z wydajnością 95%.

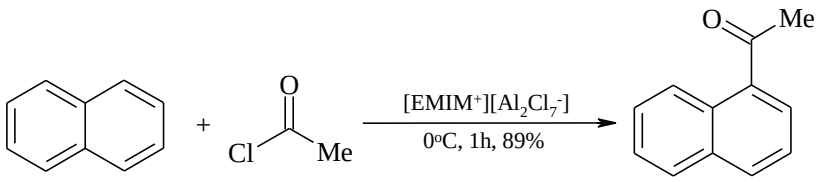
Chloroglinianowe ciecze jonowe, okazały się także bardzo dobrym katalizatorem reakcji selektywnego acylowania toluenu i anizolu [55-56] (Sch.17).



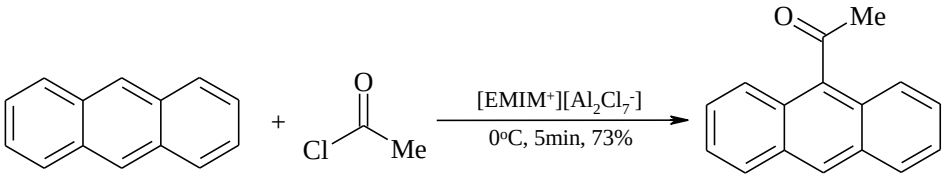
R= a) Me, b) OMe

Schemat 17. Acylowanie toluenu i anizolu chlorkiem acetylu w środowisku $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

Jak i szeregu związków poliaromatycznych, między innymi naftalenu i antracenu [55,57]. (Sch.18, Sch.19).

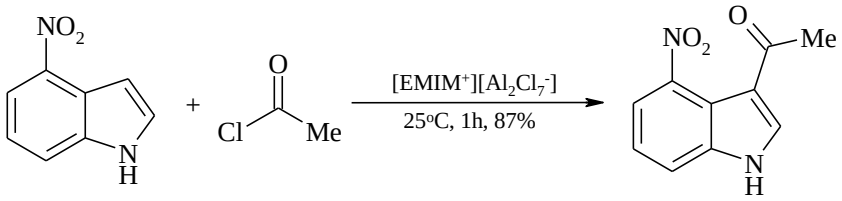


Schemat 18. Acylowanie naftalenu chlorkiem acetylu w środowisku $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$



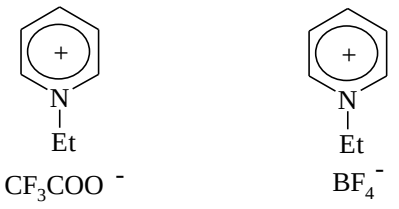
Schemat 19. Acylowanie antracenu chlorkiem acetylu w środowisku $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

W podobny sposób możliwe jest acylowanie chlorkiem acetylu związków heteroaromatycznych. I tak, na przykład grupa *Yeunga* badała możliwość zastosowania chloroglinianu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$ między innymi w reakcji acylowania 4-nitroindolu. Okazało się, że w obecności tej cieczy jonowej możliwe jest otrzymanie 3-acetylo-4-nitroindolu z bardzo dobrą wydajnością [58] (Sch.20).

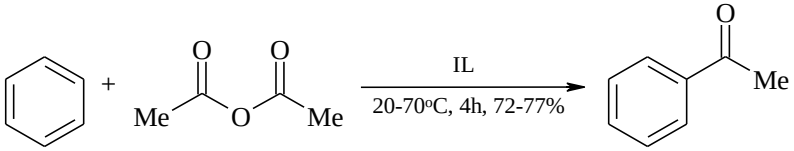


Schemat 20. Acylowanie 4-nitroindolu chlorkiem acetylu w środowisku $[EMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

Z kolei *Xiao i Malhotra* [59] badali reakcję acylowania benzenu bezwodnikiem octowym (Sch.21) z wykorzystaniem 1-etylopirydyniowych cieczy jonowych zawierających aniony trifluorooctowy oraz tetrafluoroboranowy. ($[EPy^+][CF_3COO^-]$, $[EPy^+][BF_4^-]$ (Rys.10)).



Rys. 10. Struktury cieczy jonowych z kationem 1-etylopirydyniowym $[EPy^+]$ i anionami: frifluorooctowym $[CF_3COO^-]$ oraz tetrafluoroboranowym $[BF_4^-]$

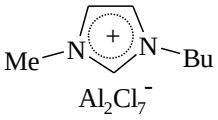


Schemat 21. Acylowanie benzenu bezwodnikiem octowym w środowisku etylopirydyniowych cieczy jonowych

Okazało się, że zastosowanie wspomnianych cieczy jonowych pozwala na osiągnięcie zadawalającej konwersji substratów już w temperaturze 50°C (72% w obecności $[EPy^+][CF_3COO^-]$ oraz 77% w obecności $[EPy^+][BF_4^-]$). Ci sami Autorzy przetestowali następnie badaną reakcję w obecności

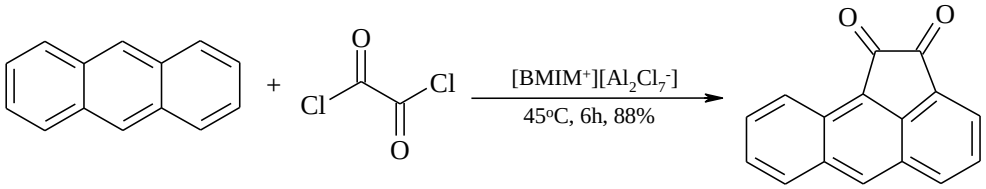
pirydyniowych cieczy jonowych z dodatkiem $AlCl_3$ i $FeCl_3$. Zauważyli, że zastosowane ciecze stanowią doskonały rozpuszczalnik dla trudno rozpuszczalnych chlorków, co przekłada się na znaczny wzrost konwersji reagentów (90-98%).

W pracy [60] przedstawiono przykład otrzymywania acetantrylen-1,2-dionu na drodze acylowania antracenu chlorkiem oksalilu (Sch.22) w obecności chloroglinianu 1-butyloimidazoliowego [$BMIM^+$][$Al_2Cl_7^-$] (Rys.11). Reakcja realizuje się w temperaturze 45°C i daje oczekiwany produkt z wydajnością powyżej 88%.



[$BMIM^+$][$Al_2Cl_7^-$]

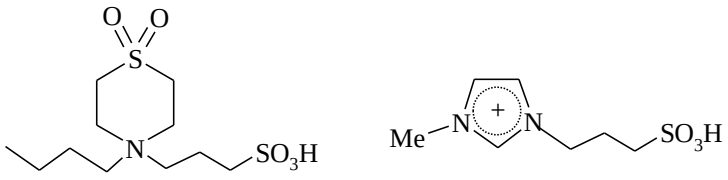
Rys. 11. Struktura chloroglinianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [$BMIM^+$][$Al_2Cl_7^-$]



Schemat 22. Reakcja acylowania antracenu chlorkiem oksalilu katalizowana przez [$BMIM^+$][$Al_2Cl_7^-$]

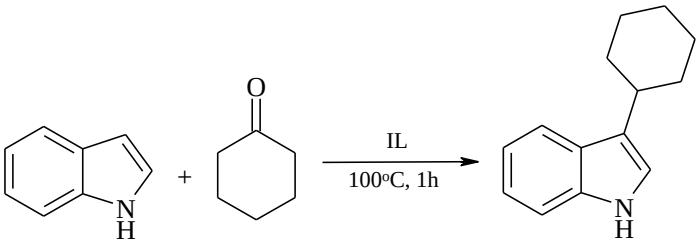
Dla porównania, analogiczna reakcja katalizowana $AlCl_3$ wymaga zastosowania toksycznego rozpuszczalnika (disiarczku węgla) i daje produkt z wydajnością ok. 83% [60].

Taheri i *Cheng* [61] przetestowali możliwość otrzymywania cykloheksyloindolu, w reakcji alkilowania indolu za pomocą cykloheksanolu (Sch.23). Jako katalizator zastosowali oni sulfonylowe, kwaśne ciecze jonowe (Rys.12).



[$PSBAZC^+$][$CF_3SO_3^-$] [$PSMIM^+$][$CF_3SO_3^-$]

Rys. 12. Struktury sulfonylowych cieczy jonowych



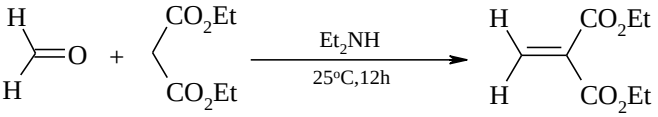
Schemat 23. Alkilowanie indolu cykloheksanonem w środowisku cieczy jonowej

Autorzy wykazali, że stosując ciecz jonową [$PSBAZC^+$][$CF_3SO_3^-$] i niewielki nadmiar cykloheksanonu w stosunku do indolu można otrzymać produkt z wydajnością 92%. Podobna synteza w środowisku [$PSMIM^+$][$CF_3SO_3^-$] prowadzi do produktu z 72% wydajnością. Dla porównania Ci sami Autorzy zbadali analogiczną reakcję z zastosowaniem tradycyjnych, silnych kwasów Brönsteda, to jest kwasu

toluenosulfonowego (PTSA) oraz kwasu trifluorometanosulfonowego (TfOH). Stosując PTSA otrzymali oni produkt z wydajnością 60%, natomiast stosując TfOH wydajność procesu wyniosła 51%. Podobny rezultat (55%) otrzymali stosując jako katalizator kwas Lewisa $Fe(OTf)_3$.

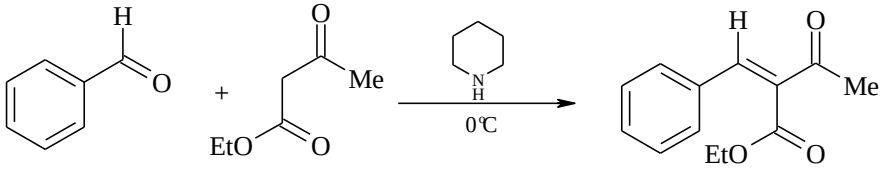
Kondensacja Knoevenagla

Reakcja Knoevenagla polega na kondensacji tak zwanych C-H kwasów z aldehydami (lub ketonami) i prowadzi do EWG-funkcjonalizowanych analogów etenu. Katalizatorami transformacji substratów są najczęściej mineralne zasady lub aminy [62-65]. Pierwszy historycznie (1894 rok) przypadek takiej kondensacji dotyczył reakcji formaldehydu z malonianem dietylu w obecności dietyloaminy [62] (Sch.24).



Schemat 24. Kondensacja formaldehydu z malonianem dietylu w obecności dietyloaminy

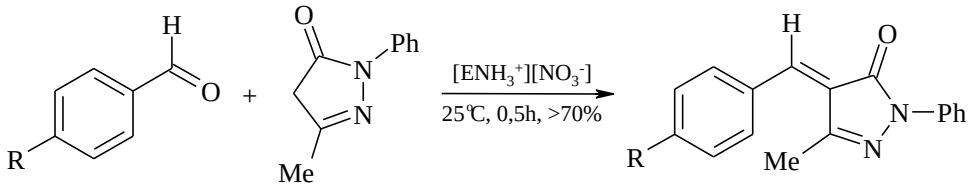
Dwa lata później, w 1896 roku, *Knoevenagl* przedstawił reakcję kondensacji benzaldehydu z acetylooctanem etylu w środowisku piperydyny (Sch.25) [66].



Schemat 25. Kondensacja benzaldehydu z acetylooctanem etylu w obecności piperydyny

Istnieją procedury praktycznej realizacji kondensacji *Knoevenagla*, w których zamiast amin stosowane są między innymi czterochlorek tytanu [67], tlenek magnezu [68], tlenek glinu [69], oraz heterogeniczne katalizatory otrzymywane na bazie zeolitów [70-72]. Również ciecze jonowe zostały zastosowane w odniesieniu do tego typu reakcji [34,73].

I tak zespól *Shingarea* [73] badał reakcję kondensacji benzaldehydu i jego 4-podstawionych analogów z 3-metylo-1-fenylo-pirazol-5-(4H)-onem w środowisku azotanu(V) etyloamoniowego $[ENH_3^+][NO_3^-]$ (Sch.26).

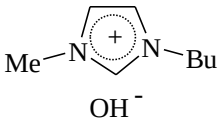


R= a) H, b) Me, c) OMe, d) NO2, e) Cl

Schemat 26. Kondensacje benzaldehydu i jego 4-podstawionych analogów z 3-metylo-1-fenylo-pirazol-5-(4H)-onem w środowisku $[ENH_3^+][NO_3^-]$

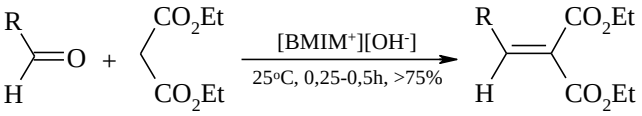
Reakcje te realizują się w temperaturze pokojowej, w czasie reakcji nie przekraczającym 30 minut. Wydajności tych syntez wynoszą 70-75%.

Grupa *Ranua* [74] testowała zasadową ciecz jonową – wodorotlenek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy $[BMIM^+][OH^-]$ (Rys.13) między innymi w reakcji kondensacji alifatycznych aldehydów z malonianem dietylu (Sch.27).



[BMIM$^+$][OH$^-$]

Rys.13. Struktura wodorotlenku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego

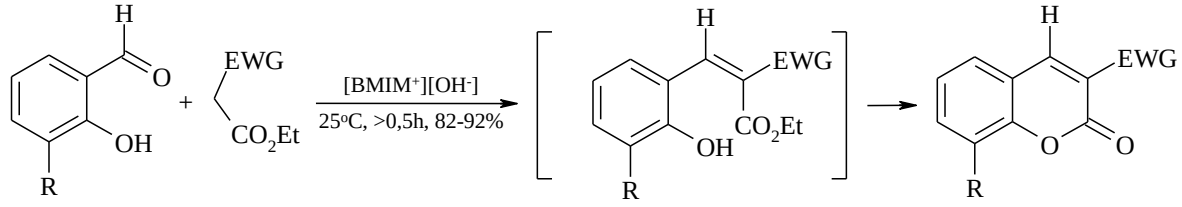


R= a) Et, b) Pr, c) Pn, d) Hp

Schemat 27. Kondensacji alifatycznych aldehydów z malonianem dietylu w środowisku [BMIM$^+$][OH$^-$]

Kondensacje z aldehydami aromatycznymi realizują się w czasie nie przekraczającym 30 minut dając zadawalające wyniki – produkty powstają z wydajnościami powyżej 80%. Podobnie kondensacje z aldehydami alifatycznymi zachodzą w temperaturze pokojowej z wydajnością 75-90%, a czas kontaktu reagentów nie przekracza 15 minut.

Ci sami Autorzy analizowali również reakcje kondensacji aromatycznych 2-hydroksyfenylo aldehydów z malonianem dietylu i acetylooctanem etylu w środowisku wodorotlenku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][OH$^-$] (Sch.28). Reakcje te realizują się w temperaturze pokojowej i czasie 25 minut.

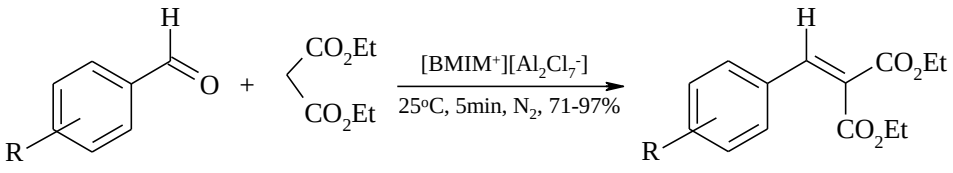


R= a) H, b) OMe
EWG= CO_2Et, COMe

Schemat 28. Kondensacje aromatycznych 2-hydroksyaldehydów z malonianem dietylu i acetylooctanem etylu w środowisku [BMIM$^+$][OH$^-$]

Okazało się, że w tym przypadku pierwotne produkty kondensacji *Knoevenagla* ulegają spontanicznej wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji, co prowadzi do odpowiednich kumaryn (82-92%).

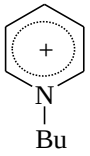
Zespół *Salunkhea* [75] w odniesieniu do kondensacji benzaldehydu i jego podstawionych analogów z malonianem dietylu zastosował ciecz jonową – chloroglinian 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM$^+$][$Al_2Cl_7^-$] (Sch.29).



R= a) H, c) 4-OMe, d) 4-NO_2, f) 3-OH, g) 2-Cl

Schemat 29. Kondensacja benzaldehydu i jego analogów z malonianem dietylu w środowisku [BMIM$^+$][$Al_2Cl_7^-$]

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że reakcje z udziałem podstawionych benzaldehydów charakteryzują się bardzo dobrą konwersją (71-97%). Ci sami Autorzy przetestowali również w podobnej kondensacji chloroglinian 1-butylopirydyniowy [BPy$^+$][$Al_2Cl_7^-$] (Rys.14). W toku tych badań zaobserwowali zbliżoną (jak w przypadku imidazoliowej cieczy jonowej) konwersję (70-95%).

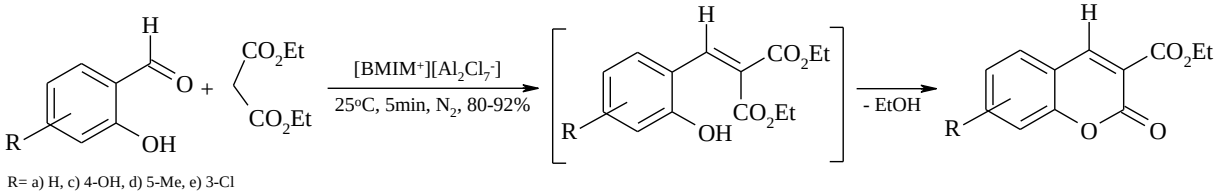


$Al_2Cl_7^-$

$[BPy^+][Al_2Cl_7^-]$

Rys. 14. Struktura chloroglinianu 1- butylopirydyniowego

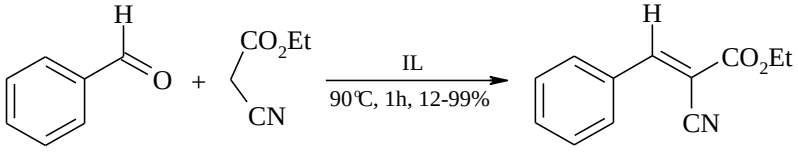
Ta sama grupa badaczy prowadziła także studia kondensacji malonianu dietylu z analogami benzaldehydu takimi jak: 2-hydroksybenzaldehyd, 2,4-dihydroksybenzaldehyd, 2-hydroksy-5-metylobenzaldehyd, czy 3-chloro-6-hydroksybenzaldehyd w środowisku $[BMIM^+][Al_2Cl_7^-]$ [75] (Sch.30).



Schemat 30. Kondensacja analogów benzaldehydu z malonianem dietylu w środowisku $[BMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

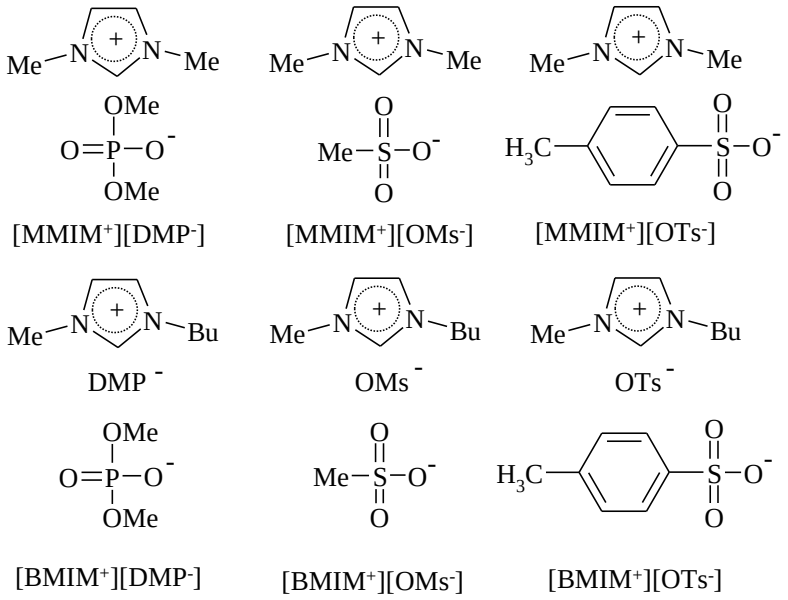
Okazało się, iż w warunkach reakcji produkt kondensacji *Knoevenagla* ulega wewnątrzcząsteczkowej transestryfikacji, dając odpowiednie kumaryny z wydajnościami rzędu 80-92%.

Zicmanis [76] badał wpływ budowy imidazoliowych cieczy jonowych na wydajność kondensacji *Knoevenagla* między benzaldehydem i cyjanooctanem etylu (Sch.31).



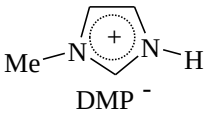
Schemat 31. Kondensacja benzaldehydu z cyjanooctanem etylu w cieczy jonowej

W badaniach tych wykorzystane zostały 1,3-dimetylo- $[MMIM^+]$ oraz 1-butylo-3-metyloimidazoliowe $[BMIM^+]$ ciecze jonowe z różnymi anionami, między innymi dimetylofosforowym $[DMP^-]$, metanosulfonowym $[OMs^-]$, oraz 4-toluenosulfonowym $[OTs^-]$ (Rys.15).



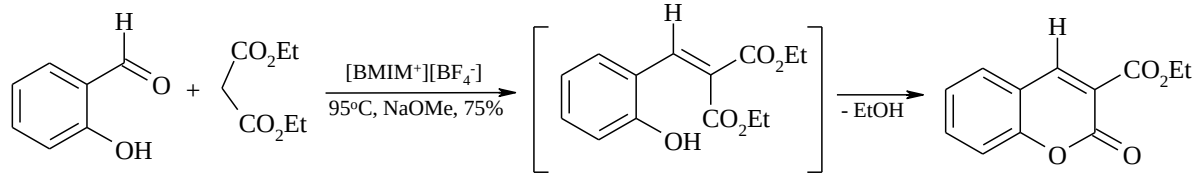
Rys. 15. Struktury cieczy jonowych wykorzystanych w reakcji benzaldehydu z cyjanooctanem etylu

Okazało się, że zastosowanie cieczy jonowych z anionem [DMP^-] daje stosunkowo najlepsze rezultaty. Produkt testowanych reakcji – ester etylowy kwasu 2-cyjano-3-fenylopropenowego można na tej drodze otrzymać z praktycznie ilościową wydajnością. *Zicmanis* ustalił także, iż w miarę zwiększania hydrofobowych właściwości cieczy jonowej (wydłużania łańcucha bocznego w kationie imidazoliowym) wydajność reakcji spada. Najbardziej optymalną cieczą jonową okazał się dimetylofosforan
1-metyloimidazoliowy [$HMIM^+$][DMP^-] (Rys.16).W jej środowisku produkt otrzymano z wydajnością 92% już w temperaturze pokojowej po 10 minutach.



Rys. 16. Struktura dimetylofosforanu 1-metyloimidazoliowego

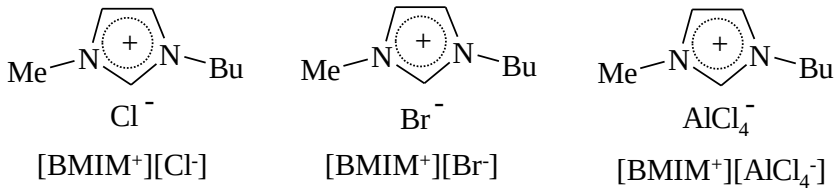
Zespół *Valizadeha* [77] badał reakcję 2-hydroksybenzaldehydu z malonianem dietylu w środowisku tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [$BMIM^+$][BF_4^-], z udziałem NaOMe (Sch.32).



Schemat 32. Kondensacja 2-hydroksybenzaldehydu z malonianem dietylu w środowisku [$BMIM^+$][BF_4^-]

W reakcji tej powstaje oczekiwany produkt kondensacji *Knoevenagla*, który spontanicznie, w wyniku wewnątrząsteczkowej transestryfikacji, konwertuje do estru etylowego kwasu 3-kumarynowego.

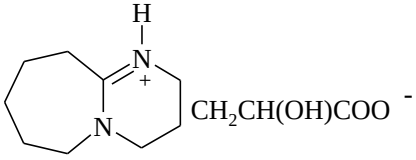
Ta sama grupa [77] analizowała reakcje kondensacji 2-hydroksybenzaldehydu z malonianem dietylu w 1-butylo-3-metyloimidazoliowych [BMIM$^+$] cieczach jonowych z anionemami takimi jak chlorkowy [Cl$^-$], bromkowy [Br$^-$], chloroglinianowy [$AlCl_4^-$], (Rys.17) i heksafluorofosforanowym [PF_6^-].



Rys. 17. Struktury 1-butylo-3-metyloimidazoliowych [BMIM$^+$] cieczy jonowych

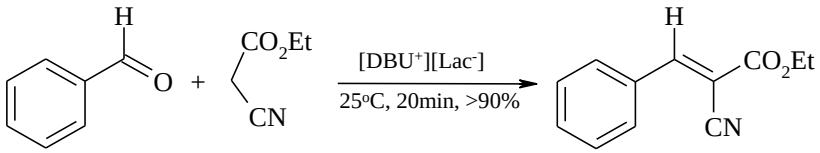
W procesach tych, najefektywniejszą spośród w/w cieczą jonową okazał się heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy [BMIM$^+$][PF_6^-]. W reakcji z jego udziałem produkt powstaje z wydajnością 85% po czasie 3 godzin.

Zespól *Yinga* [78] zaproponował wykorzystanie mleczanu 1,8-diazabicyclo-undec-7-en-8-ylowego [DBU$^+$][Lac$^-$] (Rys.18) do reakcji benzaldehydu z cyjanooctanem etylu (Sch.33).



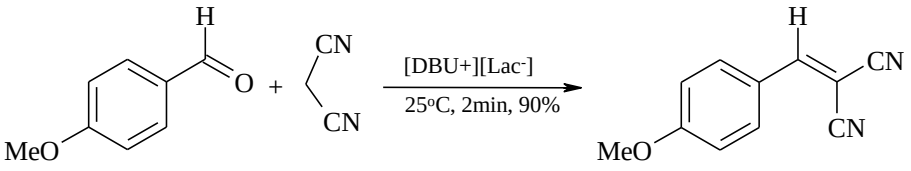
[DBU$^+$][Lac$^-$]

Rys. 18. Struktura mleczanu 1,8-diazabicyclo-undec-7-en-8-ylowego [DBU$^+$][Lac$^-$]



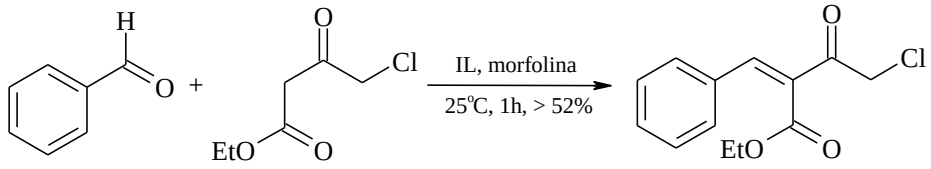
Schemat 33. Reakcja benzaldehydu z cyjanooctanem etylu w obecności [DBU$^+$][Lac$^-$]

W reakcji tej produkt główny powstaje z wydajnością powyżej 90% już po 20 minutach. Ci sami Autorzy badali ponadto kondensacje aromatycznych aldehydów z malononitrylem i cyjanooctanem etylu. Jak ustalili, kondensacja 4-metoksybenzaldehydu z malononitrylem w środowisku cieczy jonowej [DBU$^+$][Lac$^-$] daje produkt z wydajnością 90% po czasie 2 minut (Sch.34), zaś kondensacja 4-chlorobenzaldehydu z cyjanooctanem etylu, realizuje się w ciągu 5 minut, dając produkt z wydajnością 93%.



Schemat 34. Reakcja 4-metoksybenzaldehydu z malononitrylem w obecności [DBU$^+$][Lac$^-$]

Innych przykładów zastosowania cieczy jonowych w kondensacji *Knoevenagla* dostarcza praca zespołu *de Paula* [79]. Autorzy Ci badali reakcje benzaldehydu z 4-chloro-3-oksobutanianem etylu (Sch.35) w środowisku heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][PF_6^-] oraz
bis-(trifluorometylosulfonylo)amidku 1-butylo-3-metyloimidazoliowego [BMIM$^+$][Tf_2N^-].

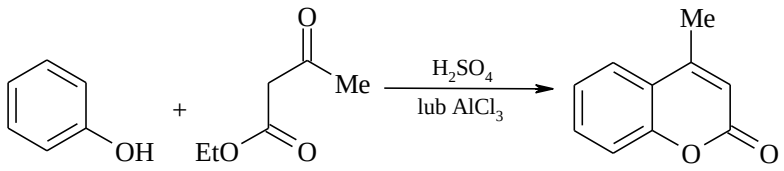


Schemat 35. Kondensacja benzaldehydu z 4-chloro-3-oksobutanianem etylu w środowisku cieczy jonowej

Najlepszą wydajność osiągnęli stosując ciecz jonową $[BMIM^+][Tf_2N^-]$ (77% wydzielonego produktu, po 60 minutach reakcji w temperaturze pokojowej). Następnie, ta sama grupa analizowała reakcje innych aromatycznych aldehydów z 4-chloro-3-oksobutanianem etylu, stosując $[BMIM^+][Tf_2N^-]$. W każdym przypadku udało się wyizolować produkty z zadowalającą wydajnością. Najlepszy rezultat uzyskano stosując aldehyd 2-furylowy – 84% wydajności wydzielonego produktu (30 minut kontaktowania reagentów). Dla porównania ta sama reakcja prowadzona w „konwencjonalnym" rozpuszczalniku (benzen) daje produkt z porównywalną wydajnością (75%), jednak wymaga zdecydowanie wyższej temperatury (80°C).

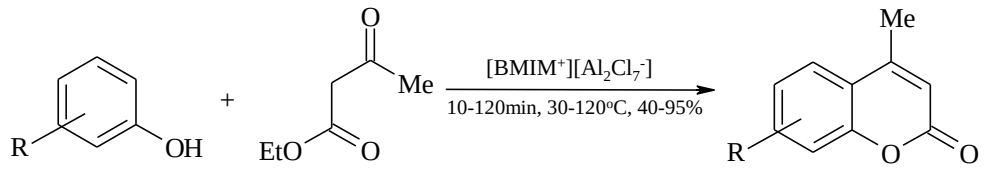
Kondensacja von Pechmanna

Reakcja ta polega na kondensacji hydroksyarenów z β-ketokwasami lub ich estrami i prowadzi do analogów kumaryny. Pierwszy historycznie znany proces z tej grupy został opisany w 1883 roku i dotyczy kondensacji acetylooctanu etylu z fenolem w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI) lub chlorku glinu. Reakcja ta prowadzi do 4-metylokumaryny z wydajnością zaledwie 3% [80] (Sch.36). Podobna synteza wobec chlorku glinu, pozwala otrzymać produkt z 39% wydajnością [81].



Schemat 36. Reakcja *von Pechmanna* – synteza 4-metylokumaryny

Efektywną alternatywę dla w/w strategii syntetycznych stanowi zastosowanie cieczy jonowych jako medium reakcyjnego i zarazem katalizatora. I tak grupa *Potdara* [82] analizowała zastosowanie chloroglinianu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego $[BMIM^+][Al_2Cl_7^-]$ w reakcji kondensacji hydroksyarenów z acetylooctanem etylu (Sch.37).



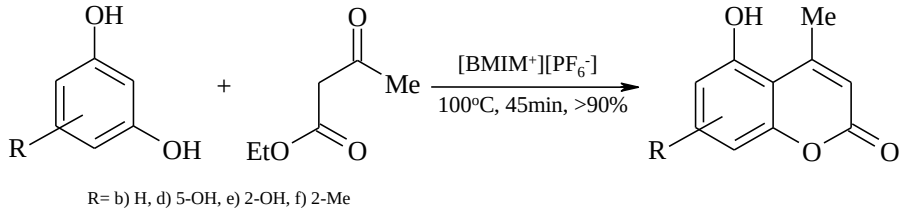
R=a) H, b) 3-OH, c) 3-OCH_3, d) 3,5-OH, e) 2,3-OH

Schemat 37. Kondensacja *von Pechmanna* w chloroglinianowej cieczy jonowej $[BMIM^+][Al_2Cl_7^-]$

Okazało się, że w większości przypadków zaobserwowano skrócenie czasu reakcji w porównaniu do analogicznych reakcji w warunkach „konwencjonalnych", przy zachowaniu bardzo dobrych wydajności. W szczególności kondensacje hydroksyarenów zawierających grupy

elektrodonorowe w pozycji 3, realizują się w czasie 10 minut, w temperaturze pokojowej z wydajnością na poziomie 95% [82].

Ta sama grupa [83] nieco później zaproponowała zastosowanie obojętnych cieczy jonowych do tych samych kondensacji. Reakcje fenoli z acetylooctanem etylu badano w środowisku 1-butylo-3-metyloimidazolu heksaflourofosforowego [BMIM$^+$][PF$_6^-$] (Sch.38).

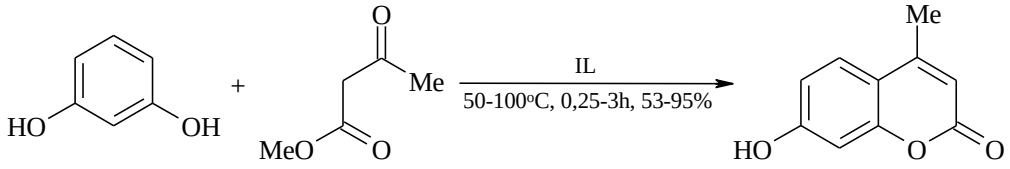


R= b) H, d) 5-OH, e) 2-OH, f) 2-Me

Schemat 38. Reakcje kondensacji fenoli z acetylooctanem etylu w obojętnej cieczy jonowej

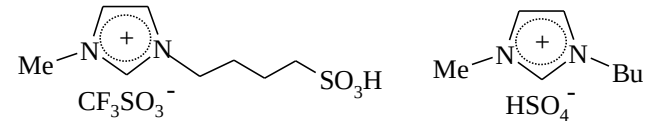
Dla porównania analizowano te same reakcje stosując [BMIM$^+$][PF$_6^-$] z dodatkiem $POCl_3$ jako kokatalizatora. Okazało się, że reakcje te realizują się z podobną wydajnością (powyżej 90%), tak w samej cieczy jonowej, jak i cieczy jonowej z dodatkiem kokatalizatora.

Zespół *Denga* [84] badał reakcję kondensacji rezorcyny z acetylooctanem metylu w obecności kwaśnych cieczy jonowych (Sch.39).



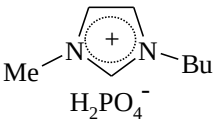
Schemat 39. Reakcja kondensacji rezorcyny z acetylooctanem metylu w środowisku cieczy jonowej

Do badań Autorzy ci wykorzystali imidazoliowe ciecze jonowe z anionami takimi jak: trifluorometylosiarczanowym [$CF_3SO_3^-$], wodorosiarczanowym [HSO_4^-], diwodorofosforanowym [$H_2PO_4^-$] oraz tetrafluoroboranowym [BF_4^-] (Rys.19).

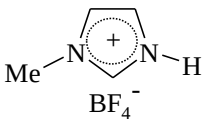


[BSMIM$^+$][$CF_3SO_3^-$]

[BMIM$^+$][HSO_4^-]



[BMIM$^+$][$H_2PO_4^-$]

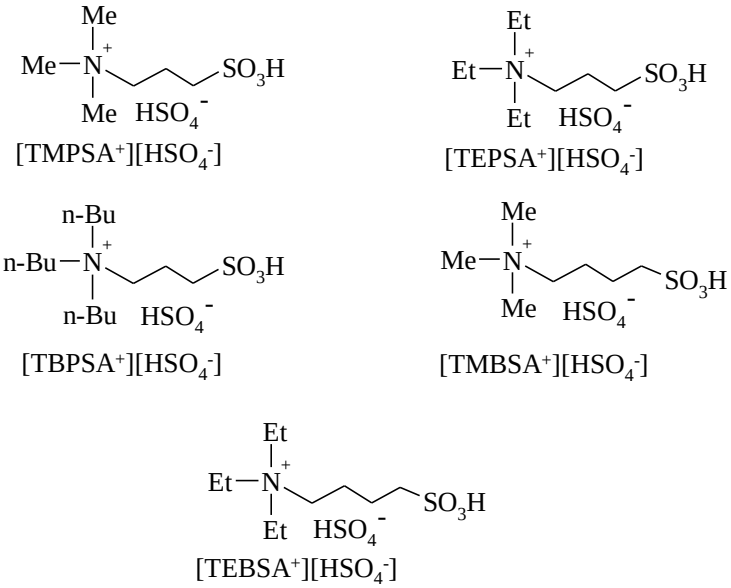


[HMIM$^+$][BF_4^-]

Rys. 19. Kwaśne ciecze jonowe zastosowane w reakcji kondensacji *von Pechmanna*

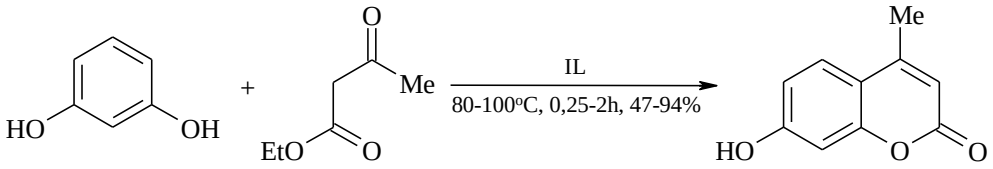
Jak ustalono, najbardziej efektywnym katalizatorem procesu okazała się być ciecz jonowa [BSMIM$^+$][$CF_3SO_3^-$]. Reakcja z jej udziałem daje po zaledwie 15 minutach produkt z wydajnością 95%. Ci sami Autorzy testowali tą samą ciecz jonową w reakcjach z udziałem innych hydroksyarenów. Okazało się wszystkie te procesy realizują się z wydajnością powyżej 90%.

W 2008 roku zespół *Donga* [85] zaproponował wykorzystanie w kondensacji *von Pechmanna* SO_3H-funkcjonalizowanych tetraalkiloamoniowych cieczy jonowych z anionem [HSO_4^-] (Rys.20).



Rys. 20. Ciecze jonowe użyte w reakcji kondensacji *von Pechmanna* z udziałem rezorcyny i acetylooctanu etylu

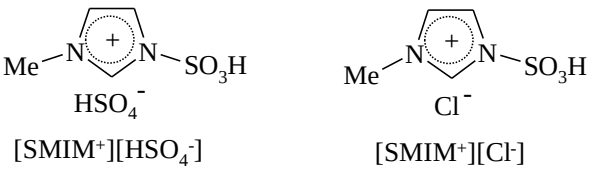
W roli modelowych reagentów zastosowano rezorcynę i acetylooctan etylu. Reakcja z ich udziałem prowadzi do 7-hydroksy-4-metylokumaryny (Sch.40).



Schemat 40. Reakcja kondensacji *von Pechmanna* rezorcyny z acetylooctanem etylu w środowisku cieczy jonowej

Okazało się, że wszystkie zastosowane ciecze jonowe wykazują zadawalającą aktywność katalityczną. W szczególności, we wszystkich testach po czasie 60 minut uzyskano oczekiwany produkt z wydajnością 89-94%. Najefektywniejszą cieczą jonową okazała się [$TMPSA^+$][HSO_4^-]. Ci sami Autorzy badali także podobne reakcje z udziałem innych hydroksyarenów uzyskując produkty kondensacji z wydajnością 75-93%.

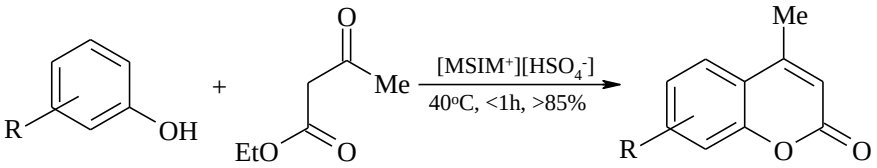
Khaligh [86] zaproponował wykorzystanie w kondensacji rezorcyny z acetylooctanem etylu, SO_3H-funkcjonalizowanej cieczy jonowej z kationem imidazoliowym i anionami: wodorosiarczanowym oraz chlorkowym (Rys.21).



Rys. 21. Ciecze jonowe wykorzystane w reakcji kondensacji rezorcyny z acetylooctanem etylu

Okazało się, że w środowisku [SMIM$^+$][HSO_4^-] reakcja ta realizuje się w temp. 40^{o}C dając w czasie 25 minut produkt (7-hydroksy-4-metylokumarynę) z wydajnością 94%. Z kolei w cieczy jonowej [SMIM$^+$][Cl^-] ten sam produkt postaje z wydajnością 82%.

Ci sami Autorzy studiowali ponadto kondensacje acetylooctanu etylu również z innymi hydroksyarenami (Sch.41).

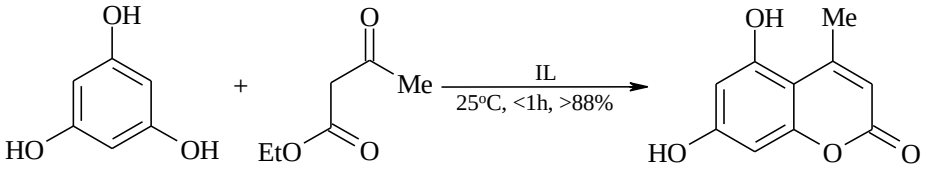


R= a) H, b) 3-OH, c) 3-OMe, d) 3,5-OH, e) 2,3-OH
f) 3-OH-5-Me, g) 3-OH-5-OMe, h) 4-Cl, i) 3-NH_2, j) 4-NO_2

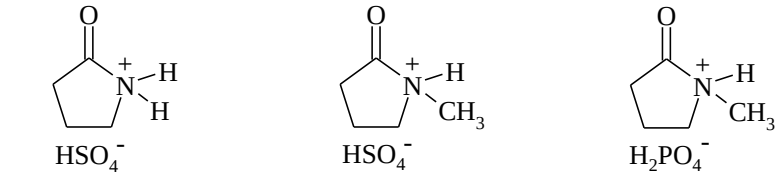
Schemat 41. Synteza pochodnych kumaryny w cieczy jonowej [MSIM$^+$][HSO_4^-]

We wszystkich przypadkach uzyskali oni oczekiwane analogi kumaryny z wydajnościami powyżej 85%.

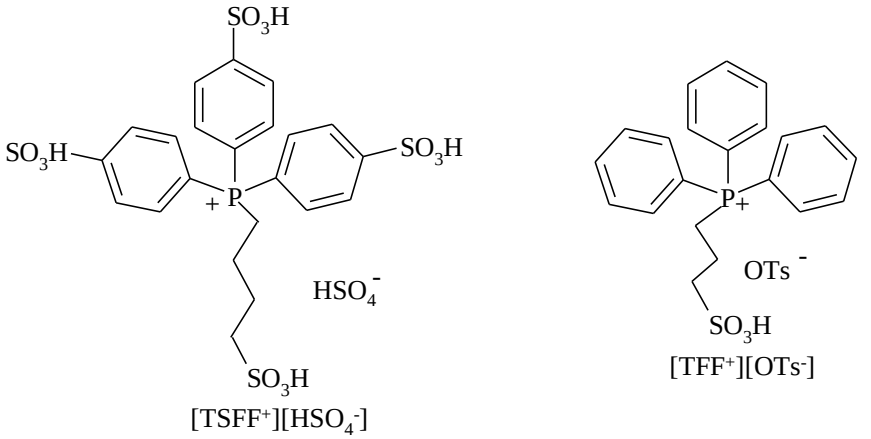
Kolejnym przykładem zastosowania cieczy jonowych w odniesieniu do kondensacji *von Pechmanna* jest praca zespołu *Shateriana* [87]. W reakcji kondensacji floroglucyny (1,3,5-trihydroksybenzenu) z acetylooctanem etylu (Sch.42) Autorzy Ci zastosowali wodorosiarczanowe i diwodorofosforanowe pirolidyniowe oraz fosfoniowe ciecze jonowe (Rys.22, Rys.23).



Schemat 16. Kondensacja floroglucyny z acetylooctanem etylu w środowisku cieczy jonowej



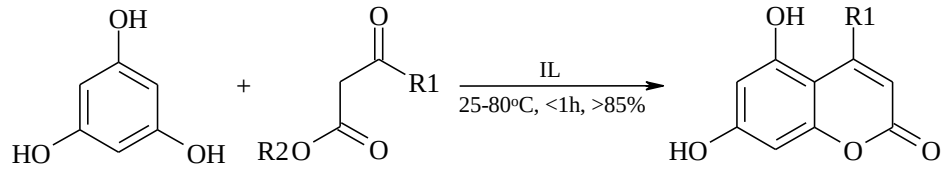
Rys. 22. Struktury pirolidyniowych cieczy jonowych z anionami: [HSO_4^-] i [$H_2PO_4^-$]



Rys. 23. Struktury fosfoniowych cieczy jonowych z anionami: [HSO_4^-] oraz [OTs^-]

W każdym przypadku otrzymali oni 5,7-dihydroksy-4-metylokumarynęz wydajnością około 90%.

Ci sami Autorzy przeprowadzili reakcję floroglucyny z innymi β-ketoestrami, między innymi acetylooctanem metylu oraz benzoilooctanem etylu stosując te same ciecze jonowe (Sch.43).



a) R1=Me, R2=Me
b) R1=Ph, R2=Et

Schemat 43. Kondensacja floroglucyny z β-ketoestrami w środowisku cieczy jonowej

Okazało się, że reakcje realizują się z wydajnościami na poziomie 85-91%.

Podsumowanie

Jak wynika z przedyskutowanego materiału, zastosowanie cieczy jonowych pozwala znacząco złagodzić warunki reakcji zarówno dla procesów jednoetapowych (jak np. cykloaddycji), jak również ewidentnie jonowych. Należy nadmienić, że połączenia sfunkcjonalizowane grupami karbonylowymi nie są jakimś szczególnym przypadkiem, w odniesieniu do którego daje się zaobserwować korzyści wynikające z zastosowania cieczy jonowych. Ciecze jonowe pozwalająca zasadniczo skrócić czas wielu reakcji, zwiększyć wydajność, a w wielu przypadkach sterować selektywnością w dość dużym przedziale. Na zakończenie warto zaznaczyć, że ostatnio pojawiają się coraz liczniejsze prace [88-92] dotyczące zastosowania metod stosowanej chemii kwantowej, do opisu molekularnego mechanizmu takich reakcji.

Literatura

[1] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)*, 405 (1914).
[2] *US Patent* 4 446 350 (1948).
[3] *US Patent* 4 446 349 (1948).
[4] *US Patent* 4 446 331 (1948).
[5] A. Armand, J. Fannin, A. Danilo, F.L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.L. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
[6] C. Nanjundiah, S.F. McDevitt, V.R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
[7] A.B. McEwen, J.L. Goldman, T. Blakley, W.F. Averill, V.R. Koch, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, Pennington, NJ, (1997).
[8] B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 1687 (1999).
[9] J.L. Goldman, A.B. McEwen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2**, 501 (1999).
[10] J.A. Boon, S.W. Lander, J.A. Levisky, J.L. Pflug, L.M. Skrzynecki-Cook, J.S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 512 (1987).
[11] J.S. Wilkes, *Green Chem.*, **4**, 73 (2002).
[12] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
[13] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, **76**, 32 (1998).
[14] P.D. McCrary, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, **49**, 6011 (2013).
[15] K.N. Marsh, J.A. Boxall, R. Richtenthaler, *Fluid Phase Equil.*, **219**, 93 (2004).
[16] R. Jasiński, "Materiały niepublikowane".
[17] J. Pernak, *Przem. Chem.*, **89**, 1499 (2010).
[18] J. Pernak, *Przem. Chem.*, **79**, 150 (2000).
[19] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123 (2008).
[20] Y. Hu C. Xu, *Am. Chem. Soc.*, 1 (2006).
[21] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A Gen.*, **375**, 1 (2010).
[22] C.M. Gordon, *Appl. Catal. A Gen.*, **222**, 101 (2001).
[23] M. Kosmulski, B. Tendaj, *Przem. Chem.*, **80**, 280, (2001).
[24] J. Pernak, I. Goc, I. Mirska, *Green Chem.*, **6**, 323 (2004).
[25] P. Uchytila, J. Schauer, R. Petrychkovych, K. Setnickova, S.Y. Suen, *J. Membr. Sci.*, **383**, 262 (2011).
[26] H. Weingrtner, *Angew. Chem. Int. Ed*, **47**, 654 (2008).
[27] M. Huang, Y. Jiang, P. Sasisanker, G.W. Driver, H. Weingärtner, *J. Chem. Eng.*, **56**, 1494 (2011).
[28] T. Singh, A. Kumar, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 12968 (2008).
[29] M. Tariq, P.A.S. Forte, M.F Costa Gomes, J.N Canongia Lopes, L.PN. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.*, **41**, 790, (2009).
[30] C. Chiappe, D. Pieraccini, J.*Phys. Org. Chem.* **18**, 275, (2005).
[31] S. Keskin, D. Kayrak-Talay, U. Akman, Ö. Hortacsu, *J. Supercrit. Fluids*, **43**, 150 (2007).
[32] J.G. Huddleston, A.E. Visser, W.M. Reichert, H.D. Willauer, G.A. Broker, R.D. Rogers, *Green Chem.*, **3**, 156 (2001).

[33] L.G. Sanchez, J.R. Espel, F. Onink, W. Meindersma, A.B. de Haan, *J.Chem. Eng. Data*, **54**, 2803 (2009).
[34] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: WILEY-VCH, (2008).
[35] R. Sheldon, *Chem. Commun.*, 2399 (2001).
[36] D. Swartling, L. Ray, S. Compton, D. Ensor, *Bull. Biochem. Biotechnol.*, **13**, 1 (2000).
[37] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed*, **39**, 3772 (2000).
[38] I. Smith, *Chem. Rev.*, **23**, 193 (1938).
[39] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed*., **2**, 565 (1963).
[40] A. Padwa, W.H. Pearson, *Synthetic Applications of 1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry Toward Heterocycles and Natural Products*. New York, USA: John Wiley & Sons, Inc., (2002).
[41] T. Curtius, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **16**, 2230 (1883).
[42] E. Buchner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **21**, 2637 (1888).
[43] J.F. Dubreuil, J.P. Bazureau, *Tetrahedron Lett.*, **41**, 351 (2000).
[44] D. Conti, M. Rodriquez, A. Sega, M. Taddei, *Tetrahedron Lett.*, **44**, 5327 (2003).
[45] J.S. Yadav, B.V.S. Reddy, P. Sreedhar, C.V.S.R. Murthy, G. Mahesh, G. Kondaji, K. Nagaiah, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **270**, 160 (2007).
[46] Z. Shen, K.K. Goh, C. Wong, W. Loo, Y. Yang, J. Lu, T. Loh, *Chem. Commun.*, **48**, 5856 (2012).
[47] B. Chakraborty, A. Samanta, C. Devi, N. Khatun, *Indian J. Chem.*, **53B**, 218 (2014).
[48] J.A. Jaeger, C.E. Tucker, *Tetrahedron Lett.*, **30**, 1785 (1989).
[49] T. Fischer, A. Sethi, T. Welton, *Tetrahedron Lett.*, **40**, 793(1999).
[50] O.M. Demchuk, K. Kaplon, A. Kącka, K.M. Pietrusiewicz, *Phosphorus Sulfur.*, **191**, 180 (2016).
[51] O.M. Demchuk, R. Jasiński, *Phosphorus Sulfur.*, **191**, 245 (2016).
[52] C. Friedel, J.M. Crafts, *Compt. Rend.*, **84**, 1392 (1877).
[53] G.D. Yadav, R.D. Bhagat, *J. Mol. Catal. A Chem.*, **235**, 98 (2005).
[54] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, *J.Org.Chem.*, **51**, 480 (1986).
[55] C.J. Adams, M.J. Earle, K.R. Seddon, *Chem. Commun.*, 2097 (1998).
[56] C. Hardacre, S.P. Katdare, D. Milroy, *J. Catal.*, **227**, 44 (2004).
[57] D. Dowdy, P.H. Gore, D.N. Waters, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1149 (1991).
[58] K.S. Yeung, M.E. Farkas, Z.L. Qiu, Z. Yang, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 5793 (2002).
[59] Y. Xiao, S.V. Malhotra, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 3609 (2005).
[60] Y. Xin-hua, C. Min, D. Qi-xun, C. Xiao-nong, *Chem. Eng. J.*, **146**, 266 (2009).
[61] A. Taheri, B. Lai, C. Cheng, Y. Gu, *Green Chem.*, **17**, 812 (2015).
[62] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **27**, 2345 (1894).
[63] O. Doebner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **33**, 2140 (1900).
[64] F.D. Popp, A. Catala, *J. Org. Chem.*, **26**, 2738 (1961).
[65] G. Jones, *Organic reactions: The Knoevenagel Condensation*. John Wiley & Sons, Inc (2011).
[66] E. Knoevenagel, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **29**, 172 (1896).
[67] W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.*, **11**, 4723 (1970).
[68] C. Xu, J.K. Bartley, D.I. Enache, D.W. Knight, G.J. Hutchings, *Synthesis*, **19**, 3468 (2005).
[69] F.T. Boullet, A. Foucaud, *Tetrahedron Lett.*, **23**, 4927 (1982).
[70] T.I. Reddy, R.S. Varma, *Tetrahedron Lett.*, **38**, 1721 (1997).
[71] Q.L. Wang, Y.D. Ma, B. Zuo, *Synth. Commun.*, **28**, 4107 (1997).
[72] F. Bigi, L. Chesini, R. Maggi, G. Sartori, *J.Org.Chem.*, **64**, 1033 (1999).
[73] R.V Hangarge, V. Jarikote, M.S. Shingare, *Green Chem.*, **4**, 266 (2002).
[74] B.C. Ranu, R. Jana, *Eur. J. Org. Chem.*, 3767 (2006).
[75] J.R. Harjani, S.J. Nara, M.M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, **43**, 1127 (2002).
[76] A. Zicmanis, L. Anteina, *Tetrahedron Lett.*, **55**, 2027 (2014).
[77] H. Valizadeh, S. Vaghefi, *Synth. Commun.*, **39**, 1666 (2009).
[78] A. Ying, L. Liu, G. Wu, X. Chen, W. Ye, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **25**, 876 (2009).
[79] B.R.S. de Paula, J. Zukerman-schpector, E.R.T. Tiekink, P.J.S. Moran, *J. Braz. Chem. Soc.*, **23**, 825 (2012).
[80] H. Pechmann, C. Duisberg, *Chem. Ber.*, **17**, 929 (1884).

[81] A. I. Vogel, *Preparatyka organiczna*, Warszawa: WNT, (1984).
[82] M.K. Potdar, S.S. Mohile, M.M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, **42**, 9285 (2001).
[83] M.K. Potdar, M.S. Rasalkar, S.S. Mohile, M.M. Salunkhe, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **235**, 249 (2005).
[84] Y. Gu, J. Zhang, Z. Duan, *Adv. Synth. Catal.*, **347**, 512 (2005).
[85] F. Dong, C. Jian, G. Kai, S. Qunrong, L. Zuliang, *Catal. Lett.*, **121**, 255 (2008).
[86] N. Khaligh, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1633 (2012).
[87] H.R. Shaterian, M. Aghakhanizadeh, *Chinese J. Catal.*, **34**, 1690 (2013).
[88] A. Kącka, R. Jasiński, *Comput. Theor. Chem.,* **1104**, 37-42 (2017).
[89] A. Kącka, R. Jasiński, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.,* **192**, 1252-1258 (2017).
[90] A. Kącka, R. Jasiński, *Current Chem. Lett.,* **6**, 15-22 (2017).
[91] R. Jasiński, *Monatsh. Chem.,* **147**, 1207-1213 (2016).
[92] R. Jasiński, *Tetrahedron Lett.,* **56**, 532-535 (2015).

Rozdział II: Innowacje procesowe. Wytwarzanie produktów podstawowych i specjalistycznych

2.1. WIELOKRYTERIALNA OCENA JAKOŚCI REGULACJI PROCESU WYTWARZANIA AMONIAKU

Krzysztof Dziuba[1], Radosław Góra[1], Paweł D. Domański[2], Maciej Ławryńczuk[2]

[1]Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy" S.A.
[2]Instytut Automatyki i Informatyki Stosowanej, Politechnika Warszawska

1. Wstęp

W pracy opisano studium oceny aktualnie pracujących systemów automatyki V linii produkcyjnej amoniaku w Zakładzie Amoniaku Grupy Azoty Zakłady Azotowe „Puławy" S.A. Analiza została przeprowadzona w ramach projektu „Opracowanie i wdrożenie zaawansowanego systemu sterowania (APC) dla instalacji wytwarzania amoniaku", w ramach programu sektorowego „INNOCHEM" finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCBiR). Analizy dokonano przed wdrożeniem automatyki zaawansowanej oraz optymalizacji procesu. Studium obejmowało: analizę jakości oraz potencjalnych możliwości urządzeń obiektowych (system automatyki, układy sterowania, elementy wykonawcze i pomiarowe). W szczególności, przeprowadzono wielokryterialną analizę kilkudziesięciu pętli regulacji PID przy wykorzystaniu metod statystycznych i analizy fraktalnej. Analizowane były wszystkie pętle jednopunktowe oraz kaskadowe pracujące w trybie automatycznym podczas codziennej normalnej pracy instalacji. Na podstawie badań sformułowano wnioski i zalecenia dotyczące dalszych prac polegających na: ewentualnej modyfikacji wybranych pętli regulacji, dostrojeniu wybranych regulatorów oraz weryfikacji wskazanych urządzeń pomiarowych i wykonawczych. Dzięki proponowanym działaniom możliwe będzie pełne wykorzystanie potencjału dynamicznego automatyki bazowej oraz efektywne wdrożenie algorytmów sterowania zaawansowanego i optymalizacji na instalacji produkcyjnej amoniaku.

1.1. Cele i zakres analizy

Cele analizy były następujące:

a) weryfikacja jakości pracy podstawowych urządzeń wykonawczych (zawory, klapy, itd.) na linii wytwarzania amoniaku,
b) weryfikacja i walidacja krytycznych urządzeń pomiarowych,

c) ocena wpływu (analiza wrażliwości) urządzeń obiektowych na jakość regulacji oraz docelową strukturę uwzględniającą automatykę zaawansowaną,
d) ocena dynamicznej jakości pracy pętli sterowania w postaci różnych wskaźników oceny,
e) przygotowanie dokumentu projektowego prezentującego wyniki przeprowadzonych analiz oraz wytyczne odnośnie potencjalnych dalszych działań naprawczych urządzeń obiektowych znajdujących się w zakresie studium.

Zakres analizy objął:

a) analizę historycznych danych obiektowych przechowywanych w systemie automatyki,
b) rozmowy z operatorami, inżynierami automatykami oraz kadrą inżynierską odpowiedzialną za utrzymanie parametrów procesowych, elementów wykonawczych i pomiarowych,
c) analizę struktur oraz filozofii regulacji istniejącego systemu sterowania,
d) przeprowadzenie oceny urządzeń krytycznych dla pracy instalacji i jej optymalizacji,
e) wykonanie obliczeń i analiz zebranych danych,
f) opracowanie raportu prezentującego wyniki.

Na podstawie uzyskanych informacji i danych opracowano:

a) analizę i ocenę przydatności oraz stanu urządzeń pomiarowych,
b) analizę jakości pracy układów regulacji,
c) propozycje postępowania dla dalszych kroków oraz oszacowanie wyników możliwych do osiągnięcia po wdrożeniu zmian w układach automatyki bazowej i zastosowaniu automatyki zaawansowanej (ang. Advanced proces Control – APC).

1.2. Realizacja projektu

Studium zostało przeprowadzone przez specjalistów z zakresu zaawansowanych algorytmów sterowania z Instytutu Automatyki i Informatyki Stosowanej Politechniki Warszawskiej. Studium oceny zostało wykonane w dwóch fazach. Pierwsza faza to wykorzystanie historycznych zapisów z systemów automatyki oraz danych aktualnie zebranych wg zaleceń inżynierów wykonujących opracowanie. Faza ta była realizowana przez trzyosobowy zespół projektowy w dniach 5-6 czerwca 2017 roku. Podczas wizyty obiektowej zostały szczegółowo przeanalizowane istniejące pętle regulacji pracujące w trybie automatycznym. Równocześnie zostały zebrane dane procesowe obejmujące analizowane punkty pomiarowe, elementy wykonawcze oraz pętle regulacji. W celu zapewnienia wystarczającej dokładności analizy należało zmodyfikować zakresy deadbandów systemu archiwizacji. Jednocześnie były przeprowadzone rozmowy z operatorami oraz kadrą inżynierską.

Faza druga to przeanalizowanie danych i przygotowanie opracowania w postaci raportu. Działania te były przeprowadzone poza obiektem. Po przygotowaniu raportu i jego dostarczeniu wyniki prac zostały zaprezentowane i wspólnie przedyskutowane.

Podczas wykonywania studium nie były dokonywane żadne zmiany w aktualnych układach regulacji i sterowania. Przykładowa grafika z systemu sterowania analizowanej instalacji przedstawiona jest na rys. 1.

2. Opis instalacji

Gaz syntezowy niezbędny do produkcji amoniaku pozyskuje się w oparciu o proces półspalania węglowodorów zawartych w gazie ziemnym z zastosowaniem powietrza atmosferycznego i czystego tlenu. Przygotowanie gazu syntezowego do syntezy amoniaku składa się z następujących procesów:

a) konwersja gazu ziemnego (półspalanie),
b) konwersja tlenku węgla (wysoko- i niskotemperaturowa konwersja CO),
c) usuwanie CO_2 z gazu procesowego (proces Benfielda),
d) usuwanie pozostałości CO i CO_2 z gazu procesowego (mycie miedziowe).

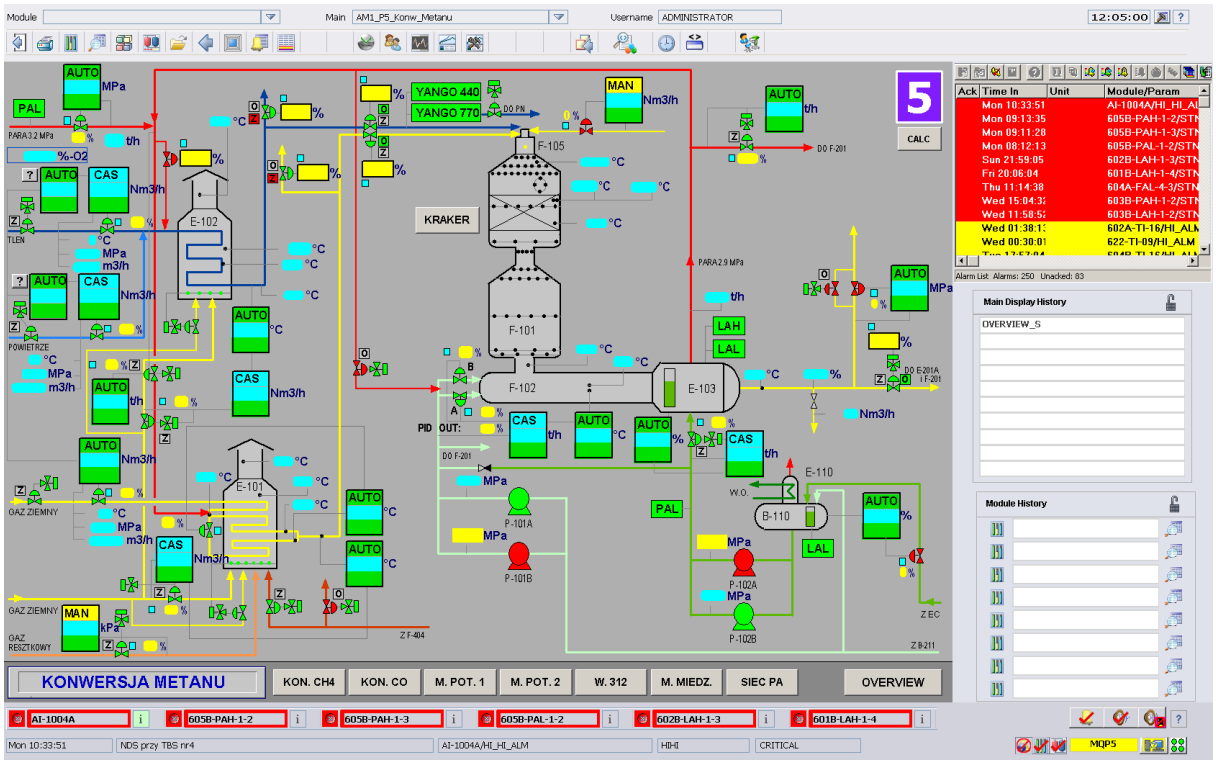
Synteza amoniaku jest procesem równowagowym - gaz opuszczający reaktor syntezy zawiera kilkanaście procent amoniaku. Reakcja syntezy amoniaku przebiega na katalizatorze żelazowym,

ciepło reakcji wykorzystywane jest do produkcji pary oraz podgrzania gazu wchodzącego do reaktora syntezy. Gaz opuszczający reaktor syntezy przepływa przez szereg wymienników ciepła celem wychłodzenia i odzysku ciepła, amoniak wykraplany jest ze strumienia gazu w separatorze, a następnie kierowany do zbiorników stokażowych bądź bezpośrednio do odbiorców. Strumień nieprzereagowanego gazu syntezowego uzupełniany jest świeżym gazem syntezowym i ponownie kierowany do reaktora syntezy.

3. Analiza

3.1. Urządzenia pomiarowe i wykonawcze

Analiza urządzeń wykonawczych i pomiarowych została przeprowadzona w oparciu o trzy źródła: rozmowy z operatorami, wyniki badania charakterystyk urządzeń wykonawczych na podstawie zebranych danych historycznych, analizę trendów historycznych przedstawiających pracę układów regulacji w ostatnim roku oraz elementy wskazane przez Użytkownika. Praca urządzeń jest prawidłowa. W wyniku analizy pojawiły się jedynie podejrzenia odnośnie jednego zaworu regulacyjnego. Rekomendowana jest jego weryfikacja, tzn. ewentualna jego wymiana i/lub dobór punktu pracy.



Rys. 1. Przykładowa grafika z systemu sterowania analizowanej instalacji amoniaku

3.2. Pętle regulacji

Wszystkie pętle regulacji zostały przeanalizowane według jednolitego sprawdzonego schematu [1]. Analiza obejmowała wyznaczenie podstawowych wielkości statystycznych oraz właściwości persystentnych (fraktalnych), które odzwierciedlają jakość dynamiczną pracy pętli sterowania. Poniżej przedstawiony jest schemat prowadzonej analizy:

1. Obliczenie czasu działania pętli regulacji w trybie AUTO (tryb automatyczny) lub MANUAL (tryb ręczny);

2. Wyznaczenie podstawowych statystyk rozkładu normalnego Gaussa dla zmiennej procesowej oraz przedstawienie graficzne na podstawie przykładowego okresu (dla wszystkich zmiennych był to ten sam okres) przebiegu zmiennej sterowanej (CV – Controlled Variable) oraz sygnału sterującego (MV – Manipulated Variable):
   - Min: wartość minimalna szeregu czasowego,
   - Max: wartość maksymalna szeregu czasowego,
   - Średnia: wartość średniej arytmetycznej szeregu czasowego,
   - Mediana: wartość mediany szeregu czasowego,
   - Odchylenie standardowe szeregu czasowego. Wartość ta świadczy o rozrzucie danych od wartości średniej. Większe wartości oznaczają znaczniejsze fluktuacje wielkości. Zatem im odchylenie standardowe jest mniejsze, tym mniejsze są wahania danej wielkości i jej właściwości dynamiczne są lepsze.
   - Skupienie (Kurtoza) szeregu czasowego. Jest to kolejna miara skupienia danych szeregu czasowego. Wskaźnik informujący o tym, czy dany rozkład jest wysmukły, czy też spłaszczony. Kurtoza jest statystyką wyższego rzędu i służy do określenia stopnia koncentracji wartości zmiennej wokół średniej. Im większa wartość tym rozkład jest bardziej spłaszczony.
   - Asymetria (skośność) szeregu czasowego. Jest to miara kształtu rozkładu szeregu czasowego i również jest statystyką wyższego rzędu. Wskaźnik określa stopień asymetrii rozkładu wokół średniej. Zawiera on informacje o możliwych różnicach pomiędzy dodatnimi i ujemnymi odchyleniami od wartości średniej. Powszechnie stosowany jest dla wykazania czy rozkład wyników jest symetryczny (normalny). Dla rozkładu symetrycznego (normalnego) wartość tego wskaźnika jest równa zeru. Dla rozkładu skośnego ujemnie (wartość mniejsza od zera) przewaga liczebności występuje wokół wysokich wartości zmiennej. Dla rozkładu skośnego dodatnio (wartość większa od zera) przewaga liczebności występuje wokół niskich wartości zmiennej. Z punktu widzenia zmiennych procesowych oczekiwana jest zerowa miara skośności.
3. Dla układów pracujących w trybie AUTO został wyznaczony uchyb regulacji. Dla uchybu zostały wyznaczone te same co dla zmiennej procesowej podstawowe statystyki rozkładu normalnego. Dodatkowo graficznie pokazany został przykładowy trend. Wyznaczony został histogram uchybu regulacji wraz z wykresami funkcji gęstości prawdopodobieństwa dla rozkładu normalnego oraz rozkładu normalnego uchybu.
4. Przebiegi czasowe dla wszystkich zmiennych wraz z ich histogramem oraz nałożonymi funkcjami gęstości prawdopodobieństwa dla wybranych rozkładów:
   a. rozkładu normalnego wyznaczonego metodami klasycznymi,
   b. rozkładu normalnego wyznaczonego za pomocą metod odpornościowych (odpornościowe rozkłady Hubera), zwanego krótko rozkładem Hubera,
   c. rozkładu podwójnie ekspotencjalnego Laplace'a,
   d. grubo-ogonowego rozkładu Cauchy'ego.
5. Wyznaczenie parametrów funkcji rozkładów gęstości prawdopodobieństwa dla trzech rozkładów: normalnego Gaussa, dwu-wykładniczego oraz grubo-ogonowego Cauchy'ego. Są one typowe

   i obejmują możliwe scenariusze. Jednocześnie parametry dla rozkładu normalnego są wyznaczane przy pomocy statystyk odpornościowych, których zaleta polega na tym, że są one w stanie pominąć efekty wartości odstających (ang. *outliers*) odpowiedzialnych za efekt grubych ogonów.

   Analiza własności grubo-ogonowych jest celowa. Literatura wskazuje, że są one efektem wewnętrznych korelacji często pojawiających się ze zmiennym opóźnieniem. Z punktu widzenia automatyki oznacza to istnienie sygnałów zakłóceniowych. Możemy próbować ten wpływ zniwelować przy pomocy odsprzęgania zakłóceń wykorzystując bloki typu *feedforward*. Zatem istnienie grubych ogonów skazuje na konieczność sprawdzenia istnienia potencjalnych zakłóceń oraz weryfikacji możliwości ich odsprzęgnięcia.

6. Charakterystyki X-Y zależności CV od MV. W celach poglądowych na chmurę punktów nałożona jest aproksymacja (regresja) za pomocą wielomiany pierwszego lub drugiego stopnia.
7. Wykresy przeskalowanego zasięgu R/S wykorzystywane do wyznaczenia współczynników persystencji w postaci wykładnika Hursta oraz punktu przełamania (ang. *crossover*). Analiza wykresów R/S pokazuje często istnienie wielokrotnych wykładników Hursta dla różnych horyzontów czasowych pamięci układu. Z punktu widzenia dynamicznej jakości sterowania istotny jest jedynie pierwszy (ten o najkrótszej pamięci) wykładnik. On został wykorzystany jako wskaźnik jakości dostrojenia. Badania pokazują, że jest on dobrą miarą jakości sterowania dla regulatorów PID [4]. Okazuje się, że wartości wykładnika Hursta bliskie wartości 0.5 oznaczają poprawne (neutralne) zestrojenie pętli, podczas gdy wielkości antypersystentne (H<0.5) oznaczają agresywne zestrojenie pętli a wielkości persystentne (H>0.5) wskazują na zbyt powolne zestrojenie.

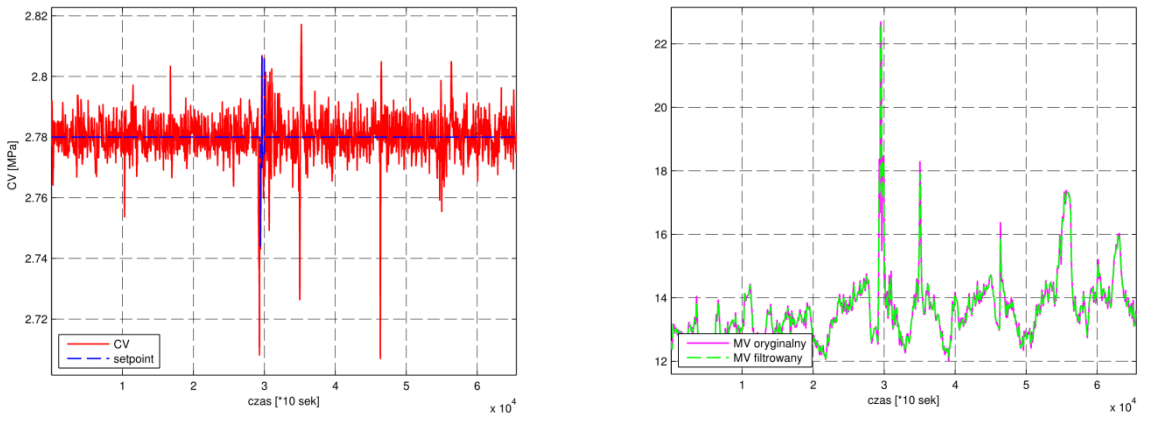
Przegląd wszystkich pętli sterowania zdecydowanie pokazał dobre działanie układów regulacji. Żadna z pętli nie odbiega od średniej w kierunku złej jakości. Niemniej widać konieczność przeprowadzenia rewizji części z pętli w celu dalszej poprawy ich działania oraz pełnego potencjału automatyki bazowej.

Tabela 1. Statystyka przykładowej pętli regulacji ciśnienia XX

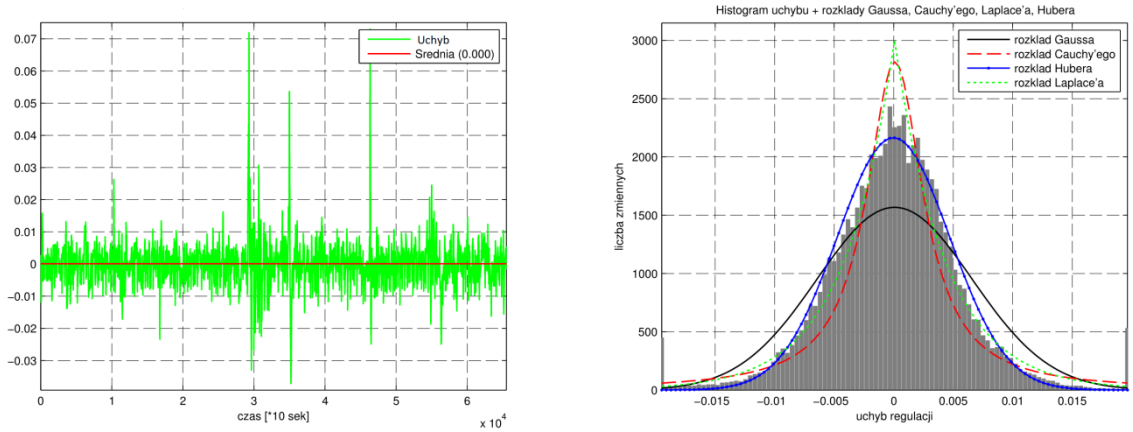
Statystyka wartości zadanej: – Min = 2.744; Max = 2.806; Średnia = 2.780; Mediana = 2.780 – Odchylenie standardowe = 0.001; Kurtoza = 327.871; Skośność = −6.703
Statystyka zmiennej sterowanej (CV): – Min = 2.707; Max = 2.817; Średnia = 2.780; Mediana = 2.780 – Odchylenie standardowe = 0.007; Kurtoza = 22.938; Skośność = −1.946
Statystyka uchybu regulacji: – Min = −0.037; Max = 0.073; Średnia = 0.000; Mediana = 0.000 – Odchylenie standardowe = 0.007; Kurtoza = 23.691; Skośność = 1.894
Statystyka zmiennej sterującej (MV): – Min = 11.836; Max = 22.697; Średnia = 13.610; Mediana = 13.479 – Odchylenie standardowe = 1.104; Kurtoza = 16.400; Skośność = 2.620
Statystyki odpornościowe uchybu regulacji: – Średnia (logistyczna) = −0.000 – Odchylenie standardowe (logistyczne) = 0.005
Parametry rozkładu: – Cauchy'ego: $x_0 = 0.000$, $\gamma = 0.003$ – Laplace'a: $\mu = 0.000$, $b = 0.004$
Parametry fraktalne: – $H = 0.708$ – dla dwóch złamań: $H_0 = 0.867, H_1 = 0.595$, crossover = 60.7 [min] – dla trzech złamań: $H_0 = 0.818, H_1 = 0.810, H_2 = 0.532$, crossover1 = 26.0 [min], crossover2 = 151.7 [min]

Jako przykład jednopętlowego układu sterowania omówiona jest pętla ciśnienia XX. W tabeli 1 podano parametry statystyczne charakteryzujące wybraną pętlę. Na wykresach (rys. 2) przedstawiono sygnał sterowany oraz sterujący, zaś na rys. 3 zaprezentowany jest uchyb regulacji oraz jego histogram. Ostatni z wykresów (rys. 4) prezentuje wykres przeskalowanego zasięgu dla uchybu z potrójnym wykładnikiem Hursta oraz wykres radarowy jakości regulacji. Wykres radarowy stanowi skonsolidowany rysunek prezentujący na jednym wykresie różne kryteria oceny jakości sterowania, tzn.:

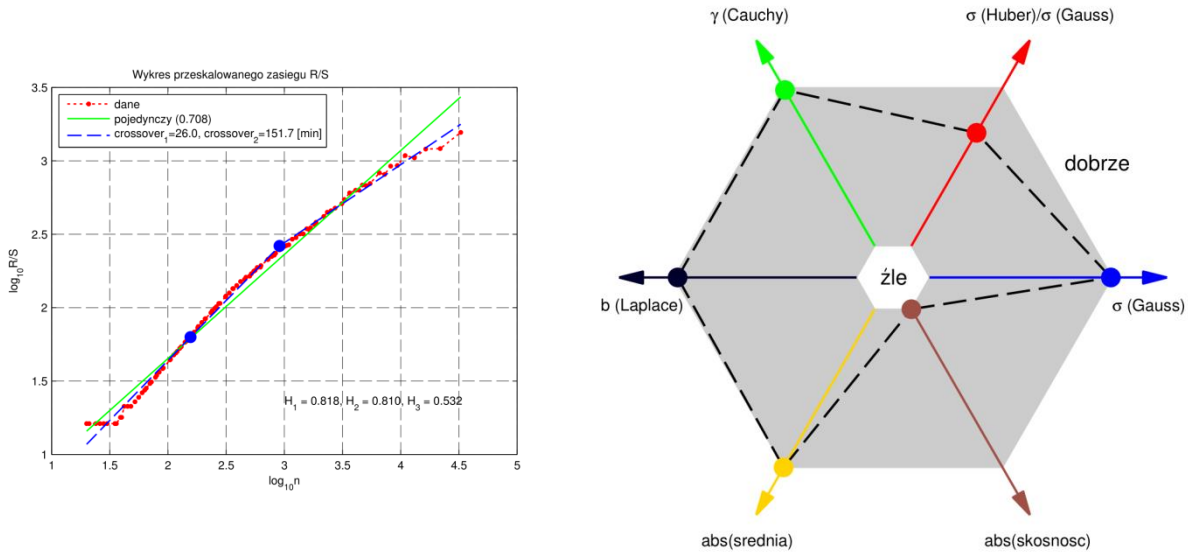
- wartość bezwzględną średniej z uchybu (dobra pętla powinna mieć wartość zero – wartość na obwodzie),
- wartość bezwzględną skośności uchybu (dobra pętla powinna mieć wartość zero – wartość na obwodzie),
- odchylenie standardowe σ (im mniejsze tym lepsze – na obwodzie zero),
- współczynnik skali rozkładu Laplace'a b (im mniejsze tym lepsze – na obwodzie zero),
- współczynnik skali rozkładu Cauchy'ego γ (im mniejsze tym lepsze – na obwodzie zero),
- stosunek odchylenia standardowego wyznaczanego odpornościowo do klasycznego (dobra pętla powinna mieć wartość jeden – wartość na obwodzie).



Rys. 2. Pętla XX: sygnał sterowany (po lewej) i sygnał sterujący (po prawej)



Rys. 3. Pętla XX: uchyb regulacji (po lewej) i jego histogram (po prawej)



Rys. 4. Pętla XX: potrójny wykres przeskalowanego zasięgu R/S dla uchybu regulacji (po lewej) i wykres radarowy jakości regulacji (po prawej)

Obserwacje trendów procesowych pokazują, iż pętla XX pracuje relatywnie poprawnie, aczkolwiek widać kilka problemów:

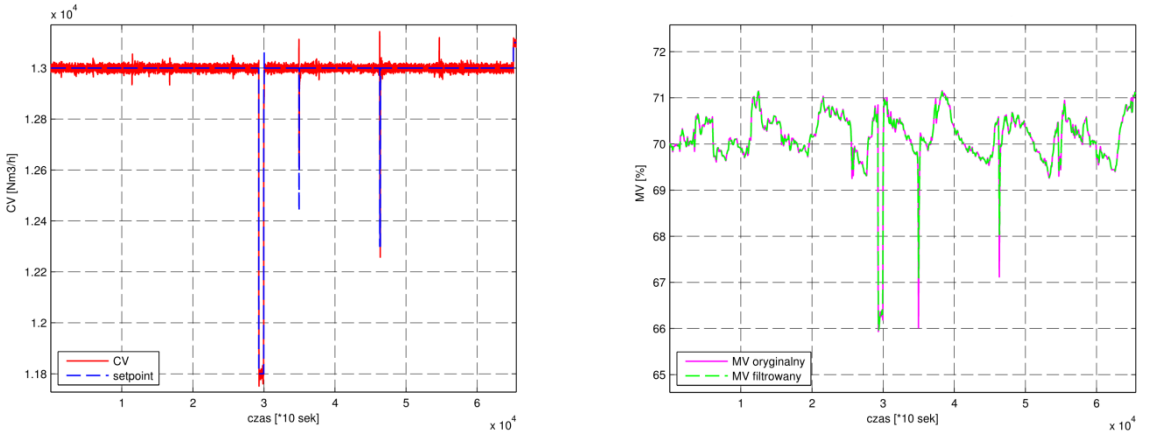
1. Uchyb regulacji jest asymetryczny, co widoczne jest na skośności histogramu, pomimo wartości średniej bliskiej zeru – brak uchybu w stanie ustalonym. Przyczyną może być nieliniowość procesu. Wprowadzenie zmienności parametrów regulatora w zależności od punktu pracy (Gain Scheduling) mogłoby być rozwiązaniem problemu.
2. Widoczny jest charakter grubo-ogonowy histogramu. Może być on spowodowany korelacjami wynikłymi z zakłóceń, które nie są odsprzęgnięte. Należy rozważyć zastosowanie bloków feedforward, jeśli jesteśmy w stanie zidentyfikować i zmierzyć sygnał zakłócający.

Jako przykład dwupętlowego układu sterowania omówiona jest pętla YY. W tab. 2 podano parametry statystyczne charakteryzujące pętlę. Na wykresie rys. 5 przedstawiono sygnał sterowany sterujący, na rys. 6 pokazano uchyb regulacji i jego histogram, zaś na rys. 7 zaprezentowano potrójny wykres przeskalowanego zasięgu R/S dla uchybu oraz wykres radarowy jakości regulacji.

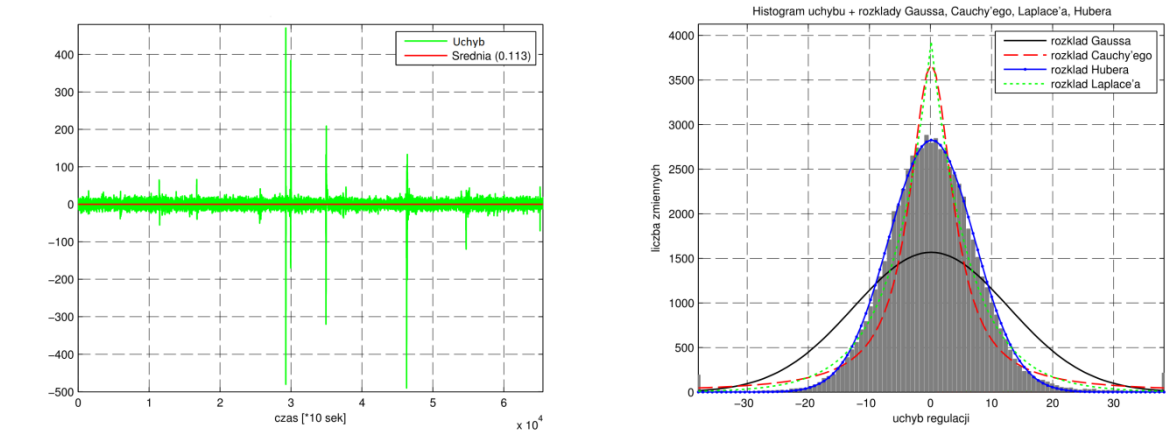
Tabela 2. Statystyka pętli YY

Statystyka wartości zadanej: — Min = 11800.000; Max = 13100.000; Średnia = 12986.733; Mediana = 13000.000 — Odchylenie standardowe = 125.306; Kurtoza = 85.284; Skośność = −9.103
Statystyka zmiennej sterowanej (CV): — Min = 11751.510; Max = 13143.270; Średnia = 12986.620; Mediana = 12999.820 — Odchylenie standardowe = 124.601; Kurtoza = 85.427; Skośność = −9.083
Statystyka uchybu regulacji: — Min = −490.440; Max = 470.700; Średnia = 0.113; Mediana = 0.130 — Odchylenie standardowe = 12.710; Kurtoza = 337.066; Skośność = −6.571
Statystyka zmiennej sterującej (MV): — Min = 65.933; Max = 71.156; Średnia = 70.144; Mediana = 70.151 — Odchylenie standardowe = 0.590; Kurtoza = 22.249; Skośność = −3.197
Statystyki odpornościowe uchybu regulacji: — Średnia (logistyczna) = 0.194 — Odchylenie standardowe (logistyczne) = 7.051
Parametry rozkładu:

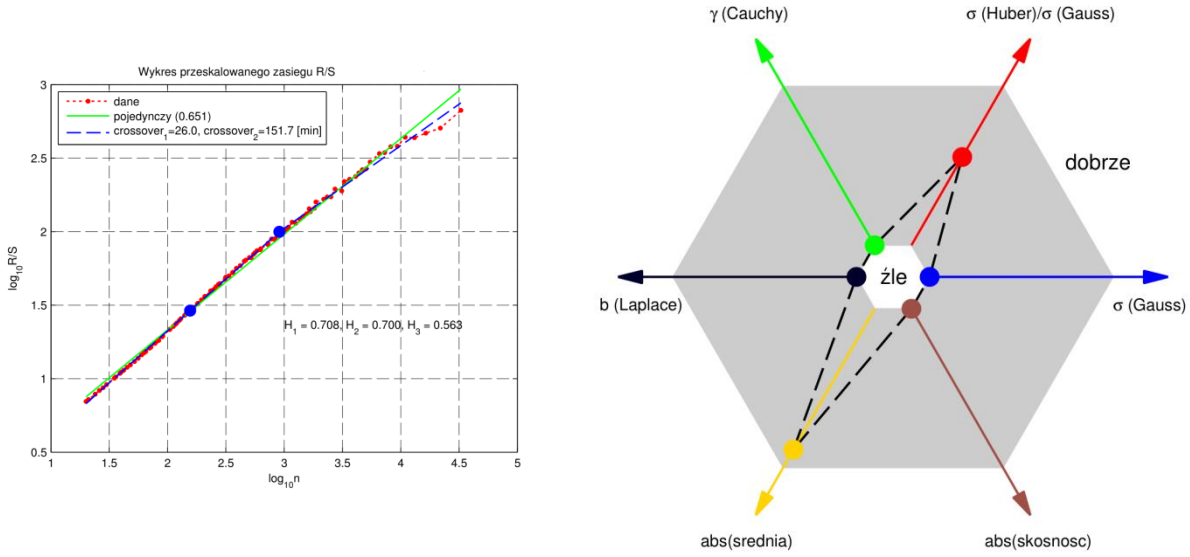
– Cauchy'ego: $x_0 = 0.111$, $\gamma = 4.329$ – Laplace'a: $\mu = 0.113$, $b = 6355$
Parametry fraktalne: – $H = 0.651$ – dla dwóch złamań: $H_0 = 0.729, H_1 = 0.595$, crossover = 60.7 [min] – dla trzech złamań: $H_0 = 0.708, H_1 = 0.700, H_2 = 0.563$, crossover1 = 26.0 [min], crossover2 = 151.7 [min]



Rys. 5. Pętla YY: sygnał sterowany (po lewej) i sygnał sterujący (po prawej)



Rys. 6. Pętla YY: uchyb regulacji (po lewej) i jego histogram (po prawej)



Rys. 7. Pętla YY: potrójny wykres przeskalowanego zasięgu R/S dla uchybu regulacji (po lewej) i wykres radarowy jakości regulacji (po prawej)

Obserwacje trendów procesowych pokazują, iż pętla YY pracuje poprawnie:

1. Charakter histogramu jest bliski normalnemu rozkładowi Gaussa, co świadczy o dobrze dobranym układzie regulacji.
2. Analiza fraktalna pokazuje, że układ regulacji jest zestrojony neutralnie – poprawnie.

4. Podsumowanie prowadzonych prac

Poniższa lista prezentuje zebranie uwag ogólnych dotyczących wszystkich analizowanych pętli sterowania:

1. analiza pokazuje, iż układ pracuje poprawnie od strony automatyki. Jedynie część z pętli wymaga zweryfikowania, czy też rewizji. Nie jest przewidywana konieczność jakichkolwiek poważnych zmian strukturalnych w automatyce. Na ogólną liczbę **41** analizowanych pętli, które pracują w trybie automatycznym, takie działania sugeruje się przeprowadzić dla **24** pętli (w tym trzech układów kaskadowych), co podsumowano na rys. 8.
2. Analiza właściwości fraktalnych pokazuje, że więcej niż połowa pętli ma charakter persystentny, co oznacza powolną pracę i być może zbyt bezpieczne zestrojenie charakteryzujące się długimi czasami odpowiedzi (ale jednocześnie minimalizowane jest ryzyko przeregulowań). Czternaście pętli jest zestrojonych agresywnie. Natomiast pięć pętli wygląda na zestrojone blisko nastaw neutralnych.
3. Większość z pętli wskazanych jako wymagające uwagi powinna mieć filtr pomiaru zmiennej regulowanej oraz wymaga dostrojenia. Precyzyjne utrzymywanie wartości procesowych wokół zadanych umożliwi odpowiednie podniesienie wartości zadanych (poprawa efektywności wytwarzania) bez negatywnego wpływu na pracę instalacji.
4. Kaskady wymagają weryfikacji struktury, dostrojenia oraz właściwego śledzenia pomiarów a także wykorzystywania odpowiednich wartości strefy nieczułości na wejściu uchybu regulatora.
5. Istnieje dalszy możliwy potencjał poprawy do osiągnięcia poprzez zastosowanie automatyki zaawansowanej typu regulacji predykcyjnej (ang. Model Predictive Control, MPC) [5].
   - Procesy usuwania CO i CO_2 oraz syntezy amoniaku przez swój charakter powinny pozwolić na dalszą poprawę – w tym wypadku przy użyciu automatyki zaawansowanej.

- W sekcji konwersji gazu ziemnego sytuacja jest trudniejsza, niemniej charakter zmiennych pokazuje, iż automatyka bazowa działa poprawnie co tym samym umożliwia pełne wykorzystanie potencjału wielowymiarowych struktur typu APC.

Rys. 8. Podsumowanie analizy dynamicznej pracy pętli

5. Propozycja działań

Konsekwencją przeprowadzonej analizy jest propozycja przeprowadzenia następujących prac w celu usprawnienia pracy instalacji:

1. Dla pętli wymagających modernizacji sugeruje się:
   a) Wykonanie szczegółowego projektu modyfikacji struktur sterowania składającego się z dwu podstawowych elementów:
      - Przygotowanie wzorca podstawowej pętli sterowania zgodnego z sugerowaną funkcjonalnością,
      - Przygotowanie projektu modyfikacji strategii sterowania z uwzględnieniem potencjalnych wpięć do APC oraz umożliwienie stopniowego włączania nowych pętli na pracującym obiekcie.
   b) Systematyczne strojenie oraz załączanie kolejnych pętli węzłów w nowej wersji.
   c) Po uruchomieniu automatyki bazowej koniecznym jest jej działanie *1-2* miesięczne w celu stabilizacji i dopiero po tym okresie można podjąć dalsze prace związane z APC.
2. Wykonanie ponownego przejrzenia wskazanych pętli i dostrojenie tychże układów.
3. Przejrzenie wskazanych urządzeń pomiarowych oraz wykonawczych.
4. Przygotowanie instalacji do zastosowania układów sterowania zaawansowanego typu MPC, poprzez projekt funkcjonalny, modyfikacje w systemie automatyki oraz wpięcia sygnałów z APC.

Proponowana jest struktura warstwowa rozwiązania. Podejście takie pozwoli na funkcjonalne rozdzielenie zadań i celów zapewniając współgranie proponowanego rozwiązania i wykluczając szkodliwe interakcje pomiędzy zarówno warstwami jak i modułami. Analogiczne podejście było już rozważane w literaturze [3] i często jest stosowane w rozwiązaniach praktycznych [1].

W literaturze przedmiotu oraz praktyce przemysłowej istnieją dwie koncepcje stosowania automatyki zaawansowanej dla instalacji wytwarzania amoniaku: układy scentralizowane w postaci pojedynczego regulatora MPC o bardzo dużej wymiarowości oraz układów zdekomponowanych do kilku mniejszych (mniejsza liczba sygnałów MV, CV i DV). Każde z tych podejść ma swoje zalety i wady. Układy scentralizowane są o tyle prostsze, iż w naturalny sposób uwzględniają wewnętrzne

korelacje oraz sprzężenia skrośne. Z drugiej strony są trudniejsze w strojeniu. Struktury zdekomponowane umożliwiają prostsze strojenie. Niemniej projekt struktury wymaga znacznie większej uwagi. Kolejna zaletą takiej struktury jest możliwość oddzielnej i niezależnej pracy poszczególnych instancji. Metody i algorytmy wykorzystywane przez owe układy są dobrze znane i są opisane w literaturze [2]. Ostateczna struktura będzie zależała od przyjętej technologii MPC.

Literatura

[1] P. D. Domanski, S. Golonka, R. Jankowski, P. Kalbarczyk, and B. Moszowski: Control rehabilitation impact on production efficiency of ammonia synthesis installation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(39):10366–10376, 2016.

[2] A.S. Kumar, Z. Ahmad: Model Predictive Control (MPC) and its current issues in chemical engineering. *Chemical Engineering Communications*, 199, 472-511, 2012.

[3] H. Manum, S. Skogestad: Self-optimizing control with active set changes. *Journal of Process Control*, 22, 873-883, 2012.

[4] B. Srinivasan, T. Spinner, and R. Rengaswamy. Control loop performance assessment using detrended fluctuation analysis (DFA). *Automatica*, 48(7):1359–1363, 2012.

[5] P. Tatjewski: *Sterowanie zaawansowane obiektów przemysłowych, struktury i algorytmy*. Akademicka Oficyna Wydawnicza EXIT, Warszawa 2002.

2.2. INNOWACJE W PRZEMYŚLE SODOWYM

Marcin Cichosz[1], Roman Buczkowski[1], Paweł Rzymyszkiewicz[1], Łukasz Kiedzik[2], Damian Żórawski[2]

[1] Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, Wydział Chemii,
[2] CIECH R&D Sp. z o.o.

Wstęp

Soda kalcynowana jest ważnym światowym towarem z dużą możliwością zwiększenia popytu. Z tego powodu światowa produkcja węglanu sodu w dwudziestym pierwszym wieku jest bardzo ważna. Zasadniczym celem niniejszej pracy jest opisanie światowej produkcji sody kalcynowanej i jej aspektów ekonomicznych, ekologicznych i przemysłowych. Produkcja sody kalcynowanej jest jedną z najważniejszych na świecie gałęzi ciężkiego przemysłu nieorganicznego. Soda kalcynowana jest substratem dla wielu branż przemysłowych oraz produktem powszechnie stosowanym w gospodarstwach domowych.
Węglan sodu lub soda kalcynowana jest białym, krystalicznym, higroskopijnym proszkiem. Jest on produkowany jako produkt o różnej gęstości od 560 do 1250 kg·m-3 w zależności od procesu produkcji [1]. Istnieją dwa sposoby pozyskiwania sody kalcynowanej: naturalny i syntetyczny.

Soda syntetyczna

Przed pojawieniem się i rozwojem procesów przemysłowych, węglan sodu, zwany często sodą kalcynowaną pochodził ze źródeł naturalnych. Soda produkowana z popiołów niektórych roślin lub wodorostów znana jest od starożytności [2]. Historycznie sodę syntetyzowano w procesie Leblanca, wykorzystując następujące reakcje[3-4]:

$$2NaCl + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl$$
$$Na_2SO_4 + 4C \rightarrow Na_2S + 4CO$$
$$Na_2S + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaS$$

Główną wadą tego procesu było oddziaływanie na środowisko poprzez emisję dużych ilości gazowego HCl i stałych odpadów w postaci siarczku wapnia, które nie tylko powodowały utratę cennej siarki, ale i wytwarzały toksyczne gazy.
W 1861 roku Ernest Solvay opatentował proces produkcji sody oparty o zastosowanie amoniaku [5]. Konkurencja pomiędzy tymi dwoma procesami trwała wiele lat, ale względna prostota, redukcja kosztów operacyjnych, a przede wszystkim zmniejszenie wpływu na środowisko, zapewniło sukces procesowi Solvaya. Po pierwszej wojnie światowej, proces Solvaya stosowano w zachodniej Europie, jak i również w większej części świata[2].
Proces produkcji sody amoniakalnej metodą Solvaya (przedstawiony na rysunku 1) wykorzystuje NaCl i $CaCO_3$ oraz energię termiczną dając jako produkt główny Na_2CO_3, a jako produkt uboczny $CaCl_2$, patrz równania (1)-(6). Równanie reakcji (6) jest wynikiem reakcji (1)-(5). W roztworze wodnym równowaga reakcji (6) jest całkowicie przesunięta w lewą stronę i stąd duża ilość energii niezbędna do przeprowadzenia reakcji (1)-(5) [6].

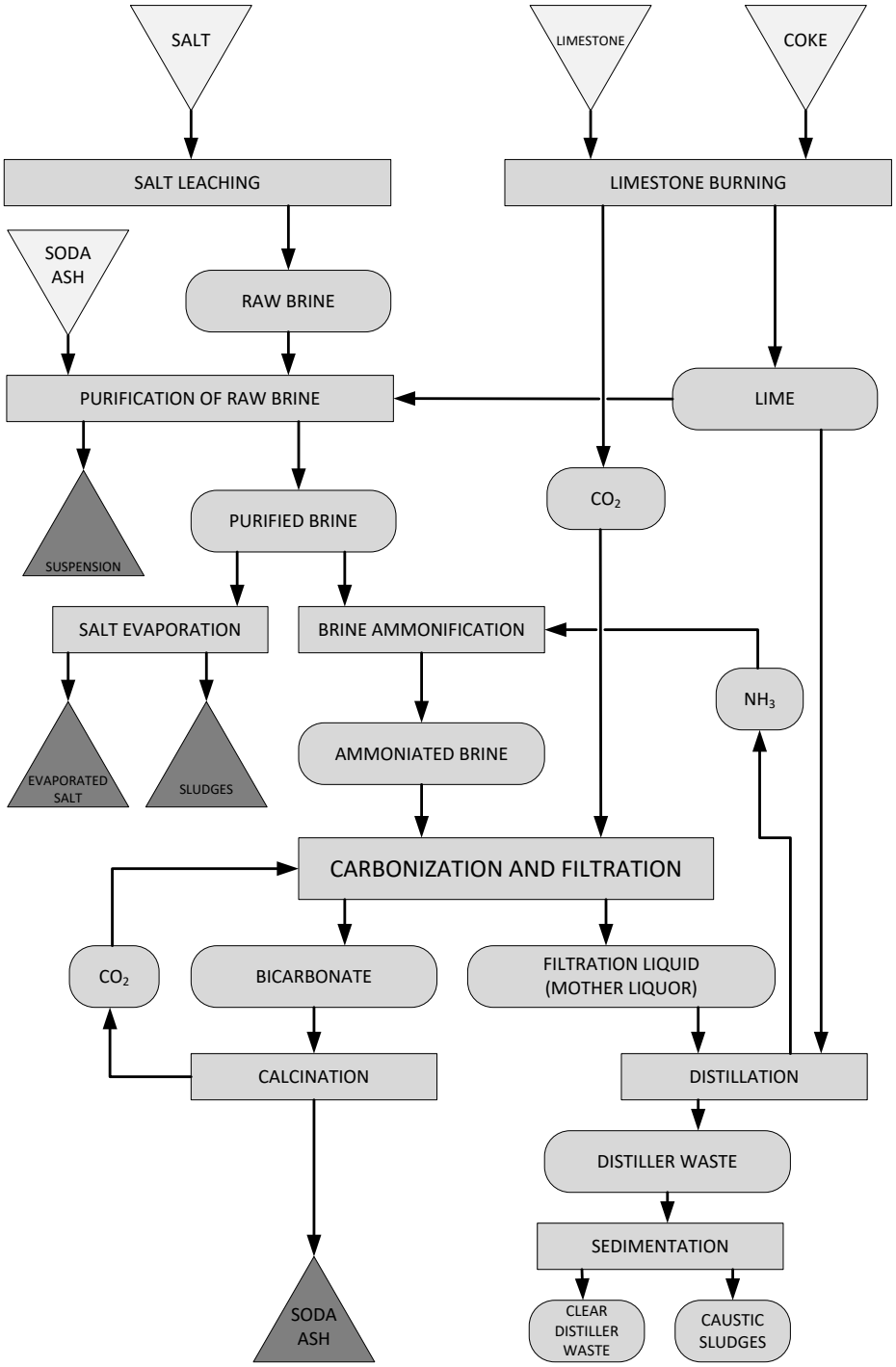
$$2NH_3 + 2CO_2 + 2H_2O \rightarrow 2NH_4HCO_3 \quad (1)$$
$$2NH_4HCO_3 + 2NaCl \rightarrow 2NaHCO_3 + 2NH_4Cl \quad (2)$$

$$2NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \quad (3)$$
$$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \quad (4)$$
$$2NH_4Cl + CaO \rightarrow 2NH_3 + CaCl_2 + H_2O \quad (5)$$
$$2NaCl + CaCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 + CaCl_2 \quad (6)$$

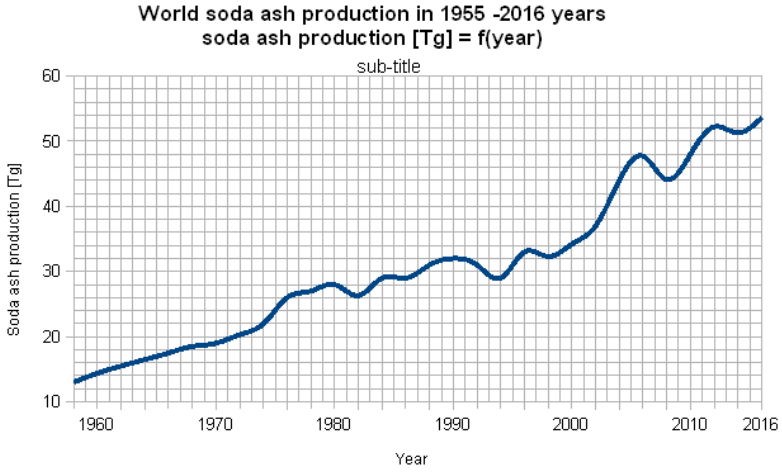
Wieloletnia działalność przemysłu sodowego na świecie doprowadziła do szeregu modyfikacji procesu Solvaya. Główne z nich to: „Dual Process", który umożliwia jednostkom produkcyjnym wytwarzać,
w niemal równej ilości z produktem chlorek amonu, który może zostać wykorzystany jako nawóz. Na świecie znajduje się kilka instalacji, które działają w takim procesie. Większość z nich zlokalizowana jest w Chinach. Proces „Akzo" lub „Dry Lime" to proces, w którym wykorzystuje do odzyskiwania amoniaku wapno zamiast mleka wapiennego [2]. Proces ten (Akzo Dry Lime) jest uważany
za najnowocześniejszą technologię [9]. Ponadto istnieją technologie, w których soda powstaje, jako produkt uboczny.

Produkcja sody kalcynowanej na świecie

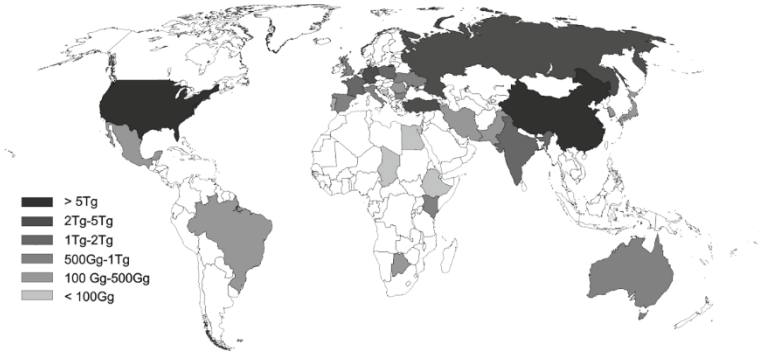
Sodę kalcynowaną pozyskuje się w procesie syntezy metodą Solvaya oraz w procesie przerobu minerału zwanego troną. Trend światowej produkcji sody kalcynowanej w latach 1955-2016 przedstawiono na rysunku 2.
Głównymi producentami sody kalcynowanej na świecie są: Ciech Chemical Group, Dahua Group Dalian Chemical Industry Co., Ltd., DCW Ltd., FMC Corporation, GHCL Ltd., ICI Pakistan Ltd., Joint Stock Company, Lianyungang Soda Plant, Nirma Ltd., Searles Valley Minerals, OCI Chemical Corporation, Penrice Soda Holdings Ltd., SC GHCL UPSOM Romania S.A., Shandong Haihua Group Co., Ltd., Soda Sanayii A.S., Solvay S.A., Tangshan Sanyou Group Co., Ltd., Tianjin Soda Plant, Tata Chemicals Ltd., Tata Chemicals North America Inc., Tata Chemicals (Soda Ash) Partners, and Tata Chemicals Europe Limited [30-35].
W 2016 roku światowa produkcja sody wyniosła 53.6 Tg [29]. Na rysunku 3 przedstawiono produkcję sody w poszczególnych krajach. Największym światowym producentem sody są Chiny, które w 2012 roku wyprodukowały 23.8 Tg sody. W 2003 roku Chiny po raz pierwszy przewyższyły Stany Zjednoczone, jako wiodącego, światowego producenta sody kalcynowanej [36]. Na rysunku 4 przedstawiono produkcję sody w różnych prowincjach Chin. Największą odnotowano w prowincjach Szandong i Jiangsu. Większość sody kalcynowanej w Chinach wytwarzana jest metodami syntetycznymi.



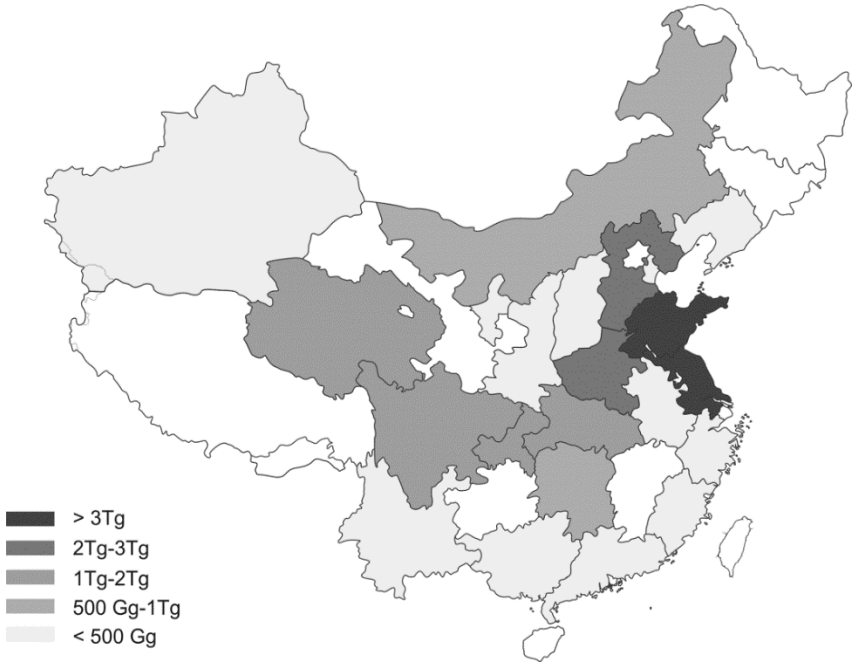
Rys. 1. Schemat procesu produkcji sody. Opracowanie własne na podstawie [7-8]



Rys. 2. Światowa produkcja sody kalcynowanej w latach 1955-2016. Opracowanie własne na podstawie [29]



Rys. 3. Produkcja sody w poszczególnych krajach na świecie. Opracowanie własne na podstawie [29, 37]



Rys. 4. Produkcja sody w różnych prowincjach Chin. Opracowanie własne na podstawie [38]

Światowym liderem w produkcji sody kalcynowanej jest Solvay – międzynarodowa grupa chemiczna. Popyt na sodę kalcynowaną na rynkach wschodzących dla tej technologii, takich jak Północna Ameryka, Wschodnia Europa i Bliski Wschód, jest satysfakcjonujący, natomiast Europa Zachodnia i Południowa stają wobec trudnych, długotrwałych warunków niskiego popytu i nadwyżki produkcji [39].
Tylko Botswana, Chiny, Etiopia, Kenia, Turcja i Stany Zjednoczone produkują sodę kalcynowaną korzystając ze źródeł naturalnych, pozostałe 23 kraje w ramach różnych modyfikacji procesów chemicznych, głównie procesu Solvaya. Światowa produkcja sody kalcynowanej pochodzącej ze źródeł naturalnych wynosi około 25,3% całkowitej produkcji sody kalcynowanej na świecie [29, 40].

Innowacje i osiągnięcia ekologiczne w przemyśle sodowym

Soda kalcynowana jest wielkotonażowym surowcem powszechnie wykorzystywanym do produkcji szkła i w produkcji związków chemicznych zawierających sód. Dużą skalę produkcyjną węglanu sodowego otrzymuje się w procesie Solvay'a i poprzez wydobycie naturalnego minerału – trony. Innowacje dotyczące produkcji sody kalcynowanej polegają na poprawie i opracowaniu nowych aspektów technologicznych oraz minimalizacji oddziaływania przemysłu sodowego na środowisko naturalne. W tym rozdziale przedstawiono wybrane przykłady technicznych i pro-środowiskowych rozwiązań w ostatnim dziesięcioleciu w przemyśle sodowym.
W procesie Solvay'a obserwuje się publikację raportów dotyczących obniżenia ładunku zanieczyszczeń. Wiele prac opisuje poprawę sedymentacji i utylizacji płynu podestylacyjnego oraz oczyszczania gazów spalinowych [3, 7, 8] i modyfikacje procesu [6, 44]. Wykonuje się różne modyfikacje procesowe, polegające na zmianie konstrukcji kolumny karbonizacyjnej, układu chłodzenia, przepływów, stężenia reagentów oraz sposobu dozowania substratów. Te modyfikacje stanowią swoistego rodzaju know-how, niepublikowane w specjalistycznych czasopismach.
Dobrym przykładem jest również innowacyjny sposób kompleksowego zagospodarowania osadu z procesu oczyszczania solanki surowej na komponenty żywieniowe (fosforany paszowe). Rozwiązanie to skutkuje całkowitym wyeliminowaniem zawiesiny z procesu. Politykę proekologiczną zakładów sodowych stanowi również gospodarka posodowym wapnem nawozowym. Innowację stanowią rozwiązania wprowadzające technologię usuwania nadmiernego ładunku chlorku sodu. Skutkuje
to skróceniem czasu składowania produktu na białych morzach. Na uwagę zasługuje również zrównoważona gospodarka wodna w zakładach wykorzystujących różne modyfikacje techniki Solway'a.

Opracowanie przez CIECH R&D we współpracy z Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu (podwykonawca) innowacyjnej w skali świata technologii karbonizacji solanki amoniakalnej umożliwiającej zwiększenie wydajności sodowej procesu produkcji sody kalcynowanej jest jednym z wielu innowacyjnych procesów, nad którymi toczy się wiele prac badawczych i wdrożeniowych. Przedmiotowy projekt jest wynikiem wieloletniej i owocnej współpracy pomiędzy zakładami sodowymi a jednostką kierowaną przez dr hab. Romana Buczkowskiego, prof. UMK na Wydziale Chemii UMK. Doświadczenie dotyczące mechanizmów krystalizacji, zarodkowania oraz prowadzenia procesu sodowego pozwoliło na projekt oraz realizację podjętego przedsięwzięcia. Przedmiotem projektu jest przeprowadzenie badań przemysłowych i prac rozwojowych, które mają na celu opracowanie technologii karbonizacji solanki amoniakalnej będącej innowacją procesową w skali świata. Wysoka innowacyjność nowej metody polega na wyprodukowaniu solanki amoniakalnej o zwiększonej zawartości amoniaku w oddzielnym absorberze, wprowadzeniu jej do określonej strefy kolumny karbonizacyjnej i ustaleniu nowego reżimu procesowego kolumny produkcyjnej. Prace badawcze
w efekcie przyniosą technologię o charakterystyce niedostępnej dla konkurencji, tzn., zwiększoną wydajność sodową, zmniejszoną emisję CO_2, mniejszą ilość ścieków, niższą zawartość jonów

chlorkowych w produkcie. Będzie to pierwsza na świecie metoda wytwarzania sody kalcynowanej o tak znacznym poziomie zaawansowania technologicznego.
Pomysłodawcami i współautorami projektu ze strony UMK oraz pełniącymi nadzór nad jego prawidłową realizacją są dr hab. Roman Buczkowski, prof. UMK i dr Marcin Cichosz pracownicy Zakładu Chemicznych Procesów Proekologicznych. Kierownikiem projektu ze strony lidera jest mgr Łukasz Kiedzik – CIECH R&D Sp. z o.o.
W trakcie części badawczej w skali laboratoryjnej przeprowadzono szereg badań i analiz z wykorzystaniem aparatu do miareczkowania z potencjometryczną detekcją punktu końcowego oraz przeprowadzono doświadczenia równowagowe w warunkach laboratoryjnych, z których wynika, iż bieżący proces wytwarzania solanki amoniakalnej zawierającej około 5 moli $NH_3 \cdot dm^{-3}$ w aparacie nasycającym można prowadzić przy stężeniu amoniaku wynoszącym do około 7,0 $mol \cdot dm^{-3}$. Ciecz absorbującą stanowi solanka amoniakalna wstępnie skarbonizowana. Media kontaktowane są w przeciwprądzie. Chłodzona ciecz po absorpcji dozowana jest do wytypowanego obszaru kolumny karbonizacyjnej. Pomiary desorpcji amoniaku przeprowadzono w układzie otwartym przy wykorzystaniu autorskiego zestawu aparaturowego. Zastosowana aparatura umożliwiała wykonanie badań przy ściśle założonym natężeniu objętościowym inertu – q_{in}, przepływającego ze zbiornika buforowego przez termostatowany reaktor zawierający ściśle określoną objętość solanki amoniakalnej o znanym składzie chemicznym. Zastosowany blok regulacji ciśnienia i przepływu gazu umożliwiał pełną kontrolę parametrów hydrodynamicznych w czasie badań procesu desorpcji amoniaku
w warunkach intensywnego barbotażu w zastosowanym reaktorze. Układ płuczek z mianowanym roztworem kwasu siarkowego(VI) i ługu sodowego zapewniał pomiar ilości amoniaku i dwutlenku węgla w wypływającym gazie.
Wpływ poszczególnych parametrów procesowych na badane zjawisko desorpcji amoniaku oceniano na podstawie analizy funkcji:

$$K_{NH_3}^{des} = f(T, R,\ c_{NH_{3c}}^{O},\ q_{in})$$

gdzie: K_{NH3}^{des} - stała szybkości desorpcji amoniaku, $mmol \cdot dm^{-3} \cdot s^{-1}$.

Interpretacja danych doświadczalnych

W badanym zakresie zmiany temperatury, składu chemicznego solanki amoniakalnej oraz objętościowego natężenia przepływu inertu, intensywność desorpcji NH_3 aproksymowano równaniem:

$$N_{NH_3}^{des} = K_{NH_3}^{des} \cdot c_{NH_{3c}}$$

Z przeprowadzonych badań wynika, że szybkość desorpcji amoniaku rośnie wykładniczo ze wzrostem temperatury i wartością natężenia objętościowego przepływu inertu, maleje zaś ze wzrostem stopnia karbonizacji układu. Największy wpływ na intensywność badanego zjawiska wywiera temperatura.
Powyższe zależności dają podstawę dla określenia optymalnego zakresu parametrów procesowych wstępnej karbonizacji solanki amoniakalnej w technologii Solvay'a. Ograniczenie niepożądanego zjawiska desorpcji amoniaku w kolumnie karbonizacyjnej wymaga radykalnej zmiany reżimu temperaturowego w górnej i środkowej strefie tego aparatu lub można ograniczyć wpływ zjawiska desorpcji poprzez skierowanie w odpowiednie części kolumny dodatkowego strumienia solanki wstępnie skarbonizowanej, o wyższym stężeniu amoniaku.
Ważnym jest również efekt ekologiczny wnioskowanego rozwiązania polegający na istotnej poprawie gospodarki surowcami technologicznymi i energetycznymi w procesie wytwarzania sody kalcynowanej, a także znacznej redukcji dużej masy (ponad 10 mln Mg/rok) wysoko alkalicznej i zasolonej (pH=12, koncentracja soli ponad 300 $kg \cdot dm^{-3}$) zawiesiny podestylacyjnej odprowadzanej

kolektorem ściekowym do rzeki Wisły, wpływając niekorzystnie na ekosystem tego odbiornika. Ponadto, usprawnienie instalacji technologicznej, według proponowanego rozwiązania, skutkujące wymierną poprawą wydajności procesu sodowego o 1-2% mas. Spowoduje wzrost produkcyjności sody kalcynowanej w obydwu fabrykach na Kujawach o wielkość 10-20 tys. Mg/rok, przy dotychczasowym zaangażowaniu surowców technologicznych (solanki surowej, kamienia wapiennego, wody technologicznej, amoniaku) oraz czynników energetycznych. Dodatkowym aspektem środowiskowym będzie redukcja emisji polutantów wynikająca ze zmniejszonego o około 10-20 tys. Mg/rok zużycia miału węglowego.

Przewidywana poprawa wydajności procesu chemisorpcji ditlenku węgla w solance amoniakalnej oraz składu granulometrycznego wodorowęglanu sodu umożliwi bardziej efektywną „obróbkę" zawiesiny pokarbonizacyjnej w procesie filtracji i przemywania osadu, skutkującą generowaniem mniejszych ilości uciążliwych dla środowiska ścieków produkcyjnych. Reasumując, wdrożenie proponowanej technologii w znaczącym stopniu zmniejszy negatywne oddziaływanie wielkotonażowej produkcji sody na Kujawach, a także wpłynie na istotną ochronę ekosystemu rzeki Wisły. W przypadku pomyślnej realizacji badań, proponowane rozwiązanie oparte na intensyfikacji procesu karbonizacji solanki amoniakalnej będzie stanowić dobry przykład dla rozwiązywania podobnych problemów w instalacjach sodowych na świecie.

Poza podstawowymi parametrami procesowymi bardzo istotny jest aspekt krystalizacyjny, którego podstawą jest szczególnie złożona równowaga układu i wartość przesycenia osiągniętego w układzie, które zależy od kilku parametrów. Jednoczesne nakładanie się tych czynników spowodowało, że wnioski wynikające z danych doświadczalnych mają charakter przeważnie czysto praktyczny. Pomimo obszernego materiału doświadczalnego, nie określono do tej pory optymalnych warunków procesu karbonizacji by otrzymywać kryształy wodorowęglanu sodowego o odpowiednich rozmiarach pozwalających na łatwe odfiltrowanie i odmycie od cieczy macierzystej. Zasadniczym wnioskiem wszystkich prac dotyczących badań kinetyki krystalizacji $NaHCO_3$ jest podkreślenie dużej skłonności tego związku do tworzenia roztworów o dużej wartości przesycenia mającego charakter czysto fizyczny oraz wynikającego z ciągłej hydrolizy jonów karbaminianowych. Przy zatrzymaniu procesu karbonizacji przed osiągnięciem wartości krytycznego stopnia karbonizacji obserwuje się typowy dla roztworów przesyconych okres indukcyjny, wartość którego wzrasta w sposób wykładniczy wraz ze zmniejszeniem stopnia przesycenia roztworu względem $NaHCO_3$.

Poniżej określonej wartości przesycenia wytrącają się dobrze wykształcone, wrzecionowate kryształy wodorowęglanu sodowego. Po osiągnięciu stopnia karbonizacji układu równego wartości krytycznego stopnia karbonizacji, rozpoczyna się spontaniczna krystalizacja, w wyniku której powstają tylko kryształy o kształcie graniastosłupa, wykazujące tendencję do tworzenia zrostów. Według Goldsteina wypadkowa szybkość krystalizacji jest proporcjonalna do potęgi trzeciej z wartości przesycenia. Wzrost temperatury i obniżenie szybkości karbonizacji zmniejsza wartości przesycenia, natomiast mieszanie roztworu nie wpływa w istotny sposób na kinetykę zmiany przesycenia. Wprowadzenie zarodków krystalizacyjnych przed punktem krytycznym nie wpływa na zmniejszenie wartości przesycenia.

W dalszym etapie procesu karbonizacji obecność zarodków krystalizacyjnych zapobiega powstawaniu przesycenia większego niż 0,35-0,40 $mol \cdot dm^{-3}$. Na podstawie obserwacji mikroskopowych prób, powstającego w czasie karbonizacji osadu wodorowęglanu sodu można wyciągnąć wniosek, iż wzrost kryształów następuje głównie w wyniku ich zrastania się. Potwierdzeniem przedstawionych wniosków z mikroskopowych obserwacji postaci kryształów wodorowęglanu sodowego, były badania Beljustina-Dworiakina, Kerna, Aslanina Kostowa i Neelsa. Autorzy ci określili wpływ wartości przesycenia względnego na zmianę postaci kryształów $NaHCO_3$. Badania przeprowadzono w zakresie 2÷110% przesycenia, dzieląc cały przedział na kilka stref:

- 2÷25% - tworzą się kryształy pryzmatyczne,
- 25÷30% - przeważają zrośnięte kryształy- bliźniaki,
- 30÷40% - osad składa się tylko z przerośniętych bliźniaków, których budowa staje się coraz bardziej złożona,

- 40÷50% - wzrasta ilość i długość odgałęzień w przerośniętych bliźniakach tak daleko, że tworzy się płytkowy bliźniak,
- 50÷60% - następuje zrastanie płytkowych bliźniaków, stanowiące początkowe stadium tworzenia się sferolitów,
- 60÷90% - tworzą się zrosty w kształcie wiązek (pęków) pomiędzy wieloma płytkowymi bliźniakami,
- 90÷110% - przeważają sferolity.

Analiza mikroskopowa i granulometryczna pozwala stwierdzić, że że w szerokim zakresie temperaturowym i turbulentności roztworu, szybkość krystalizacji $NaHCO_3$ w obszarze dyfuzyjnym jest wprost proporcjonalna do przesycenia w potędze pierwszej, natomiast w obszarze kinetycznym – w potędze drugiej. Ustalono także zależność szybkości krystalizacji od temperatury przy określonej wartości przesycenia, ze wzrostem temperatury szybkość krystalizacji w obszarze dyfuzyjnym maleje, w kinetycznym zaś – wzrasta.

Podsumowanie

Prace podjęte w celu zwiększenia wydajności wykorzystania jonu sodowego w procesie karbonizacyjnym opierają się w dużej mierze na zmianie reżimu technologicznego kolumny karbonizacyjnej, w ten sposób, aby przy zachowanej produkcyjności poprawić kształt i rozmiary otrzymanych kryształów wodorowęglanu sodu. Efektem synergistycznym jest mniejsza adsorpcja jonów chlorkowych na powierzchni osadu oraz zmiany dotyczące rozkładu temperatury i turbulentności w świetle kolumny. Nieodzownym aspektem jest również zmiana stężenia amoniaku w reżimie produkcyjnym. Prace podjęte w działaniach opisanych powyżej są przedmiotem zgłoszenia patentowego P.419171 zatytułowanego: „Sposób karbonizacji solanki z dodatkową ilością amoniaku w procesie wytwarzania sody oraz układ urządzeń do prowadzenia tego sposobu”.

Niniejszy tekst został opisany w oparciu o prace badawcze i przegląd literaturowy w projekcie Opracowanie przez CIECH R&D we współpracy z Uniwersytetem Mikołaja Kopernika w Toruniu (podwykonawca) innowacyjnej w skali świata technologii karbonizacji solanki amoniakalnej umożliwiającej zwiększenie wydajności sodowej procesu produkcji sody kalcynowanej Nr Umowy z NCBiR: POIR.01.02.00-0031/2016, Umowa z UMK jako podwykonawcą R&D/2-0008/2016.

Literatura

[1] Goodwin D. R. 1980, Sodium Carbonate Industry - Background Infrmation for Proposed Standards, EPA,

[2] CEFIC 2004, IPPC BAT reference document. Large volume solid inorganic chemicals family. Process BREF for soda ash, CEFIC, ESAPA, http://www.cefic.be/files/Publications/ESAPA_Soda_Ash_Process_BREF3.pdf

[3] Steinhauser G. 2008, Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments, Journal of Cleaner Production 16, 833-841.

[4] Wisniak J. 2004, Nicolas Leblanc. Chemical revolution and social injustice, Revista CENIC Ciencias Químicas 35, 163-171.

[5] Stephanopoulosa G., Reklaitis, G. V., 2011, Process systems engineering: From Solvay to modern bio- and nanotechnology.: A history of development, successes and prospects for the future, Chemical Engineering Science 66, 4272-4306.

[6] Forster M. 2012, Investigations for the environmentally friendly production of Na2CO3 and HCl from exhaust CO2, NaCl and H2O, Journal of Cleaner Production 23, 195-208.

[7] Gao C., Dong, Y., Zhang, H., Zhang, J., 2007, Utilization of distiller waste and residual mother liquor to prepare precipitated calcium carbonate, Journal of Cleaner Production 15, 1419-1425.

[8] Kasikowski T., Buczkowski, R., Lemanowska, E., 2004b, Cleaner production in the ammonia-soda industry: an ecological and economic study, Journal of Environmental Management 73, 339-356.
[9] TERI 2006, National Energy Map for India. Tecnology Vision 2030, TERI Press and Office of the Principal Scientific Adviser, Government of India,
[10] Cho K. J., Keener, T. C., Khang, S.-J., 2008, A study on the conversion of trona to sodium bicarbonate, Powder Technology 184, 58-63.
[11] Santini K., Fastert, T., Harris, R., 2006, Soda Ash, 7 ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc. , Colorado, USA.
[12] Onargan T., Koca, M. Y., Kucuk, K., Deliormanli, A., Saydam, S., 2004, Impact of the mechanical characteristics of weak rocks and trona ore beds on the main drift deformation at the beypazari mine, Turkey, International Journal of Rock Mechanics & Mining Sciences 41, 641-654.
[13] Sibel Ö. 2003, Evaluation of soda ash production parameters from Beypazari trona ore, Ph. D., The Middle East Technical University, Graduate School Of Natural and Applied Sciences, Department of Mining Engineering,
[14] Üstündağ İ., Üstündağ, Z., Kalafa, O. M., Kadıoğlu, Y. K., 2007, Geochemical compositions of trona samples by PEDXRF and their identification under confocal Raman spectroscopy: Beypazarı-Ankara, Turkey, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 254, 153-159.
[15] Davoine P., Coustry, F. M., Detournay, J.-P., Allen, K., 2013, Process for the joint production of sodium carbonate and sodium bicarbonate, US Patent 20130011312A1
[16] Gärtner R. S., Witkamp, G.-J., 2007, Mixed solvent reactive recrystallization of trona (sodium sesqui-carbonate) into soda (sodium carbonate anhydrate), Hydrometallurgy 88, 75-91.
[17] Nielsen J. M. 1999, East Africa magadi (trona): fluoride concentraction and mineralogical composition, Journal of African Earth Sciences 29, 423-428.
[18] Copenhafer W. C. 2009, Production of sodium sesquicarbonate and sodium carbonate monohydrate, US Patent 7638109B2
[19] Benke A. H. 1989, Soda ash manufacture, US Patent 4814151
[20] Delling D. R., Green, K. L., Phillip, J. D., Robertson, D. M., 1998, Process for producing of dense soda ash from soda ash fines, US Patent 5759507
[21] Hellmers H. D., Wiseman, J. V., Beam, C. R., 1966, Process for the recovery of soda ash from Wyoming trona, US 3,260,567
[22] Detournay J.-P., Coustry, F. M., 2010, Process for producing sodium carbonate and/or sodium bicarbonate from an ore mineral comprising sodium bicarbonate, US Patent 20100282614A1
[23] Frint W. R., Copenhafer, W. C., 1993, Process for producing sodium salts from brines of sodium ores, US Patent 5262134
[24] Allen S. D. 1999, Soda ash processing method, US Patent 5900220
[25] Kasikowski T., Buczkowski, R., Cichosz, M., 2008, Utilisation of synthetic soda-ash industry by-products, International 112, 971-984.
[26] Kasikowski T., Buczkowski, R., Cichosz, M., Lemanowska, E., 2007, Combined distiller waste utilisation and combustion gases desulphurisation method: The case study of soda-ash industry, Resources, Conservation and Recycling 51, 665-690.
[27] Shepard J. M., Braman, V. E., Boyle, K. D., Moore, C. J., 2001, Method of producing moddified sodium carbonate crystals for the production of sodium bicarbonate, US Patent 6270740B2
[28] Turner A. L. 2000, Process for producing sodium carbonate from trona ore, US Patent 6010672
[29] Kostick D. S. 2016, USGS, http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/soda_ash/mcs-2016-sodaa.pdf,
[30] China Chemical Reporter, 2005, Hubei Shuanghuan Expands Salt Chemical Industry Chain, 16, 14, 17082279
[31] China Chemical Reporter, 2008, Shuanghuan Expects Prosperous Soda Ash Sector for 2008, 19, 13, 31949356

[32] China Chemical Reporter, 2009, China Increases Regulatory Threshold for Entry into Soda Ash Industry, 20, 47388752
[33] China Chemical Reporter, 2011a, 1 Million T/A Soda Ash Plant Came on Stream in Qinghai, 22, 17, 72320649
[34] China Chemical Reporter, 2011b, Soda Ash Makers' Earnings Soar on Higher Prices, 22, 14, 72320543
[35] Joshi V. 2012, Initiation of Anti-Dumping Duty investigation concerning imports of 'Soda Ash' originating in or exported from Turkey and Russia, in: Government of India Department of Commerce (Ed.). Ministry of Commerce & Industry, Directorate General of Anti-Dumping & Allied Duties, Udyog Bhawan, New Delhi.
[36] Gearino J. 2009, China upsets global trona market http://trib.com/news/state-and-regional/china-upsets-global-trona-market/article_4770f014-e897-56e1-bf07-18d79c6989f4.html, 09-02-2013
[37] Porter K. E., Kostick, D. S., 2011, SODA ASH (SODIUM CARBONATE) STATISTICS U.S. GEOLOGICAL SURVEY, U.S. GEOLOGICAL SURVEY, http://minerals.usgs.gov/ds/2005/140/ds140-sodaa.pdf,
[38] 2012b, Chinese soda ash production statistics from January to November 2012 (the Province) International Bureau of Statistics http://www.glassei.com/New.asp?id=729, 21-12-2012
[39] 2012a, Solvay to optimize its global soda ash industrial network, SOLVAY, http://www.solvaychemicals.com/EN/products/SodaAsh/SodaAshNews/20121218_Soda_Ash_Network.aspx, 02-04-2013
[40] Dapeng S. 1987, Soda lakes and origin of their trona deposits on the Nei Mongol Plateau of China, Chinese Journal of Oceanology and Limnology 5, 351-362.

2.3. POWIERZCHNIOWO-CZYNNE POLIMERY JAKO SPECJALISTYCZNE ŚRODKI DYSPERGUJĄCO-ZWILŻAJĄCE W PRZEMYŚLE FARB

Łukasz Toma

[1] *PCC Exol S.A., Brzeg Dolny*

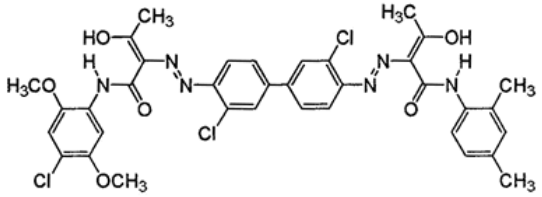
Wprowadzenie

Przemysł materiałów powłokowych jest jednym z kluczowych gałęzi gospodarki. Farby używane są praktycznie w każdej dziedzinie życia, zaczynając od produktów dedykowanych do wnętrz, kończąc na wysokospecjalistycznych materiałach, którymi powlekane są maszyny i obiekty przemysłowe. Rosnące wymagania dotyczące poprawy właściwości aplikacyjnych wyrobów farbiarskich, w szczególności ekologicznych produktów wodorozcieńczalnych, prowadzą do ciągłego unowocześniania ich składu.
Jednym z ważniejszych komponentów farb i lakierów są środki dyspergująco-zwilżające, których obecność jest istotna nie tylko pod względem nadania odpowiedniej stabilności wyrobu, ale także utrzymanie rozdrobnienia i kompatybilności pigmentu w wyrobie farbiarskim.
Poprawa kluczowych parametrów powłoki, takich jak wodoodporność czy połysk możliwa jest dzięki zastosowaniu dyspergatorów nowej generacji – kopolimerów o specjalnej budowie).
Użycie takich środków pozwala nie tylko na poprawę właściwości aplikacyjnych wyrobu farbiarskiego, ale również może prowadzić do oszczędności wynikających z optymalizacji składu i technologii produkcji farby.

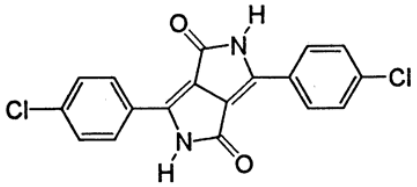
1. Formulacje farb i lakierów

Wszelkiego rodzaju wyroby farbiarskie spełniają dwie zasadnicze role: funkcję dekoracyjną, związaną głównie z nadaniem odpowiedniego koloru oraz funkcję ochronną podłoża, na które powłoka farby została nałożona. W zależności od przeznaczenia rola danego wyrobu może być bardziej dekoracyjna lub mocniej nastawiona na ochronę pokrywanych elementów. W pierwszym przypadku mamy do czynienia głównie z wodorozcieńczalnymi farbami do wnętrz, fasadowymi czy stosunkowo prostymi i tanimi lakierami na drewno. Do drugiej grupy zaliczamy z kolei wyroby, których głównym zadaniem jest przeciwdziałanie procesom niszczeniu podłoża, a funkcja dekoracyjna spełnia drugorzędna rolę, wśród nich wyróżnia się wszelkiego rodzaju wyroby antykorozyjne czy specjalistyczne powłoki na powierzchnie drewniane.
Typ i przeznaczenie farby czy lakieru jest ściśle skorelowane ze składem wyrobu, a zwłaszcza ze stężeniem i rodzajem najważniejszych komponentów, do których zalicza się pigmenty, wypełniacze oraz spoiwo polimerowe.
Pigmentem nazywamy stały materiał o drobnych cząstkach (z rzędu kilkudziesięciu nm do kilku μm), którego główną rolą w formulacji farby jest nadanie jej koloru. Dodatkowo pigmenty wpływają na właściwości aplikacyjne, takie jak krycie, twardość powłok oraz ewentualne obniżenie kosztów wyrobu. Pigmenty, w zależności od budowy, dzielą się na nieorganiczne oraz organiczne.
Pigmenty nieograniczne to barwne substancje, będące najczęściej solami lub tlenkami metali. Wśród nich największe znaczenie mają biel tytanowa (tlenek tytanu, jako podstawowy biały pigment), a także żółcień (hydroksotlenek żelaza) oraz czerwień (tlenek żelaza) żelazowa. Dużą część stałych

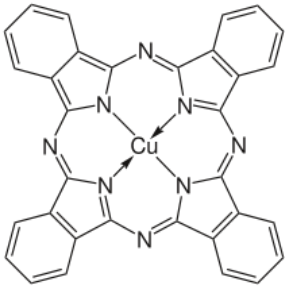
materiałów nieorganicznych stanowią także wypełniacze, których główną funkcją jest poprawa niektórych właściwości aplikacyjnych i obniżenie kosztów produkcji wyrobu. Popularnie stosowanymi wypełniaczami mineralnymi są mikronizowane węglany wapnia, talki, kaolinity czy krzemiany. Cechą charakteryzującą pigmenty i wypełniacze nieorganiczne jest przede wszystkim ich polarna budowa, wynikająca głównie ze znacznych różnić elektroujemności pomiędzy atomem metalu i atomem tlenu.
Drugą grupę stanowią pigmenty organiczne, wśród których wyróżnia się m. in. pochodne ftalocyjaniny, mono- i diazowe, diketodipirolowe czy chinakrydynowe:



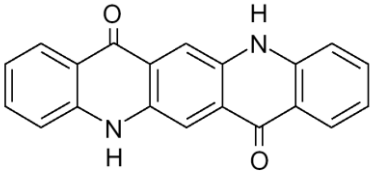
Pigment Yellow 176



Pigment Red 254



Ftalocyjanina niebieska



Pigment Violet 19

Rys. 1. Przykłady struktur pigmentów organicznych

Cechą charakterystyczną budowy takich związków jest obecność kilku, sprzężonych ze sobą organicznych grup funkcyjnych – azowych, aminowych, aromatycznych oraz karbonylowych. W porównaniu do materiałów nieorganicznych ich budowa jest znacząco mniej polarna, jak również mają one zwykle mniejszy rozmiar cząstek.
Rozmiar cząsteczek i budowa chemiczna (w szczególności polarność) poszczególnych pigmentów ma bardzo duży wpływ nie tylko na właściwości użytkowe wyrobu farbiarskiego, ale także na sposób dyspergowania oraz rodzaj i stężenie stosowanego środka dyspergującego.
Spoiwo polimerowe jest odpowiedzialne za tworzenie jednorodnej powłoki na malowanych powierzchniach, zapewniając odpowiednią adhezję do podłoża oraz nadając powłoce wyrobu farbiarskiego odporność na czynniki mechaniczne i chemiczne. Wśród farb wodorozcieńczalnych największe znaczenie mają dyspersje polimerowe, do których zalicza się wodne zawiesiny kopolimerów akrylowych, styrenowo-akrylowych i octanu winylu. Wymienione spoiwa są popularnymi komponentami wyrobów typowo dekoracyjnych, dedykowanych do wnętrz i na zewnątrz, a także stosunkowo prostych i tanich lakierów na drewno i emalii antykorozyjnych. Dla bardziej wymagających aplikacji (tzw. ciężka antykorozja, specjalistyczne wyroby na drewno) zastosowanie znajdują jedno- i dwukomponentowe dyspersje poliuretanowe, dwukomponentowe dyspersje epoksydowe czy specjalistyczne dyspesje akrylowe samosieciujące lub o złożonej morfologii cząstek.
Istotnym faktem jest brak mieszalności pigmentów ze spoiwem polimerowym i rozcieńczalnikiem, którym w przypadku wyrobów wodorozcieńczalnym jest woda. Automatycznie powoduje to konieczność zastosowania środków pomocniczych, których zasadniczą rolą jest ujenolicenie głównych komponentów farby, a także pozwalają na nadanie odpowiedniej stabilności i właściwości użytkowych gotowego produktu. Związki te stanowią bardzo szeroką grupę produktów o różnorodnym zastosowaniu. Jednakże najważniejszymi z nich, bez których niemożliwe jest

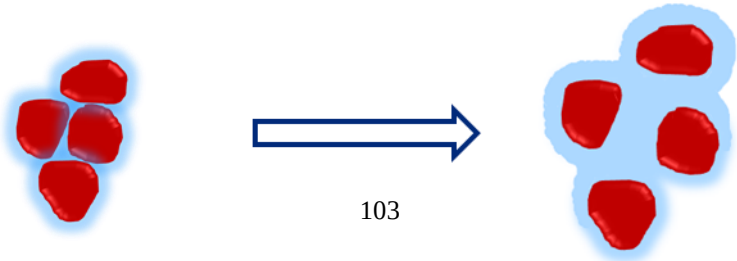
otrzymanie pełnowartościowej formulacji farby są środki i układy dyspergująco-zwilżające pigmenty i wypełniacze, środki antypienne (tzw. odpieniacze) i modyfikatory reologii (potocznie nazywane zagęstnikami), które stosowane są w niewielkim stężeniu, z reguły nie przekraczającym 1% wag.

2. Środki i układy dyspergująco-zwilżające

Główną rolą środków dyspergujących jest umożliwienie wprowadzenia pigmentów i wypełniaczy do układu farby. Dodatkowo odpowiadają one za stabilizacjąę i utrzymanie jednorodnej zawiesiny. Z tego względu muszą spełniać kilka warunków, dotyczących budowy i struktury chemicznej oraz samego działania. Środki dyspergujące działają na granicy faz ciało stałe/ciecz, zatem charakteryzują się właściwościami powierzchniowo-czynnymi, co oznacza że potrafią w odpowiedni sposób orientować się w przestrzeni międzyfazowej. Specyficzny sposób działania podyktowany jest budową amfifilową, tzn. cząsteczki dyspergatora posiadają część o powinowactwie do dyspergowanej substancji oraz część kompatybilną z medium rozpraszającym. W przypadku środków dedykowanych do farb wodorozcieńczalnych mowa jest o grupach z powinowactwem do powierzchni cząstek pigmentu
(tzw. grupy kotwiczące) oraz grupach stabilizujących, mających powinowactwo do wody, a więc posiadających zdefiniowaną hydrofilowość. Działanie środków i układów dyspergująco-zwilżających może zostać zobrazowane poprzez opis samego procesu dyspergowania.
Dyspergowanie jest procesem, w którym następuje rozproszenie cząstek stałych w ciekłym środowisku, prowadzące do otrzymania stabilnej zawiesiny. Proces ten można podzielić na trzy zasadnicze etapy, którymi są zwilżanie, mielenie pigmentu przy użyciu sił mechanicznych oraz stabilizacja. Pierwszy etap następuje bezpośrednio po wprowadzeniu pigmentu do wody i polega on na zastąpieniu powierzchni międzyfazowej powietrze/ciało stałe przez powierzchnię międzyfazową ciecz/ciało stałe. Innymi słowy powietrze obecne między aglomeratami pigmentu zostaje wyparte przez wodę, przez co następuje całkowite zwilżenie powierzchni pigmentu przez fazę wodną.

Rys. 2. Zwilżenie powierzchni pigmentu przez wodę

Kluczowym czynnikiem w tym procesie jest obniżenie napięcia powierzchniowego wody, które jest skutkiem działania środków zwilżających. Ich częściowa adsorpcja na powierzchni pigmentu ułatwia wzajemną interakcję pomiędzy cieczą a ciałem stałym.
W drugim etapie następuje właściwy proces dyspergowania, w którym aglomeraty pigmentu zostają rozbite na mniejsze cząstki i rozproszone w medium dyspergującym. Etap wymaga przyłożenia dużej energii mechanicznej, generującej wysokie siły ścinające, które pozwalają na pokonanie bariery energetycznej oddziaływania pomiędzy cząstkami pigmentu.
Tak duże siły uzyskiwane są w etapie ucierania, mającym miejsce w specjalnie przystosowanych urządzeniach, do których zalicza się horyzontalne młyny kulowe czy dissolwery (albo po polsku disolwer albo po ang dissolver).

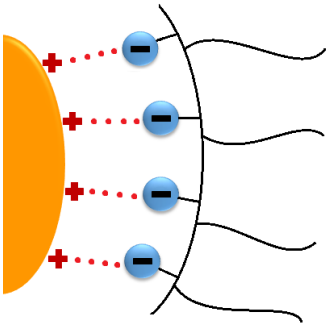


Rys. 3. Rozbicie aglomeratów pod wpływem wysokich sił ścinających

W trakcie ucierania pigmentu w fazie wodnej dochodzi do deflokulacji, czyli rozbicia aglomeratów pigmentu, co prowadzi do zwiększenia powierzchni międzyfazowej. Na nowo powstałych powierzchniach dochodzi do adsorpcji kolejnej porcji środków dyspergująco-zwilżających, co w efekcie prowadzi do obniżenia lepkości układu.
Zdeflokulowane cząstki wykazują tendencję do ponownego łączenia się w aglomeraty (flokulacji). Oczywiście jest to proces bardzo niepożądany, ponieważ przyczynia się do destabilizacji formulacji, a co za tym idzie do pogorszenia właściwości reologicznych oraz aplikacyjnych wyrobu. Do przeciwdziałania temu zjawisku dochodzi w trzecim etapie, w którym następuje ostateczne uporządkowanie cząstek dyspergatora na powierzchni pigmentu, prowadzące do ustabilizowania układu.

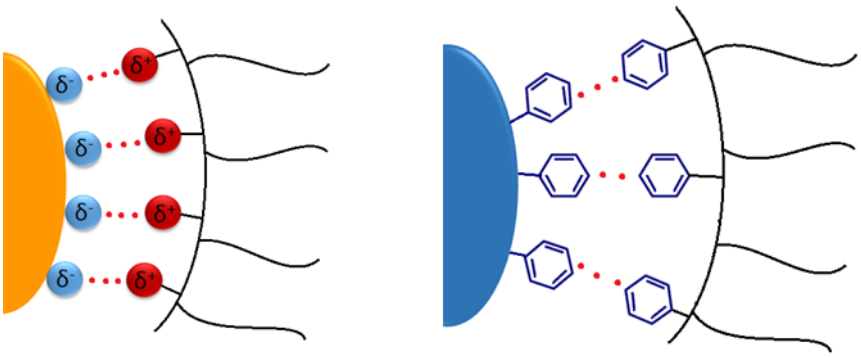
Rys. 4. Stabilizacja układu poprzez adsorpcje środka dyspergującego

Środki dyspergująco-zwilżające największe znaczenie mają w pierwszym i trzecim etapie procesu dyspergowania, gdzie zachodzi potrzeba obniżenia napięcia powierzchniowego wody i przeciwdziałania flokulacji pigmentu. Wysoką efektywność działania takich substancji uzyskuje się wtedy, gdy grupy kotwiczące i odpowiedzialne za stabilność są w pełni kompatybilne z rodzajem dyspergowanego pigmentu oraz środowiskiem dyspergowania.
Grupy o powinowactwie do pigmentu (kotwiczące) są bezpośrednio odpowiedzialne za adsorpcję cząstki dyspergatora na powierzchni ciała stałego, a więc powinny być zdolne do oddziaływania z powierzchnią pigmentu, w taki sposób aby to oddziaływanie było możliwie jak najsilniejsze. Pierwszym z kryteriów doboru odpowiedniej grupy kotwiczącej jest polarność cząstek pigmentów. Cząstki o budowie polarnej są charakterystyczne dla pigmentów i wypełniaczy nieorganicznych. W wielu przypadkach różnice elektroujemności pomiędzy atomami metalu i tlenu są na tyle duże, że dochodzi do wyindukowania ładunku na powierzchni substancji stałej. Stąd najsilniejsze oddziaływanie zostanie uzyskane, gdy w cząstce dyspergatora obecne będą grupy kotwiczące o charakterze jonowym, takie jak karboksylowa, fosforanowa czy sulfonowa. Wzmocnienie efektu adsorpcji otrzymuje się wprowadzając grupy zdolne do tworzenia wiązań wodorowych (hydroksylowa, aminowa).



Rys. 5. Oddziaływania jonowe pomiędzy cząstką dyspergatora, a pigmentem

W przypadku pigmentów organicznych sytuacja jest trudniejsza. Ze względu na mniejszą polarność cząstek niemożliwym jest uzyskanie oddziaływań jonowych pomiędzy dyspergatorem i pigmentem. Cechą charakterystyczną budowy takich pigmentów jest występowanie szeregu sprzężonych ze sobą grup – aromatycznych, karbonylowych, azowych, hydroksylowych i aminowych. Bardzo dobre efekt uzyskuje się modyfikując budowę dyspergatora poprzez wprowadzenie grupy o charakterze aromatycznym, które na zasadzie oddziaływań typu Π – Π zapewniają odpowiednią adsorpcję. Ponadto efekt może zostać wzmocniony poprzez tworzenie wiązań wodorowych lub dipol-dipol w przypadku obecności grup karbonylowych.



Rys. 6. Oddziaływania typu dipol-dipol oraz Π - Π

Ostatnim możliwym oddziaływaniem w układzie pigment – środek dyspergujący są siły Van der Waalsa, jednak są one na tyle słabe, że nie wiążą efektywnie cząstki dyspergatora z powierzchnią pigmentu, przez co jest on podatny na desorpcję.
Główną rolą zaadsorbowanego dyspergatora jest przeciwdziałanie flokulacji pigmentów, które zostaje osiągnięte poprzez wytworzenie bariery energetycznej, zapobiegającej wzajemnemu oddziaływaniu pomiędzy cząstkami ciała stałego. Jedną z możliwości uzyskania odpowiednich sił odpychających
w fazie wodnej jest otoczenie powierzchni pigmentu grupami o charakterze jonowym. Wytworzona zostaje podwójna warstwa ładunku elektrycznego - ujemnego, będącego najczęściej rezultatem obecności zneutralizowanych grup karboksylowych, fosforanowych lub sulfonowych oraz dodatniego, wynikającego z obecności przeciwjonów atomu metalu – sodu, potasu lub litu. Taka warstwa, na zasadzie odpychania się jednoimiennych ładunków, przeciwdziała zbliżeniu się cząstek pigmentów. Ponieważ głównymi siłami działającymi w tym układzie są siły elektrostatyczne, taki rodzaj stabilizacji jest nazywany stabilizacją elektrostatyczną.
Pomimo, że siły elektrostatyczne są relatywnie silnym oddziaływaniem, ten typ stabilizacji ma swoje ograniczenia. Grupy jonowe mogą być wrażliwe na obecność obcych elektrolitów czy rozpuszczalników, które mogą osłabiać oddziaływanie. Dodatkowo zdarza się, że wytworzona podwójna warstwa elektrostatyczna jest na tyle cienka, ze siły odpychania zostają pokonane i w rezultacie dochodzi do stopniowej flokulacji pigmentu.
Drugą możliwością ustabilizowania układu jest wprowadzanie zawady sterycznej, którą tworzą grupy w postaci długich łańcuchów o charakterze niejonowym, kompatybilnych ze środowiskiem dyspergowania. Kompatybilność takich grup jest kluczowa, ponieważ tylko w takim przypadku są one w stanie swobodnie penetrować układ. W przeciwnym razie dochodzi do zapadania się łańcuchów, które nie zapewniają odpowiedniej separacji cząstek pigmentu, doprowadzając do ich flokulacji. W wyrobach wodorozcieńczalnych najczęściej spotykanymi grupami stabilizującymi są dobrze rozpuszczalne w wodzie grupy polioksoetylenowe.
Najlepszą efektywność działania dyspergatora uzyskuje się łącząc dwa rodzaje stabilizacji, wtedy mówi się o tzw. stabilizacji elektrosterycznej.

3. Konwencjonalne środki dyspergujące

Pierwszą i najstarszą grupę środków i układów dyspergująco-zwilżających stanowią związki o relatywnie niskiej masie cząsteczkowej (zwykle poniżej 5000 g/mol), a także polimery o prostej strukturze. Wśród tej grupy wyróżnia się:

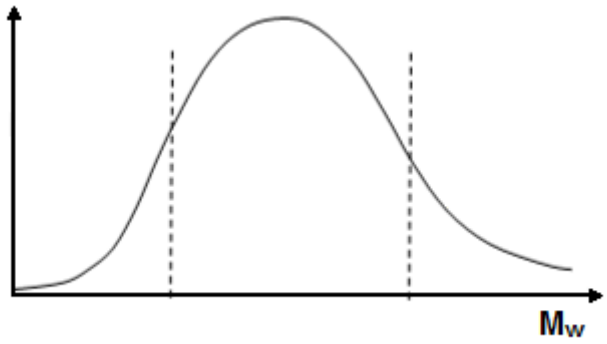
- Sole kwasu poliakrylowego
- Surfaktanty anionowe
- Czwartorzędowe sole amoniowe
- Surfaktanty niejonowe

Największe znaczenie przemysłowe mają sole sodowe oraz amonowe kwasu poliakrylowego, o masie molowej w przedziale 5 000 – 10 000 g/mol. Tego rodzaju substancje są szeroko stosowane jako podstawowe środki dyspergujące dla bieli tytanowej i wypełniaczy mineralnych w produkcji dekoracyjnych białych farb wewnętrznych i zewnętrznych. Do zalet soli kwasu akrylowego zalicza się wysoką efektywność działania (silna deflokulacja) przy niskich stężeniach (zwykle poniżej 0,5% na całość formulacji farby), a także relatywnie niską cenę produktu. Z racji, że polimer o takiej strukturze nie posiada typowych właściwości surfaktantu, sole kwasu poliakrylowego nie obniżają napięcia powierzchniowego wody i tym samym nie posiadają właściwości zwilżających.
Wśród surfaktantów anionowych w bardzo szerokim zakresie stosowane są środki na bazie fosforanów. Grupa fosforanowa posiada bardzo dobre powinowactwo wobec pigmentów nieorganicznych – bieli tytanowej, żółcieni i czerwieni żelazowej, dzięki czemu ten rodzaj surfaktantów ma zastosowanie przy produkcji wodnych koncentratów wymienionych pigmentów.
Surfaktanty niejonowe stanowią etoksylowane pochodne kwasów i alkoholi tłuszczowych. Ze względu na brak ładunku stosowane są raczej w procesach dyspergowania pigmentów organicznych lub jako środki wspomagające w produkcji farb i koncentratów pigmentów nieorganicznych. Warto zaznaczyć, że ze względu na swoją budowę i właściwości surfaktanty posiadają zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego, zatem w większości układów możemy je rozważać jako środki dyspergująco-zwilżające.
Największą wadą, wynikającą z użycia dyspergatorów niskocząsteczkowych jest słaba stabilizacja całej formulacji. Ze względu na dużą hydrofilowość, małą masę cząsteczkową, relatywnie mały rozmiar cząstek oraz często zbyt słabe oddziaływanie z pigmentem (dotyczy głównie surfaktantów niejonowych o nasyconym łańcuchu węglowym) takie związki wykazują tendencję do desorpcji z powierzchni pigmentu. Ponadto wytworzona bariera steryczna często jest zbyt mała, aby odpychanie się cząstek pigmentu było efektywne, co prowadzi do łatwej flokulacji cząstek pigmentu.
Niska masa cząsteczkowa oraz znaczna hydrofilowość ma znaczenie pod względem ulokowania środków dyspergujących w powłoce utworzonej przez farbę czy lakier. Pogorszeniu może ulec hydrofobowość powłoki, a co za tym idzie ściśle związana z tym parametrem wodoodporność i barierowość wyrobu. O ile w przypadku farb dekoracyjnych nie ma to aż tak dużego znaczenia, to dla wyrobów antykorozyjnych może być to kluczowym czynnikiem, eliminującym możliwość potencjalnego użycia danego środka w formulacji.
Kolejną niedogodnością jest zdolność dyspergatorów niskocząsteczkowych do stabilizacji, powstającej w wyniku mieszania formulacji, piany. Spieniona formulacja często nie spełnia swoich podstawowych właściwości aplikacyjnych takich jak wygląd, krycie czy połysk powłoki.
Szereg ograniczeń spowodował rozpoczęcie badań nad nowymi środkami dyspergującymi, które pozwoliłyby na wyeliminowanie opisanych niedogodności. Takimi związkami okazały się być surfaktanty o znacznie większej masie cząsteczkowej, nazywane dyspergatorami polimerycznymi.

4. Polimeryczne środki dyspergujące

Początek badań nad dyspergatorami polimerycznymi przypada na wczesne lata 80-te XX wieku. Od tego czasu nastąpił intensywny rozwój dotyczący kompozycji, struktury oraz technologii

otrzymywania takich związków. Cechą charakterystyczną dyspergatorów polimerycznych jest relatywnie duża masa cząsteczkowa, zawierająca się zwykle w granicach 5000 – 50000 g/mol, która ma bezpośredni wpływ na właściwości danego środka. Dla określonego rodzaju środka dyspergującego parametr ten musi być ściśle zdefiniowany, ponieważ istnieje przedział mas cząsteczkowych, dla których osiąga się maksimum efektywności działania dyspergatora:

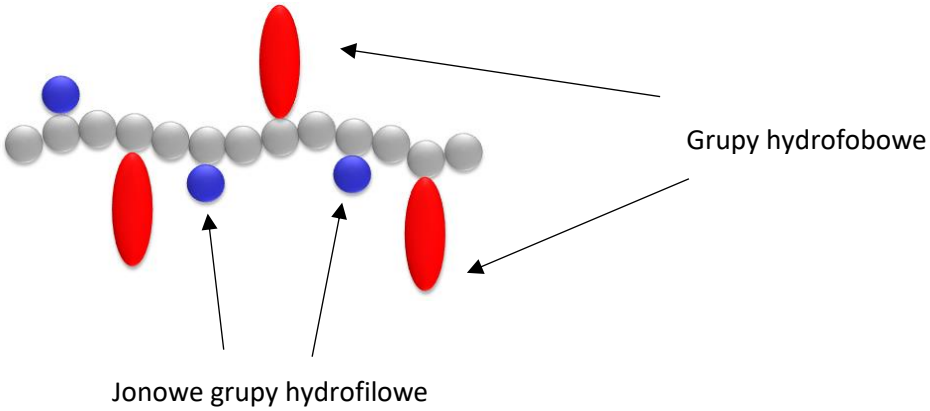


Rys. 7. Przykład rozkładu mas cząsteczkowych polimerycznego środka dyspergującego z zaznaczonym obszarem mas, dla których dany produkt ma największą efektywność

Według generalnej zasady związki o zbyt niskiej masie cząsteczkowej słabiej oddziałują z powierzchnią pigmentu (są bardziej podatne na desorpcję), natomiast gdy masa jest zbyt duża tracone są właściwości dyspergujące i dany polimer zaczyna działać jako flokulant.
W zależności od charakteru polimeru istnieje kilka grup polimerycznych środków dyspergująco-zwilżających. Najbardziej uniwersalne zastosowanie posiadają kopolimery akrylowe. Popularność poliakrylanów spowodowana jest bardzo dużą różnorodnością monomerów akrylowych, dzięki którym istnieje szeroki wachlarz możliwości dobrania odpowiedniej kompozycji dla zadanego systemu. Dodatkowo w takich systemach używa się innych monomerów (np. styren, bezwodnik maleinowy),
co pozwala na uzyskanie dodatkowych nowych produktów.
Istnieje kilka metod otrzymania kopolimerów akrylowych, jednak zdecydowanie najpopularniejszą z nich jest polimeryzacja wolnorodnikowa. Metoda polimeryzacji wolnorodnikowa jest użyteczna w syntezie dyspergatorów II generacji, które stanowią kopolimery o budowie losowej, statystycznej lub naprzemiennej. W przypadku środków III generacji, do której należą związki o ściśle zdefiniowanych strukturach, takich jak kopolimery blokowe, stosuje się bardziej wyrafinowane metody syntezy,
np. metody kontrolowanej polimeryzacji.

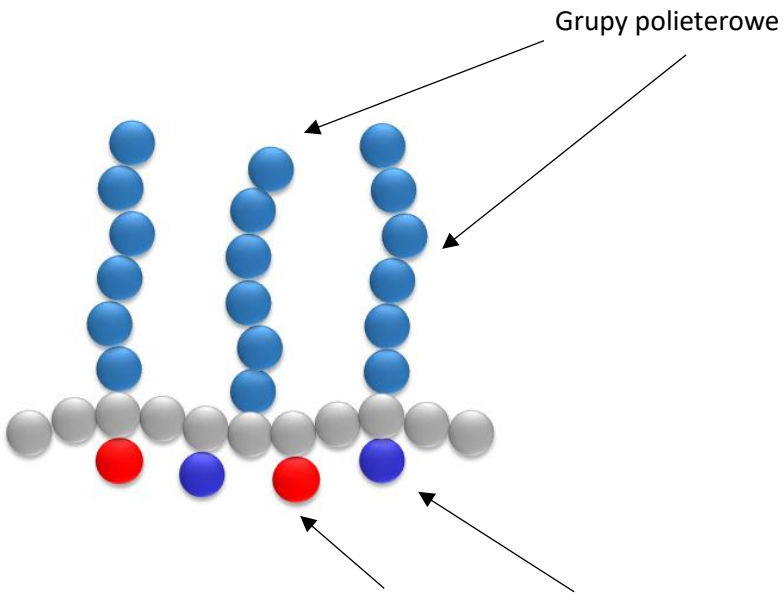
4.1. Polimeryczne środki dyspergujące II generacji

Wśród kopolimerów otrzymywanych na drodze konwencjonalnej polimeryzacji rodnikowej wyróżnia się hydrofobowo funkcjonalizowane kopolimery oraz kopolimery typu *comb-shaped,* czyli związki o specyficznej strukturze grzebieniowej. Pierwszy typ środków można scharakteryzować wzorem ogólnym:



Rys. 8. Schematyczny wzór kopolimerów z grupami hydrofobowymi.

Obok grup o charakterze jonowym pojawiają się grupy hydrofobowe, które podwyższają wodoodporność powłoki farby. Dyspergatory tego typu można traktować jako alternatywę dla powszechnie stosowanych środków na bazie kwasu poliakrylowego. W zależności od rodzaju i stężenia stosowanego monomeru hydrofobowego efekt poprawy wodoodporności może być umiarkowany (wystarczający dla farb dekoracyjnych) lub znaczący (kluczowy dla formulacji antykorozyjnych). Przy projektowaniu takich dyspergatorów ważnym czynnikiem jest odpowiedni balans pomiędzy monomerami hydrofilowymi i hydrofobowymi oraz masą cząsteczkową. Środki o większej hydrofilowości mają doskonałą zdolność dyspergującą wobec bieli tytanowej i wypełniaczy mineralnych, jednak efekt poprawy wodoodporności jest znikomy. Zbyt mocna hydrofobizacja struktury może prowadzić z kolei do drastycznego obniżenia właściwości dyspergujących i stabilizujących, przez co środek nie spełnia swojej podstawowej funkcji.
Drugi rodzaj środków stanowią polimery o bardziej skomplikowanej i wyrafinowanej budowie, znane jako kopolimery grzebieniowe typu *comb-shaped*. Ich nazwa pochodzi od charakterystycznej budowy polimeru, w której od łańcucha głównego odchodzą długie łańcuchy ugrupowań bocznych (kształt cząstki polimeru tym samym przypomina grzebień), w sposób przedstawiony na schemacie:

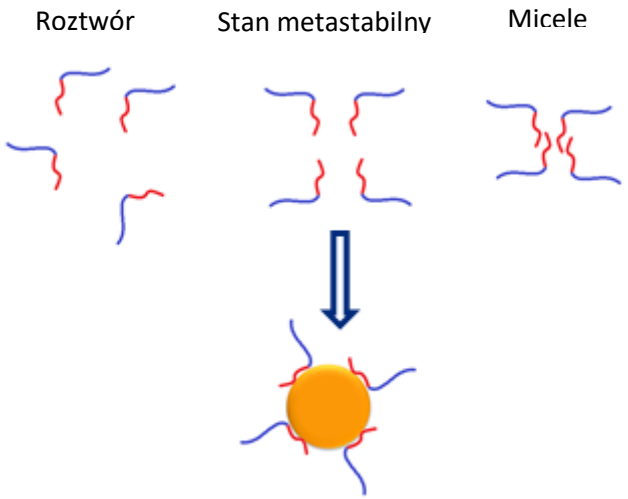


Rys. 9. Schemat budowy dyspergatora typu comb-copolymer wraz z wyszczególnionymi elementami budowy

Specyficzna budowa cząstek polimeru nadaje mu szczególne właściwości, które są bardzo ważne w kontekście właściwości dyspergujących. Istotnym elementem jest obecność wcześniej wspomnianych ugrupowań bocznych, ponieważ ich długie łańcuchy są w stanie wytworzyć barierę steryczną, która jest odpowiedzialna za stabilność całego układu. Ponadto jedna cząstka zawiera dużą ilość grup kotwiczących, o różnym charakterze chemicznym (jonowe, polarne niejonowe, aromatyczne), co nadaje polimerowi charakter uniwersalnego środka dyspergująco-zwilżającego. Połączenie relatywnie silnej adsorpcji, z dużą barierą steryczną skutkuje znacznie lepszym działaniem kopolimerów typu comb-shaped w stosunku do konwencjonalnych środków dyspergujących. Kopolimery grzebieniowe są szczególnie użyteczne w produkcji koncentratów pigmentowych. Lepsze właściwości dyspergujące i stabilizacyjne przekładają się na poprawę siły koloru pigmentu (bardziej intensywna barwa). Dodatkowo pigment wprowadzany w takiej postaci nie zaburza połysku czy transparentności wyrobu.

4.2. Polimery strukturalne. Kopolimery blokowe

Polimery o dobrze zdefiniowanej strukturze należą do najnowocześniejszych środków dyspergujących. Cechą charakterystyczną dyspergatorów tej grupy jest budowa blokowa cząstek polimeru,
tzn. zbudowane są z dwóch lub większej ilości łańcuchów polimerowych, połączonych ze sobą. Wśród nich wyróżnia się kopolimery dwublokowe, trójblokowe, gwieździste oraz grzebieniowe szczepione.
Najprostszym typem są kopolimery dwublokowe, zbudowane z dwóch łańcuchów polimerowych, gdzie jeden z nich posiada właściwości hydrofobowe, a drugi hydrofilowe, co całości nadaje amfifilowy charakter. Osiągnięcie wysoce efektywnych właściwości dyspergujących można dokonać poprzez odpowiednią kontrolę kompozycji polimerowej. Okazuje się, że w zależności od budowy takie związki mogą występować w wodzie w trzech postaciach – całkowicie rozpuszczonej, w formie miceli i w stanie metastabilnym. Ta ostatnia postać jest szczególnie ważna w kontekście właściwości dyspergujących polimeru. Związek w takim stanie szuka możliwości do obniżenia energii układu, przez co część hydrofobowa łatwiej adsorbuje się na powierzchni pigmentu. Ponieważ taki układ ma niższą energię to adsorpcja cząstki dyspergatora jest praktycznie nieodwracalna.



Rys. 10. Trzy możliwe konformacje kopolimerów blokowych w środowisku wodnym. Tylko struktury istniejące w stanie metastabilnym (środkowy przypadek) mogą łatwo adsorbować się na powierzchni pigmentu

W przypadku kopolimerów blokowych dominującym sposobem oddziaływania z powierzchnią pigmentu są siły Van der Waalsa, co powoduje że cząstki takiego dyspergatora nie muszą posiadać grup kotwiczących. Jeśli takie grupy jednak występują to naturalnie dochodzi do wzmocnienia siły adsorpcji.
Obecność łańcuchów o charakterze hydrofilowym pozwala na wytworzenie odpowiedniej bariery sterycznej. Rozłożenie masy cząsteczkowej na dwa bloki powoduje, że część hydrofilowa może być zbudowana z relatywnie długiego łańcucha polimerowego. Dzięki temu utworzona bariera steryczna może mieć bardzo duży zasięg, praktycznie nieosiągalny dla dyspergatorów niskocząsteczkowych. Silna adsorpcja, w połączeniu z wytworzeniem bardzo dużej bariery sterycznej powoduje że polimery o uporządkowanej budowie strukturalnej zapewniają najlepsze właściwości dyspergujące i stabilizujące układ. Otrzymane kontrolowanymi metodami polimeryzacji związki są doskonałe pod względem użycia w formulacjach charakteryzujących się wysokim połyskiem, barierowością czy odpornością na wodę.
Osiągniecie dobrze zdefiniowanej struktury jest praktycznie niemożliwe stosując technikę polimeryzacji wolnorodnikowej. Wynika to z faktu, że rodnik jest nietrwały i bardzo szybko reaguje z kolejną cząsteczką monomeru. Dodatkowo istnieje możliwość reakcji pomiędzy samymi cząstkami makrorodników (rekombinacja i dysproporcjonowanie) co prowadzi do niekontrolowanej terminacji.
Wynikający z tych faktów brak kontroli reakcji powoduje, że kopolimery otrzymywane metodą polimeryzacji wolnorodnikowej charakteryzują się głównie budową losową. Stąd, aby otrzymać polimery o dobrze zdefiniowanej strukturze należy zastosować bardziej zaawansowane techniki polimeryzacji, do których zalicza się:

Metody kontrolowanej polimeryzacji jonowej:

- Anionowa polimeryzacja żyjąca
- GTP (*Group Transfer Polymeryzation*)

Metody kontrolowanej polimeryzacji rodnikowej (CRP)

- NMP (*Nitroxyl Mediate Polymeryzation*)

- ATRP (*Atom Transfer Radical Polymeryzation*)
- RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*)

Spośród wymienionych wyżej metod największe znaczenie w przemyśle maja techniki GTP, RAFT i NMP.

5. Przykłady wykorzystania polimerycznych środków dyspergujących

PCC Exol SA prowadzi badania nad rozwojem powierzchniowo czynnych polimerów o zastosowaniu jako środki dyspergująco-zwilżające przeznaczone dla układów wodorozcieńczalnych. Prace wykonywane są w ramach programu operacyjnego inteligentny rozwój projektu „Innochem" dofinansowanego przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju. Pierwszym produktem, uzyskanym w ramach projektu, jest EXOdis PC540i, należący do grupy hydrofobizowanych kopolimerów akrylowych. Zastosowanie produktu pozwala na polepszenie odporności na szorowanie na mokro farby białej. Działanie tego środka zostało zobrazowane na dwóch przykładach. Przygotowano formulacje białej farby w III klasie szorowalności na mokro (wg PN-EN 13300:2002) o składzie opisanym
w tabeli 1.

Tabela 1. Farba biała o III klasie szorowalności na mokro

Lp	**Komponent**	**m [g]**	**%wag.**	**Funkcja**
1	Woda	72,5	29	
2	Hydroksyetyloceluloza	1,5	0,6	mod. reologii
3	Sól sodowa kwasu poliakrylowego	1,25	0,5	dyspergator
4	Surfaktant	0,5	0,2	środek zwilżający
5	Odpieniacz mineralny	0,5	0,2	środek odpieniający
6	Biel tytanowa, TiO_2	17,5	7	pigment
7	CaC03, 2μm	65	26	wypełniacz mineralny
8	CaC03, 5μm	35	14	wypełniacz mineralny
9	Woda	29	11,8	
10	Dyspersja styrenowo-akrylowa	25	10	spoiwo polimerowe
11	Koalescent	1,25	0,5	koalescent
12	Odpieniacz mineralny	0,5	0,2	środek odpieniający
13	Biocyd	0,5	0,2	biocyd

Przygotowano także drugą formulację o tym samym składzie, z tym że w tym przypadku wymieniono standardowy dyspergator (sól sodową kwasu poliakrylowego) na EXOdis PC540i. Dla obu próbek została zmierzona odporność na szorowanie na mokro (wg PN-EN ISO 11998:2007). Wyniki przedstawione są w tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie wyników badań aplikacyjnych przygotowanych próbek farb

	Środek dyspergujący	
Parametr	**Sól sodowa kw. poliakr.**	**EXOdis PC540i**
Ubytek powłoki [μm]	37,3	16,4
Klasa szorowalności	III	II

Jako drugi przykład przedstawiono możliwość obniżenia kosztów wyrobu, poprzez zredukowanie ilości bieli tytanowej i dyspersji polimerowej. Przygotowano farbę o odpowiednio zmniejszonej zawartości wymienionych komponentów, stosując EXOdis PC540i jako dyspergator. Schemat działania przedstawiony jest poniżej:

Tabela 3 i 4. porównanie składu farby wyjściowej z formulacją o zmniejszonej zwartości bieli tytanowej i spoiwa polimerowego

Komponent	**%wag.**
Woda	29
Hydroksyetyloceluloza	0,6
Sól sodowa kwasu poliakrylowego	0,5
Surfaktant	0,2
Odpieniacz mineralny	0,2
Biel tytanowa, TiO_2	**7**
CaC03, 2μm	26
CaC03, 5μm	14
Woda	11,8
Dyspersja styrenowo-akrylowa	**10**
Koalescent	0,5
Odpieniacz mineralny	0,2
Biocyd	0,2

- 14% TiO_2

- 30% Dysp. SA

Komponent	**%wag.**
Woda	31
Hydroksyetyloceluloza	0,6
EXOdis PC540i	0,5
Surfaktant	0,2
Odpieniacz mineralny	0,2
Biel tytanowa, TiO_2	**6**
CaC03, 2μm	28
CaC03, 5μm	15
Woda	10,8
Dyspersja styrenowo-akrylowa	**7**
Koalescent	0,3
Odpieniacz mineralny	0,2
Biocyd	0,2

Obie farby poddano badaniu odporności na szorowanie na mokro. Wyznaczono również współczynnik kontrastu dla obu formulacji (wg **PN-EN ISO 6504-3:2008)**. Wyniki badań przestawia tabela 5:

Tabela 5. Porównanie wyników badań aplikacyjnych przygotowanych próbek farb

	Środek dyspergujący	
Parametr	**Sól sodowa kw. poliakr.**	**EXOdis PC540i**
Ubytek powłoki [μm]	37,3	30,7
Klasa szorowalności	III	III
Współczynnik kontrastu	91,6	93,2

Otrzymane wyniki pokazują wyraźny wpływ zastosowania środka dyspergująco-zwilżającego na istotny parametr aplikacyjny suchej powłoki, jakim jest odporność na szorowanie na mokro. W pierwszym przypadku wymiana dyspergatora na EXOdis PC540i pozwoliła na poprawę tego parametru,
co przełożyło się na uzyskanie wyższej klasy szorowalności (z III klasy na II), przy zachowaniu tych samych stężeń pozostałych surowców.
Przedstawiono także możliwość zachowania zadanej klasy szorowalności przy jednoczesnej redukcji stężenia kluczowych surowców: bieli tytanowej oraz spoiwa polimerowego. Obniżenie stężenia składników generujących główny koszt farby, prowadzi do uzyskania znacznych oszczędności. W tym przypadku dodatkowym bonusem okazało się uzyskanie zwiększenie stopnia krycia farby.

Podsumowanie

Środki i układy środków dyspergująco-zwilżających są jednym z najważniejszych komponentów wchodzących w skład kompozycji wyrobu farbiarskiego. Ich zastosowanie pozwala nie tylko na uzyskanie jednolitej i stabilnej formulacji farby, ale ma także wpływ na właściwości aplikacyjne gotowego wyrobu. Coraz większego znaczenia nabierają specjalistyczne środki o budowie polimerycznej, których użycie pozwala na wyeliminowanie typowych wad, wiążących się z użyciem klasycznych dyspergatorów – słaba stabilizacja kompozycji farby, wysoka pienność, negatywny wpływ na połysk, transparentność i wodoodporność powłoki. Wśród nich najszersze zastosowanie mają pochodne poliakrylanowe, do których należą hydrofobowo modyfikowane dyspergatory, kopolimery typu comb-shaped (grzebieniowe) oraz kopolimery o dobrze zdefiniowanej strukturze.
Odpowiedni dobór dyspergatora pozwala na maksymalne wykorzystanie jego efektywności, co przekłada się na poprawę właściwości aplikacyjnych wyrobu farbiarskiego. Specjalistyczne środki dyspergujące znajdują zatem zastosowanie zarówno w najprostszych formulacjach farb dekoracyjnych do wnętrz jak i w wysokospecjalistycznych produktach dedykowanych pod zastosowania przemysłowe.

Literatura

[1] W. Heilen et al, *Additives for Waterborne Coatings*, Vincentz Network, Hannover, **2009**
[2] Farrokhpay, S. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 151, 24
[3] Simpson, M.; Sayer, T. *Patent No. US5349036,* **1994**
[4] Spinelli, H. J. *Adv. Mater*. **1998**, *10*, 1215

Rozdział III: Innowacje technologiczne

3.1. INNOWACYJNA TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA Ε-KAPROLAKTONU

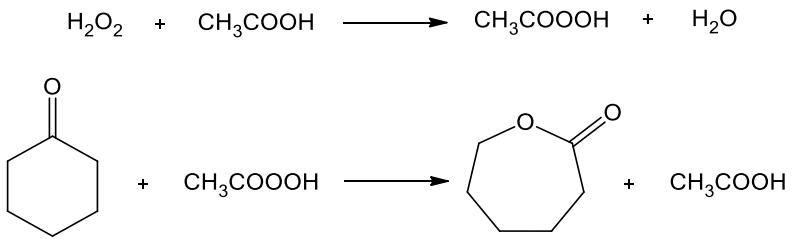
Anna Chrobok[1], Magdalena Markiton[1], Anna Szelwicka[1], Sławomir Boncel[2], Jolanta Iłowska[3], Michał Szmatoła[3], Rafał Grabowski[3], Krzysztof Dziuba[4], Magdalena Morawiec-Witczak[4], Lech Schimmelpfennig[4], Dariusz Tadasiewicz[4]

[1] Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Technologii Chemicznej Organicznej i Petrochemii,
[2] Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Chemii Organicznej, Bioorganicznej i Biotechnologii,
[3] Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia"
[4] Grupa Azoty Zakłady Azotowe „Puławy" S.A.

Laktony są związkami posiadającymi szerokie spektrum zastosowań. Wykorzystuje się je jako dodatki smakowe i zapachowe, rozpuszczalniki, monomery, a także półprodukty do produkcji herbicydów i leków. Najważniejszym przykładem tej grupy związków chemicznych jest ε-kaprolakton, otrzymywany w reakcji utleniania Baeyera-Villigera (BV) cykloheksanonu. ε-Kaprolakton na skutek polimeryzacji z otwarciem pierścienia przekształcany jest w poliester - polikaprolakton. Polikaprolakton jest jednym z nowoczesnych polimerów biodegradowalnych. Jego wykorzystanie to głownie produkcja wchłanialnych nici i włókien chirurgicznych, kapsułek do kontrolowanego uwalniania leków oraz implantów. Stosowany jest również jako dodatek do tworzyw sztucznych zwiększający ich elastyczność oraz biodegradowalność [1, 2].

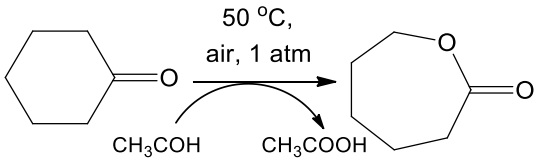
Produkcja ε-kaprolaktonu w roku 2003 r. wynosiła około 40-60 tys. ton/rok, a w następnych latach obserwowano wzrost produkcji o około 5% rocznie. W 2007 roku angielska firma Perstorp odkupiła od belgijskiej firmy Solvay instalację produkującą ε-kaprolakton pod nazwą handlową Capa™ (wartość sprzedaży 60 mln EUR). W roku 2011 Perstorp ogłosił również zamiar podwojenia zdolności produkcyjnej Capa™, stając się tym samym największym producentem na świecie [3]. Firma ta planuje w 2019 roku wymianę w istniejącej instalacji szeregu reaktorów [4]. Szacuje się, że Perstorp pokrywa połowę światowego zapotrzebowania na ε-kaprolakton [5]. Z drugiej strony, firma BASF ogłosiła zwiększenie zdolności produkcyjnej do 2 000 ton w roku 2008 [6].

Na skalę przemysłową ε-kaprolakton jest produkowany w procesie utleniania cykloheksanonu według technologii firmy Perstorp lub BASF. W obydwu procesach firmy wykorzystują jako utleniacz kwas nadoctowy. Kwas nadoctowy jest związkiem wysoce reaktywnym i wrażliwym na wstrząsy, dlatego jego transport i składowanie zostały poważnie ograniczone oraz obwarowane szeregiem przepisów, w konsekwencji czego nastąpił znaczny wzrost ceny tego utleniacza. Kwas nadoctowy o czystości przemysłowej (zawierający aż do 45% kwasu octowego w celu stabilizacji) jest droższy niż H_2O_2 [7,8]. Ze względów bezpieczeństwa, w firmie Perstorp kwas nadoctowy jest otrzymywany w osobnym reaktorze na terenie tego samego zakładu, w którym produkuje się ε-kaprolakton (Schemat 1).



Schemat 1. Utlenianie cykloheksanonu do ε-kaprolaktonu (Perstorp, Warrington, UK) [7]

Firma BASF w celu poprawy bezpieczeństwa i ograniczenia ilości aparatów jako utleniacz wykorzystuje kwas nadoctowy generowany *in situ* w reakcji acetaldehydu z tlenem w tym samym reaktorze, w którym przebiega właściwy proces utleniania cykloheksanonu (50^{o}C, 1 atm.) (Schemat 2). Technologia ta, choć bezpieczniejsza, generuje jednak duże ilości odpadów w formie ubocznie powstającego kwasu octowego, którego nie można w łatwy sposób zredukować do acetaldehydu, tak aby zbilansować proces.



Schemat 2. Utlenianie cykloheksanonu do ε-kaprolaktonu (BASF, Freeport, Texas, 2 tys. ton/rok) [9]

Ze względu na szereg wad technologii otrzymywania ε-kaprolaktonu wykorzystywanych dotąd w przemyśle wyzwaniem jest wciąż opracowanie nowego, bezpieczniejszego i bardziej przyjaznego środowisku rozwiązania.

Nadtlenek wodoru jako utleniacz w reakcji Baeyera-Villigera

Nadkwasy organiczne to najefektywniejsze czynniki utleniające stosowane w reakcji utleniania BV. Charakteryzują się one jednak stosunkowo wysoką ceną i relatywnie niską stabilnością. Kolejną wadą utleniania za pomocą nadkwasów są duże ilości wytwarzanych odpadów [8, 10, 11]. W ciągu ostatniej dekady, pojawiły się surowe przepisy z zakresu bezpieczeństwa procesów przemysłowych i utylizacji odpadów. Coraz bardziej rygorystyczne przepisy dotyczące ochrony środowiska będą wymuszały zmiany w przemysłowych procesach utleniania, w tym również reakcji BV.

Inne znane czynniki utleniające wykorzystywane w reakcji utleniania BV, które pozwalają osiągnąć relatywnie wysokie wydajności laktonów, to nadtlenek wodoru oraz wodoronadtlenki alkilowe. Nadtlenek wodoru w reakcji utleniania rozkłada się do wody, dlatego z ekologicznego punktu widzenia można go nazwać ,,czystym utleniaczem", nie generującym zanieczyszczeń środowiska. Niemniej jednak zastosowanie nadtlenku wodoru oraz wodoronadtlenków alkilowych wiąże
ię z koniecznością użycia katalizatora, najczęściej o charakterze kwasowym [8, 10, 11], a powstająca w reakcji woda może powodować hydrolizę laktonu. Rola kwasowego katalizatora polega na aktywacji grupy karbonylowej ketonu poprzez obniżenie gęstości elektronowej na atomie węgla grupy karbonylowej, co ułatwia nukleofilowy atak związku nadtlenowego. Aktywacji może ulegać również utleniacz. Zastosowanie kwasowych katalizatorów w połączeniu z H_2O_2 może wiązać się z obniżeniem selektywności reakcji utleniania BV, szczególnie cykloheksanonu, gdyż mogą powstawać produkty uboczne takie jak bis i polinadtlenki cykloheksanonu [8].

Do często wykorzystywanych katalizatorów w reakcji utleniania BV z udziałem nadtlenku wodoru należą heterogeniczne katalizatory metaliczne, które charakteryzują się wysoką stabilnością

termiczną, łatwością oddzielenia z mieszaniny poreakcyjnej oraz możliwością wielokrotnego użycia [8, 10, 12].

Przedstawicielem grupy heterogenicznych katalizatorów są tytanosilikaty. Charakteryzują się one zdolnością do aktywacji nadtlenku wodoru poprzez tworzenie form nadtlenotytanowych [13]. W procesie z zastosowaniem tytanosylikatów konwersja cykloheksanonu wynosi 64%, natomiast selektywność utleniania ketonu do laktonu tylko 45%. W reakcji tej tworzą się znaczne ilości produktów ubocznych (hydroksyketon, diketony, cykloheksen i epoksyd). Niski stopień przereagowania ketonu i niska selektywność otrzymanego laktonu spowodowały, że katalizatory tytanosilikatowe nie znalazły większego zastosowania w reakcji utleniania BV [14].

W latach 2001-2005 Corma i współpracownicy [15-17] opublikowali kilka prac donoszących o nowym, aktywnym katalizatorze utleniania BV, opartym na β-zeolitach modyfikowanych cyną, aktywujących wyłącznie cząsteczkę ketonu. Cyna, pełniąca funkcję kwasu Lewisa koordynuje atom tlenu z grupy karbonylowej ketonu, w wyniku czego karbonylowy atom węgla wykazuje bardziej elektrofilowy charakter i jest bardziej podatny na atak związku nadtlenowego [17]. Zastosowanie tego katalizatora w procesie utleniania pozwoliło na otrzymanie odpowiednich laktonów z wysokimi wydajnościami. Największy jednak sukces uzyskano w reakcji utleniania cykloheksanonu do ε-kaprolaktonu, który otrzymano z wydajnością równą 52%, natomiast selektywność do laktonu wyniosła 98% [15-17]. Należy zaznaczyć, że proces utleniania cykloheksanonu nadtlenkiem wodoru jest szczególnie trudny i we wszystkich znanych dotąd metodach charakteryzował się niską wydajnością lub selektywnością. Podobny system katalityczny był również opatentowany w 2015 roku przez firmę BASF [18].

W tabeli 1 przedstawiono porównanie efektywności procesu utleniania cykloheksanonu nadtlenkiem wodoru i nadkwasem.

Tabela 1. Porównanie efektywności procesów z zastosowaniem H_2O_2 i nadkwasu

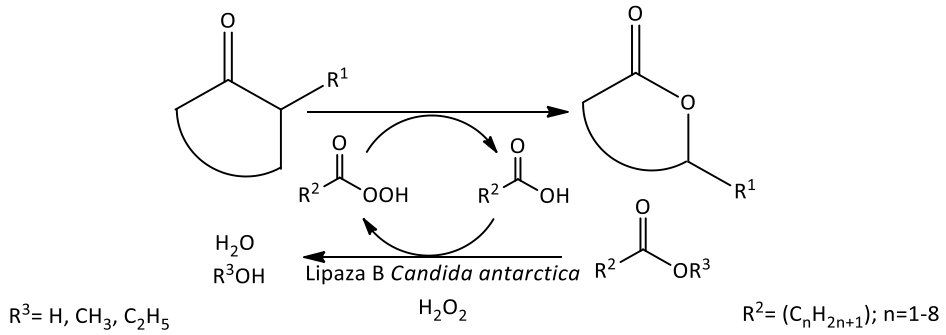
Katalizator/ utleniacz	*Konwersja cyckloheksanonu [%]*	*Selektywność do ε-kaprolaktonu [%]*	*Warunki reakcji*	*Lit.*
TS-1/**H_2O_2**	64	45	80 °C, 6 h, 35% H_2O_2 (1 eq.)	14
Sn-β-zeolit/ **H_2O_2**	52	98	80 °C, 3 h, 1,4-dioksan, 35% H_2O_2 (1.5 eq.)	16
Tlenek metalu (Ca, Mg, Fe, Zn) /**CH_3COOOH**	100	84	50°C, 5 h, 31% CH_3COOOH w CH_3COOH	13

Wyzwaniem pozostaje wciąż opracowanie nowego, bezpiecznego i przyjaznego środowisku rozwiązania, które charakteryzowałoby się wysokimi wskaźnikami technologicznymi.

Chemo-enzymatyczna metoda otrzymywania laktonów

Alternatywną metodą otrzymywania laktonów, która eliminuje wady rozwiązań klasycznych, jest chemo-enzymatyczna wersja utleniania BV. W metodzie tej czynnikiem utleniającym jest nadkwas organiczny wygenerowany *in situ* w trakcie trwania procesu wobec biokatalizatora. W pierwszym etapie, katalizowanym za pomocą lipazy B *Candida antarctica* (CALB), estry bądź kwasy

karboksylowe o długich lub średnich łańcuchach alkilowych ulegają utlenieniu za pomocą nadtlenku wodoru
do nadkwasów. Następnie świeżo utworzony nadkwas zużywa się w procesie utleniania ketonów do laktonów (Schemat 3) [19-26]. Nadkwas jednocześnie ulega redukcji do kwasu i cykl odtwarza się. Unika się dzięki temu niebezpiecznych operacji z niestabilnymi nadkwasami.



Schemat 3. Chemo-enzymatyczna reakcja Baeyera-Villigera

CALB jest dobrze opisanym i scharakteryzowanym enzymem, który odznacza się wysoką aktywnością w środowisku hydrofobowych rozpuszczalników organicznych, wydajnie katalizuje znaczną liczbę reakcji chemicznych, w tym wiele prowadzonych na skalę przemysłową [27,28]. W 1999 roku zespół Koopsa [29] zbadał wpływ chemicznych modyfikacji enzymu CALB oraz jego adsorpcji
na nośniku stałym na aktywność i termostabilność. Jak wykazały wyniki tych badań, adsorpcja enzymu na hydrofobowym nośniku pozwala na wielokrotne zwiększenie jego aktywności i termostabilności. Zauważono jednak, że specyficzna aktywność maleje wraz ze wzrostem upakowania enzymu
na powierzchni nośnika. Kowalencyjne modyfikacje nie wpływają pozytywnie na właściwości enzymu, kiedy jest on immobilizowany na nośniku hydrofobowym, a nawet mogą prowadzić do denaturacji. Większą aktywność enzymu obserwuje się w przypadku przywiązania go do nośnika hydrofilowego. Należy jednak zauważyć, że niezależnie od modyfikacji, CALB wykazuje lepsze właściwości, kiedy jest adsorbowana na nośnikach hydrofobowych [29].

Do dnia dzisiejszego ukazało się stosunkowo niewiele doniesień literaturowych opisujących metodę chemo-enzymatyczną [19-26, 30]. Autorzy prac prawie we wszystkich przypadkach wykorzystują jako katalizator w postaci CALB immobilizowanej na makroporowatej żywicy akrylowej. Preparat ten jest dostępny handlowo pod nazwą Novozyme-435. Tylko w dwóch pracach zastosowano w roli biokatalizatora usieciowane agregaty enzymatyczne lipazy [24] lub perhydrolazy [25]. Do tej pory tylko w jednej pracy wykazano możliwość kilkukrotnego zawrotu CALB do reakcji utleniania, wykorzystując jako nośnik białka mezoporowaty materiał krzemionkowy o multimodalnej, hierarchicznej strukturze porów [30]. We wszystkich przeprowadzonych dotychczas badaniach wykazano, że bez udziału lipazy reakcja chemo-enzymatycznego utleniania BV nie zachodzi.

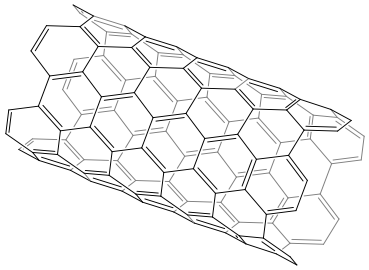
Lipaza jako białko jest całkowicie biodegradowalna, co upraszcza problem utylizacji wykorzystanego biokatalizatora. Zaletą procesu chemo-enzymatycznego jest także brak konieczności stosowania drogich oraz niebezpiecznych nadkwasów organicznych. Jest to doskonały przykład zielonej syntezy organicznej, przyjaznej dla środowiska, niegenerującej znacznych ilości odpadów. Wyzwaniami jakie stawiane są badaczom w celu nadania bardziej aplikacyjnego charakteru metodzie chemo-enzymatycznej jest skrócenie czasu prowadzenia reakcji oraz dalsze zwiększenie aktywności i stabilności CALB.

Materiały węglowe jako nośniki katalizatorów

Podstawową zaletą katalizatorów heterogenicznych czyli takich, które tworzą odrębną fazę, najczęściej stałą, w układzie reakcyjnym jest prosty sposób ich wydzielania i zawracania do reakcji. Kataliza heterogeniczna, choć znana od ponad wieku, jest ciągle udoskonalana i odgrywa kluczową rolę w rozwiązywaniu obecnych problemów w technologii chemicznej. Dzięki rozwojowi inżynierii materiałowej dostępne są nowoczesne, stałe nośniki katalizatorów posiadające wysoce rozwiniętą powierzchnię.

Coraz częściej jako nośniki katalizatorów stosowane są nanostruktury węglowe. Zrewolucjonizowały one dziedzinę nanotechnologii, znajdując zastosowania w elektronice, optyce, mechatronice i jako elementy konstrukcyjne. Ich specyficzne właściwości, takie jak duża powierzchnia właściwa, inertność chemiczna, stosunkowo wysoka odporność na procesy utleniania, możliwość różnorodnej modyfikacji powierzchni sprawiają, że są one obiecującym nośnikiem w katalizie heterogenicznej. Spośród znanych struktur węglowych do najważniejszych należą nanorurki węglowe, które obecnie otrzymywane są w łuku węglowym, metodą impulsów laserowych oraz osadzania z fazy gazowej [31-33].

Nanorurki węglowe (*Carbon Nanotubes*, CNTs), obok fulerenu, grafenu, grafitu czy diamentu, stanowią alotropową odmianę węgla. Są to quasi-jednowymiarowe, cylindryczne struktury o promieniu sięgającym od kilku do kilkuset nanometrów, przypominające budową strukturę plastra miodu. Idealne nanorurki zbudowane są wyłącznie z atomów węgla o hybrydyzacji sp2 uformowanych w sześcioczłonowe pierścienie, tworzących poliaromatyczną strukturę (Rysunek 1) [34, 35].



Rys. 1. Nanorurka węglowa jednościenna

Obecnie znane są dwa podstawowe typy nanorurek, różniące się między sobą liczbą ścian. Są to jednościenne nanorurki węglowe (SWCNTs) oraz wielościenne nanorurki węglowe (MWCNTs) [36].

Nanorurki jednościenne są to cylinderki o jednoatomowej grubości osiągające średnicę około 1 nm, a długość nawet do kilku cm. Można je sobie łatwo wyobrazić jako pojedynczą warstwę grafenu zwiniętą w rulon. Istotnym elementem budowy nanorurek węglowych jest również sposób ich zakończenia. Mogą one być zakończone półsferą o strukturze takiej samej jak nanorurka bądź też nie posiadać zamkniętego zakończenia [35]. Forma zakończenia nanorurek ma duże znaczenie podczas ich funkcjonalizacji, gdyż nanorurki o otwartych zakończeniach są bardziej podatne na chemiczną modyfikację niż te o końcach zamkniętych [34].

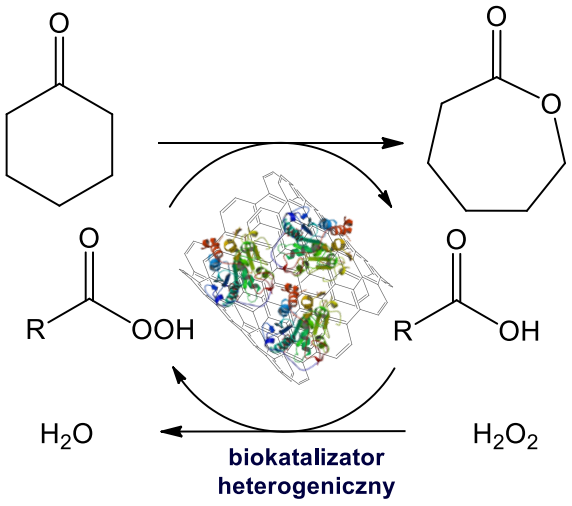
Nanorurki wielościenne są zbudowane z wielu nanorurek jednościennych, o coraz to większej średnicy, współosiowo umieszczonych jedna w drugiej. Pomiędzy poszczególnymi ścianami występują oddziaływania van der Waalsa [34]. Liczba ścian nanorurek wynosi od dwóch do kilkudziesięciu, a odległość pomiędzy nimi sięga 0,34 nm. Ich zewnętrzna średnica waha się w granicach od 2 do kilkuset nm [37].

Nanorurki węglowe, szczególnie te otrzymywane na skalę przemysłową, nie są jednak układami idealnymi. W ich strukturze występuje wiele defektów powstających głównie podczas syntezy [38]. Do najczęściej obserwowanych niedoskonałości należą defekt Stone'a Walesa czyli powstawanie pięcio i siedmioczłonowych ugrupowań zamiast sześcio-członowych, a także występowanie atomów węgla o hybrydyzacji sp3 zamiast sp2.

Fenomen nanorurek węglowych wynika przede wszystkim z połączenia niecodziennych właściwości fizycznych, wynikających głównie z ich budowy. Do właściwości fizycznych CNTs zaliczane są przewodnictwo elektryczne [39] i cieplne [34, 35] oraz właściwości mechaniczne. Już od momentu odkrycia nanorurek węglowych spodziewano się, że ze względu na podobieństwo strukturalne do grafitu, będą one posiadać niezwykłe właściwości mechaniczne [40]. Jedną z najważniejszych zalet nanorurek węglowych jest jednak możliwość ich funkcjonalizacji w celu zmiany ich właściwości, np. polepszenia dyspergowalności czy nadania właściwości katalitycznych. Wyróżnia się dwa zasadnicze typy funkcjonalizacji związane z charakterem wiązań tworzących się pomiędzy nanorurką i grupą funkcyjną, a są to funkcjonalizacja kowalencyjna oraz funkcjonalizacja niekowalencyjna (poprzez adsorpcję fizyczną).

Chemo-enzymatyczna metoda otrzymywania ε-kaprolaktonu z zastosowaniem CALB immobilizowanej na wielościennych nanorurkach węglowych

W ramach projektu INNOCHEM Grupa Azoty Zakłady Azotowe Puławy SA, we współpracy z Politechniką Śląską oraz Instytutem Ciężkiej Syntezy Organicznej opracowuje nową technologię otrzymywania ε-kaprolaktonu. Technologia oparta jest o chemo-enzymatyczny proces, w którym rolę biokatalizatora pełni lipaza B z Candida antarctica osadzona adsorpcyjnie na powierzchni niemodyfikowanych, wielościennych nanorurek węglowych według procedury opracowanej na Politechnice Śląskiej [41]. Jako nośnik CALB wybrano nanorurki węglowe ze względu na ich właściwości hydrofobowe, wysoką stabilność termiczną i mechaniczną oraz dużą powierzchnię właściwą.



lipaza B z *Candida antarctica* (CALB) na nosniku

Proces immobilizacji białka na powierzchni nanorurek polega na zmieszaniu roztworu wodnego lipazy z nośnikiem, filtracji, przemyciu powstałego heterogenicznego biokatalizatora wodą, a następnie suszeniu. Komercyjnie dostępne, niemodyfikowane, wielościenne nanorurki węglowe o czystości przemysłowej, produkowane przez jedną z zachodnich firm wytypowano jako najbardziej korzystny nośnik spośród wielu testowanych rodzajów nanorurek: niemodyfikowanych, modyfikowanych kowalencyjnie czy domieszkowanych.

Otrzymany w prosty sposób biokatalizator kieruje się następnie do procesu utleniania. Dobór warunków reakcji utleniania BV obejmował, oprócz typowych parametrów takich jak stężenie i ilość nadtlenku wodoru, stężenie substratu, rodzaj rozpuszczalnika czy temperatura, także dobór prekursora nadtlenokwasu. Z tego względu jednym z istotnych etapów projektu było zbadanie stabilności szeregu nadtlenokwasów. Nadtlenokwasy są związkami potencjalnie niebezpiecznymi,

a podstawowym celem opracowania nowej technologii otrzymywania ε kaprolaktonu była poprawa bezpieczeństwa procesu.

W celu porównania właściwości nadtlenokwasów otrzymano 4 nadtlenokwasy o parzystej liczbie atomów węgla w cząsteczce (C6, C8, C10 i C12) na drodze utleniania kwasów organicznych w stężonym kwasie siarkowym za pomocą nadtlenku wodoru. Czystość nadkwasów oznaczono a pomocą analizy elementarnej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego oraz miareczkowania jodometrycznego i oznaczenia temperatury topnienia. Kwas nadheksanowy (C6) okazał się związkiem niestabilnym, który rozkładał się nawet w bardzo niskiej temperaturze przechowywania (-40 °C). Pozostałe trzy związki nadtlenowe przebadano następnie w celu ustalenia czy faktycznie stanowią one bezpieczną alternatywę do kwasu nadoctowego. Do oceny stabilności nadkwasów zastosowano typowe testy, którym poddaje się związki wysokoenergetyczne. Zbadano wrażliwości na bodźce mechaniczne takie jak tarcie i uderzenie, wrażliwości na iskrę elektryczną oraz na bodźce termiczne (wyznaczenie temperatury i ciepła rozkładu).

Wszystkie przebadane nadtlenokwasy wykazywały brak wrażliwości na uderzenie. Kwas nadoktanowy charakteryzuje się wyraźnie większą wrażliwością na tarcie oraz iskrę elektryczną niż kwasy naddekanowy i naddodekanowy, które właściwości są do siebie zbliżone. Można uznać, że pomiędzy kwasem nadoktanowym a naddekanowym przebiega granica stabilności pod kątem tych parametrów. Bardzo ważnym badaniem w odniesieniu do bezpieczeństwa procesu jest badanie wrażliwości na bodźce termiczne, do którego stosuje się technikę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Za pomocą DSC wyznaczono temperaturę rozkładu oraz ciepło rozkładu otrzymanych związków nadtlenowych. Wszystkie zbadane nadkwasy rozkładają się powoli w relatywnie wysokiej temperaturze. Rozkład wiąże się z bardzo dużym efektem ezgotermicznym, jednak według danych literaturowych [42] rozkład 50% roztworu kwasu nadoctowego w wodzie rozpoczyna się już poniżej 40°C, z wydzieleniem znacznie większej ilości ciepła niż dla przebadanych nadkwasów średniołańcuchowych o stuprocentowej czystości. W konsekwencji powyższych badań stabilności wytypowano kwas naddekanowy jako właściwy utleniacz reakcji utleniania cykloheksanonu, a zatem w procesie chemo-enzymatycznym stosowano kwas dekanowy jako jego prekursor.

Po procesie utleniania z mieszaniny poreakcyjnej należy usunąć biokatalizator poprzez filtrację. Biokatalizator kieruje się następnie do wypalenia, w celu usunięcia zdezaktywowanego białka z powierzchni nośnika, po czym nośnik można zawrócić do etapu immobilizacji. Możliwość regeneracji i wielokrotnego użycia nośnika jest konsekwencją wysokiej wytrzymałości mechanicznej oraz odporności chemicznej i termicznej nanorurek węglowych. Wydzielanie i oczyszczanie produktu obejmuje podwójną ekstrakcję oraz destylację. Opisany sposób otrzymywania ε kaprolaktonu został potwierdzony w skali wielkolaboratoryjnej. Projekt INNOCHEM obejmuje w kolejnych krokach także podniesienie skali procesu, symulację komputerową oraz przygotowanie założeń do projektu procesowego. W rezultacie badań powstanie instalacja pilotowa wyposażona w 100-litrowy reaktor utleniania, o zdolności produkcyjnej killknaście ton produktu na rok.

Nowa technologia produkcji ε-kaprolaktonu charakteryzuje się szeregiem zalet. Proces prowadzony jest w łagodnych warunkach (ciśnienie atmosferyczne, niska temperatura), a opracowany biokatalizator pozwala otrzymać produkt z wysoką wydajnością i selektywnością w czasie znacznie krótszym niż w dotąd opisywanych rozwiązaniach literaturowych. Ponadto proponowana metoda kładzie nacisk na poprawę bezpieczeństwa procesowego poprzez operowanie nadkwasem in situ, stosując przy tym nadkwas, który nawet w stanie czystym wykazuje zdecydowanie większą stabilność niż stosowany dotychczas kwas nadoctowy. Rozwiązanie może w przyszłości stanowić konkurencyjną technologię do aktualnie stosowanych w przemyśle.

Praca finansowana przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju (projekt INNOCHEM nr POIR.01.02.00-00-00042/16).

Literatura

[1] http://www.chem.unep.ch/irptc/sids/OECDSIDS/502443.pdf, dostęp 23.11.2017.
[2] M. A. Woodruff, D. W. Hutmacher, *Prog. Polym. Sci*., 2010, **35**, 1217.
[3] http://www.reuters.com/article/solvay-perstorp-eu-idUSBFA00053220080110, dostęp 23.11.2017.
[4] https://www.perstorp.com/en/news_center/pressreleases/2017/20170831_stepping_up_commitment_to_caprolactone_market_by_upgrading_plant_in_uk/, dostęp 23.11.2017.
[5] https://www.perstorp.com/news_and_events/news/2010/20100413_perstorp_ahead_of_target/, dostęp 23.11.2017.
[6] http://www.chemeurope.com/en/news/74719/basf-increases-capacity-for-epsilon-caprolactone.html, dostęp 23.11.2017.
[7] B. Phillips, P. S. Starcher, patent US 3 064 008 A (1962).
[8] G. Brink, I. Arends, R.A. Sheldon, *Chem. Rev.*, 2004, **104**, 4105.
[9] H. R. Guest, B. W. Kliff, patent US 3 025 306 (1962).
[10] G. Strukul, Angew. Chem. Int. Ed., 1998, 37, 1198.
[11] M. Renz, B. Meunier, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, **4**, 737.
[12] C. Jiménez-Sanchidrián, J. R. Ruiz, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 2011
[13] C.A. Crampton, C. F. Cardy, K. G. Sampson, I. R. King, patent US 3 625 975 (1971).
[14] A. Bhaumik, P. Kumar, R. Kumar, *Catal. Lett.*, 1996, **40**, 47.
[15] A. Corma, L.T. Nemeth, M. Renz, S. Valencia, *Nature*, 2001, **412**, 423.
[16] M. Renz, T. Blasco, A. Corma, V. Fornés, R. Jensen, L. Nemeth, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 4708.
[17] M. Boronat, A. Corma, M. Renz, G. Sastre, P. M. Viruela, *Chem. Eur. J.*, 2005, 11, 6905.
[18] N. Vautravers, J. H. Teles, A-N. Parvulescu, U. Muller, patent WO 2015/067657 A1 (2015).
[19] S. C. Lemoult, P. F. Richardson, S. M. Roberts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1995, **1**, 89.
[20] B. K. Pchelka, M. Gelo-Pujic, E. Guibé-Jampel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 1998, **1**, 2625.
[21] M. Y. Rios, E. Salazar, H. F. Olivo, *Green Chem.*, 2007, **9**, 459.
[22] M. Y. Rios, E. Salazar, H. F. Olivo, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2008, **54**, 61.
[23] A. Drożdż, K. Erfurt, R. Bielas, A. Chrobok, *New J. Chem.*, 2015, **39**, 1315.
[24] G. Chavez, R. Hatti-Kaul, R. A. Sheldon, G. Mamo, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2013, **89**, 67.
[25] G. Chavez, J. A. Rasmussen, M. Janssen, G. Mamo, R. Hatti-Kaul, R. A. Sheldon, *Top. Catal.*, 2014, **57**, 349.
[26] D. González-Martínez, M. Rodríguez-Mata, D. Méndez-Sánchez, V. Gotor, V. Gotor Fernández, *J. Mol. Catal. B: Enzym.*, 2015, **114**, 31.
[27] E. M. Anderson, K. M. Larsson, O. Kirk, *Biocatal. Biotransform.*, 1998, **16**, 181.
[28] O. Kirk, M. Würtz Christensen, *Org. Process Res. Dev.*, 2002, **6**, 446.
[29] B. C. Koops, E. Papadimou, H. M. Verheij, A. J. Slotboom, M. R. Egmond, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 1999, **52**, 791.
[30] A. Drożdż, A. Chrobok, S. Baj, K. Szymańska, J. Mrowiec-Białoń, A. Jarzębski, *Appl. Catal. A Gen.*, 2013, **467**, 163.
[31] D. Zhang, L. Shi, J. Fang, X. Li, K. Dai, *Mat. Lett.*, 2005, **59**, 4044.
[32] H. Dai, *Surf. Sci.*, 2002, **500**, 218.
[33] A. Moisala, A. G Nasibulin, E. I. Kauppinen, *J. Phys. Cond. Matt.*, 2003, **15**, 3011.
[34] F. Danafar, A. Fakhru'l-Razi, M. A. M. Salleh, D. Radiah. A. Biak, *Chem. Eng. J.*, 2009, **155**, 37.
[35] D. M. Guldi, N. Martin, Carbon nanoyubes and related structure, 2010, Wiley Online Library, str. 1 18, ISBN: 978-3-527-32406-4.
[36] V. N. Khabashesku, M. X. Pulikkathara, *Mendeelev Commun.*, 2006, **16**, 61.
[37] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gunko, *Carbon*, 2006, **44**, 1624.
[38] A. Huczko, Nanorurki węglowe: czarne diamenty XXI wieku, Warszawa: BEL Studio, 2004, 299-309, ISBN 83-88442-86-4.
[39] P. R. Bandaru, *J. Nanosci. Nanotech.*, 2007, **7**, 1.

[40] J. N. Coleman, U. Khan, W. J. Blau, Y. K. Gunko, *Carbon*, 2006, **44**, 1624.
[41] S. Boncel, A. Chrobok, M. Sitko, Zgłoszenie patentowe nr P.411711 z dnia 23.03.2015.
[42] Y-W. Wang, M-S. Liao, C-M. Shu, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 2015, **119**, 2257.

3.2. TECHNOLOGIA OTRZYMYWANIA BIOWĘGLOWODORÓW CIEKŁYCH ZGODNYCH Z DYREKTYWĄ RED II

Osazuwa Osawaru, Anna Zgudka, Monika Nemtusiak, Jacek Kijeński, Antoni Migdał, Ewa Śmigiera, Urszula Mazurek-Smolnik

Instytut Chemii Przemysłowej

Wstęp

W poszukiwaniu nowych surowców i technologii do zaspokojenia szybko rosnącego zapotrzebowania na energię i materiały pędne, coraz większą uwagę poświęca się w ostatnich latach surowcom ze źródeł odnawialnych i sposobom ich przerobu. Podejście to służy zagospodarowaniu najtańszych surowców takich jak odpady rolnicze, leśne, przemysłowe oraz komunalne, sprzyja opracowywaniu nowych zaawansowanych technologii i ochronie środowiska. W przypadku paliwa dieslowskiego dopuszczono do produkcji estrów metylowych kwasów tłuszczowych (FAME) jako dodatku do paliw w ilości 5, a nawet 7%. Ograniczeniem wielkości dodatku FAME jest liczba atomów tlenu w ich cząsteczce. Ponadto w ich produkcji generowane są dodatkowe problemy, związane z *regeneracją* najczęściej stosowanego alkalicznego katalizatora, i wytworzenia gliceryny niewykorzystywanej
w energetyce oraz wymagającej dodatkowego oczyszczenia przed dopuszczeniem na rynek. Niektóre rodzaje FAME nie nadają się do komponowania paliwa dieslowskiego w okresie zimy. Frakcje biowęglowodorów ciekłych można natomiast mieszać z każdym paliwem pędnym bez ograniczeń. Biowęglowodory zaawansowane (advanced biohydrocarbons) są biopaliwami II generacji otrzymywanymi z biomasy – odpadów przemysłu rolniczego i leśnego, jak i również z alg. Są one produktem selektywnego odtlenienia (selective deoxygenation), a następnie uwodornienia i izomeryzacji odpadowych surowców pochodzenia naturalnego. W wyniku destylacji końcowego produktu otrzymuje się, oprócz gazów i nafty, paliwo lotnicze i dieslowskie. W produkcji biowęglowodorów ciekłych nie ma konieczności usuwania i regeneracji katalizatora alkalicznego. Katalizatory do produkcji są zazwyczaj sprawdzone w różnych pokrewnych procesach przemysłowych. Nie ma konieczności przebudowy istniejących instalacji rafineryjnych do prowadzenia w nich produkcji biowęglowodorów ciekłych. Bioweglowodory ciekłe są samodzielnymi paliwami
a ich stosowanie nie wymaga modyfikacji silników wysokoprężnych. Surowce odpadowe wykorzystywane do otrzymywania biowęglodorów mogą być przerabiane na następujące sposoby [1]:

- Fermentacja (przerób mikrobiologiczny). Biomasa jest poddana obróbce termicznej, enzymatycznej albo kwasowej tak by jej składniki, zwłaszcza celulozowe rozkładały się do prostych cukrów
  w procesie hydrolizy. Następnie dodaje się specjalnie zmodyfikowane mikroorganizmy, aby przekształciły w procesie fermentacji cukry znajdujące się w biomasie do biowęglowodorów, w podobny sposób jak w produkcji alkoholi z tą różnicą, że reakcja nie zatrzymuje się na etapie otrzymywania alkoholi.
- Zgazowanie. W tym procesie biomasa jest przerabiana w wysokiej temperaturze do mieszaniny tlenku (II) węgla (CO) i wodoru (H_2). Mieszanina ta określana jako gaz syntezowy jest kluczowym surowcem do otrzymywania związków chemicznych i ciekłych paliw w procesie Fischera-Tropscha.
- Piroliza. Proces przerobu biomasy przebiega podobnie jak w przypadku zgazowania, z tą różnicą, że reakcja prowadzona jest z ograniczonym dostępem tlenu. Produktem jest tzw. bio-olej, który poddaje się hydrorafinacji (najczęściej wodorem) do węglowodorów ciekłych.

- Hydrorafinacja odpadowych związków zawierających grupy karboksylowe (tłuszcze i algi) oraz jedno- lub wieloestrowe grupy (oleje roślinne) do węglowodorów ciekłych. W pierwszym etapie przeprowadza się dekarboksylację i/lub hydroodtlenienie albo selektywne odtlenienie, a następnie produkt poddawany jest uwodornieniu i izomeryzacji do węglowodorowych frakcji paliwowych.

Korzyści społeczno-ekonomiczne stosowania technologii biowęglowodorów:

- zwiększenie poziomu świadomości o efektach należytego wykorzystywania odpadów,
- usprawnienie metod i klasyfikacji segregacji odpadów do dalszego przerobu,
- brak wpływu na bezpieczeństwo i ceny artykułów rolnych,
- w odróżnieniu od paliw I generacji, produkcja paliw II generacji sprzyja powstawaniu nowych miejsc pracy dla rolników, technologów i przemysłu logistycznego,
- zmniejszenie uzależnienia od paliw importowanych (szczególnie z surowców kopalnianych),
- wzrost dochodu lokalnej społeczności dzięki wartości dodanej do materiałów odpadowych,
- biowęglowodory jako efektywniejsze paliwo spalają się w sposób mniej szkodliwy dla środowiska
- redukcja emisji szkodliwych spalin

Podstawowymi surowcami (przynajmniej w Europie) do produkcji biowęglowodorów są odpady rolne i leśne. Zatem ich wytwarzanie nie powinno mieć wpływu na zmianę sposobu użytkowania gruntów rolnych w kraju. Biowęglowodory mają podobny skład jak inne paliwa otrzymane z surowców kopalnianych i mogą być wytwarzane przy zastosowaniu istniejącej infrastruktury do przerobu i transportu bez wielkich zmian.

Dyrektywa RED II (Renewable Energy Directive RED II)

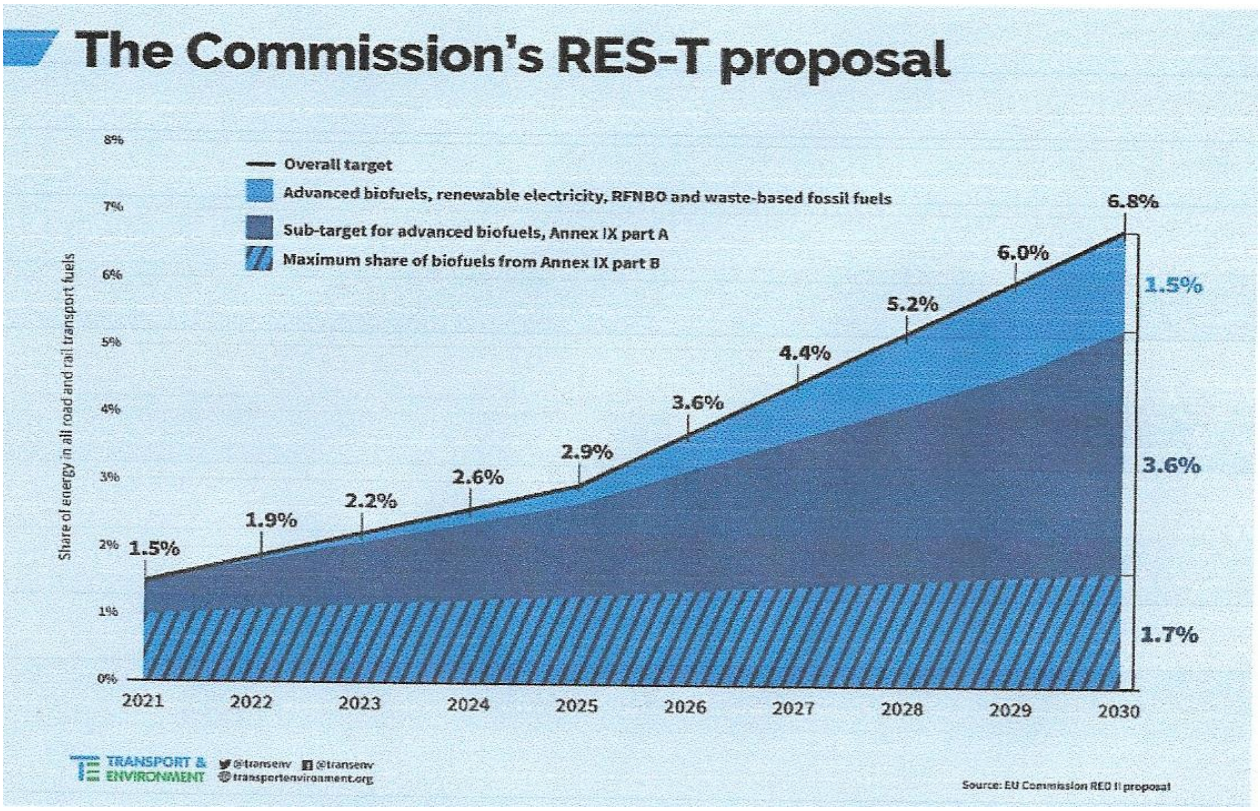
W poszukiwaniu rozwiązań służących ochronie środowiska, redukcji emisji CO_2 i gazów cieplarnianych (GHG), podwyższeniu jakości paliw pędnych przy jednoczesnym zwiększeniu udziału lepszej jakości biowęglowodorów w obrocie paliw Unia Europejska uzgodniła w roku 2017 dyrektywę RED II (**R**enewable **E**nergy **D**irective) jako propozycję odejścia od paliw kopalnianych do roku 2030.

Propozycje dyrektywy RED II dotyczą m.in. zwiększenia udziału produktów wytworzonych z surowców odnawialnych w energetyce i zmian metod rozliczenia nakładów służących temu celowi.

Najważniejsze założenia Dyrektywy:

- Wprowadzenie na poziomie UE wskaźnika 27% udziału energii odnawialnej do 2030 r. Realizacja celu pozostaje w gestii państw członkowskich.
- Rezygnacja z 10% celu ograniczenia emisji w transporcie.
- Stopniowe zmniejszenie możliwości udziału biopaliw I generacji z max. 7% w 2021 do max 3,8% w 2030.
- Uzyskanie wskaźnika min. 1,5% w 2021 do min 6,8% w 2030 dla biowęglowodorów, biogazu, paliw uzyskanych z odpadów kopalnianych i odnawialnej energii elektrycznej.
- Uzyskanie wskaźnika min 3,6% w 2030 dla biowęglowodorów ciekłych.
- Ograniczenie udziału biopaliw otrzymywanych z oleju posmażalniczego, tłuszczy zwierzęcych Kat. I i II oraz melasy do 1,7%.

Rys. 1. Przedstawia propozycje RED II



Rys. 1. Propozycja RED II jako plan wdrożenia źródeł energii II Generacji w Europie do roku 2030

Według propozycji RED II dopuszczone są następujące surowce do wytwarzania biowęglowodorów:

- algi, jeśli są hodowane na lądzie, w stawach lub w fotobioreaktorach,
- frakcja biomasy zmieszanych odpadów komunalnych, z wyłączeniem segregowanych odpadów z gospodarstw domowych, z zastrzeżeniem celów na mocy art. 11 ust. 2 lit. A) dyrektywy 2008/98/WE,
- bioodpady, zgodnie z definicją w art. 3 pkt.4 dyrektywy 2008/98/WE, z gospodarstw domowych podlegające selektywnej zbiórce zgodnie z definicją w art. 3 pkt 11 tej dyrektywy,
- frakcja biomasy odpadów przemysłowych, nienadających się do wykorzystania w produkcji żywności, w tym materiał z detalu i hurtu oraz z przemysłu rolno-spożywczego, rybołówstwa i akwakultury, z wyłączeniem surowców wymienionych w części B,
- słoma,
- obornik i osad ściekowy,
- ścieki z zakładów wytłaczania oleju palmowego i puste wiązki owoców palmy,
- olej talowy i słoma oleju talowego,
- surowa gliceryna,
- wytłoczyny z trzciny cukrowej,
- wytłoczki z winogron i osad winny z drożdży,
- łupiny orzechów,
- łuski nasion,
- kolby oczyszczone z ziaren kukurydzy,

- frakcja biomasy odpadów i pozostałości z leśnictwa i przemysłu opartego na leśnictwie, np. kora, gałęzie, trzebież, liście, igły, wierzchołki drzew, trociny, strużyny, ług czarny, melasa, osad włóknisty, lignina,
- inny niespożywczy materiał celulozowy, określony w art. 2 ust. 2 lit. s),
- inny materiał lignocelulozowy określony w art. 2 ust. 2 lit, r), z wyjątkiem kłód tartacznych i kłód skrawanych,
- zużyty olej kuchenny,
- tłuszcze zwierzęce sklasyfikowane w kategoriach I i II,
- melasa.

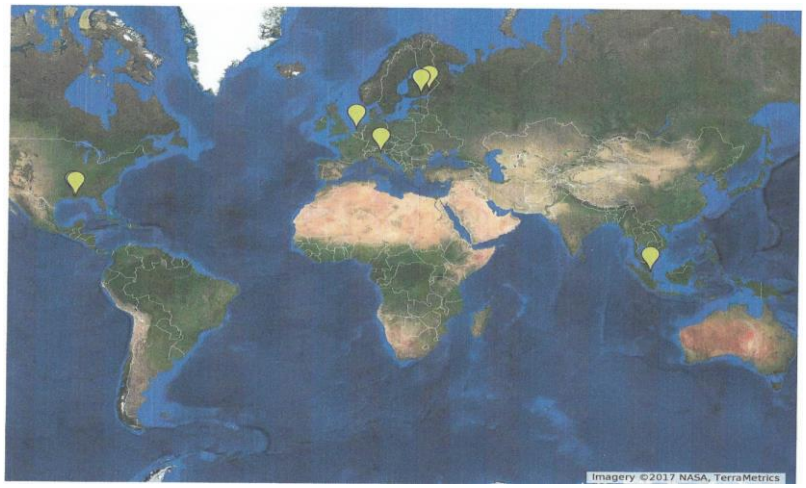
Niektóre zastrzeżenia do Dyrektywy zgłoszone przez środowiska oczekujące bardziej zdecydowanych i jednoznacznych jej zapisów:

- Nie ma określonego terminu całkowitego zakazu biodiesli I generacji wytwarzanych z produktów rolnych od roku 2025.
- Nie ma określonego terminu całkowitego zakazu biopaliw wytwarzanych z produktów rolnych od roku 2030.
- Nie ma strategii zapewnienia kontroli jakości zaawansowanych paliw.
- Nie ma strategii wsparcia zastosowania odnawialnej energii elektrycznej w transporcie.
- Ilość emitowanych gazów cieplarnianych (GHG) związana z pośrednią zmianą użytkowania gruntów (ang. Indirect Land Use Change - ILUC) podana jest tylko w celach sprawozdawczych, a nie rozliczeniowych. Kiedy grunt rolny jest stosowany do produkcji biopaliw, gospodarstwo rolne musi się przenieść na nowe tereny, aby zapewnić aktualne (nawet rosnące) zapotrzebowanie na żywność i paszę dla zwierząt. Dodatkowo, przystosowanie obszaru, dotąd stosowanego do innych celów, do produkcji rolnej odbywa się kosztem lasów, ekosystemów trawiastych, torfowisk, środowisk podmokłych i innych ekosystemów bogatych w węgiel. Zmiana ta powoduje znaczny wzrost emisji gazów cieplarnianych (Green House Gases - GHG) zwany Emisją Pośredniej Zmiany Użytkowania Gruntów (ILUC). Jeśli uwzględnić emisję ILUC, niektóre biopaliwa otrzymywane z produktów rolnych emitują więcej gazów cieplarnianych

  niż surowce kopalniane, dostarczone rurociągami, które miały one zastąpić. Obecnie liczone są bezpośrednie emisje gazów cieplarnianych, a nie te związane z ILUC.

Można przypuszczać, że Dyrektywa RED II jest odpowiedzią na duże zainteresowanie, rozwój i dynamikę wzrostu technologii produkcji biowęglowodorów ciekłych. Węglowodory te mają lepsze właściwości fizykochemiczne i pędne w porównaniu z produktami kopalnianymi. Dodawanie ich do paliw poprawia zatem efektywność spalania paliwa. Mogą one być dodawane do diesla w okresie zimowym (co jest niemożliwe w przypadku większości FAME) i mogą stanowić samoistne paliwo, co jest szczególnie korzystne w przypadku produkcji w instalacjach mobilnych, w miejscach w których brak dostępu do paliw kopalnianych. W ciągu ostatnich lat nowo wybudowane i zaplanowane instalacje wielkotonażowego przerobu surowców odnawialnych w kierunku paliw dedykowane są tylko biowęglowodorom zaawansowanym.

Rys. 2 przedstawia istniejące instalacje na świecie [2]



Rys. 2. Biorafinerie hydrorafinacji olejów i tłuszczów (Hydrotreated Vegetable Oil - HVO) na świecie

Dostępne dane dotyczące instalacji na świecie podane są w Tabeli 1.

Tabela 1. Biorafinerie na świecie

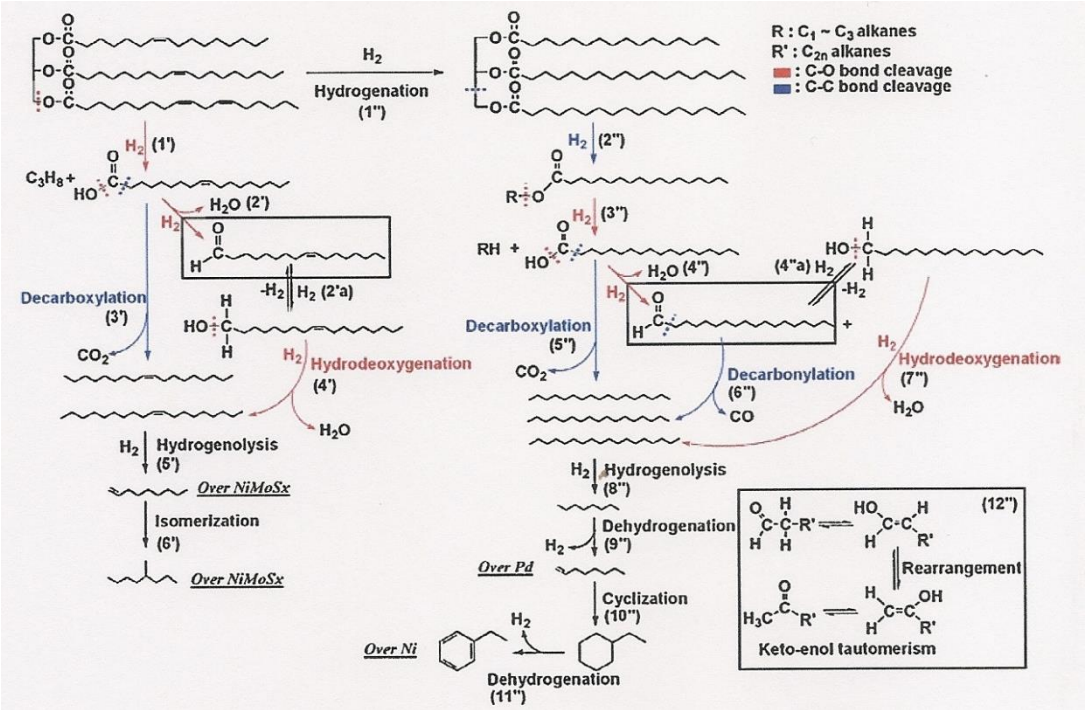
Lokalizacja	Właściciel	Wsad	Technologia	Wydajność	Rok rozpoczęcia
Kilpilahti, Porvoo (Finlandia)	Neste	Olej roślinny i odpadowy tłuszcz zwierzęcy	NEXBTL (opracowana przez Neste)	2 instalacje i wyd. 190000t/rok	Instalacja 1: 2007 Instalacja 2: 2009
Tuas Industrial Area Singapore	Neste	Olej roślinny i odpadowy tłuszcz zwierzęcy	NEXBTL (opracowana przez Neste)	1mln t/rok	2010
Geismar, Louisiana (USA)	Renewable Energy Group (REG) Inc.	Kwasy tłuszczowe	Technologia Dynamic Fuels LLC (Firma JV Syntroleum i Tyson Foods)	250 000 t/rok	2010; Dynamic Fuels LLC ; Firma REG przejęła instalację w 2014
Rotterdam (Holandia)	Neste	Olej roślinny i odpadowy tłuszcz zwierzęcy	NEXBTL (opracowana przez Neste)	1mln t/rok	2011
Norco, Louisiana (USA)	Diamond Green Diesel	Mieszanina niejadalnych olejów roślinnych i tłuszczu zwierzęcego	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	500000t/rok. Zwiększenie produkcji do 900000t/rok w II kw. 2018	2013
Porto Marghera, Venice (Włochy)	Eni	Oleje roślinne, tłuszcze zwierzęce i olej posmażalniczy	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	I Etap 360000t/rok (obecnie) II Etap: 420000t/rok w 2017	2014, Modyfikacja instalacji HON do procesu w 2015
Lappeenranta (Finlandia)	UPM Biofuels	Surowy olej talowy	UPM BioVerno (opracowana przez UPM Biofuels)	100000 t/rok	Styczeń 2015
Paramount, California (USA)	AltAir Fuels	Niejadalne oleje naturalne i odpady rolne	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	130000 t/rok	Początek 2016 r
Uwagi: 1. Petrobras (Brazylia) i Sinopec (Chiny) podają informację o produkcji HVO, ale nie ma danych 2. Niektóre instalacje prowadzą procesy współuwodornienia oleju roślinnego i paliw ze źródeł kopalnianych: - Cepsa: rafinerie w Hiszpanii - Preem: Szwecja - Repsol: Rafinerie w Hiszpanii					

W zaawansowanym stadium rozwoju są następne instalacje (Tabela 2).

Tabela 2. Instalacje w budowie lub planowane

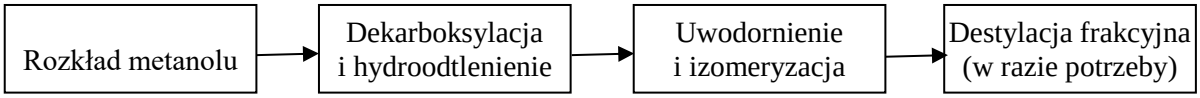
Lokalizacja	Właściciel	Technologia	Wydajność	Rok rozpoczęcia
Plaquemine, Louisiana (USA)	Emerald Biofuels	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	280000 t/rok	Plany ogłoszono w 2012; termin zakończenia nieznany
Fujaira (UAE)	Petrixo	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	250 000 t/rok	Instalacja miała być gotowa w 2017; Nie ma informacji
Sines (Portugalia)	Galp	Współuwodornienie	40 000 t/rok	W budowie. Przewidziany termin uruchomienia 2017
La Mède (Francja)	Total	VeganTM technology (opracowana przez IFP Energies nouvelles i skomercjalizowana przez Axens)	500000 t/rok	2018
Gela (Włochy)	Eni	Ecofining™ Technology (opracowana przez Eni i UOP)	-	W budowie. Uruchomienie w 2018

Zarówno w przypadku otrzymywania biowęglowodorów z odpadów, jak i we współuwodornieniu z olejem z frakcji z ropy naftowej, większość technologii oparta jest na wstępnym selektywnym odtlenieniu surowca w obecności katalizatorów opartych o nikiel osadzony na różnych nośnikach, a następnie uwodornieniu do odpowiednich frakcji węglowodorowch [3]. Proces prowadzony jest pod ciśnieniem, niekoniecznie w cyklu ciągłym. Reakcja dekarboksylacji prawdopodobnie przebiega przez następujące etapy: i) szybkie uwodornienie wiązań C=C nienasyconych kwasów tłuszczowych, ii) szybką hydrogenolizę wiązań C-O do propanu i nasyconych kwasów tłuszczowych, iii) redukcję nasyconych kwasów tłuszczowych do aldehydów, które są w równowadze tautomerycznej z odpowiednimi alkoholami, iv) szybką dekarbonylację aldehydów do nasyconych węglowodorów (głównie C_{17}).
W opisanym mechanizmie etap iii) jest najwolniejszy, zatem decyduje o szybkości reakcji. Aldehydy mogą również tworzyć się w obecności katalizatorów niklowych osadzonych na redukowalnych tlenkach, zarówno na centrach aktywnych metalu jak i na defektach krystalicznych nośnika tlenkowego. Mechanizm transformacji olejów przedstawiony jest na rysunku 3 [4].



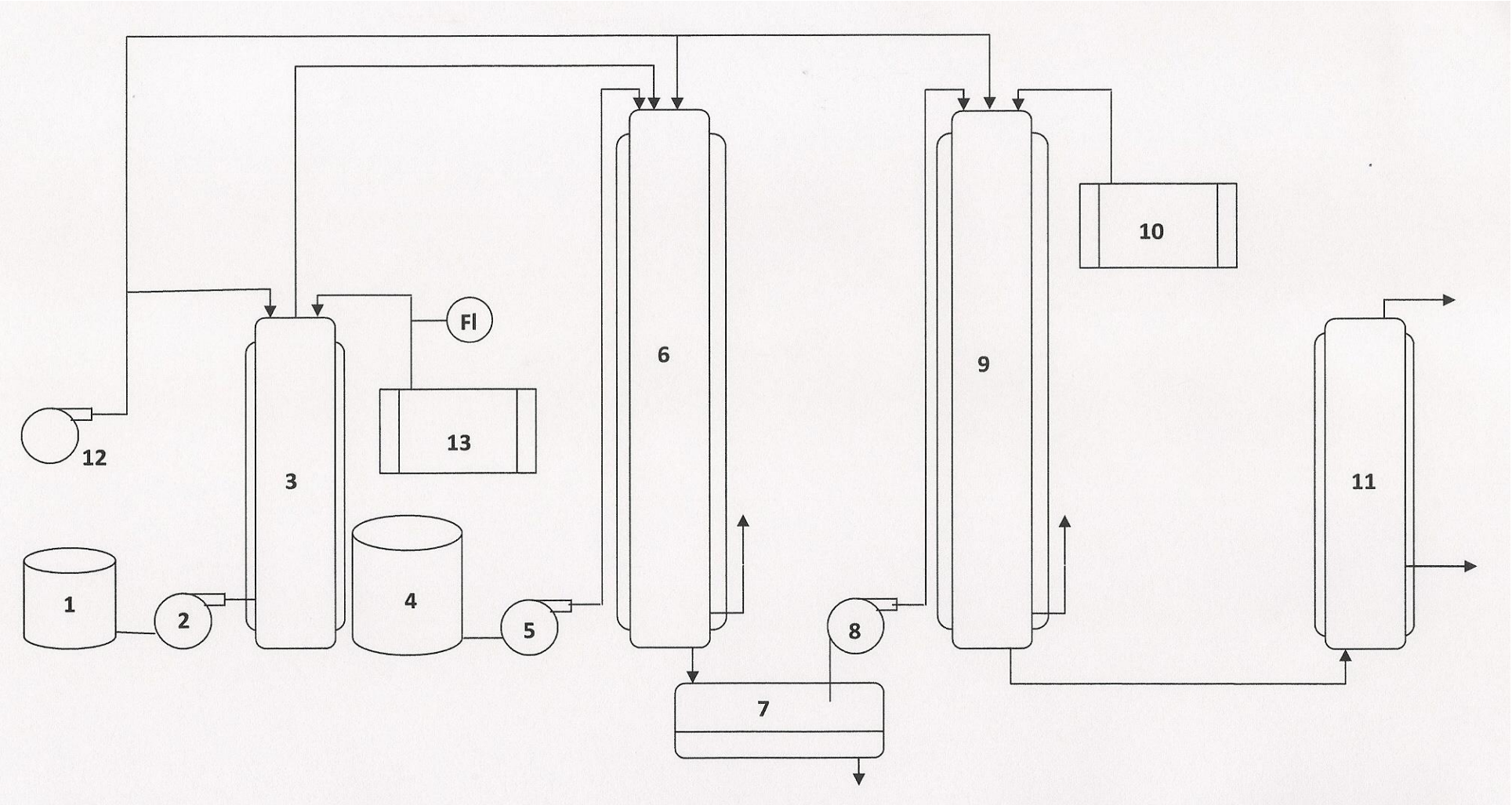
Rys. 3. Kierunki selektywnego odtlenienia w reakcji katalitycznego odtlenienia triglicerydów w obecności katalizatorów Ni, Pd, $CoMoS_x$ i $NiMoS_x$. Przerywane linie oznaczają zerwanie wiązań. Końcowe produkty są przedstawione przy odpowiednich podkreślonych katalizatorach

W Instytucie Chemii Przemysłowej im. Profesora Ignacego Mościckiego w Warszawie opracowano nowatorską metodę otrzymywania biowęglowodorów z odpadowych frakcji olejów i tłuszczów pod ciśnieniem atmosferycznym. W pierwszym etapie przeprowadza się dekarboksylację i hydroodtlenienie surowca w obecności katalizatora tlenkowego przy użyciu mieszaniny wodoru i tlenku węgla (syngazu) otrzymanej w reakcji katalitycznego rozkładu metanolu. Produkt otrzymany w pierwszym etapie poddany jest następnie uwodornieniu i izomeryzacji do biowęglowodorów ciekłych. Otrzymana szeroka frakcja może być destylowana jeśli zawiera dodatkowo frakcje o właściwościach benzyny i paliwa lotniczego. Schemat blokowy reakcji przedstawia Rys. 4.



Rys. 4. Schemat blokowy procesu otrzymywania frakcji węglowodorowej z surowców zawierających kwasy tłuszczowe i ich pochodne

Wszystkie katalizatory stosowane w projekcie były zaprojektowane i przygotowane w Instytucie. Przeprowadzono reakcje otrzymywania biowęglowodorów ciekłych z oleju rzepakowego, palmowego, kokosowego i posmażalniczego. Do biowęglowodorów przerobiono ponadto stearynę, tłuszcz utylizacyjny kat. III oraz mieszaninę oleju palmowego i posmażalniczego (50/50%).
Schemat instalacji przedstawia Rys.5



Rys. 5. Uproszczony schemat instalacji do transformacji surowców zawierających kwasy tłuszczowe i ich pochodne: 1 – zbiornik metanolu, 2 – pompa perystaltyczna, 3 – reaktor rozkładu metanolu, 4 – zbiornik surowca (olej), 5 – pompa nurnikowa, 6 – reaktor dekarboksylacji i hydroodtlenienia, 7 – separator, 8 – pompa nurnikowa, 9 – reaktor uwodornienia i izomeryzacji, 10 – generator wodoru (elektrolizer wody), 11 – kolumna destylacyjna, 12 – pompa powietrzna, 13 – generator azotu

Rozkład metanolu do syngazu

Katalityczny rozkład metanolu przeprowadzono w przepływowym układzie stosując 5% Co/SiO_2 jako katalizator.

Metanol (Chempur) podawany jest za pomocą pompy perystaltycznej z prędkością przepływu 34 ml/h do stalowego pionowego reaktora przepływowego o średnicy Ø = 5,4cm i wysokości 42cm, w którym umieszczono 204 g katalizatora 5% CoO/SiO_2 (WHSV = 0,13 h^{-1}). Do układu wprowadza się również azot (techniczny) jako gaz nośny. Rozkład metanolu następuje w temperaturach poniżej 100°C, ale temperatura procesu jest podnoszona stopniowo do 350°C, aby zapewnić jego całkowity rozkład i wysoką aktywność katalizatora przez kilkadziesiąt godzin.
Znane są inne sposoby rozkładu metanolu z zastosowaniem innych katalitycznych układów tlenkowych (zawierających przeważnie miedź, cynk, tlenek glinu oraz $AlPO_4$), wykorzystujące dodatkowo reforming parowy prowadzące do otrzymywania wodoru i tlenku(IV) węgla [5],

$$CH_3OH + H_2O \longrightarrow CO_2 + 3H_2 \qquad \Delta H = +49\ KJ\ mol^{-1}$$

albo sprzężoną reakcję rozkładu i półspalanie metanolu [6]:
rozkład metanolu

$$CH_3OH_{(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + CO(g)$$
$$\Delta H^0_{298} = +90{,}5\ KJ/mol$$

sprzężony reforming parowy

$$CH_3OH(g) + H_2O(g) \longrightarrow 3H_2 + CO_{2(g)}$$
$$\Delta H^0_{298} = +49{,}3\ KJ/mol$$

półspalanie

$$CH_3OH_{(g)} + 0{,}5O_{2(g)} \longrightarrow 2H_{2(g)} + CO_{2(g)}$$
$$\Delta H^0_{298} = -192{,}5\ KJ/mol$$

Regenerację katalizatora prowadzi się przez suszenie w strumieniu powietrza w temp. 120°C, następnie w 250°C przez 12 h, i dalej w 450°C przez 24 h. W ten sposób katalizator jest w pełni regenerowany do kolejnej reakcji.

Dekarboksylacja i hydroodtlenienie oleju

Najważniejszym etapem transformacji olejów i tłuszczów do węglowodorów, będących składnikami paliw płynnych jest ich dekarboksylacja i hydroodtlenienie. Proces prowadzony jest w pionowym reaktorze z dwoma sekcjami grzewczymi. Surowiec wprowadzany jest do pierwszej strefy reaktora wraz z produktami rozkładu metanolu [wodór i tlenek(II) węgla] gdzie ulega transformacji wobec katalizatora 15% ZrO_2/Al_2O_3 w temp. 385°C, a następnie do drugiej strefy reaktora utrzymywanej w temp. 415°C. W wyniku reakcji olej lub kwas tłuszczowy ulega dekarboksylacji
i hydroodtlenieniu. W wyniku dekarboksylacji wydzielany jest ditlenek węgla, zaś w wyniku hydroodtlenienia woda. Cechą charakterystyczną procesu jest pojawienie się heksametylobenzenu z procentowym udziałem (GCMS) od 6-15% w produktach.

Reakcje można przedstawić w następujący sposób:

Reakcje główne:

$$R\text{-}CH_2\text{-}C(O)OH + H_2 + CO \rightarrow R\text{-}CH{=}CH_2 + H_2O + CO_2$$
$$\Delta H_{(415)} = (-179)kJ/kg_{(kw.\ C18:0)}$$

$$R\text{-}CH_2\text{-}C(O)OH + 2H_2 + CO \rightarrow R\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + H_2O + CO_2$$
$$\Delta H_{(415)} = (-671)kJ/kg_{(kw.C18:0)}$$

Reakcje uboczne równoległe i następcze:
- dekarboksylacja:

$R\text{-}CH_2\text{-}C(O)OH \rightarrow R\text{-}CH_3 + CO_2$ $\Delta H_{(415)}=(-84)kJ/kg_{(kw.\ C18:0)}$

- kraking wiązań nienasyconych kwasów do związków aromatycznych:

$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7C(O)OH \rightarrow$
$CH_3CH=CH(CH_2)_7C(O)OH + CH_3\text{-}C_6H_7$ $\Delta H_{(415)}= (-572)kJ/kg_{(kw.\ C18:3)}$

Skład produktu otrzymanego w procesie dekarboksylacji i hydroodtlenienia oleju rzepakowego oznaczony metodą GC-MS przedstawiony jest w Tabeli 3.

Tabela 3. Skład procentowy produktu dekarboksylacji i hydroodtlenienia oleju rzepakowego [GC-MS]

Produkty	Udział procentowy [%]
Węglowodory nasycone	26,0
Węglowodory nienasycone	63,3
Węglowodory aromatyczne	10,7
Inne związki organiczne	-
Estry	-
Nieprzereagowany substrat	-

Uwodornienie wiązań nienasyconych C=C i izomeryzacja produktu otrzymanego w Etapie I

Otrzymany w Etapie I produkt jest mieszaniną węglowodorów nasyconych i nienasyconych w stosunku, w zależności od surowca ok. 25-35/60-75%. Mimo posiadania odpowiedniej ilości atomów węgla w łańcuchu nie spełnia on wymogów norm właściwości fizykochemicznych i energetycznych dla paliwa dieslowskiego. Dotyczy to zwłaszcza wymogów norm gęstości i pracy w niskich temperaturach warunkujących, że produkt nie zestali się w zbiornikach, przewodach oraz filtrach paliwa (temperatura zablokowania filtra). Zatem konieczne jest następcze uwodornienie. Odpowiednie właściwości użytkowe uzyskuje się przez selektywną izomeryzację uwodornionych węglowodorów w produkcie do ich metylopodstawionych pochodnych. Przykładowe reakcje uwodornienia i izomeryzacji przedstawiają poniższe równania:

$R\text{-}CH=CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3(CH_2)_nCH_3$

$\Delta H_{(415)}=(-1121)kJ/kg_{(C8:1)}$
$\Delta H_{(415)}=(-493)kJ/kg_{(C18:1)}$
$\Delta H_{(415)}=(-470)kJ/kg_{(C19:1)}$

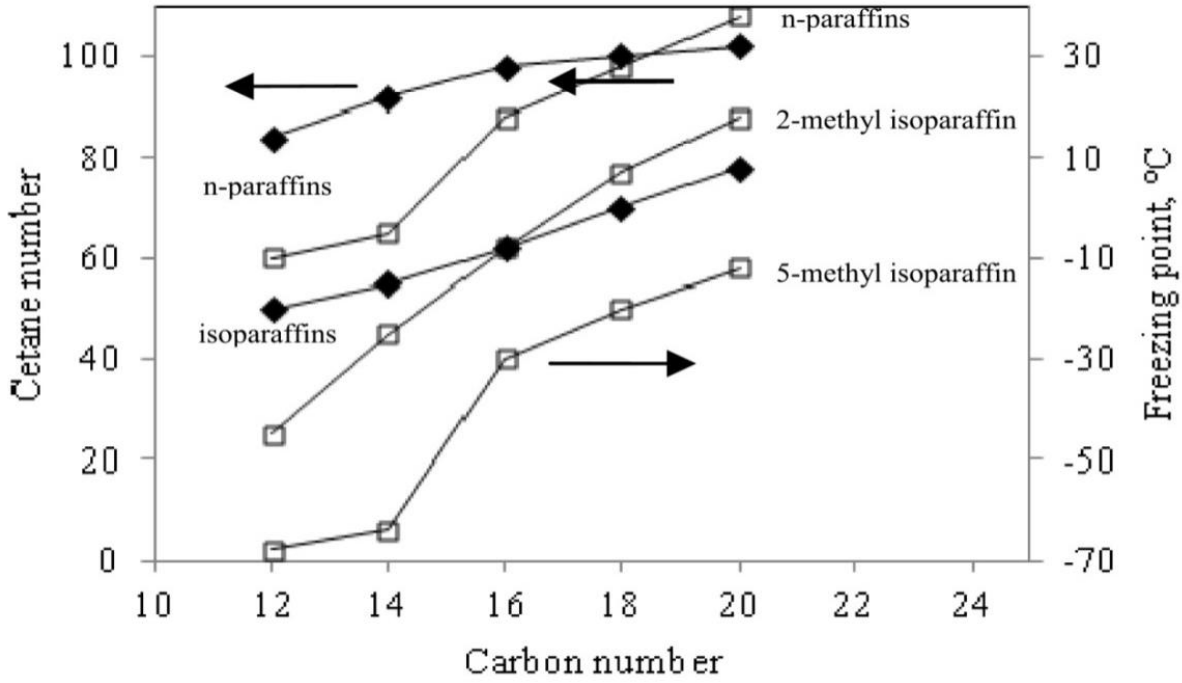
$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_6CH=CH_3 + 3H_2 \rightarrow$
$CH_3(CH_2)_{16}CH_3$

$\Delta H_{(415)}=(-1480)kJ/kg_{(C18:3)}$

Reakcje izomeryzacji:
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3 \rightarrow CH_3CH(\mathbf{CH_3})CH_2(CH_2)_{13}CH_3$

$CH_3(CH_2)_{14}CH_3 \rightarrow CH_3CH_2CH_2CH_2(\mathbf{CH_3})(CH_2)_{12}CH_3$
$CH_3(CH_2)_{14}CH_3 \rightarrow CH_3CH(\mathbf{CH_3})CH_2CH_2(\mathbf{CH_3})(CH_2)_{11}CH_3$

Zależność liczby cetanowej, temperatury zablokowania filtra od stopnia i rodzaju izomeryzacji przedstawiona jest na Rys. 6 [7].



Rys. 6. Zależność liczby cetanowej i temperatury blokowania filtra od izomeryzacji biowęglowodorów ciekłych o odpowiednich długościach łańcucha węglowego

Po dekarboksylacji i hydroodtlenieniu, produkt (mieszanina węglowodorów nasyconych i nienasyconych) wprowadzany jest do trzeciego reaktora, w którym znajduje się katalizator Pd/Al_2O_3 zmodyfikowany kwasem fosforowym (prekursor P_2O_5 powstającego po wyprażeniu) do jednoczesnego uwodornienia wiązań C=C i izomeryzacji nasyconego produktu do metylo-pochodnych parafin. Gazem redukującym w tym etapie jest wodór, ale możliwe jest również zastosowanie mieszaniny gazów pochodzących z katalitycznego rozkładu metanolu. Strefa grzewcza reaktora podzielona jest na dwie części. Górna część, w której zachodzi reakcja uwodornienia utrzymywana jest w temp. 400°C, zaś reakcja izomeryzacji zachodzi w dolnej części w temp. 290-300°C.
Właściwości fizykochemiczne otrzymanego produktu są porównywalne z handlowym paliwem dieslowskim jak przedstawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Właściwości fizykochemiczne oleju napędowego otrzymanego w IChP w porównaniu z produktem handlowym

Parametr	Jednostka miarowa	Olej napędowy handlowy	Olej napędowy IChP
Liczba cetanowa	-	52	58,9
Zawartość siarki	mg/kg	7,9	poniżej 3,0
Zawartość wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych	% (m/m)	2,1	1,7
Zawartość wody	mg/kg	94,0	poniżej 30,0

Zawartość zanieczyszczeń	mg/kg	10,4	poniżej 12,0
Gęstość w temp. 15°C	kg/m^3	832,2	795,6
Temperatura zapłonu	°C	65,5	60,0
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C	mm^2/s	2,561	2,232
Badanie działania korodującego na miedź (3h, 50°C)	stopień korozji	Klasa 1	Klasa 1
Stabilność oksydacyjna	g/m^3	6,0	8,0
Pozostałość po spopieleniu	% (m/m)	poniżej 0,001	poniżej 0,001
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP	°C	-20,0	-4,0
Temperatura mętnienia	°C	-9,0	-3,0
Wydajność (w odniesieniu do UCO)	% (m/m)	-	82,5

Podsumowanie

Przedstawiona technologia zaprojektowana została z myślą o wykorzystaniu odpadowych frakcji surowców zawierających kwasy karboksylowe i ich estry i jest zgodna z założeniami proponowanymi w Dyrektywy RED II. Ma ona wielką szansę stać się narzędziem w realizacji ogólnoświatowego trendu wykorzystywania odpadowych olejów i tłuszczów do produkcji paliw, obniżając tym samym stopień zagrożenia środowiska przez niewłaściwą ich utylizację. Kolejnym etapem rozwoju naszej technologii będzie jej wdrożenie i optymalizacja w instalacji przemysłowej.

Literatura

[1] Huber G.W. NSF. 2008. Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries.

[2] https://biorafineria.blogspot.com/2015/09/hydrotreated-vegetable-oils-hvo-biorefineries.html otwierana 23.11.2017

[3] Kordulis C., Bourikas K., Gousi M., Kordouli E., Lycourghiotis A., Appl. Catal. B, 2016, 181 156-196

[4] Kim S.K., Han J. Y., Lee H., Yum T., Kim Y., Kim J., Appl. Energy 2014, 116, 199-205

[5] Kai Man Kerry Yu i inni, Nature Communications 3:1230; DOI: 10.1038/ncomms2242, 2012.

[6] Liu K., Song C., Subramani V., Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies, John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, 2010.

[7] Sotelo-Boyás R., Trejo-Zárraga F., Hernandez-Loyo F., w "Hydrogenation", http://dx.doi.org/10.5772/48710

3.3. CHEMICZNY RECYKLING ODPADÓW TEKSTYLNYCH

Iwona Rasińska[1], Jacek Kijeński[1], Osazuwa Osawaru[1], Antoni Migdał[1], Piotr Niewiadomski[1]

[1] *Instytut Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego*

Wprowadzenie

Dosłowna realizacja koncepcji gospodarki o obiegu zamkniętym (circular economy) jest z pewnością nierealna. Decydują o tym dość odległe od 100% sprawności wszystkich operacji wchodzących w skład szeroko pojętego recyklingu, począwszy od ich zbiórki i segregacji odpadów a kończąc na operacjach fizycznej i chemicznej ich konwersji oraz brak, w większości przypadków, skutecznych i efektywnych technologii ich wtórnego przerobu. Jednak wytyczne modelu gospodarki o obiegu zamkniętym powinny doprowadzić do znacznej poprawy efektywności wykorzystania odpadów, zarówno tych ze sfery komunalnej, jak i działalności przemysłowej. Choć ubranie jest atrybutem cywilizacji ludzkiej od początku jej istnienia, to problem wykorzystania zużytej odzieży poza jej wtórnym użyciem (second hand) lub degradacją zastosowania (szmaty) pozostaje otwarty – recykling tekstyliów jest jednym z najsłabiej rozwiniętych obszarów recyklingu. A przecież tkaniny oprócz odzieży mają we współczesnym świecie szeroką paletę zastosowań gospodarczych.

W niniejszym rozdziale został przedstawiony stan wiedzy dotyczącej wtórnego przerobu tkanin poużytkowych metodami fizycznymi i chemicznymi oraz perspektywiczne (na dziś) kierunki ich przerobu.

1. Analiza rynku odpadów tekstylnych

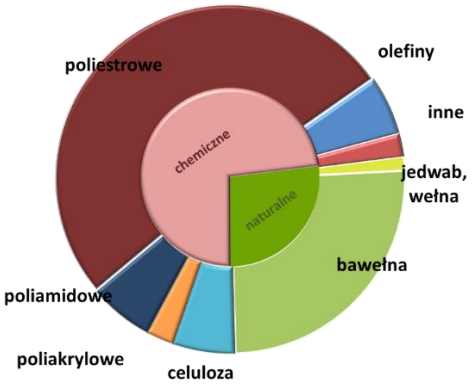
1.1 Rodzaje włókien w produkcji tekstyliów

Tekstylia to podstawowy materiał w wielu dziedzinach, zarówno w życiu codziennym jak i zastosowaniach przemysłowych. Tkaniny to bowiem nie tylko ubrania, ale firany, szmaty do mycia podłóg, torby, buty, tekstylia ze złomowanych samochodów, włókiennicze pokrycia podłogowe, tekstylia używane w szpitalach. Wśród odpadów tekstylnych dużą grupę stanowią odpady czyste, którymi są odpadki produkcyjne, odzież używana, firany, zasłony, itp. Dla tej grupy proces recyklingu nie wymaga dodatkowych zabiegów odkażania chemicznego lub biologicznego. Z kolei te, które przeszły proces użytkowania (trwający kilka/kilkanaście lat) nazywane są odpadami zabrudzonymi. W drugiej grupie znajdziemy dywany, wykładziny oraz tekstylne części ze złomowanych samochodów. Trzecią stanowią odpady tekstylne medyczne, które stwarzają zagrożenie dla środowiska, a ich stan poużytkowy wymaga termicznej utylizacji.

Według katalogu odpadów [1] do grupy odpadów tekstylnych zaliczamy (w nawiasie podano numer grupy odpadów) :

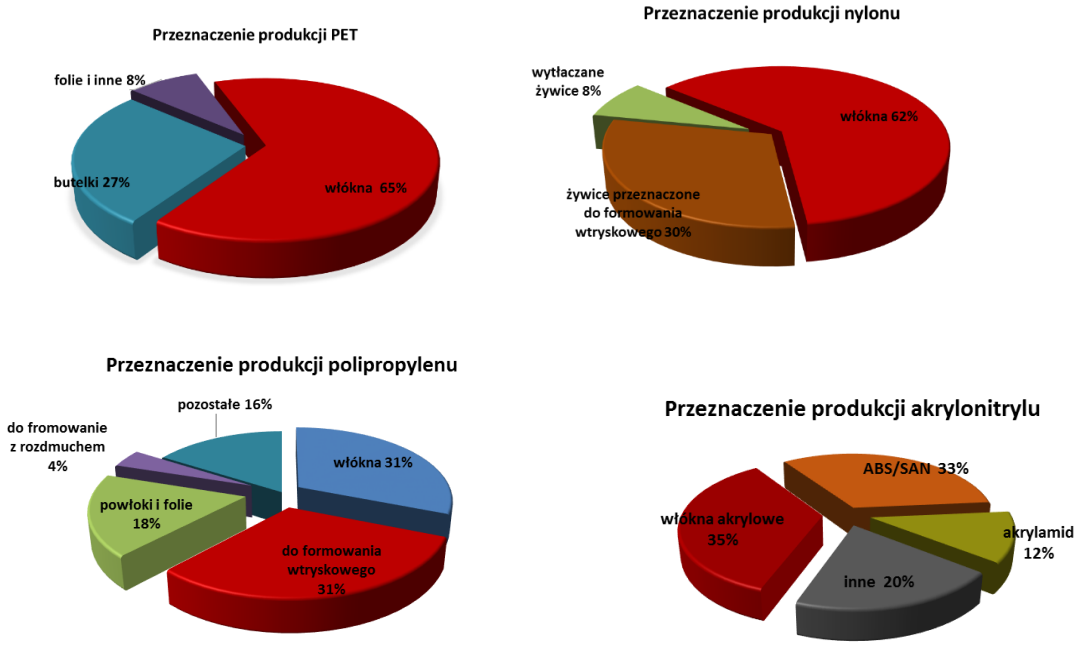
- odpady z przemysłu tekstylnego (04 02)
- odpady z wykańczania inne niż wymienione w 04 02 14 (04 02 15)
- odpady z nieprzetworzonych włókien tekstylnych, z wyjątkiem jednorodnych włókien naturalnych (04 02 21)
- odpady z przetworzonych włókien tekstylnych, z wyjątkiem jednorodnych włókien naturalnych (04 02 22)
- odpady z mokrej obróbki wyrobów tekstylnych (04 02 80)
- opakowania z tekstyliów (15 01 09)
- tekstylia (19 12 08)
- odzież (20 01 10)
- tekstylia (20 01 11)

Produkcja wyrobów tekstylnych z roku na rok wzrasta, obecnie na świecie kształtuje się na poziomie **84 mln ton,** z czego ok. **52 mln ton** to włókna syntetyczne. W niniejszym rozdziale omówiono tylko włókna syntetyczne, gdyż ta grupa razem z włóknami sztucznymi stwarza problem zagospodarowania. Podział włókien ze względu na ich rodzaje prezentuje się następująco:



Światowa produkcja włókien w 2015r :
- 24 mln t **włókien naturalnych**
- 66,5 mln t **włókien sztucznych i syntetycznych** w tym 46,5 mln t **poliestrowych**
- 5,5 mln ton **poliamidowych**
- 5,2 mln ton **celulozowych**
- 2,3 mln ton **akrylowych**

Rys. 1. Udział poszczególnych tworzyw w światowej produkcji włókien [2]



Rys. 2. Struktura przeznaczenia produkcji tworzyw stosowanych jako włókna

W produkcji włókien dominują poliestry i bawełna, z tendencją do wzrostu udziału włókien syntetycznych. Niezależnie obserwuje się spadek produkcji bawełny na cele tekstylne – spadek z 23,6 mln ton w roku 2015 do 22,9 mln w 2016 [3]. Wśród włókien syntetycznych dominują poliestry,
a struktura zużycia PET jest zróżnicowana w zależności od regionów świata. W Azji produkcja włókien pochłania 85% wytwarzanego PET, natomiast w Europie dominuje produkcja opakowań.

1.2 Regulacje prawne recyklingu

W Unii Europejskiej w 2010 roku powstało **2502 mln ton** odpadów komunalnych, wśród których **100 mln ton** to odpady tekstylne. W Polsce (wg danych GUS) w 2014r wyprodukowano **10,330 mln ton** odpadów komunalnych oraz ~350 tys. ton tekstylnych, przy czym biodegradacji uległo 166 tys. ton (ok 50%). Podstawą dalszego zagospodarowania jest selektywna zbiórka odpadów. W 2008r. w systemie selektywnej zbiórki pozyskano 1 tys. ton odpadów tekstylnych z obiektów przemysłowych i 37 tys. ton z gospodarstw domowych.

Odzież stanowi ~2,5% ilości odpadów komunalnych zmieszanych (dane szacunkowe). Ponadto do kontenerów z logo PCK trafia rocznie ok 30 tys. ton tekstyliów, nie ma natomiast dokładnych danych o zbiórce organizowanej przez firmy prywatne. Obecnie wzrasta poziom importu używanej odzieży oraz napływ tanich tekstyliów z krajów Dalekiego Wschodu. Według danych GUS w 2016r import odzieży używanej i innych artykułów używanych wyniósł 85,3 tys. ton. Import szmat i zużytych odpadów z wyrobów włókienniczych, odpady szpagatu i lin to dodatkowe 83,6 tys. ton. Odzież używana klasyfikowana jest jako produkt do odsprzedaży. Jednak ze względu na stopień zużycia jest to towar o krótkim czasie życia i odpowiada za dynamiczny wzrost tonażu odpadów tekstylnych.

Do bilansu poużytkowych odpadów tekstylnych należy włączyć również tekstylia ze złomowanych samochodów. Przyjmuje się, że średnio w jednym samochodzie znajduje się ok. 15 kg tekstyliów o różnym przeznaczeniu. Zgodnie z Ustawą o recyklingu pojazdów wycofanych z eksploatacji od 1 stycznia 2006r. został nałożony obowiązek poddawania recyklingowi 80% materiałów pochodzących z likwidowanych samochodów [4].

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z dnia 16 lipca 2015r. w zabrania składowania na wysypiskach odpadów o wartości opałowej powyżej 6 MJ/kg, a wartość ta dla tekstyliów wynosi średnio 15 MJ/kg [5]. Stosowanymi najczęściej formami zagospodarowania zużytej odzieży są selektywna zbiórka do kontenerów i ponowne użycie, spalanie lub składowanie na wysypiskach. Do 16 lipca 2020r Polska musi ograniczyć ilość składowanych odpadów - do poziomu poniżej 35% w stosunku do masy tych odpadów wytworzonych w 1995 r. [6]

Recyklingowi poddaje się ok. 10%, przy czym do przerobienia nadaje się przynajmniej 50%. Na całym świecie ponad 60% ubrań można ponownie wykorzystać, a kolejne 35% można przetworzyć na czyściwa przemysłowe lub przekształcić w podstawowe włókna w celu wytworzenia nowych produktów.

2. Charakterystyka i recykling włókien syntetycznych

Odpady z włókien syntetycznych i sztucznych generowane są podczas produkcji, a także gdy produkty z nich wykonane są wyrzucane po okresie użytkowania. Ponieważ nie ulegają one rozkładowi, ich utylizacja stwarza problemy środowiskowe. Ponadto syntetyczne polimery są wytwarzane z nieodnawialnych źródeł ropy naftowej, więc ich dostępność zostanie wyczerpana w dalszej przyszłości. Ponowne wykorzystanie i recykling są więc dwoma dominującymi zadaniami przemysłu włókienniczego. Najbardziej popularną technologię recyklingu tej grupy odpadów stanowi technika mechanicznego rozczesywania, rozwarstwiania lub rozdrabniania odpadów, prowadząca do uzyskania produktów użytecznych takich jak włókniny, maty, dodatki wypełniające, wypełnienia w materacach i workach treningowych, wypraski, kompozyty. Główną wadą tego typu recyklingu jest skracanie włókien tak, że pozostaje 3÷5% włókien o długości włókien pierwotnych. Procesowi temu towarzyszy powstawanie znacznych ilości frakcji pylistej, którą można użyć jako jednego ze składników w procesie granulacji nawozów. Odzysk czystych monomerów wyjściowych jest możliwy w odniesieniu do niektórych polimerów stosowanych do wyrobu włókien, a w szczególności do politereftalanu etylenu.

Recykling tej grupy odpadów jest złożony, nie są to bowiem odpady jednoskładnikowe. Po pierwsze oprócz polimerów zawierają składniki metalowe – suwaki, zapięcia, guziki itp., a także

w przypadku dywanów – składniki takie jak spoiwo nieorganiczne oraz lateks. Złożony jest również skład polimerów, co zostało opisane poniżej.

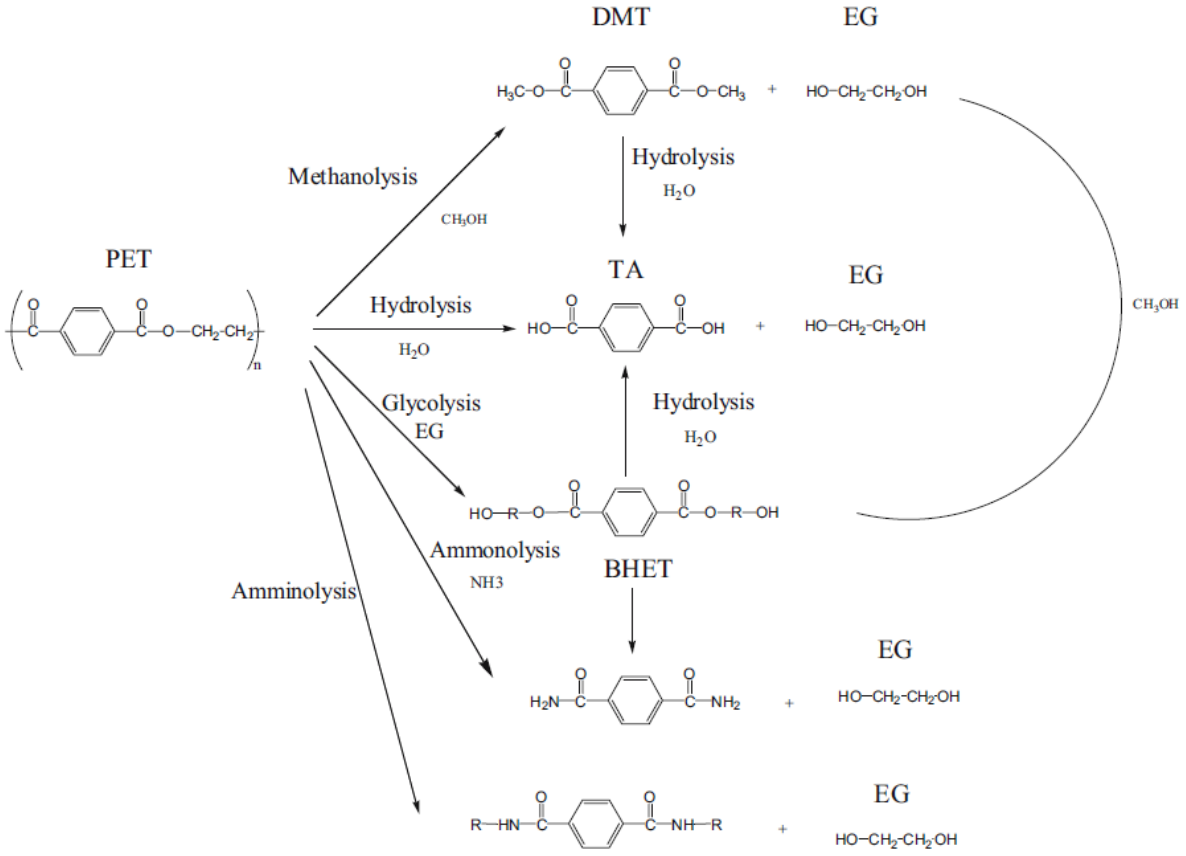
2.1 Włókna poliestrowe

Włókna poliestrowe są względnie jednorodne chemicznie, Dominujące na rynku poliestry to poli(tereftalan etylenu) (PET) i poli(tereftalan 1,4-cykloheksylodimetylenu) (PCDT) - łącznie ponad 95%. Tkaniny poliestrowe mogą zawierać pozostałość chłodziwa stosowanego podczas wyciągania włókien ze stopu, np. fenol. Włókna są matowione poprzez powierzchniowe naniesienie związków tlenkowych, np. nanocząstek TiO_2. Poliester podczas przędzenia, tkania może być również domieszkowany włóknami wiskozowymi, poliolefinowymi i poliuretanowymi. W produkcji odzieży bardzo często stosuję się tkaniny wielomateriałowe np. kora (30% poliester / 70% bawełna), frotte (18% poliester / 82% bawełna), polycotton (55% poliester / 35% bawełna). Nie ma możliwości rozdzielenia tych włókien na innej drodze niż recykling chemiczny.

Z włókien poliestrowych produkowana jest odzież w każdej formie; wyposażenie domu: dywany, zasłony, draperie, koce, prześcieradła i poszewki na poduszki, okładziny ścienne i tapicerka. Inne zastosowania to węże, pasy napędowe, pasy bezpieczeństwa, liny i siatki, nici, linki do opon, tapicerka samochodowa, żagle, wkładki do dyskietek i włókno do różnych produktów, w tym poduszek i mebli, pasy transmisyjne, wzmocnienia (kord) opon.

Recykling odpadów z PET jest powszechnie znany i stosowany, większość rozwiązań dotyczy butelek i opakowań PET. Znane są następujące metody [7,8,9]:

- metanoliza, prowadzona w wysokiej temperaturze i pod ciśnieniem. Uzyskuje się tereftalan dimetylu - surowca do produkcji PET, stosowane temperatury i ciśnienia: 250-400^{o}C, 11-30 MPa (warunki nadkrytyczne) [10] czy 160-200^{o}C (wspomaganie mikrofalami) [11]
- hydroliza w środowisku obojętnym w wysokiej temperaturze i ciśnieniu, w środowisku zasadowym bądź kwaśnym. Otrzymuje się kwas tereftalowy i glikol, np. hydroliza w wodzie nadkrytycznej: 240^{o}C, ciśnienie 3,2MPa [12]
- glikoliza, najczęściej z glikolem etylenowym (EG) uzyskując bis-2-hydroksy-tereftalan etylu, również surowiec do produkcji PET; ale także transestryfikacja glikolem dietylenowym, trietylenowym i propylenowym, a następnie dalsze przekształcenie produktów w nienasycone żywice poliestrowe. [13,14,15]
- amonoliza prowadzona w warunkach 120-180^{o}C ze stężonym amoniakiem, przy ciśnieniu utrzymującym amoniak w temperaturze wrzenia. Otrzymuje się tereftalamid (TAD), który można w dalszych reakcjach przekształcić do cenniejszych produktów – tereftalonitrylu lud diamin [16]
- aminoliza, prowadzona pod ciśnieniem atmosferycznym, np. w kilkuetapowym procesie z monohydratem hydrazyny i cykloheksyloaminą otrzymuje się hydrazydek kwasu tereftalowego [17]. Natomiast podstawiając wielofunkcyjne aminy uzyskuje się produkty przydatne jako utwardzacze żywic epoksydowych [18,19]
- transestryfikacja prowadzona najczęściej z użyciem dioli, glikolu neopentylowego, trimetylopropanu, gliceryny, glikolu dietylenowego i propanodiolu. Uzyskuje się termoutwardzalne żywiec poliestrowe, żywice alkidowe, plastyfikatory oraz poliole do wytwarzania poliuretanów [20,21].



2.2 Włókna nylonowe

Poliamid to materiał jednorodny chemicznie – ponad 98% włókna stawi poliamid. Włókna PA są domieszkowane kopolimerami kaprolaktamu z tlenkiem etylenu. Tkaniny mogą zawierać pozostałość rozpuszczalnika, chłodziwa stosowanego podczas wyciągania włókien: kwas mrówkowy, m-krezol, kwas siarkowy, kwas octowy, etanol. Tkania podczas przędzenia może być również domieszkowana włóknami poliolefinowymi i poliuretanowymi oraz impregnatami heterofazowymi (np. nanocząstki TiO_2 jako filtr UV).

Wyroby nylonowe zazwyczaj produkowane są w kombinacji z innymi przędzami, najczęściej elastanem. Dominujące na rynku poliamidy to poliamidy alifatyczne 6,0 (70% produkcji) i 6,6 (25% produkcji), z których wytwarzane są włókna. Pozostały udział w rynku należy do alifatycznych poliamidów 6.10, 11.0 i 12.0 oraz poliaramidów (np. Kevlar).

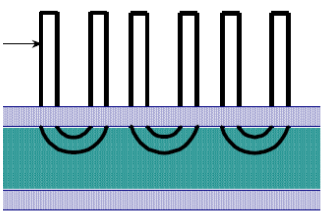
Obecnie z nylonu produkowana jest odzież przeciwdeszczowa, rajstopy, pończochy, stroje kąpielowe, odzież sportowa, koszule, bluzki, swetry. Znacząca część produkcji to również dywany, które są produktami wielomateriałowymi, zawierającymi ok. 48% poliamidów oraz inne składowe. Rocznie na świecie sprzedaje się ok. 4-6 mln ton dywanów, z czego 70% przeznaczonych jest na wymianę starych, które trafiają na wysypiska. Typową strukturę dywanu przedstawia rysunek poniżej:

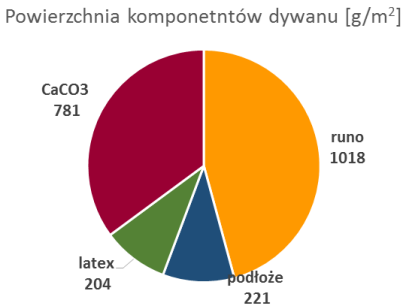
Przędza (PA6 lub PA66)

Pierwsze podłoże (PP)

Spoiwo ($CaCO_3$/latex)

Drugie podłoże (PP)





Runo ma największy udział masowy spośród składowych dywanu. Stosowany do jego wytwarzania materiał poliamidowy jest jednocześnie najdroższym tworzywem sztucznym z punktu widzenia surowcowego. Szacunkowe ceny na kg żywicy z tworzywa są następujące: nylonu 2,50 USD, poliestru 1,20 USD, polipropylenu 0,75 USD, stąd ekonomicznie opłacalny jest recykling polegający na przekształcaniu włókien, zwłaszcza nylonowych, w żywice.

W przypadku nylonów możliwy jest odzysk monomerów na drodze depolimeryzacji, która realizowana jest poprzez potraktowanie surowca strumieniem przegrzanej pary wodnej w obecności katalizatora a powstający w strumieniu destylatu surowy kaprolaktam jest oddestylowany i poddawany ponownej polimeryzacji. Liczne przykłady opisane są w literaturze. W patencie US 5455346 M. Kopietz i in. opisują różne warianty depolimeryzacji w autoklawie pod zmniejszonym ciśnieniem: w środowisku zasadowym w temp. 240-350^{o}C z 20-krotnym nadmiarem wody w temp. 280-330^{o}C, z kwasem fosforowym w temp. 260^{o}C i przepuszczanym strumieniem przegrzanej pary wodnej (360^{o}C), otrzymując kaprolaktam do ~93% wydajności. E. F. Moran [22] opisuje recykling, z zastosowaniem lodowatego kwasu octowego, dywanów zawierających w składzie obydwa nylony – 6 i 6,6.

Nylon 6 i 6,6 mogą być również przekształcone do monomerów na drodze amonolizy [23]. Proces jest prowadzony w obecności amoniaku w podwyższonej temperaturze (300-350^{o}C) i ciśnieniu (3,4-17 MPa). Hendrix i in. opatentowali również proces z udziałem innych komponentów zawierających azot, np. z udziałem pierwszo-, drugo- i trzeciorzędowych amin [24]. H. Bockhorn opisuje termiczną degradację oraz reakcje rozkładu upłynnionego PA6 katalizowane płynnymi katalizatorami (H_3PO_4 lub NaOH) w temperaturze 450°C [25]. Podczas gdy Mukherjee i in. przeprowadzają termiczny rozkład w warunkach heterogenicznych w 250^{o}C z NaOH [26]. Czernik i in. opisują pirolizę w reaktorze ze złożem fluidalnym na katalizatorze KOH/Al_2O_3 w 300 i 700°C, jako produkty otrzymują kaprolaktam, dimery i szereg innych niskocząsteczkowych [27]. Proces jest jednak trudny do przeprowadzenia w mieszaninach polimerów, ze względu na duże zanieczyszczenie produktu.

Depolimeryzacja PA 6,6 jest bardziej skomplikowana, gdyż polimer zbudowany jest z dwóch monomerów. Proces jest poznany ale nie wdrożony do działalności komercyjnej. John Thorburn Craig opisuje proces odzyskiwania kwasu adypinowego w autoklawie ciśnieniowym z użyciem wody i wodorotlenku sodu w 190^{o}C [28]. Ciekły produkt następnie jest ekstrahowany n-butanolem zawierającym 20% wody. Warstwa butanolowa następnie destylowana do odparowania alkoholu, pozostałość destylowana pod zmniejszonym ciśnieniem 60mm Hg w temp. 122-124^{o}C do odzyskania heksanodiaminy z wydajnością 93,1%. Warstwa wodna jest zakwaszana do pH=1 kwasem siarkowym, strącony osad kwasu adypinowego jest filtrowany, przemywany, suszony i rekrystalizowany z wody, otrzymuje się go z wydajnością 90,2%.

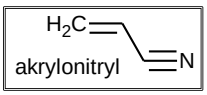
W zespole L. Menga przeprowadzone zostały również prace nad depolimeryzacją nylonu 6,6 w wodzie w warunkach krytycznych, nadkrytycznych i podkrytycznych [29]. W procesie otrzymano kwas adypinowy, heksanodiaminę, cyklopentanon, cykloheptyloaminę, oligomery i osad stały w różnych stężeniach w zależności od warunków. Najwyższe uzyskane stężenie cyklopentanonu – 35% wag. uzyskano w warunkach 380^{o}C, 28MPa, przy jednoczesnym otrzymaniu 67% wag. aminy i 39% wag. oligomerów. Opisana została również metoda oddzielenia PA6 od PA6,6 w patencie 5,889,142 [30].

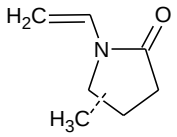
Podsumowując - najpowszechniejszą metodą recyklingu nylonu jest hydroliza w różnych środowiskach. Jest to trudny proces, prowadzony w wysokich temperaturach i nadciśnieniu, potrzebny jest duży nadmiar przegrzanej pary wodnej, proces jest kosztowny a produkty trzeba wydzielać.
W przypadku udziału kwasu potrzebne jest zagospodarowanie dużych ilości nieorganicznych soli.

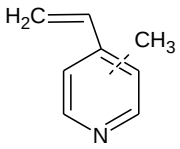
2.3 Włókna akrylowe

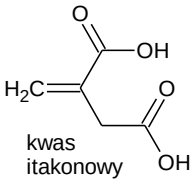
Włókna akrylowe są najbardziej niejednorodne chemicznie - dominujący składnik stanowi powyżej 80% składu, pozostałe komonomery stanowią 3,5-5,5%mol (6-10%mas.) struktury polimeru.

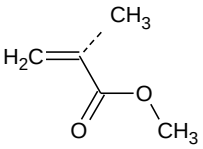
Wśród komonomerów wyróżniamy neutralne: akrylan metylu, metakrylan metylu, octan winylu, które zwiększają rozpuszczalność polimeru w roztworze przędzalniczym, modyfikują morfologię włókien oraz polepszają dyfuzję barwników do włókien. Ich udział mieści się w zakresie 3,5 – 5,5% mol lub 6-10% wag. Oprócz neutralnych monomerów dodawane są jonowe takie jak: p-styrenosulfonian sodu, metaallilosulfonian sodu, 2-metylo-2-akrylamido-propanosulfonian sodu, polepszające barwienie oraz równomierne nasączenie wodą. Ich udział we włóknach barwionych kationowymi barwnikami wynosi 30-50 meq/kg. Dodawane są również kwasy karboksylowe: itakonowy, akrylowy, metakrylowy jako receptory kationowych barwników oraz monomery halogenowe: chlorek winylu, bromek winylu chlorek winylidenu, nadające ognioodporności.

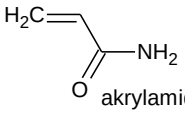


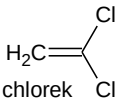

N-winylopirolidon
metylo-N-winylopirolidon

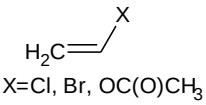

4-winylopirydyna
4-winylopikolina

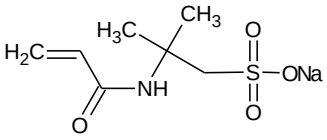


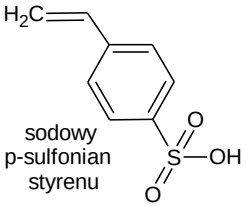

akrylan metylu
metakrylan metylu


akrylamid


chlorek winylidenu


X=Cl, Br, OC(O)CH3
chlorek, bromek,
octan winylu


2-akrylamido-2-metylo-
1-propanosulfonian sodu



Włókna występujące na rynku pod nazwą ACRYLIC mogą zawierać pozostałość rozpuszczalnika stosowanego podczas wyciągania włókien: dimetyloformamidu, węglanu dietylu, 1,3-dioksolan-3-onu, propiolaktonu, γ-butyrolaktamu, γ-butyrolaktonu, ε-kaprolaktamu, dimetylosulfonu, rodanku sodowego, bromku litu, jodku litu. Tkanina ACRYLIC może być również domieszkowana włóknami bawełny, octanu celulozy, wełny, wiskozy, poliamidu, poliestru, poliuretanu lub innymi nie wymienionymi dodawanymi podczas przędzenia lub tkania.

Akryl znany jest też jako syntetyczna wersja wełny, kilkukrotnie od niej tańsza - nie powoduje alergii i uczuleń, nie wymaga specjalnej pielęgnacji, nie gniecie się i nie odkształca, jednak wyjątkowo szybko się zużywa i elektryzuje, jak również nie chłonie wilgoci. Jako włókna na koce i dywany również konkuruje z wełną dzięki dobrej elastyczności, połyskliwości koloru, łatwości prania, odporności na ścieranie i trwałości koloru. Wyrabiane są z niego wszelkie swetry, czapki, rękawiczki, szale
i dzianinowe sukienki. Drugim głównym zastosowaniem PAN jest produkcja włókna węglowego (CF) - 90% włókien powstaje z poliakrylonitrylu. PAN wykorzystuje się również jako włókna do zbrojenia cementu, jako membrany filtracyjne, utlenione włókna PAN do izolacji termicznej i akustycznej, do produkcji filców do filtrowania gorącym powietrzem.

Ze względu na swoje właściwości chemiczne, brak rozpuszczalności w typowych rozpuszczalnikach organicznych, odporność na alkalia odpady z włókien akrylowych nie są łatwe w recyklingu. Również ze względu na złożoność pod względem ilości dodatków nie stosuje się recyklingu chemicznego, jedynie materiałowy.

W ciągu ostatnich dziesięcioleci prowadzono badania nad zastąpieniem rakotwórczego azbestu innymi surowcami w wyrobach cementowych wzmacnianych włóknami. Poliakrylonitryl wydaje się być dobrym zamiennikiem ze względu na wysoką odporność chemiczną w środowisku

alkalicznym, wytrzymałość na rozciąganie i dostateczna przyczepność do kamienia cementowego. Obecność włókien w strukturze mieszanki betonowej prowadzi do:

- redukcji spękań plastycznych i rys skurczowych
- wzrostu odporności na uszkodzenia udarowe i mrozoodporności (skoki temperatury)
- wyższej odporności na korozję i na obciążenie zmęczeniowe

Włókna akrylowe dodane do mieszanki zapewniają tak silne wzmocnienie wtórne, że w wielu aplikacjach mogą zastępować pręty zbrojeniowe tradycyjne lub spawane. Beton jest łatwy do wykończenia, bardzo trwały i odporny na uderzenia. Do innych materiałów włóknotwórczych organicznych zalicza się: celulozę, alkohol poliwinylowy, poliolefiny (PE, PP), politetrafluoroetylen (teflon), poliamidy (aramidy), włókna węglowe.

Włókna poliakrylonitrylowe, ze względu na wysoką wydajność węgla i niską utratę masy w 1000^{o}C są dobrymi prekursorami CF. Aby włókna węglowe były dobrej jakości, stosuje się specjalne włókna akrylowe, tzn. posiadające wysoką masę cząsteczkową 70 000<Mn <260 000 g/mol, niski rozrzut mas i minimalne defekty molekularne na etapie polimeryzacji. Powinny posiadać wysoką wytrzymałość, sprężystość, małą gęstość liniową, szeroki pik egzotermiczny podczas ogrzewania i wysoki uzysk węgla (>50%). Dobrym komonomerem używanym w produkcji PAN jest kwas itakonowy lub akrylan metylu w ilości o 5% wag. Włókna PAN stosowane jako prekursory włókien węglowych

są specjalnie produkowane do tego celu. S. Kim i inn. [31,32], podają przykład otrzymania włókna węglowego z prekursora PAN domieszkowanego kwasem itakonowym. Włókna węglowe są atrakcyjnym materiałem w inżynierii lotniczej, konstrukcjach pojazdów, ze względu na lekkość i dobre właściwości mechaniczne, termiczne i elektryczne. Prekursor na bazie PAN jest mocniejszy niż na bazie taniego tekstylnego PAN. [33] Stosowanie typowego prekursora PAN generuje wysokie koszty, stąd poszukiwane są alternatywne tańsze zamienniki. Hexcel Corporation (Sandy, UT, USA) badali możliwość zastosowania włókien tekstylnych PAN w przemyśle motoryzacyjnym. Właściwości tekstylnych włókien są jednak ograniczone [34,35,36]

2.4 Włókna poliuretanowe

Włókna poliuretanowe występujące pod nazwami Elastan, Spandex lub Lycra są to polimery wytwarzane w reakcji poliestru z diizocyjanianem, zawierający grupy uretanowe -NH-CO-O-, w łańcuchu znajdują się na przemian sztywne (zawierające ugrupowania aromatyczne) i giętkie (polietery albo poliestry) bloki uretanowe. Włókno to posiada 99% odzysku sprężystego i wysoką rozciągliwość (do 500%). Poziom komfortu i zdolności odprowadzania wilgoci w elastanie jest niezrównany i nie występuje w tak dużych ilościach z żadną inną tkaniną.

Tkanin zazwyczaj nie produkuje się z samego elastanu, lecz splata się je z innymi włóknami, np. z nylonem lub wełną. Zazwyczaj tylko niewielka zawartość elastanu jest obecna w tkaninie (2%), istnieją również aplikacje w których udział ten wynosi aż 45%.

Dla odpadowych włókien nie znajdziemy żadnych rozwiązań zagospodarowania, recykling dotyczy głównie odpadowych pianek poliuretanowych sztywnych i miękkich, których w Polsce powstaje ok. 30tys ton rocznie. Oprócz składowania na wysypiskach, gdzie zajmują dużą powierzchnie, stosowaną metodą zagospodarowania PU jest rozdrobnienie i wykorzystanie jako wypełnienie opakowań do wyrobów wrażliwych na wstrząsy, materacy, poduszek, zabawek. Rozdrobnione pianki sztywne stosuje się też jako adsorbery olejów, paliw i innych cieczy. Adsorbery takie mogą być wykorzystane luzem jako proszek lub w rękawach do rozkładania na ziemi. Możliwy jest również recykling chemiczny, czyli rozerwanie wiązań uretanowych i mocznikowych oraz sieciujących poprzez reakcje hydrolizy, alkoholizy, glikolizy, acydolizy i aminolizy. Żaden z tych procesów nie znalazł jednak dotychczas zastosowania na skałę przemysłową. Jedynym wykorzystywanym w przemyśle procesem recyklingu surowcowego jest glikoliza, której produktami są mieszanina oligouretanoeteroli o budowie zbliżonej do budowy półproduktów wcześniej użytych w syntezie. Stosuje się również zgazowanie, pirolizę i uwodornienie [37,38].

2.5 Włókna poliolefinowe

Włókna poliolefinowe w składzie zawierają co najmniej 85% wag etylenu, propylenu lub innego monomeru o budowie CH_2=CH-R. Najbardziej powszechnymi włóknami poliolefinowymi są polipropylenowe oraz polietylenowe. Mniej popularne poliolefiny to: poli(1-buten), poli(3-metylo-1-buten), poli(4-metylo-1-penten) - związki te, mimo iż znalazły zastosowanie w produkcji folii, rur, wyposażenia medycznego, tacek do kuchenek mikrofalowych, nie stały się produktem masowym.

Do włókien PP dodawane są stabilizatory UV oraz termiczne: 2,6-di-tert-butylo-p-cresol, butylideno di(3-metylo-6-tert-butylo fenol). Stabilizatory aminowe rozbudowane przestrzennie przeciwko promieniowaniu UV (zwane jako HALS hindered amine light stabilisers). Tkaniny poliolefinowe ze względu na właściwości hydrofobowe są poddawane obróbce plazmą gazową (tlen, azot, amoniak), dzięki czemu wprowadza się polarne grupy i powierzchnia staje się hydrofilowa. Włókna poliolefinowe produkuje się również z blend polimerów w celu polepszenia właściwości. Do włókien PP dodaje się 2-3% HDPE , do 20% PET oraz 10-40% polilaktydu (wytworzenie częściowo biodegradowalnych włókien).

Zastosowanie poliolefin w odzieży jest niewielkie, np. ściereczki, runo dywanów (obok nylonu), tkaniny higieniczne. Z PP produkuje się odzież sportową, stroje kąpielowe, kombinezony nurkowe i lekkie ubrania dla wspinaczy. Nie absorbują wilgoci, zatem wilgoć jest transportowana ponad warstwę PP do chłonnej warstwy zewnętrznej i pot przechodzi ze skóry przez ubranie daje uczucie komfortu i suchości. Ponadto używa się ich do zastosowań medycznych: chirurgiczne fartuchy, plastry i bandaże, szwy (do zamykania ran), implanty naczyniowe (do naprawy naczyń krwionośnych) czy sztuczne płuca.

Główną wadą włókien PP jest trudność farbowania i drukowanie na nich, są bowiem odporne na wiele substancji chemicznych, w tym barwniki. Barwienie następuje poprzez zmieszanie drobnych cząstek pigmentu z polimerem.

Inna stosowana ścieżka zagospodarowania włókien PP to zbrojenie cementów. Dodatek włókien polipropylenowych eliminuje stosowanie drogiego i często nieefektywnego zbrojenia przeciwskurczowego z siatki stalowej. W tej aplikacji stosowane są o odpowiedniej długości, wytłaczane z czystego granulatu PP.

Podsumowując omówienie odpadów z tekstyliów i przemysłu włókienniczego, pokazano, że jest to odpad wielomateriałowy, o złożonym składzie chemicznym. Ponadto może zawierać wtrącenia w postaci guzików, suwaków, zapięć, konieczne do usunięcia w recyklingu mechanicznym, ale możliwe do pozostawienia w recyklingu chemicznym. Dla każdej grupy włókien obecnie stosowane są inne sposoby zagospodarowania, często zmniejszające cenę końcowych wyrobów z recyklingu. Dzięki recyklingowi chemicznemu możliwy jest odzysk monomerów lub przekształcenie do innych związków organicznych, o wyższej wartości rynkowej. Jest to również możliwość zagospodarowania odpadów zużytych, częściowo zdegradowanych, nie nadających się do powtórnego użycia ani do przerobienia metodami mechanicznymi.

3. Termochemiczny rozkład odpadów tekstylnych prowadzony w IChP

Celem badań prowadzonych w IChP jest opracowanie efektywnej metody komplementarnego zagospodarowania odpadów tekstylnych, składających się z mieszanych komponentów syntetycznych i naturalnych. Badania nad recyklingiem frakcji syntetycznej odpadów ukierunkowano na syntezę związków organicznych, będących gotowymi surowcami lub półproduktami w przemyśle chemicznym, farmaceutycznym. Pożądanym byłoby opracowanie uniwersalnego rozwiązania powalającego na przetwarzanie włókien z pominięciem etapu wstępnej segregacji. Badania wykazały jednak, że efektywniejsze jest poddawanie rozkładowi oddzielnych grup polimerowych. Poniżej

przedstawione zostały wstępne wyniki zagospodarowania włókien poliestrowo-bawełnianych, obejmujące metanolizę komponentu poliestrowego (opartą na literaturowych doniesieniach dotyczących recyklingu opakowaniowego PET) i ekstrakcyjne oczyszczanie składowej bawełnianej. Prowadzone są dalsze badania nad zagospodarowaniem części bawełnianej, a także aplikacją wydzielonego DMT.

W badaniach nad termochemicznym rozkładem odpadów tekstylnych poliestrowo-bawełnianych, zastosowano tekstylia składające się z 50% PET i 50% bawełny. Celem badań było otrzymanie szarży produktu oraz wydzielenie DMT od części bawełnianej, zoptymalizowanie sposobu oczyszczania produktu. Reakcję metanolizy prowadzono w autoklawie wysokociśnieniowym o pojemności 750ml w atmosferze azotu. Autoklaw wyposażony był w elektroniczny manometr (pomiar ciśnienia do 250 bar), termoparę oraz ogrzewanie realizowane poprzez łaźnię olejową.

W przeprowadzanych doświadczeniach stosowano parametry:

- stosunek molowy metanolu do PET 37:1 – 148:1
- temperatura procesu 150 – 215°C.
- udział katalizatora 0 – 3% wag. (w przeliczeniu na PET)
- czas reakcji 2 – 4 godziny

Wydajność liczono ze wzoru:

$$W = \frac{\frac{mDMT}{MDMT}}{\frac{mPET}{MPET}} * 100\% = \frac{mDMT}{194{,}2\,{}^{g}/_{mol}} * \frac{192\,{}^{g}/_{mol}}{mPET} * 100\% = \frac{mDMT}{mPET} * 98{,}9\%$$

Gdzie:
mDMT – masa otrzymanego produktu - DMT
mPET – masa PET użytego do reakcji
MPET - masa molowa jednostki powtarzalnej PET,
MDMT – masa molowa DMT

Rys. 3. Układ do metanolizy PET

Przeprowadzono reakcje materiału 50/50 w następujących warunkach;

Tabela 1. Wyniki metanolizy PET 50/50 w autoklawie wysokociśnieniowym

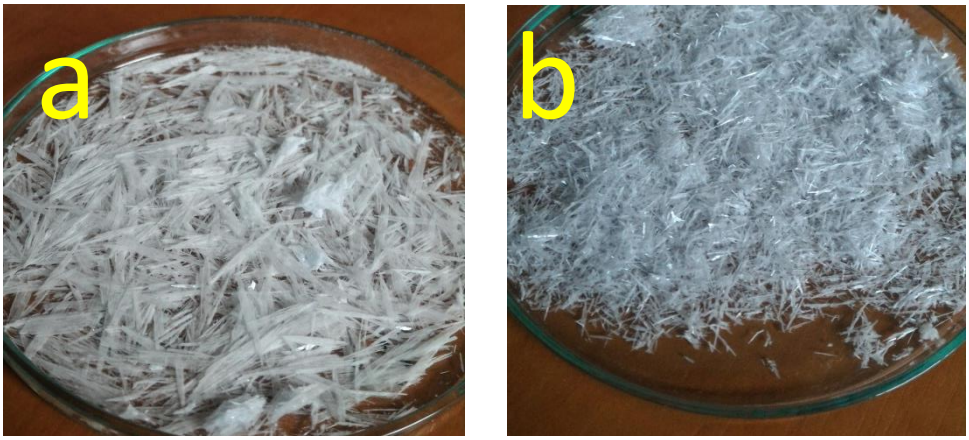
Lp.	Stosunek molowy metanol: PET	Katalizator [% wag.]	Czas reakcji	Temperatura [^{o}C]	Wydajność [%]
1	148,2 : 1	3	2h	215	73,2
2	148,2 : 1	3	2h	200	79,1
3	148,2 : 1	3	2h	185	**81,9**
4	74,1 : 1	3	2h	200	72,4
5	74,1 : 1	3	2h	185	**81,1**
6	74,1 : 1	3	2h	150	45,3
7	74,1 : 1	3	4h	150	65,3
8	55,6 : 1	3	2h	185	68,6
9	37,1 : 1	3	2h	185	48,5
10	74,1 : 1	1	2h	185	**80,2**
11	74,1 : 1	0	2h	185	**79,3** [a)]
12	74,1 : 1	0	2h	185	**80,7** [b)]

a) do reakcji użyto metanol odzyskiwany z poprzednio prowadzonych reakcji

b) do reakcji użyto metanol czysty

Najwyższą wydajność DMT uzyskano prowadząc reakcję w temperaturze 185°C (81,1%). Podwyższenie temperatury do 200 i 215°C nie podniosło wydajności, natomiast obniżenie do 150°C spowodowało prawie dwukrotny spadek wydajności reakcji. Najlepszy okazał się 91- i 148 - krotny nadmiar molowy metanolu. Zmniejszenie nadmiaru metanolu do 55-krotności i 37-krotności spowodowało spadek wydajności do odpowiednio 68% i 48%. Po zoptymalizowaniu temperatury i nadmiaru metanolu przeprowadzono także badania z mniejszą ilością octanu cynku - 1% wag oraz bez katalizatora.
We wszystkich reakcjach uzyskano wydajności zbliżone do 80%. Może to oznaczać, że reakcja termochemicznego rozpadu PET nie wymaga obecności katalizatora, a zachodzi sama na skutek wysokiej temperatury.

Zaobserwowano (rys. 4), że w wyższych temperaturach produkt, mimo dwukrotnej rekrystalizacji, jest zabarwiony na niebiesko. Może to wynikać z tego, że w wyższych temperaturach uwalnia się większa ilość barwnika z tkaniny.



Rys. 4. Krystaliczny wydzielony DMT po reakcji w temperaturze: a) 150°C; b) 200°C

Oczyszczanie produktu po reakcji z użyciem materiału 50% PET / 50% bawełna

Po zakończonym procesie, po schłodzeniu reaktora, DMT wypadał w postaci kryształów osadzonych na bawełnie, trudnych do oddzielenia. DMT rozpuszczał się na gorąco w metanolu, jednak podczas sączenia na lejku bądź dekantowania bardzo szybko krystalizował ponownie (metanol szybko się ochładzał). Została opracowana metoda z użyciem koszyczka z siatki metalowej. Koszyczek z produktem (bawełna + DMT) umieszczono w zlewce na mieszadle magnetycznym, uzupełniono metanolem, tak by jego poziom całkowicie przewyższał wysokość materiału. Całość podgrzewano w łaźni wodnej do 60°C przez minimum pół godziny. Następnie usunięto koszyczek ze zlewki i odciśnięto metanol bezpośrednio do roztworu, dzięki temu DMT rozpuścił się na gorąco w metanolu i pozostał
w roztworze. Gorący roztwór metanolu schłodzono w celu krystalizacji DMT. Po kilkunastu godzinach kryształy DMT odsączono na lejku Büchnera. Powtórzono etap przemywania bawełny oraz krystalizacji DMT a przesącz metanolowy zatężono pod zmniejszonym ciśnieniem na wyparce obrotowej, ochłodzono i wydzielono krystaliczną formę DMT. Krystaliczny produkt suszono w temperaturze 60°C przez minimum 24h.

Rys. 5. DMT na bawełnie bezpośrednio ochłodzeniu reaktora

Przeprowadzono również metanolizę opakowaniowego PET. Wyniki badan przedstawiono w tabeli Tabela 2.

Tabela 2. Zestawienie wyników metanolizy w autoklawie wysokociśnieniowym dla materiałów z włókien 100% PET i butelek plastikowych PET

Lp.	Materiał	Metanol: PET [mol/mol]	Katalizator [% wag.]	Czas reakcji [h]	Temperatura [^{o}C]	Wydajność [%]
1	Włókna	74,1:1	3	2	170	64,1
2	Włókna	74,1:1	3	2	185	46,3
3	Włókna	74,1:1	3	4	185	51,7
4	Butelka	74,1:1	3	2	185	73,7
5	Butelka	74,1:1	3	4	185	81,5

Metanoliza butelek PET prowadziła do otrzymania produktu z ponad 80% wydajnością (dla reakcji trwającej 4 godziny). Zarówno w przypadku krótszej jak i dłuższej reakcji otrzymano biały krystaliczny produkt, w roztworze poreakcyjnym nie zaobserwowano widocznych oligomerów, sam roztwór był lekko zabarwiony barwnikiem zawartym w butelce.

Podsumowanie

Stosowane dotąd warunki metanolizy odpadowych butelek z PET, zgodnie z doniesieniami literaturowymi [39,40] i opisami patentowymi były znacznie ostrzejsze (zbliżone do parametrów nadkrytycznego metanolu: 250-320^{o}C, 10-22 MPa) od stosowanych przez nas. Niekatalityczny proces według metody IChP prowadzi ponadto do czystego produktu, nie zawierającego oligomerów, a opracowana metoda ekstrakcji na gorąco pozwala oddzielić w prosty sposób część bawełnianą od wydzielonego monomeru. Otrzymany w wyniku dwustopniowej krystalizacji DMT jest czysty i gotowy do użycia w dalszych etapach modyfikacji. Może on być powtórnie użyty w procesie polimeryzacji, jak i do syntezy innych pochodnych. Aktualnie prowadzone są badania nad wykorzystaniem DMT do otrzymywania plastyfikatorów PCV nie zawierających ftalanów oraz nad procesami jego polikondensacji do poszukiwanych polimerów inżynieryjnych o specjalnych zastosowaniach.

Ważnym sektorem w procesie systemowego zagospodarowania tkanin odpadowych jest wtórny przerób tekstylnych odpadów poliamidowych. Można go realizować na drodze termolizy odpadów stałych bądź roztworzonych w odpowiednim rozpuszczalniku. Głównymi produktami termicznego rozkładu poliamidów w prowadzonych przez Instytut badaniach są cyklopentanon i ε-kaprolaktam. Ze względu na trwanie postępowania patentowego, szczegółowe wyniki zostaną przedstawione w dalszych pracach, podobnie jak wyniki równolegle prowadzonych badań nad degradacją tkanin zawierających włókna akrylowe (PAN).

Efektywny przerób zużytych tkanin, a także obuwia, wobec sięgającego setek tysięcy ton strumienia tych odpadów rokrocznie trafiającego na szeroko pojęte składowiska (wliczając w to miejsca niedozwolone), bądź przerabianego najprostszymi metodami przez operatorów rynku wtórnego, jest niepojętym dotąd wyzwaniem dla gospodarki komunalnej i przemysłu. Syntetyczne, ale też naturalne składniki włókien ubraniowych i odpadów obuwniczych ze względu na swoją budowę chemiczną mogą być wtórnym źródłem wielu cennych chemikaliów, ale i składników współczesnych materiałów (napełniacze, impregnaty, itd.). Posiadające duży potencjał aplikacji wyniki uzyskane w badaniach w Instytucie Chemii Przemysłowej im. prof. Ignacego Mościckiego bardzo dobrze wpisują się w tę perspektywę. W planie przewiduje się opracowanie metod zagospodarowania, a tym samym utylizacji wszystkich powszechnie stosowanych odpadów tekstylnych i obuwniczych. Prezentowany materiał jest równocześnie zaproszeniem do współpracy skierowanym do wszystkich

operatorów wtórnego rynku odzieży, tkanin i pozostałych asortymentów ubraniowych, a także firm zagospodarowujących innego rodzaju odpady tworzy polimerowych.

Literatura

[1] Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 9 grudnia 2014 r. w sprawie katalogu odpadów
[2] CIRFS Europan Man-made fibres Association 2015r, Polska Izba Konopii, textileworld.pl
[3] Polska Izba Lnu i Konopii, 2016 – Gdynia Cotton Association
[4] Dz.U. 2005 nr 25 poz.202 – wraz z późniejszymi zmianami.
[5] Dz.U. 2015 poz. 1277 – wraz z późniejszymi zmianami.
[6] Dz.U. 2012 poz. 676 – wraz z późniejszymi zmianami.
[7] A.M. Al-Sabagh, F.Z. Yehia, Gh. Eshaq, A.M. Rabie, A.E. ElMetwally *Egyptian Journal of Petroleum* (2015) Review: Greener routes for recycling of polyethylene terephthalate
[8] S. Ho Park, S. Hun Kim, *Fashion and Textiles,* 2014, 1:1
[9] C.Lorenzetti, P. Manaresi, C.o Berti, G. Barbiroli, *Journal of Polymers and the Environment*, January 2006, **14**, 1
[10] Y. Yang, Y.Lu, H. Xiang, Y. Xu, Y. Li, *Polymer Degradation and Stability* **75** (2002) 185–191
[11] M. Siddiquia, H.Redhwib, D. S. Achiliasc, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **98** (2012) 214–220
[12] Y.Liu, M. Wang, Z. Pan, *J. of Supercritical Fluids* **62** (2012) 226– 231
[13] M. Ghaemy , K. Mossaddegh, *Polymer Degradation and Stability* **90** (2005) 570-576
[14] G.Xia, M. Lua, C. Sun, *Polymer Degradation and Stability* **87** (2005) 117-120
[15] R. López-Fonseca, I. Duque-Ingunza, B. de Rivasa, S. Arnaiz, J.I. Gutiérrez-Ortiz, *Polymer Degr. and Stability* **95** (2010) 1022-1028
[16] K.P.Blackmon. D.W.Fox, S.J.Shafer, U.S. Patent 4973746
[17] A.S.Goje, A.Thakur, T.M.Patil, S.Mishra, *J.Appl.Polym.Sci*., 2003, **90**, 3437-3444
[18] E.Fabrycy, T.Spychaj, R.Pilawka, *Polym.Recycling*, 2001, **6**, 49-56
[19] T.Spychaj, E.Fabrycy, S.Spychaj, M.kacperski, *J.Mater.Cycles Waste Manage*., 2001, **3**, 34-31
[20] K.Chikara, I.Kei. N.Reijiro, Y.Ichiro, N.Nobushige, Prog.Organic Coatings 2002, 45, 185-191
[21] G.P.Speranza, R.A.Grigsby Jr, M.E.Brennan, US Patent 4485196, 1984
[22] E. F. Moran, US Patent 5310905
[23] R. J. McKinney, E. I. DuPont de Nemours, U.S. Patent 5,302,756 (1994).
[24] J. A. Hendrix, M. Booij, and Y. H. Frentzen, U.S. Patent 5,668,277 (1997).
[25] H. Bockhorn i in. A. Hornung, U. Hornung, J. Weichmann , *Thermochimica Acta* 337 (1999) 97, 110
[26] A.K. Mukherjee, D.K. Goel, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 22 (1978)
[27] S. Czernik, C. C. Elam, R. J. Evans, R. R. Meglen, L. Moens, K. Tatsumoto, *J. Analytical and Applied Pyrolysis*, 46, 51 (1998).
[28] John Thorburn Craig, US patent 3,223,731, 1965r
[29] Polymer Degradation and Stability 83, 2004, 389–393
[30] Y. Mohajer; T. P.Izod, W.B. Fisher, S. M. Hacke, Patent 5 889 142
[31] S. Kim, S. Y. Kim, S. Lee, S. Jo, Y.-Ho. Im, H. -S. Lee, *Polymer***, 56**, 2015, 590-595 ;
[32] S. Kim, S. Y. Kim, S. Lee, S. Jo, Y.-Ho. Im, H. -S. Lee, Patent US 2012/0288434
[33] E. Frank, F. Hermanutz, M. R. Buchmeiser, *Macromolecular Journals*, Review, 297, 2012,493–501
[34] C. D. Warren et al. ‘‘Multi-task Research Program to Develop Commodity Grade, Lower Cost Carbon Fiber’’, in Proceedings of the SAMPE Fall Technical Conference, Memphis, 2008
[35] H. Dasarathy et al. ‘‘Low Cost Carbon Fiber from Chemically Modified Acrylics’’, in: Proceedings of the International SAMPE Technical Conference, Baltimore, USA, 2002.
[36] P. Bajaj, D. K. Paliwal, A. K. Gupta, *Appl. Polym. Sci*. 1998**, 67**, 1647
[37] J.Datta, M.Rohn, *Polimery*, 2008, **53**, nr 11—12
[38] J.Datta, K.Pniewska, *Polimery,* 2008, **53**, nr 1

[39] G.Minoru, U.Royosuke, Y.Fumitoshu, K.Yuichi, M.Wataru, O.Setsuo, J.P.Patent 2003064, 2003
[40] Y.Yang, Y.Lu, H.Xiang, Y.Xu, Y.Y.Li, Polym.degrad.Stabil., 2002, 75, 185-191

Rozdział IV: Działania wzmacniające pozycję konkurencyjną. Zarządzanie innowacjami

4.1. JAK SZTUCZNA INTELIGENCJA ZMIENIA PRZEMYSŁ CHEMICZNY?

Grzegorz Kądzielawski

Grupa Azoty S.A., Tarnów

Światowe trendy w obszarze rozwoju sztucznej inteligencji

Niedawno świat obiegła informacja, że Sophie, wykorzystujący sztuczną inteligencję (ang. *artificial intelligence*, AI) robot humanoidalny stworzony przez firmę Hanson Robotics, otrzymała obywatelstwo Arabii Saudyjskiej. Tym samym przejdzie do historii jako pierwszy robot, który może się poszczycić takim wyróżnieniem. Zapracowała na nie wystąpieniem podczas forum "Future Investment Initiative". Był to jej pierwszy publiczny występ i od razu zrobiła tak duże wrażenie, że natychmiast przyznano jej obywatelstwo Arabii Saudyjskiej. Wskazać jednak należy, że już kilka miesięcy wcześniej akt urodzenia otrzymał robot Fran Pepper. I nie jest to historia z filmu sience fiction, tylko fakt, który miał miejsce w Belgii. Robot ma rodziców, a są nimi Astrid Hannes i Francis Fox. To dwójka naukowców, która pracuje na uniwersytecie PXL. Pepper został zatrudniony w recepcji uniwersytetu gdzie przyjmuje gości i oprowadza ich po kampusie. Wyposażony jest w kamery i czujniki, które pozwalają mu identyfikować twarze ludzi, nadawać im imiona i jeszcze lepiej ich obsługiwać przy następnych wizytach. Jeśli dołożymy do tego, że również przed kilkoma miesiącami Zjednoczone Emiraty Arabskie jako pierwszy na świecie kraj powołały do życia Ministerstwo ds. Sztucznej Inteligencji, to po pierwsze wyraźnie widzimy, że AI zapewne doprowadzi do znaczących zmian w globalnej gospodarce, a po drugie, że od podążania tą ścieżką nie ma już odwrotu.

Skoro tak, należy się zastanowić, jaki wpływ na rozwój przemysłu, w tym branży chemicznej może mieć sztuczna inteligencja? Nakłady na rozwój technologii z wykorzystaniem AI, dynamicznie rosną, podobnie jak widoczne są realne korzyści z tytułu wdrożenia konkretnych rozwiązań z kategorii AI. Jak wynika z raportu firmy McKinsey (*The AI revolution. How artificial intelligence will change business in Poland*) nakłady na rozwój sztucznej inteligencji w 2016 r. mogły wynieść nawet 27 mld euro. Pomimo wciąż początkowego etapu rozwoju AI w Polsce i na świecie, można założyć, że dystans pomiędzy podmiotami gospodarczymi, które wdrażają technologie AI a tymi, które jeszcze tego nie robią będzie się pogłębiał.

Rozwój sztucznej inteligencji w obszarze chemicznym – rys historyczny

Analizując temat rozwoju sztucznej inteligencji warto przenalizować zagadnienie osadzając je na osi czasu. Momentem przełomowym był rok 1956 kiedy to podczas Darthmouth Summer Conference podjęto decyzję o wyodrębnieniu w ramach obszaru informatyki nowej dziedziny

nazwanej „sztuczna inteligencja”. Podczas wspomnianej konferencji sformułowano też główne postulaty, jakie wówczas stawiano przed rozwojem AI. Z jednej strony była to konieczność zrozumienia natury inteligencji człowieka, z drugiej celem rozwoju AI miało być opracowanie nowej klasy inteligentnych maszyn, które będą zdolne do podejmowania działań w oparciu o umiejętności logicznego rozumowania i oceny zjawisk ich otaczających. Dziś możemy powiedzieć, że sformułowane wówczas cele na przestrzeni lat pozostają nadal aktualne, zmieniła się jedynie proporcja pomiędzy nimi.

Generalnie historię rozwoju sztucznej inteligencji możemy podzielić na trzy okresy. Pierwszy początkowy (lata 1956 – 1970), drugi związany z badaniami nad reprezentacją wiedzy (lata 1971 – 1980) i trzeci etap trwający od 1980 roku do chwili obecnej.

W pierwszym okresie wykorzystując stosunkowo proste modele stworzono fundamentalne techniki rozwiązywania problemów, które oparto na przeszukiwaniu rozwiązań w przestrzeni oraz próby upraszczania problemów o znacznej złożoności. Głównymi kierunkami prowadzonych wówczas badań były: rozpoznawanie obrazów, logika obliczeniowa, przetwarzanie naturalnego języka czy próby uogólnionego rozwiązywania problemów.

W latach 1971 – 1980 znaczącą rolę w rozwoju metod sztucznej inteligencji odegrały badania aplikacyjne, które utorowały drogę do jej zastosowań w różnych dziedzinach nauki, głównie w chemii, elektronice i medycynie. Warto przypomnieć, że we wskazanym okresie osiągnięto znaczący postęp w przetwarzaniu naturalnego języka, danych wizualnych oraz w opracowaniach złożonych systemów informatycznych, których zadaniem miało być rozwiązywanie wybranych, niezbyt złożonych problemów. Z czasem również osiągnięcia w zakresie systemów dedukcyjnych, które umożliwiają automatyczne wnioskowanie na podstawie ogólnych założeń jak na przykład prawo zachowania materii lub energii, przeniknęły do nauk chemicznych. Z wartych odnotowania osiągnieć rozwoju sztucznej inteligencji w obszarze chemii z tamtego okresu, należy zwrócić uwagę na realizowany w Uniwersytecie Stanforda w Kalifornii projekt badawczy o nazwie DENDRAL. System został opracowany przez zespół naukowców w składzie: Bruce Buchanan, Edward Feigenbaum oraz Joshua Lederberg (laureat Nagrody Nobla w dziedzinie chemii) co zajęło około 15 osobo-lat. Podstawowym jego zadaniem było ustalanie z wykorzystaniem zastosowanych w systemie informatycznym przejawów sztucznej inteligencji, struktury molekularnej nieznanych chemicznych związków organicznych na podstawie analizy widm spektroskopowych. Wiedza w systemie DENDRAL była reprezentowana zarówno w sposób proceduralny (generowanie struktur), jak i w formie reguł (moduł sterowany danymi) oraz ewaluacji. System osiągnął sprawność porównywalną, a w niektórych przypadkach przewyższającą, ekspertów-ludzi. System DENDRAL i pochodne od niego systemy stały się typowymi narzędziami w warsztacie zawodowym chemików. Również w omawianym okresie osiągnięto znaczący postęp w zastosowaniu metod sztucznej inteligencji w projektowaniu syntez i symulowaniu reakcji organicznych.

Analizując rozwój sztucznej inteligencji w obszarze szeroko rozumianej chemii w okresie po 1980 roku należy bez wątpienia zwrócić uwagę na model macierzowy chemii konstytucyjnej (ang. *matrix model of constitutional chemistry*). Jest to jedno z największych osiągnięć współczesnej nauki. Wspomniany model stosowano w projektowaniu syntez związków chemicznych o złożonej budowie strukturalnej. W literaturze naukowej model macierzowy jest często oznaczany skrótem D-U, który powstał ze złożenia pierwszych liter nazwisk jego dwóch twórców (prof. James Dugundji, University of Southern California, opracował podstawy matematyczne modelu, oraz prof. Ivar Ugi, Technische Universität Műnchen, opracował główne koncepcje modelu).

Współczesne przykłady AI w przemyśle chemicznym

Powszechne jest twierdzenie, że innowacje, rozumiane również jako rozwój AI, to obecnie jedyna droga dla przemysłu chemicznego, by być trendsetterem i wytyczać nowe ścieżki.

Obecnie bardzo często niedostateczna efektywność produkcji przemysłowej kosztuje firmy miliardy euro rocznie. Narzędzia identyfikacji i klasyfikacji wad bywają niedokładne powodując kosztowne przerwy w działaniu linii produkcyjnych. To ma szanse się zmienić. Na przykład jeden z producentów półprzewodników skrócił czas dostawy materiałów o 30 procent wykorzystując uczenie maszynowe (ang. *machine learning*) do ustalania optymalnego terminu wysyłki z magazynu. Rozwiązanie zwiększyło także o 3-5 procent wydajność produkcji. Innym przykładem spoza branży chemicznej pokazującym optymalizacje kosztów i procesów jest wdrożenie AI w Amazonie, który osiągnął imponujące wyniki dzięki wartemu 700 mln euro przejęciu KIVA - firmy z branży robotyki, oferującej rozwiązania do wyszukiwania i przenoszenia towarów w magazynach. Obecnie Amazon wykorzystuje maszyny, żeby automatyzować tradycyjne operacje. Decyzja o przejęciu KIVA pozwoliła Amazonowi skrócić cykl „od kliknięcia do wysyłki" z 60-75 minut do zaledwie 15 minut. Zastosowanie robotów jednocześnie pozwoliło na zwiększenie możliwości magazynowych o 50 procent bez inwestycji w dodatkową powierzchnię. Poprawa efektywności operacyjnej oraz wykorzystania przestrzeni magazynowej zmniejszyły koszty operacyjne firmy o 20 procent. Roczny zwrot z inwestycji wyniósł blisko 40 procent.

W branży chemicznej koncern Mitsui Chemicals opracował technologie pozwalającą na przewidywanie jakości gazów będących produktem reakcji. Analizuje ona 51 różnych czynników w czasie rzeczywistym, w tym warunki w reaktorze i parametry składników procesu. Nowa technologia pozwoli firmie na poprawienie dokładności wysyłanych sygnałów o przebiegu reakcji, co zapewni bezpieczniejsze i stabilniejsze działalnie zakładów chemicznych. W przyszłości dyrektorzy zakładów produkcyjnych będą mogli stosować głębokie uczenie maszynowe do analizy ogromnych ilości danych w czasie rzeczywistym. Poprawi to dokładność prognoz i kontroli w procesach operacyjnych, zwłaszcza podczas procesów rozruchowych i modyfikacji służących zwiększeniu produkcji. Zapewni tez większą przejrzystość w ocenie stanu faktycznego elementów składowych maszyn i instalacji oraz w zarządzaniu ryzykiem. Narzędzia oparte na AI mogą także poprawić ciągłość produkcji, min. dlatego że uczenie maszynowe pozwoli precyzyjniej przewidywać awarie lub konieczność wykonywania przeglądów.

W Grupie Azoty S.A. od lat prowadzony jest proces wdrożenia nowych metod eksploatacji majątku produkcyjnego. Projekt ten, prowadzący do wypełnienia warunków normy eksploatacji majątku – *ISO 55000 Zarządzanie aktywami*, zawiera kilka metod, które w przyszłości mogą stanowić podstawę nowego podejścia do eksploatacji majątku produkcyjnego.

Jednym z przykładów jest model predykcyjny utrzymania ruchu (*Predictive Maintenance*), który jest efektem szybkiego rozwoju technik z obszaru analityki predykcyjnej w tym *Machine Learning* i *Data Mining* oraz gwałtownego wzrostu powszechnie dostępnych mocy obliczeniowej komputerów. System daje sporą możliwość dokonania prognoz przyszłych, nieznanych zdarzeń. W Grupie Azoty analizie poddawane są dane historyczne serwisowo – eksploatacyjne (np. dane na temat awarii i wykonanych napraw, dane dotyczące eksploatacji danej maszyny, czy dane z sensorów). Celem predykcyjnego utrzymania ruchu jest wyszukiwanie odpowiednich zależności, które pokazują genezę awarii, a tym samym dają możliwość ich przewidywania w przyszłości. Sam proces wyszukiwania powiązań nazywany jest uczeniem się, a występujące zależności – modelem predykcyjnym.

Ponadto Grupa Azoty we współpracy z firmą Reliability Solutions wywodzącą się z Akademii Górniczo – Hutniczej, wdrożyła system klasy *Predictive Maintenance* o nazwie RSIMS, który wykorzystuje najnowocześniejsze osiągnięcia nauki z obszaru sztucznej inteligencji i głębokiego uczenia maszynowego (*Deep Learning*). Wdrożone rozwiązanie zaprojektowano w taki sposób, aby nawet użytkownik, który posiada jedynie podstawową wiedzę w zakresie analizy danych, miał z jednej strony możliwość wykonania kompleksowej analityki, a z drugiej utrzymania mocy predykcyjnej zbudowanych modeli w przypadku zmiany w procesie eksploatacyjnym maszyny.

System RSIMI monitoruje w czasie rzeczywistym ponad 300 parametrów procesowych instalacji rozkładni metanu
i wyłapuje w nich skomplikowane wielopoziomowe zależności, które mogą świadczyć o potencjalnej awarii. Skuteczność systemu obecnie wynosi 99 proc., a samo rozwiązanie pozwala nie tylko na efektywniejsze zarzadzanie majątkiem produkcyjnym, ale wpływa również na podniesienie poziomu bezpieczeństwa. System jest wstępem do wdrożenia w Grupie Azoty tzw. preskryptywnego utrzymania ruchu – *Prescriptive Maintenance*, który przyczyni się do usprawnienia sterowania procesem produkcji w celu minimalizowania nieplanowanych przestojów i awarii.

Innym przykładem zastosowania AI w Grupie Azoty jest instalacja produkcji amoniaku oraz stokaż amoniaku, które pracują pod kontrolą rozproszonego systemu sterowania DCS. Obejmuje on sterowanie procesami technologicznymi produkcji amoniaku oraz procesami technologicznymi węzłów wspólnych. Zewnętrzny dostęp do danych procesowych zapewnia serwer, który jest zintegrowanym, jedynym dostępnym serwerem sieciowym, który zapewnia bezpieczny dostęp do danych procesowych w czasie rzeczywistym i historycznym. Opracowany w oparciu o opatentowaną architekturę systemu rozproszonego (DSA). Korzystając z przeglądarki internetowej, możemy wyświetlać tę samą, niestandardową grafikę procesu, co używane przez operatorów sterowniczych, niezależnie od lokalizacji w sieci firmowej a po uzyskaniu certyfikacji również z zewnętrznej sieci
np. w domu. Infrastruktura wirtualna zawiera oprogramowanie i sprzęt potrzebny do uruchamiania maszyn wirtualnych. Korzyści jakie płyną z wirtualizacji systemu na instalacji amoniaku to między innymi jej dłuższy cykl życia, poprzez sygnalizację sytuacji niebezpiecznych zagrażających awariom i odbiegających od założonych algorytmów procesowych, optymalny poziom wykorzystania infrastruktury, możliwość zdalnego zarządzania oraz oszczędność czasu potrzebnego na wdrożenie. Zastosowane algorytmy i ich realizacja bez udziału operatora znacznie przyspiesza czas niezbędny do ciągłej optymalizacji procesu. Poprzez to parametry procesu zbliżają się do teoretycznie osiągalnych.

Kolejnym obszarem zastosowania AI w Grupie Azoty jest technologia, którą Grupa wspólnie ze startupem SatAgro udostępniają polskim rolnikom. Zapewnia ona bezpośredni dostęp do obserwacji satelitarnych NASA, Europejskiej Agencji Kosmicznej i Komisji Europejskiej (program *Copernicus*),
a także prywatnych operatorów. W efekcie, klienci największej polskiej grupy chemicznej będą mogli korzystać z narzędzi przetwarzających dane dotyczące poszczególnych pól uprawnych i pozwalających efektywnie zarządzać gospodarstwem. Aplikacja oferowana przez Grupę Azoty umożliwia zdalne monitorowanie rozwoju upraw, obserwowanie skutków pogody i zabiegów agronomicznych, a także analizowanie danych historycznych. Grupa Azoty planuje rozszerzenie funkcjonalności systemu między innymi przy współpracy ze startupem związanym z AGH.

Grupa BASF od lat skutecznie wdraża technologie powstałe w oparciu o sztuczną inteligencję w różnych segmentach swojej działalności. Jednym z przykładów jest technologia poprawiania efektywność i dokładności procesu dopasowywania kolorów. To unikalne oprogramowanie wykorzystuje algorytm uczenia maszynowego, aby osiągnąć zdolność porównywania kolorów z wcześniej opracowanych formuł. Jednym z istotnych elementów technologii jest to, że dopasowuje kolory do wyższego poziomu z większym stopniem dokładności niż kiedykolwiek wcześniej w przemyśle motoryzacyjnym. System posiada zdolność samodoskonalenia się.

Innym przykładem jest współpraca BASF i Nuritas™, która obejmie komercjalizację i odkrycie korzystnych dla zdrowia bioaktywnych sieci peptydowych w określonych obszarach docelowych o znacznej wartości. Peptydy są biologicznie występującymi krótkimi łańcuchami aminokwasów, które działają jako silne cząsteczki sygnałowe w ciele. Sieci peptydów, które koncentrują się na tej współpracy, są naturalne, oparte na żywności, opatentowane i mają znaczną korzyść dla zdrowia konsumentów. Te korzyści zdrowotne obejmują na przykład działania przeciwzapalne. W ramach

współpracy BASF wdraża unikalną platformę technologiczną, która wykorzystuje sztuczną inteligencję i analizę DNA do przewidywania, odblokowywania i walidowania wysoce skutecznych peptydów, wyłącznie ze źródeł naturalnych.

Chemiczny koncern Monsanto wykorzystuje sztuczną inteligencję w obszarze agro. W ramach współpracy ze startupem Atomwise prowadzi prace w zakresie wykorzystania sztucznej inteligencji do szybkiego odkrywania cząsteczek, które mogą chronić uprawy przed chorobami i szkodnikami. Współpraca w zakresie sztucznej inteligencji w obszarze agro może pomóc koncernowi uzyskać szybciej większy zysk, ale może również przyczynić się do rozwoju przemysłu rolnego poprzez zwalczanie chorób i infekcji oraz zapobiegać wyrządzaniu zbyt dużych szkód. Dodatkowo koncern planuje rozszerzenie obszaru prac, tak aby obejmował swoim zasięgiem ochronę roślin, biotechnologię, ochronę upraw, czy biologię.

Interesującym przykładem pokazującym systemowe podejście do rozwoju AI w ramach firmy jest decyzja kolejnego podmiotu z branży chemicznej Grupy Borealis. Władze koncernu w 2016 roku na bazie laboratoriów w Toronto i Edmonton powołały do życia spółkę Borealis AI, RBC Institute for Research. To dedykowane rozwijaniu sztucznej inteligencji centrum badawcze prowadzące prace w oparciu o uczenie maszynowe. Centrum współpracuje ze światowej klasy ośrodkami badawczymi zajmującymi się AI.

Jak AI może zmienić przemysł chemiczny?

Rynek chemiczny Europy Zachodniej jest nasycony i od kilku lat nie rośnie. W tym samym czasie w Europie Centralnej konsumujemy więcej i mamy silny rynek wewnętrzny. Polska branża chemiczna nadgania zapóźnienia technologiczne, sporo inwestuje i prowadzi coraz skuteczniejszą ekspansję zagraniczną. Polski przemysł chemiczny ma bez wątpienia spory potencjał rozwojowy i szybko się zmienia koncentrując się na specjalizacji i innowacjach. W tym kontekście warto, spojrzeć na bilans inwestycji w innowacje. Dominują, w 45 proc., inwestycje w technologie, w usprawnienie procesu. Chemia specjalistyczna to 15 proc. Dynamiczna zmiana nastąpiła w ostatnich 10 latach, gdy pojawiły się fundusze europejskie. Polski przemysł chemiczny się specjalizuje. Od działań i decyzji podejmowanych obecnie zależy, to w jakim miejscu będzie sektor za 10 lat. Dodatkowo pozycję biznesową polskich firm chemicznych uwidacznia między innymi ranking przygotowany przez The Boston Consulting Group (BCG). Umieszczono w nim prawie 200 firm chemicznych z całego świata analizując je pod kątem tzw. całkowitego zwrotu dla akcjonariuszy (ang. *Total Shareholders Return, TSR*) w pięcioletnim horyzoncie czasowym (2011-2015). W pierwszej „10" znalazły się dwie polskie grupy kapitałowe: Grupa Azoty oraz Grupa Ciech.

Jednak aby podmioty reprezentujące polski przemysł chemiczny mogły jeszcze lepiej konkurować z rywalami regionalnymi i globalnymi muszą przesuwać się na wyższe pozycje w łańcuchu wartości oraz inwestować w B+R oraz implementować nowoczesne technologie. Szansą dla polskich podmiotów w często nierównej walce z konkurencją może okazać się sztuczna inteligencja.

Zastosowanie AI może pozwolić nie tylko lepiej zarządzać finansami, dostawami surowców i szybciej od konkurencji reagować na zmiany rynkowe. Aplikacje i algorytmy związane z uczeniem maszynowym, będą w stanie skutecznie skoordynować i usprawnić procesy, produkcje, dystrybucje towarów do i u klienta oraz wspomóc cały obszar administracyjny z tym związany. Zastosowanie AI w przemyśle chemicznym z pewnością przyczyni się do optymalizacji procesów produkcji, poprzez większą automatyzację oraz możliwości poprawy parametrów wdrażanych w czasie rzeczywistym. Sporą rolę w tym procesie odegrają z pewnością wirtualni asystenci. Niebagatelną zaletą rozwoju AI w sektorze chemicznym będzie też znacząca poprawa bezpieczeństwa zwłaszcza na instalacjach przemysłowych.

Literatura

[1] Z. Hippe, Zastosowanie metod sztucznej inteligencji w chemii, 1993
[2] J. Chromiec, E. Strzemieczna, Sztuczna inteligencja. Podstawowe metody konstrukcji i analizy systemów eksperckich, 1994
[3] J. Mulawka, Sztuczna Inteligencja, 1995
[4] M.J. Kasperski, Sztuczna Inteligencja. Droga do myślących maszyn. Helion 2003
[5] L. Rutkowski, Metody i techniki sztucznej inteligencji, 2005
[6] W. Lach, M. Marzec, Zarządzanie majątkiem według Grupy Azoty, Chemia Przemysłowa, 3-4/2018
[7] *The Global Information Technology Report 2012 – Living in a Hyperconnected World,* 2012
[8] T. Quantrille,Y. Liu, Artificial Intelligence in Chemical Engineering. Academic Press, 2012
[9] J. M. Ali et al., Artificial intelligence techniques applied as estimator in chemical process systems – a literature survey, Expert Systems with Applications, vol. 42, 2015, pp. 5915-5931.
[10] M. N. O. Sadiku, S. M. Musa, O. M. Musa, Artificial Intelligence in Chemical Industry, International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology, Vol. 4, Issue 10 , October 2017
[11] *The AI revolution. How artificial intelligence will change business in Poland,* McKinsey, 2017
[12] *Tech Trends 2017. The kinetic enterprise*, Deloitte, 2017

4.2. WYKORZYSTANIE NOWOCZESNYCH NARZĘDZI SYMULACYJNYCH W INNOWACYJNYM PODEJMOWANIU DECYZJI – STUDIUM PRZYPADKU

Monika Klaś[1,2]

[1] AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Zarządzania, Katedra Inżynierii Zarządzania,
[2] InterMarium Sp. z o.o.

Wyzwania, jakie stawia przed nami nowoczesny przemysł wymagają szybkich i sprawdzonych decyzji. Każda planowana innowacja procesowa czy organizacyjna wiąże się jednak z nakładami finansowymi i niepewnością przyszłych rezultatów. Na początku fazy koncepcyjnej i projektowej warto zatem wykorzystać nowoczesne narzędzia symulacyjne.
Symulacja pomaga wybrać najkorzystniejsze rozwiązanie, biorąc pod uwagę dostępne informacje. Umożliwia lepsze zrozumienie istniejących zależności, dokładną analizę procesu oraz przewidywanie przyszłych zachowań systemu. Dodatkowo symulacja to narzędzie, które można wykorzystać do bieżącego monitorowania i planowania projektów oraz identyfikowania potencjalnych problemów, co gwarantuje pewność decyzji i przewagę dzięki wiedzy.
W pracy omówiono przykłady zastosowania symulacji w procesie decyzyjnym w projektach realizowanych dla branży chemicznej.

1. Czym jest symulacja procesów?

Podejście do symulacji, jak i same efekty jej stosowania były od początku ściśle związane z możliwościami technologicznymi danego okresu. Analizując poszczególne definicje, można zauważyć jak rozwijały się one wraz z postępem technologicznym. W tabeli 1 przedstawiono wybrane definicje symulacji.

Tabela 1. Wybrane definicje pojęcia „symulacja” [opracowanie własne]

Autor	Definicja
G. Gordon 1969	„Symulację systemów możemy zdefiniować jako technikę rozwiązywania problemów drogą obserwacji zachowania się w czasie dynamicznego modelu systemu”[1].
J.P.C. Kleijnen 1974	„Symulację w wąskim sensie definiujemy jako eksperymentowanie w czasie z (abstrakcyjnym) modelem. Eksperymentowanie to obejmuje pobieranie próbek wartości zmiennych stochastycznych uzyskanych na podstawie rozkładów prawdopodobieństw tych zmiennych. Z tego powodu symulacja taka jest nazywana symulacją stochastyczną”[2].
Naylor T.H. 1975	„Symulację definiujemy jako technikę numeryczną służącą do dokonywania eksperymentów na pewnych rodzajach modeli matematycznych, które opisują przy pomocy maszyny cyfrowej zachowanie się złożonego układu w ciągu długiego okresu czasu”[3].
Schruben, L.W. i Margolin B. 1978	„Symulacja jest numeryczną techniką komputerową służącą eksperymentalnemu badaniu w czasie procesów stochastycznych lub deterministycznych”[4].
Metera A., Pańkow J., Wach T. 1983	„Symulacja jest to badanie złożonego układu przedmiotowego (rzeczywistego/hipotetycznego) przez obserwowanie zmian zachodzących w czasie i w dynamicznym modelu tego układu pod wpływem zmieniających się warunków wewnętrznych i zewnętrznych w stosunku do układu”[5].
Beaverstock M., Greenwood A., Lavery E., Nordgren W. 2011	„Symulować oznacza naśladować lub imitować rzeczywisty system za pomocą eksperymentów przeprowadzanych na modelu reprezentującym (przedstawiającym) ten system”[6].

Ogólnie rzecz ujmując symulacja oznacza naśladowanie (imitowanie) jakiegoś realnego systemu czy procesu. Wiąże się to bezpośrednio z budową modelu – będącego reprezentacją analizowanego zagadnienia – umożliwiającego eksperymentowanie i testowanie pomysłów. Model powinien wiernie odzwierciedlać wszystkie relacje zachodzące w analizowanym systemie – zarówno środowisko fizyczne, jak i logiczne aspekty kierujące poszczególnymi działaniami. Należy jednak podkreślić, że symulacja to złożony proces, na który składają się następujące etapy:

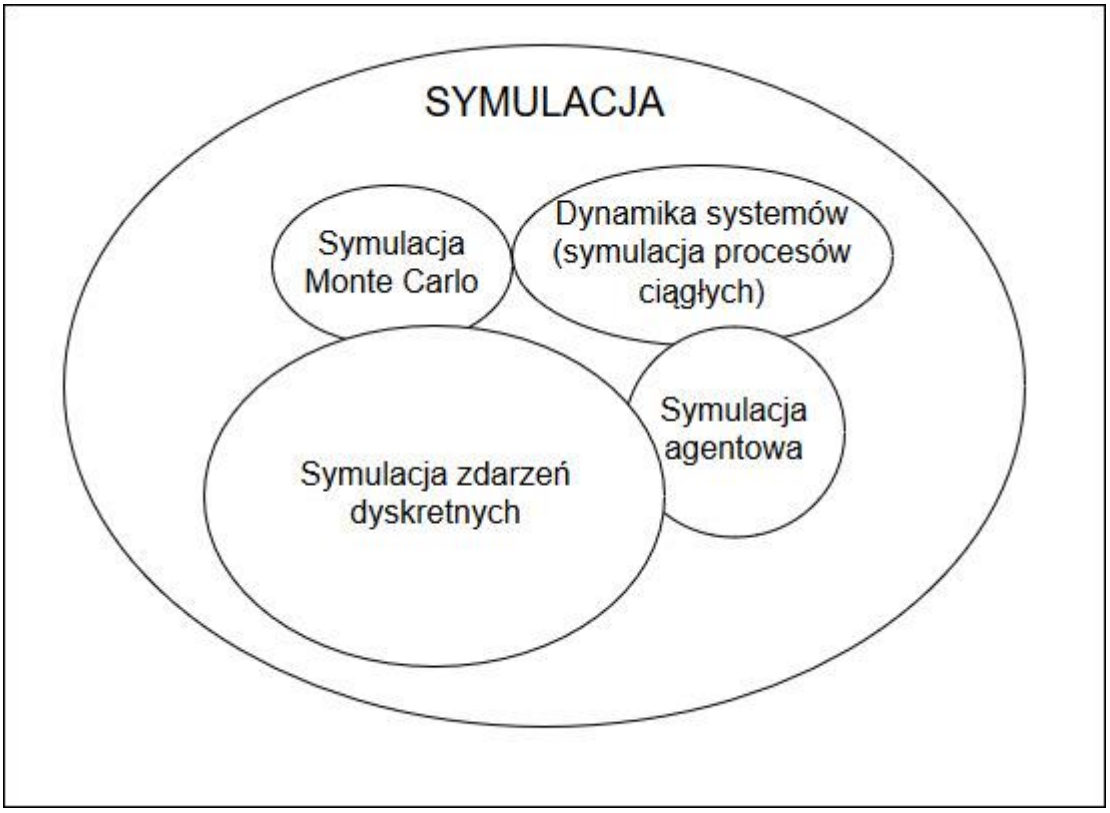
- zdefiniowanie celu analizy,
- zbieranie i analizowanie danych,
- projektowanie i konstrukcja modelu,

[1] Gordon G., Symulacja systemów, WNT Warszawa, 1974.
[2] Burg, A.J. van den, Ham, R.Th. van der, & Kleijnen, J.P.C, Generalization of simulation results: Practicality of statistical methods. European Journal of Operational Research, 3, 1979.
[3] Naylor T.H., Modelowanie cyfrowe systemów ekonomicznych, PWN Warszawa, 1975.
[4] Schruben, L.W. and B. Margolin.. Pseudorandom number assignment in statistically designed simulation and distribution sampling experiments. [w:] Journal of the American Statistical Association 73, 1978.
[5] Metera A., Pańkow J., Wach T., Teoretyczne i metodyczne zagadnienia symulacyjne gier kierowniczych, Instytut Organizacji, Zarządzania i Doskonalenia Kadr, Warszawa 1983.
[6] Beaverstock M., Greenwood A., Lavery E., W. Nordgren, Applied Simulation Modeling and Analysis using Flexsim, FlexSim Software Products Inc, UT Orem USA, 2012, s. 16.

- określenie eksperymentów, które należy przeprowadzić,
- walidacja i weryfikacja modelu (sprawdzenie zgodności modelu z rzeczywistym systemem/założeniami projektowymi),
- analiza i interpretacja wyników przeprowadzonych eksperymentów.

Pominięcie któregokolwiek z powyższych etapów może prowadzić do błędnych wniosków [1].

W literaturze istnieje wiele klasyfikacji modeli symulacyjnych, które można zastosować do różnych celów. Szczególnie przydatne do analizy problemów związanych z procesem produkcyjnym i szeroko pojętą logistyką przedsiębiorstwa (wewnętrzną i zewnętrzną) są rodzaje symulacji przedstawione
na rysunku 1.



Rys.1. Wybrane rodzaje symulacji. Opracowanie własne na podstawie [1]

Symulacja Monte Carlo (ang. *Monte Carlo Simulation*) to przykład modelowania matematycznego złożonych procesów. Metoda ta polega na losowaniu wielkości charakteryzujących analizowany proces, przy czym należy podkreślić, że losowanie dokonywane jest według znanego rozkładu prawdopodobieństwa. Do głównych zastosowań tej metody można zaliczyć: optymalizację, integrację numeryczną i generowanie losowań z rozkładu prawdopodobieństwa.

Dynamika systemów (ang. *System dynamics*) to podejście do zrozumienia nieliniowego zachowania złożonych systemów w czasie. Matematyczną podstawą tego rodzaju symulacji jest układ sprzężonych, nieliniowych równań różniczkowych (lub całkowych) pierwszego rządu. Symulacje procesów nieliniowych przeprowadza się dzieląc symulowany czas na dyskretne odstępy czasu o długości „dt" i obliczając stan systemu w poszczególnych jednostkach czasu.

Symulacja agentowa (ang. *Agent Based Simulation*) służy do odwzorowania działań i interakcji autonomicznych agentów w celu oceny ich wpływu na system jako całość. Głównym założeniem modeli stosujących podejście agentowe jest osiągnięcie pewnego zbioru celów lub realizacji zadań przez współdziałających, ale w pełni autonomicznych agentów. Oznacza to, że taka jednostka jest w stanie postrzegać swoje środowisko i na nie w pewien sposób oddziaływać. Ma kontrolę nad swoim zachowaniem i może dzięki temu podejmować działania bez ingerencji z zewnątrz.

Symulacja zdarzeń dyskretnych (ang. *Discrete Event Simulation*) wykorzystywana jest do modelowania zachowania systemu jako sekwencji zdarzeń w czasie. Każde zdarzenie występuje w określonym momencie i oznacza zmianę stanu w systemie. Co istotne – pomiędzy zdarzeniami nie zakłada się zmiany stanu, czyli model symulacyjny przechodzi skokowo z jednego stanu w kolejny. Ten rodzaj symulacji jest bardzo często wykorzystywany do symulacji procesów produkcyjnych i logistycznych.

Przed przystąpieniem do symulacji systemu należy zastanowić się nad wyborem odpowiedniego narzędzia. Istnieje wiele kryteriów wyboru, do których można zaliczyć między innymi specyfikę analizowanego problemu, umiejętności i doświadczenie modelarza, poziom szczegółowości modelu, czy też czas dostępny na przygotowanie symulacji i opracowanie danych. Wybór odpowiedniego narzędzia determinuje późniejszy kształt i przebieg projektu symulacyjnego. W tabeli 2 przedstawiono cztery podstawowe klasy narzędzi wykorzystywanych do symulacji procesów [6].

Tabela 2. Porównanie podstawowych klas narzędzi symulacyjnych [Karkula M., Modelowanie i symulacja procesów logistycznych, Wydawnictwo AGH, Kraków 2013, str. 102]

Cecha	Arkusze kalkulacyjne	Języki programowania ogólnego przeznaczenia	Specjalistyczne języki symulacyjne	Specjalistyczne pakiety symulacyjne
Cena	niska	niska	średnia	wysoka
Czas budowy modelu	średni	długi	średni	krótki
Czas uczenia się	krótki	długi	średni	średni
Elastyczność modelowania	mała	wysoka	średnia	średnia lub wysoka
Łatwość użycia	średnia	niska	średnia	wysoka
Łatwość walidacji i testowania	niska	wysoka	średnia	średnia lub wysoka
Szybkość pracy	niska	wysoka	średnia	średnia
Zakres zastosowań	wąski	szeroki	średni	średni

Arkusze kalkulacyjne to najpopularniejsze narzędzia o bardzo ogólnym zastosowaniu, przez co ich możliwości związane z wynikami eksperymentu symulacyjnego są niezbyt duże. Do tej grupy należą między innymi MS Excel, OO Calc, itp.

Języki programowania ogólnego przeznaczenia charakteryzują się wysoką elastycznością i możliwością implementacji dowolnie złożonego modelu. Niestety czas budowy modelu jest stosunkowo długi, a sama budowa modelu wymaga dużego doświadczenia. Do tej grupy należą języki oparte na paradygmacie procedularnym (np.: Pascal, FORTRAN, C) lub na metodologii obiektowej (np. C++, C#, Object Pascal, Java).

Specjalistyczne języki symulacyjne pozwalają na projektowanie problemów symulacyjnych. Budowa modelu wiąże się z napisaniem programu w danym języku symulacyjnym z wykorzystaniem elementów charakterystycznych dla systemów symulacji. W tej grupie można wyróżnić między innymi: SIMSCRIPT, SIMULA, SLX.

Specjalistyczne pakiety symulacyjne pozwalają na budowanie modeli w formie graficznej, za pomocą technologii „przeciągnij i upuść" (ang. *drag and drop*), zaś wprowadzanie danych odbywa się za pomocą dostępnych masek parametryzacji. Tego typu narzędzia pozwalają na budowanie złożonych modeli w krótkim czasie bez konieczności posiadania szerokiej wiedzy informatycznej. Wśród najpopularniejszych programów wyróżnić należy między innymi oprogramowania: Arena, Automod, Dosimis-3, FlexSim, ProModel, Simprocess, Taylor Enterprise Dynamics, Witness [6].

2. Kiedy i gdzie warto stosować symulację?

Decyzja o budowie modelu symulacyjnego powinna być poprzedzona odpowiedzią na pytanie dotyczące zasadności budowy modelu i możliwości jego zastosowania w analizowanym problemie. Modele symulacyjne są niezwykle przydatne między innymi do:

- badania „wąskich gardeł" ograniczających wydajność systemu,
- rozwiązywania problemu gromadzenia się produkcji w toku,
- analizy nowych pomysłów i zmian w organizacji procesu,
- balansowania pracy linii produkcyjnej,
- balansowania obciążenia operatorów,
- równoważenia kosztów i poziomu obsługi klientów,
- weryfikacji złożonych procesów logistycznych,
- określenia optymalnej wielkości partii,
- analizy wpływu przyjętego harmonogramu produkcji na działanie systemu,
- optymalizacji przepływu materiału,
- skutecznej koordynacji pracy linii produkcyjnej,
- projektowania schematów pracy operatorów i obsługi operatorskiej.

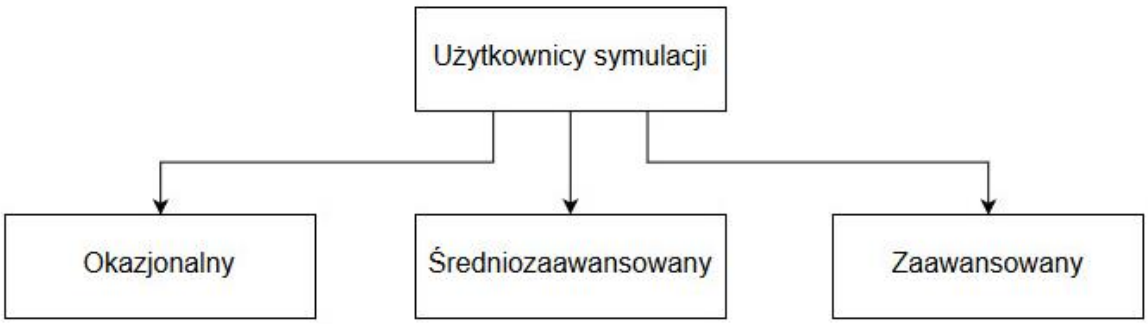
Symulacja powinna wiernie odwzorowywać analizowaną rzeczywistość. W tym celu konieczne jest zintegrowanie modelu symulacyjnego z innymi systemami przedsiębiorstwa (np. systemami klasy MRP, MRP II, SAP, czy APS). Pozwala to na uzyskanie możliwie dużej liczby informacji o rzeczywistym systemie i jego stanach [1].

Ogólnie rzecz ujmując do podstawowych problemów, na które odpowiada symulacja można zaliczyć:

- problemy obsługi – potrzeba obsługi klientów i ich żądań na najwyższym poziomie satysfakcji przy możliwie najniższym poziomie kosztów,
- problemy produkcyjne – konieczność wytworzenia właściwego produktu, we właściwym czasie przy możliwie najniższych kosztach,
- problemy logistyczne – konieczność dostarczenia odpowiedniego produktu w odpowiednim miejscu i w odpowiednim czasie przy możliwie najniższych kosztach.

3. Użytkownicy symulacji

Nie każdy użytkownik symulacji musi być biegły we wszystkich aspektach modelu. Ważną kwestią jest umiejętność znalezienia tej części projektu symulacyjnego, która odpowiada potrzebom i kwalifikacjom poszczególnych jednostek. Podejmowanie świadomej decyzji w oparciu o symulację i posiadanie zaufania do wyników wymaga ogólnej wiedzy na temat tego, gdzie zastosowano symulacje i jakie problemy zostały rozwiązane. Na rysunku 2 przedstawiono podział użytkowników symulacji.



Rys. 2. Użytkownicy symulacji [Opracowanie własne]

Użytkownik okazjonalny to osoba, która sporadycznie używa symulacji do rozwiązywania określonych problemów lub do analizy operacji. Musi on posiadać podstawową wiedzę na temat symulacji i jej wykorzystania. Niemniej jednak musi potrafić zinterpretować otrzymane wyniki, aby na ich podstawie wyciągnąć wnioski z osobami bezpośrednio zaangażowanymi w proces fizyczny.

Użytkownik średniozaawansowany jest aktywnym praktykiem symulacji i zazwyczaj to on jest odpowiedzialny za rozwiązywanie problemów. Użytkownicy średniozaawansowani pełnią również funkcje logistyczne, badawcze i biznesowe. Dla nich symulacja jest narzędziem, które może pomóc w wypełnieniu głównych obowiązków zawodowych. Użytkownik średniozaawansowany posiada wszystkie umiejętności użytkownika okazjonalnego i ściśle współpracuje z nim w celu analizy systemów i rozwiązywania problemów.

Użytkownik zaawansowany potrafi budować złożone modele symulacyjne z niestandardową logiką. Głównym zadaniem tego użytkownika nie jest zwykle sama symulacja, ale pewna funkcja wewnętrznego doradztwa. Jest on wzywany do pomocy w symulacji i przy analizie warunków lub systemów, które wykraczają poza zakres innych użytkowników [1].

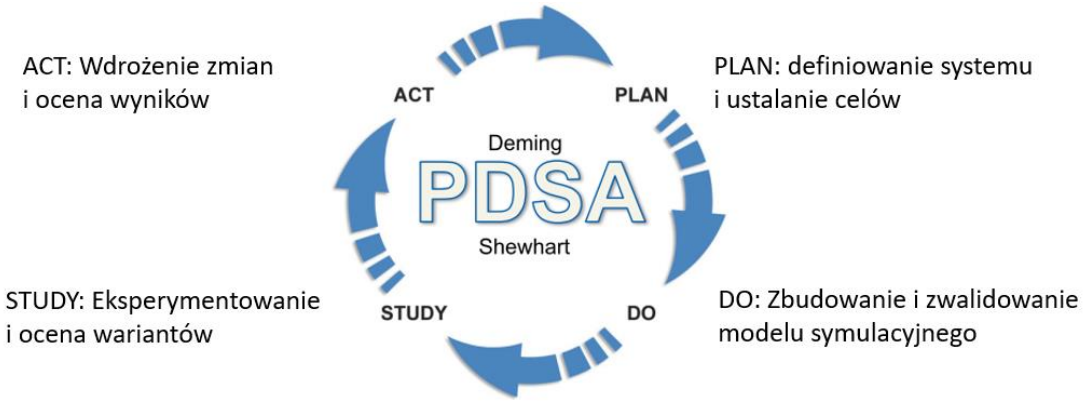
Okazjonalny	Średniozaawansowany	Zaawansowany
• Posiada podstawową wiedzę o symulacji • Potrafi obsługiwać model symulacyjny • Potrafi eksperymentować zmiennymi decyzyjnymi • Potrafi dokonać analizy wyników symulacji • Potrafi wykorzystać symulacje w procesie podejmowania decyzji	• Potrafi tworzyć modele symulacyjne środowisku • Potrafi tworzyć tabele danych i integrować je z modelem • Potrafi tworzyć statystyki i wykresy • Potrafi tworzyć/modyfikować logikę modelu • Potrafi tworzyć analizę scenariuszową • Potrafi tworzyć modele przy wykorzystaniu Process Flow	• Posiada rozległą wiedzę i doświadczenie środowiskiem symulacyjnym • Potrafi wykorzystywać programowanie w języku środowiska • Potrafi wykonać optymalizację parametryczną • Tworzy modele o dużej uniwersalności

Rys. 3. Zadania użytkowników symulacji. Opracowanie własne na podstawie [1]

4. Zarządzanie projektem symulacyjnym

Wyniki i rekomendacje osiągnięte dzięki symulacji są najczęściej wykorzystywane w systemach wspomagania decyzji. Dzięki możliwościom analizowania wielu scenariuszy kierownictwo średniego i wysokiego szczebla może otrzymać dokładne dane dotyczące skutków podjęcia decyzji. Należy zaznaczyć, że analizy symulacyjne są bardzo rzadko wykonywane przez osoby decyzyjne ze względu na ich złożoność i czas wymagany na zbudowanie modelu. Są one jednak nieocenione przy procesie podejmowania decyzji.

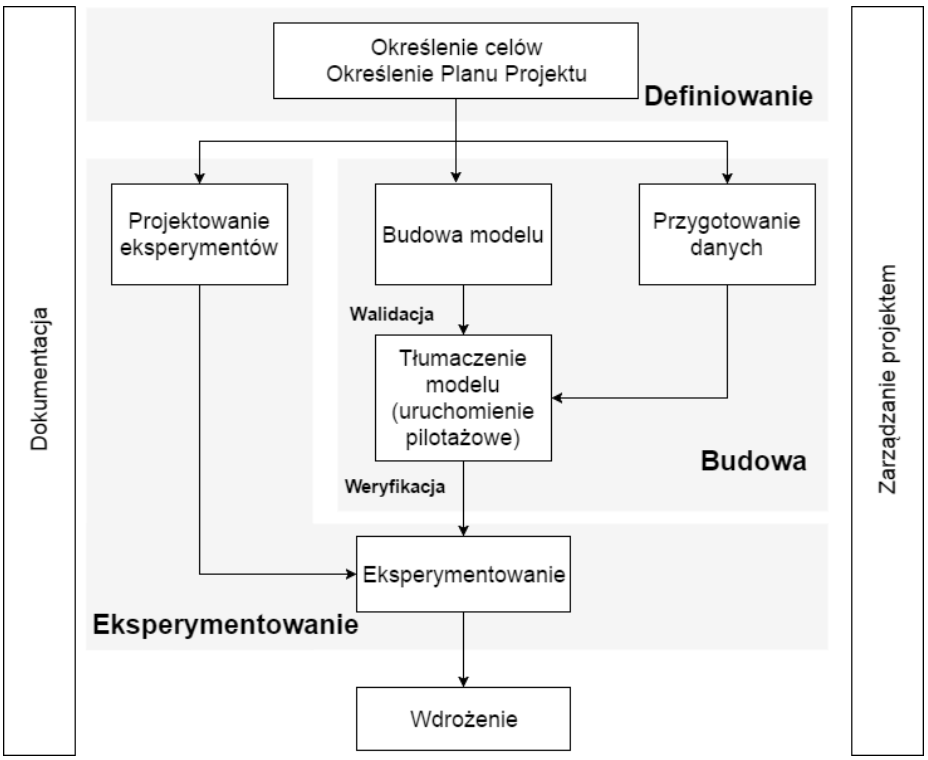
Proces modelowania i analizy (ang. *Simulation modeling and analysis, SMA)* to ukierunkowany na cel zestaw działań, które mają prowadzić do określonych wyników. Na rysunku 4 przedstawiono proces SMA jako cykl Deminga - Shewharta, znany również jako czteroetapowy cykl Plan-Do-Study-Act.



Rys. 4. Modelowanie i analiza jak proces ciągłego doskonalenia. Opracowanie własne na podstawie [1] strona 423

W warunkach symulacji, pierwszym etapem jest określenie procesu, który ma zostać usprawniony (zbadany) i wyznaczenie celów projektu. Po fazie początkowej buduje się i zatwierdza model symulacyjny. W trzeciej fazie model służy do eksperymentowania i oceny alternatyw. Cykl kończy się wdrażaniem ustalonej zmiany i oceną wyników projektu.

Na rysunku 5 przedstawiono rozszerzenie cyklu Deminga – Shewharta o czynności typowe dla projektu symulacyjnego. Należy podkreślić, że każde studium symulacyjne jest osobnym projektem, obejmującym zestaw standardowych powiązanych ze sobą działań. Pierwszym ważnym krokiem jest wyraźne sformułowanie celów badania symulacyjnego, zdefiniowanie rozważanego systemu i opracowanie planu projektu. Plan projektu jest w zasadzie bardziej szczegółowym podziałem działań pokazanych na rysunku 5.



Rys. 5. Proces modelowania i analizy. Opracowanie własne na podstawie [1], strona 423

Główna część procesu SMA może przebiegać wzdłuż trzech równoległych ścieżek. Centralna ścieżka jest związana z formułowaniem modelu i jego rozwojem. Dwie pozostałe ścieżki odnoszą się do analizy danych wejściowych i przygotowania scenariuszy eksperymentów symulacyjnych. Ścieżka modelowania rozpoczyna się od sformułowania i opracowania modelu koncepcyjnego, który przechwytuje kluczowe elementy systemu i ich relacje. Jego celem jest udokumentowanie działania systemu, zrozumienie, jak szczegółowy musi być model, aby osiągnąć cele analizy, określić potrzeby w zakresie danych i odkryć możliwe wyzwania związane z modelowaniem. Model koncepcyjny jest kluczowym środkiem sprawdzania poprawności modelu symulacyjnego. Walidacja określa, czy model jest znaczącą i dokładną reprezentacją prawdziwego systemu. Przed przystąpieniem do procesu eksperymentowania należy zweryfikować przygotowany model; to znaczy, należy ustalić, że model działa zgodnie z przeznaczeniem. Wyniki eksperymentów są z kolei podstawą do podejmowania dalszych decyzji [1].

Osiągnięcie sukcesu w projekcie symulacyjnym wiąże się z realizacją następujących zasad:

- Należy zarządzać modelowaniem i analizą symulacyjną jak projektem.

- Najwcześniej jak to możliwe należy jasno zdefiniować cele oraz pozyskać zasoby od zainteresowanych stron.
- Należy ustalić realistyczne oczekiwania i nimi zarządzać.
- Należy określić sposób użycia symulacji oraz osoby, które będą z niej korzystać – zbadać ich potrzeby i preferencje.
- Należy zapewnić udział zainteresowanych stron w całym procesie symulacyjnym.
- Należy sprawdzić poprawność danych.
- Należy unikać zbyt szczegółowego podejścia do modelu – dostosować poziom do celów symulacji i rodzaju zmiennych decyzyjnych.
- Należy dokonać walidacji i weryfikacji modelu.
- Należy planować w trybie ciągłym – na początku, w trakcie i na koniec.

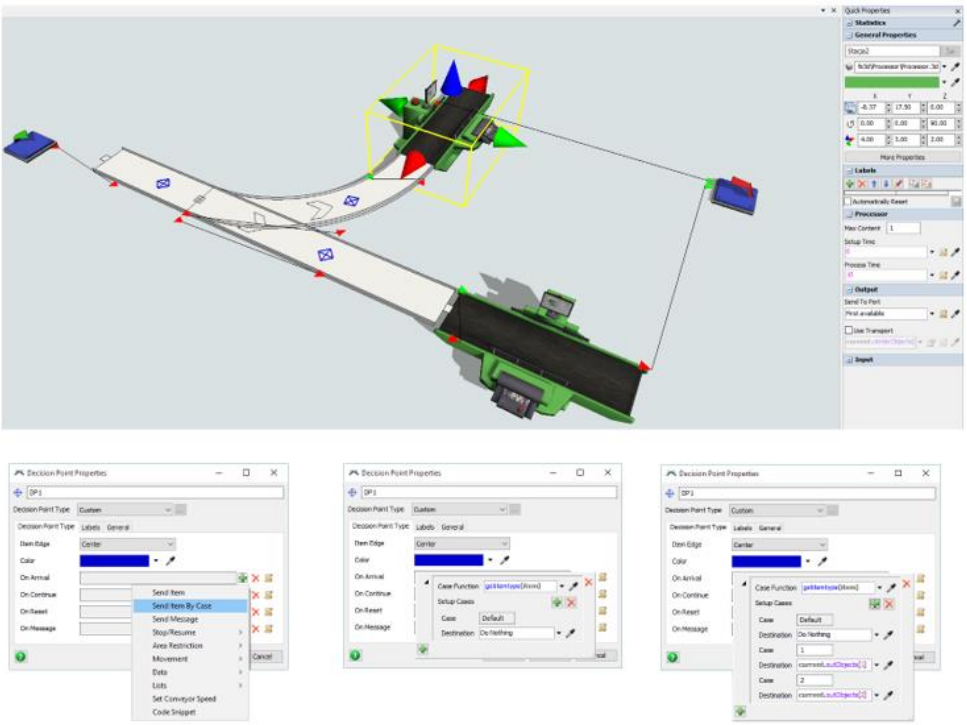
W dalszej części artykułu zaprezentowano program FlexSim, będący symulatorem zdarzeń dyskretnych oraz przykładowe projekty i ich efekty.

5. FlexSim – nowoczesne oprogramowanie do symulacji zdarzeń dyskretnych

FlexSim 3D Simulation Software to potężny, nowoczesny pakiet symulacyjny umożliwiający modelowanie, symulację oraz optymalizację złożonych procesów zachodzących w przedsiębiorstwach. Najczęściej wspieranymi przez to oprogramowanie obszarami działalności przedsiębiorstw
są produkcja, logistyka oraz usługi. Narzędzie to, dzięki technologii OpenGL, wykorzystywanej głównie przez producentów gier komputerowych umożliwia budowę modelu trójwymiarowego oraz realistyczną wizualizację procesów (rysunek 6).

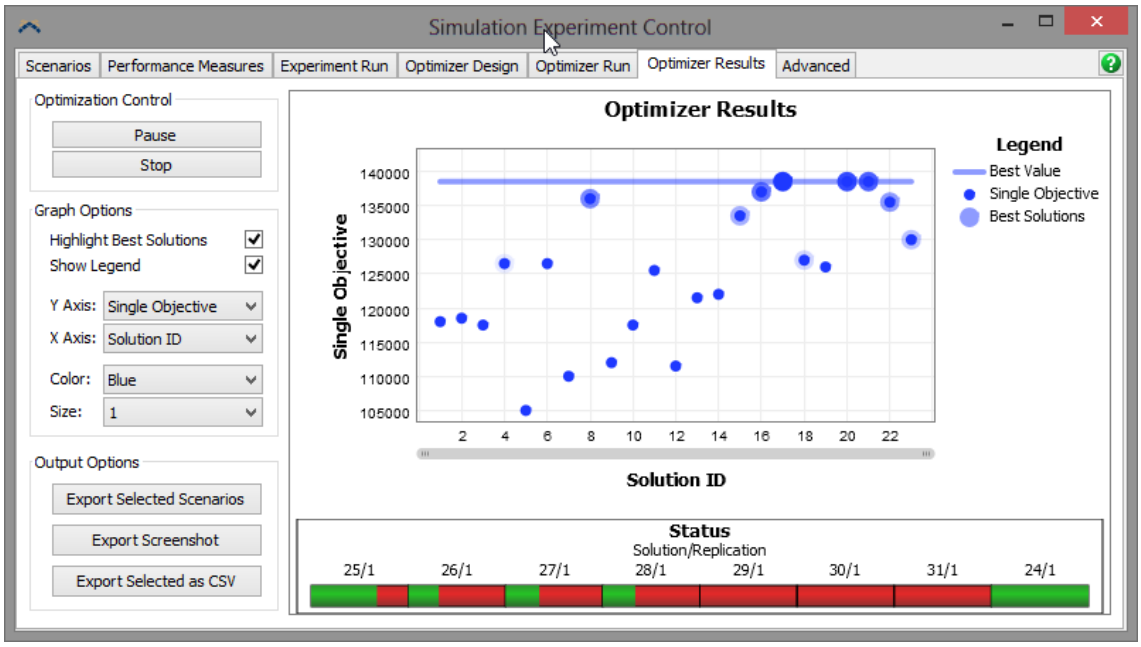
Rys. 6. Wizualizacja procesów w programie FlexSim 3D Simulation Software [materiały własne InterMarium Sp. z o.o., www.flexsim.pl]

Proces budowy modelu symulacyjnego w FlexSim polega na nanoszeniu odpowiednich obiektów na płaszczyznę modelu techniką „drag and drop” („przeciągnij i upuść”), a następnie odpowiednim łączeniu tych obiektów w system zgodnie z logiką przepływu i dalszej jego parametryzacji (rysunek 7).



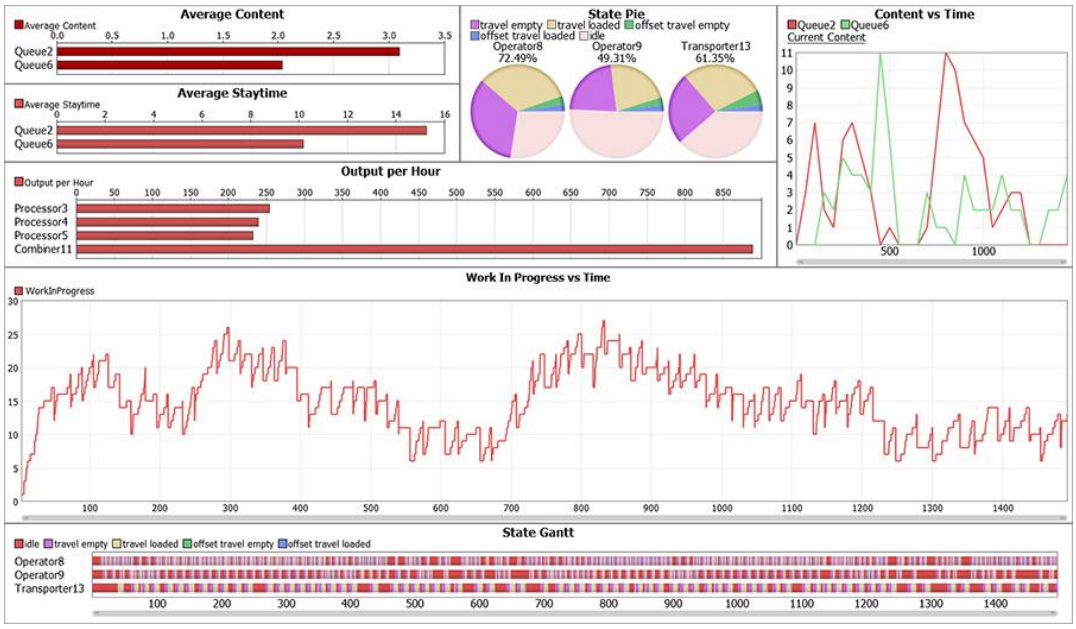
Rys. 7. Przykładowa parametryzacja punktów decyzyjnych systemu przenośników [materiały własne InterMarium Sp. z o.o., www.flexsim.pl]

Dostępne biblioteki obiektów zostały zaprojektowane w taki sposób, aby umożliwić użytkownikowi wierne odwzorowanie właściwości poszczególnych składowych rzeczywistego systemu przy jednoczesnym zachowaniu pełnej kontroli nad strukturą tworzonego modelu. Możliwe jest ponadto tworzenie własnych bibliotek obiektów 3D, dostosowanych do indywidualnych, unikalnych potrzeb, czy też budowa modeli w oparciu o istniejące plany CAD. Możliwości obliczeniowe, jakie daje oprogramowanie FlexSim dodatkowo podnoszą rangę tego narzędzia. Rozbudowana warstwa numeryczna pozwala uzyskiwać niejednokrotnie zaskakujące rezultaty zarówno poprzez analizę wybranych scenariuszy, jak i pełny przegląd przestrzeni możliwych rozwiązań. Wbudowany moduł OptQuest® umożliwia uzyskanie rozwiązania optymalnego lub zbliżonego optymalnemu w stosunkowo krótkim czasie. Moduł Eksperimenter pozwala powtórzyć eksperyment symulacyjny zadaną liczbę razy ustalaną indywidualnie w zależności od złożoności problemu oraz stopnia zmienności poszczególnych parametrów go opisujących (rysunek 8).



Rys. 8. Okno modułu Experimenter [materiały własne InterMarium Sp. z o.o., www.flexsim.pl]

Wreszcie moduł ExpertFit® umożliwia odwzorowanie naturalnej zmienności modelowanych procesów poprzez dopasowanie odpowiednich rozkładów teoretycznych do danych empirycznych. Analizę wyników przeprowadzonych eksperymentów symulacyjnych ułatwiają ponadto dodawane do modelu wybrane wykresy i statystyki generowane w czasie rzeczywistym (rysunek 9).



Rys. 9. Wybrane wykresy i statystyki generowane w czasie rzeczywistym przykładowego modelu FlexSim [materiały własne InterMarium Sp. z o.o., www.flexsim.pl]

6. FloWorks – moduł do symulacji procesów ciągłych

Z uwagi na specyfikę branży chemicznej opracowano specjalny, w pełni zintegrowany moduł do oprogramowania FlexSim – pakiet FloWorks, który pozwala na analizę i optymalizację produkcji i logistyki systemów przepływowych. FloWorks to radykalnie nowe podejście łączące symulację zdarzeń dyskretnych i procesów ciągłych w symulację ciągłą sterowaną zdarzeniami. Podejście to polega na modelowaniu procesów ciągłych jako sieci przepływów.

Z pomocą FloWorks można symulować każdy rodzaj przepływu – począwszy od procesów chemicznych, poprzez linie produkcyjne, na energii elektrycznej skończywszy. Jedynym warunkiem jest możliwość zdefiniowania przepływu jako liniowego. Rozwiązanie to już dziś stosowane jest przez światowych liderów branży chemicznej do planowania i harmonogramowania produkcji, symulacji i projektowania infrastruktury i logistyki komunikacyjnej czy też zarządzania procesami magazynowymi i łańcuchem dostaw. FloWorks otwiera nowe możliwości optymalizacji procesów ciągłych.

Bardzo istotną kwestią jest szybkość działania modułu FloWorks, który pozwala obliczyć za pomocą symulacji najbardziej złożone modele sieci w ciągu kilku sekund, wyłączając niepotrzebne obliczenia. Dodatkowo modele FloWorks są tworzone w taki sam sposób jak standardowe modele w programie FlexSim, za pomocą technologii „drag and drop” w przejrzystym interfejsie użytkownika.

7. Przykłady zastosowania symulacji w innowacyjnym podejmowaniu decyzji

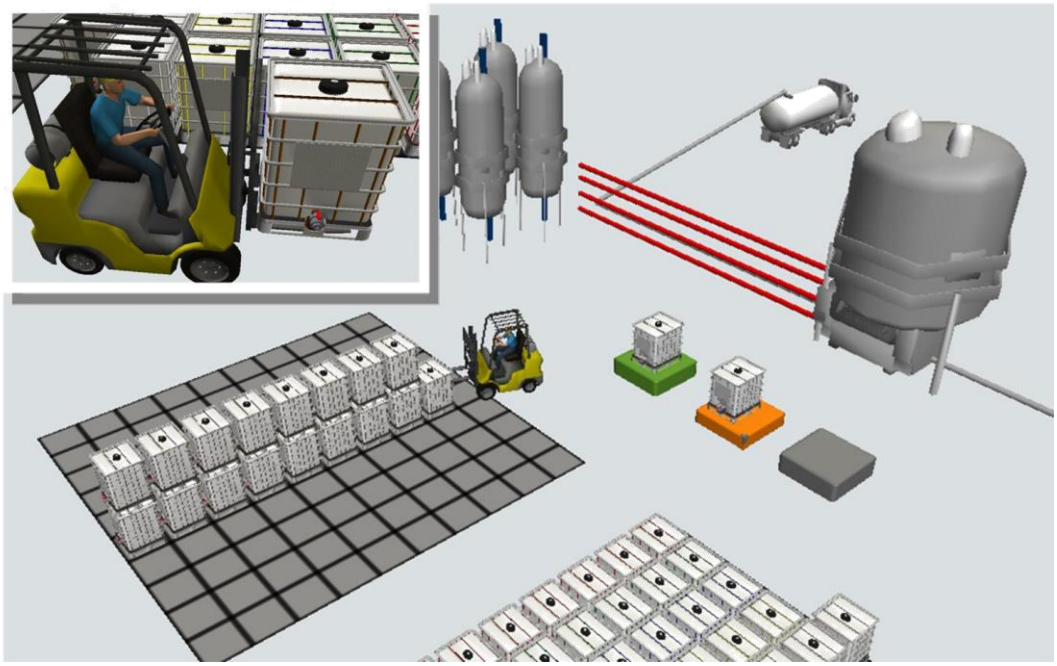
Jak wynika z wcześniejszych opisów symulacja ma wiele zastosowań. W niniejszej pracy omówione zostaną przykłady projektów dla branży chemicznej zrealizowanych z wykorzystaniem oprogramowania FlexSim i modułu FloWorks.

1) Analiza procesu produkcji syntetycznych dodatków do betonu

Model symulacyjny obejmował analizę przebiegu procesu produkcji mieszanek do betonu. Badaniu, poza samym procesem mieszania, poddano również obszar logistyki produkcji razem z obsługą pustych pojemników po półproduktach.

Celem budowy modelu było określenie powodów obniżonej wydajności procesu produkcji syntetycznych mieszanek do betonu. Rzeczywista wydajność procesu była znacznie niższa od zakładanej.

Model symulacyjny (rysunek 10) odzwierciedlał procesy: przygotowania składników, mieszania oraz procesy logistyczne związane z produktem gotowym. Bardzo szczegółowo zamodelowano pracę wózka widłowego obsługującego ten proces i pojedyncze stanowisko dodawania składników.



Rys. 10. Widok modelu symulacyjnego procesu produkcji syntetycznych dodatków do betonu [materiały własne InterMarium Sp. z o.o., www.flexsim.pl]

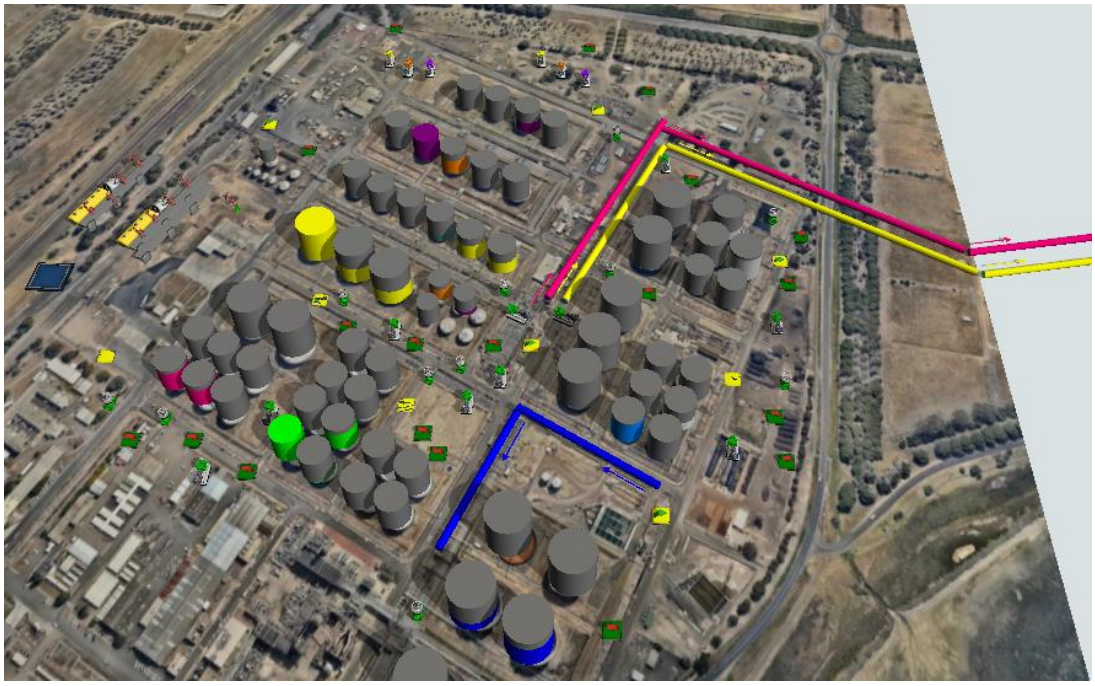
Analiza modelu wykazała obniżoną o 23–25% wydajność procesu, spowodowaną oczekiwaniem na przywiezienie przez wózek kolejnych składników do poszczególnych mieszanek. Jak się okazało obciążenie wózka wynosiło jedynie 30%. Szczegółowe badania wykazały, że właściwy problem tkwi w czasie reakcji wózka na konieczność wymiany pustych pojemników oraz zmianę kolejnych składników.

Po przetestowaniu różnych scenariuszy organizacji procesu stwierdzono, że w celu uzyskania jego zakładanej wydajności należy usprawnić przepływ informacji oraz zmodyfikować stanowisko dodawania składników w taki sposób, aby umożliwić obsługę dwóch składników jednocześnie. Zmiany te pozwoliły na uzyskanie wymaganej wydajności produkcji oraz zmniejszenie wpływu czasu reakcji wózka na wydajność produkcji.

2) Model symulacyjny strategicznego planowania logistyki przemieszczania ropy naftowej

Projekt symulacyjny dotyczył opracowania wielookresowego modelu przemieszczania ropy naftowej wspierającego bieżące zarządzanie strategiczne zakładu. Zadanie polegało na sprawdzeniu, czy rafineria posiada wystarczające zasoby do obsługi popytu prognozowanego w perspektywie pięcioletniej oraz zweryfikowaniu możliwości wprowadzenia nowego produktu i jego wpływu na obciążenie systemu.

Opracowano złożony model symulacyjny (rysunek 11), w którym uwzględniono urządzenia końcowe procesu rafinacji ropy naftowej oraz rurociągi i cysterny transportowe, realizujące przepływy w sieci dystrybucji. Model zbudowano na wysokim poziomie szczegółowości – odwzorowano wszystkie zbiorniki magazynowe rafinerii (powyżej 100), urządzenia żeglugowe dla produktów i surowców, jak również infrastrukturę transportową dla poszczególnych typów produktów. Model został zintegrowany z bazą danych rafinerii.



Rys. 11. Widok modelu symulacyjnego strategicznego planowania logistyki przemieszczania ropy naftowej [www.talumis.com]

Model symulacyjny poddano walidacji i weryfikacji w oparciu o istniejące dane dla produkcji bieżącej. Następnie przeanalizowano scenariusze produkcji i dystrybucji na kolejne 5 lat. Na podstawie otrzymanych wyników symulacji w oparciu o przewidywane zmiany podaży i popytu stwierdzono,
że w prognozowanym okresie wystąpią istotne ograniczenia logistyczne w dystrybucji paliwa.

Model poddano eksperymentom w celu usprawnienia działania systemu, co pozwoliło na znalezienie optymalnej strategii działania. Stwierdzono, że zastosowanie odpowiedniej sekwencji wymiany zbiorników poszczególnych produktów oraz inwestycja w nowe urządzenia magazynujące i transportowe pozwoli na wyeliminowanie ograniczeń systemu. Tym samym zrezygnowano z planu budowy dodatkowego systemu rurociągów. Dzięki temu udało się zaoszczędzić kilkanaście MLN USD [8].

Podsumowanie

Symulacja komputerowa stanowi doskonałe narzędzie wspomagające proces podejmowania decyzji oraz analizy działania systemu. Modele symulacyjne pozwalają ograniczyć ryzyko i koszty

planowanych inwestycji i zmian. Bardzo ważna kwestią jest jednak umiejętne zarządzanie projektem symulacyjnym i wybór odpowiedniego narzędzia do analizy. W artykule omówiono podstawowe zagadnienia związanie z prowadzeniem projektu symulacyjnego oraz przedstawiono oprogramowanie FlexSim – jako jedno z narzędzi, które w łatwy sposób pozwalają odwzorować złożone procesy. Przytoczone rezultaty przykładowych projektów potwierdzają zasadność stosowania programu FlexSim. Łatwość modelowania, bogata biblioteka obiektów oraz przyjazny użytkownikowi interfejs skłaniają do stosowania oprogramowania FlexSim w dalszych analizach [6,7].

Literatura

[1] Beaverstock M., Greenwood A., Nordgren W., *Applied Simulation. Modeling and Analysis using FlexSim*, FlexSim Software Products Inc, UT Orem USA 2017.

[2] Beaverstock M., Greenwood A., Lavery E., W. Nordgren, *Applied Simulation Modeling and Analysis using Flexsim*, FlexSim Software Products Inc, UT Orem USA, 2012.

[3] Gordon G., *Symulacja systemów*, WNT Warszawa, 1974.

[4] Burg, A.J. van den, Ham, R.Th. van der, & Kleijnen, J.P.C, *Generalization of simulation results: Practicality of statistical methods*, European Journal of Operational Research, 3, 1979.

[5] Jurczyk K., Klaś M., WoźniakW., *Modelowanie i symulacja systemów kolejkowych w środowisku Matlab – studium przypadku*, Studies & Proceedings of Polish Association for Knowledge Management, Tom 85, 2017, s. 4–16.

[6] Karkula M., Modelowanie i symulacja procesów logistycznych, Wydawnictwo AGH, Kraków 2013.

[7] Klaś M., Jurczyk K., *Modelowanie i symulacja systemów kolejkowych w środowisku FlexSim – studium przypadku*, Studies & Proceedings of Polish Association for Knowledge Management, Tom 84, 2017, s. 41–53.

[8] Klaś M., Kardos S., Moens D.-J., *Technologie symulacyjne w branży chemicznej – studium przypadku*, Magazyn „Polska Chemia" 2/2017, s. 42-43.

[9] Metera A., Pańkow J., Wach T., *Teoretyczne i metodyczne zagadnienia symulacyjne gier kierowniczych*, Instytut Organizacji, Zarządzania i Doskonalenia Kadr, Warszawa 1983.

[10] Naylor T.H., *Modelowanie cyfrowe systemów ekonomicznych*, PWN Warszawa, 1975.

[11] Schruben, L.W. and B. Margolin.. *Pseudorandom number assignment in statistically designed simulation and distribution sampling experiments*, [w:] Journal of the American Statistical Association 73, 1978.

[12] www.flexsim.pl, data dostępu: 29.11.2017.

[13] www.talumis.com, data dostępu: 29.11.2017.

4.3. MODELE BIZNESOWE W KONTEKŚCIE ZARZĄDZANIA INNOWACJAMI

Tomasz Zieliński[1]

[1]*Polska Izba Przemysłu Chemicznego,*
[1]*Politechnika Warszawska, Wydział Zarządzania*

Wstęp

Zarządzanie innowacjami, szczególnie w przemyśle chemicznym, stało się zjawiskiem często spotykanym, a nawet w przypadku niektórych podsektorów tej branży nawet już dość powszechnym. Im częściej w przedsiębiorstwach dochodzi do sprecyzowanych, regularnych i zaplanowanych projektów o charakterze innowacyjnym, tym bardziej zarządzanie takim obszarem wymaga specjalnego podejścia i ujęcia systemu zarządzania innowacjami w funkcjonującym modelu danego przedsiębiorstwa. Z drugiej strony, modele biznesowe, wraz z ich tworzeniem i doskonaleniem, stały się istotnym elementem procesów opracowywania i wdrażania strategii przedsiębiorstw. W zdecydowanej większości to właśnie sprawne i efektywne, ale także elastyczne modele biznesu mogą wpływać na pozycję przedsiębiorstwa i jego zachowania wobec konkurencji czy klientów. Opracowywanie i realizacja projektów o charakterze innowacyjnym, czy też nowoczesnych technologii w dowolnym obszarze ich funkcjonowania, skłania przedsiębiorstwa do odpowiedniego opracowywania swojego modelu biznesu, a zwłaszcza odpowiedniej jego modyfikacji w zależności od specyfiki projektu innowacyjnego, charakteryzującego się często podwyższonym stopniem ryzyka, zwiększonymi nakładami inwestycyjnymi, czy też angażowaniem niestandardowych zasobów przedsiębiorstwa. Procesy zarządzania innowacjami w przedsiębiorstwach potrafią przebiegać czasami, a nawet często, niestandardowo i wbrew przyjętym zasadom obowiązującym w danym przedsiębiorstwie w zakresie realizacji projektów. W związku z tym, coraz częściej mamy do czynienia z odrębnym dostosowaniem procesu zarządzania innowacją w przedsiębiorstwie do specyfiki danej innowacji, rozwiązania innowacyjnego. Co więcej, to odpowiednie dostosowanie modelu biznesowego przedsiębiorstwa może usprawnić całościowy przebieg procesu innowacyjnego lub też odpowiednio zareagować na powstające z tego tytułu wyzwania. Postarajmy się przeanalizować zależność
i funkcjonowanie modeli biznesowych w kontekście zarządzania innowacjami.

1. Znaczenie innowacji w przedsiębiorstwie

Jednym z kluczowych elementów odpowiedniego dopracowania i dostosowania modelu biznesowego danego przedsiębiorstwa do potrzeby przeprowadzenia procesu o charakterze innowacyjnym
jest właściwe zdiagnozowanie z jaką innowacją mamy do czynienia oraz czy w ogóle mamy do czynienia z innowacją. Przedsiębiorstwo o charakterze innowacyjnym, tzn. przedsiębiorstwo innowacyjne, czyli takie, które nabyło doświadczenie z zakresu poszukiwania, opracowywania i wdrażania innowacji oraz ujmuje innowacje w swoich planach rozwojowych, dużo łatwiej potrafi ocenić rodzaj innowacji
(na przykład procesowe czy produktowe), określić niezbędne podstawowe potrzeby związane z procesem innowacyjnym, oszacować ryzyka czy finalnie opracować poszczególne kroki i działania przewidziane do realizacji tegoż procesu. Doświadczenie oczywiście może pomóc, ale jednak nie jest w stanie wyeliminować niespodzianek, które są elementem nierozłącznym innowacji. Czerpiąc z doświadczenia może wypracować modelowe schematy w jaki sposób ograniczyć niepożądane skutki i jak szybko i skutecznie dokonywać usprawnień. Dlatego też, ważnym jest, aby mieć świadomość

charakteru i znaczenia danej innowacji dla przedsiębiorstwa czy jego otoczenia, tym bardziej, że zarówno prowadzenie projektu czy całościowego procesu innowacyjnego, a tym bardziej wdrażanie innowacji są dość istotnymi zmianami w przedsiębiorstwie. Można także stwierdzić, że zarządzanie innowacjami musi zwierać elementy zarządzania zmianą, a to jest szczególnie istotne w tworzeniu
lub usprawnianiu modelu biznesowego, który musi uwzględnić specyfikę danej innowacji.

Pojawia się tu istota modelu biznesowego, który, aby efektywnie umożliwiać rozwój przedsiębiorstwa musi odnosić się do każdego typu wdrażanej zmiany do danej organizacji. Wprowadzane zmiany do funkcjonującego modelu organizacji, jeśli mają w sposób twórczy i nowatorski wpłynąć na przedsiębiorstwo, muszą mieć postać innowacji. Innowacje oznaczają zmianę, ale nie każda zmiana jest innowacją, czy też zasługuje na miano innowacji. Może być ona zmianą reaktywną (nietwórczą) powielającą już istniejące rozwiązania, może też przekształcać je i lepiej przystosowywać do wymagań otoczenia [1].

Możemy przyjrzeć się znaczeniu innowacji, której to definicji znaleźć można całe mnóstwo. Jednakże, w literaturze pojęcie innowacji w relacji do zmiany nie jest sprecyzowane. Generalnie przyjmuje się że "innowacje są to twórcze zmiany w systemie społecznym, w strukturze gospodarczej, w technice oraz przyrodzie" [2]. Są to więc takie rozwiązania problemów, które zmieniają dotychczasowy stan rzeczy i wprowadzają nowości, czyli przyczyniają się do postępu w danej dziedzinie (np. techniki, organizacji, ekologii itp.) Każde przedsiębiorstwo, aby się mogło rozwijać efektywnie i dynamicznie potrzebuje nie tylko zmian, potrzebuje innowacji: nowych produktów, nowych technologii, nowych systemów organizacji i zarządzania, marketingu itp. [1].

Z różnych definicji nie wynika wcale taka jednoznaczność w pojmowaniu innowacji; zarówno teoretycy jak i praktycy posługują się terminami "innowacja" i "zmiana" w wielu rozmaitych znaczeniach. Rozbieżności przy formułowaniu obu tych terminów wynikają z rozumienia zmiany bądź jako procesu, bądź jako wyniku procesu, a także z powiązania ich z terminem "twórczość" rozumianym jako generowanie pomysłów i poszukiwanie możliwości ich zastosowania [3].

W celu przybliżenia tej rozbieżności można przytoczyć kilka wybranych definicji innowacji spotykanych w literaturze. Powszechnie funkcjonuje wiele pojęć innowacji i każda jest mniej lub bardziej poprawna. Poniżej zamieszczono kilka przykładów definicji innowacji [4]:

- Innowacja jest kierowanym wysiłkiem organizacji na rzecz opanowania nowych produktów i usług, bądź też nowych zastosowań istniejących produktów i usług. Innowacja jest również formą kontroli gdyż pomaga organizacji dotrzymać kroku konkurentom.
- Innowacje to zmiany celowo wprowadzone przez człowieka lub zaprojektowane przezeń układy cybernetyczne, które polegają na zastępowaniu dotychczasowych stanów rzeczy innymi ocenianymi dodatnio w świetle określonych kryteriów i składającymi się w sumie na postęp.
- Innowacja odnosi się do jakiegokolwiek dobra, usługi lub pomysłu, który jest postrzegany przez kogoś jako nowy. Pomysł może istnieć od dawna, ale stanowi innowację dla osoby, która go postrzega jako nowy.
- Innowacja to wytwarzanie i dostarczanie na rynek nowych produktów, a także zastosowanie w procesie produkcji nowych technologii, bądź ulepszenia dotychczasowych, w celu zwiększenia wydajności produkcji, obniżenia jej kosztów, zastosowania nowych, bardziej dostępnych surowców oraz poprawy jakości.
- Innowacja jest to działalność twórcza, w której kładzie się większy nacisk na wdrożenie twórczego pomysłu. Jak się wydaje, jest to nieustanny proces, który się rozpoczyna od dostrzeżenia okazji, potrzeby do zaspokojenia lub problemu do rozwiązania. Proces ten zmierza do zakończenia z chwilą podjęcia decyzji o wdrożeniu określonego pomysłu, wybranego spośród wielu rozważanych i przystąpienia do jej realizacji.

- Innowacje nazywa się wszelkie uznane przez człowieka za nowość zmiany w stosunku do stanu poprzedniego, dotyczące wartości i zjawisk kulturowych, prądów i myśli, obyczajów i poglądów, nowości techniczne, usprawnienia organizacyjne i społeczne, dotyczące wszelkich dziedzin życia gospodarczego.
- Innowacja to wszelkie, traktowane jako nowe, zmiany w sposobie zachowania i działania, wynalazki i usprawnienia, koncepcje nowego stanu rzeczy oraz procesy realizacji tych koncepcji.

Jak wynika z przytoczonych określeń, zakres pojęcia „innowacja" jest bardzo szeroki, a sam termin dość dowolnie interpretowany. Zdaniem jednych termin ten należy odnosić tylko do nowych rozwiązań technicznych lub technologicznych, zdaniem drugich za innowacje należy uważać wszelkie zmiany uznane przez ludzi za nowość w stosunku do stanu poprzedniego, dotyczące wartości i zjawisk kulturowych, prądów i myśli, obyczajów i poglądów, nowości techniczne, usprawnienia organizacyjne i społeczne dotyczące wszystkich dziedzin życia społecznego, a nawet politycznego. Tak więc, jedni z innowacjami kojarzą drobne, nieznaczne usprawnienia, inni wielkie wynalazki i przemiany. Dla wielu innowacja to po prostu coś nowego, nieznany dotychczas sposób zaspokojenia określonej potrzeby, celowo zaprojektowana przez człowieka zmiana jakiegoś stanu rzeczy, jakiś wynik działania ludzkiego, pozwalającego przekształcić ideę, pomysł w określoną koncepcję operacyjną. Jest to rozumienie innowacji zaproponowane przez E. M. Rogersa, który terminem tym oznaczał wszystko, co spostrzegane jest przez ludzi jako nowe, niezależne od obiektywnej nowości danej idei czy rzeczy [5].
Wydaje się, iż pojęciu innowacja należy nadawać węższy zakres, zwłaszcza jeśli się je odnosi do biznesu. Odnosząc to pojęcie do przedsiębiorstwa proponuje się uważać za innowację tworzenie lub modyfikowanie procesów, wyrobów, technik i metod działania, które są postrzegane przez daną organizację jako nowe oraz postępowe w danej dziedzinie i prowadzą do zwiększenia efektywności wykorzystania zasobów będących w jej dyspozycji [6].

Próbując jednoznacznie określić znaczenie innowacji dla przedsiębiorstw nie sposób wskazać to właśnie jedno kluczowe znaczenie, tzn. pod jakim względem innowacje są kluczowe. Takich względów jest całe mnóstwo i to w zależności samego przedsiębiorstwa można wskazać zdecydowanie więcej zalet niż aspektów negatywnych. Jeżeli poddamy analizie przedsiębiorstwo sektora chemicznego to biorąc pod uwagę specyfikę tej branży, aż trudno wyobrazić sobie jej funkcjonowanie i rozwój bez nawet najdrobniejszych innowacji. Ponadto, sektory, które cechuje większa złożoność i wielowątkowość, w porównaniu do tych mniej skomplikowanych, wykazują znacznie większe możliwości do generowania nowych pomysłów i ich zastosowania. Dodatkowo, liczne obszary działalności w większym stopniu mogą wskazać potrzeby do usprawnień i stworzenia nowych usprawnień. Realizacja projektów innowacyjnych staje się wówczas elementem niezbędnym w rozwoju przedsiębiorstwa, szczególnie jeżeli efekty pozytywnie wpływają na organizację. Wpływ innowacji jest i będzie zauważalny zarówno jeżeli będą one dotyczyły produktów jak, procesów wytwórczych jak i działań organizacyjnych. Innowacyjny produkt to nie tylko rozszerzenie oferty danego przedsiębiorstwa, ale także umocnienie jego pozycji konkurencyjnej, czy to przez wzmocnienie marki czy wzrost wyników finansowych spowodowanych wdrożeniem nowego produktu. Innowacyjny proces to nie tylko całkowicie na przykład nowa technologia wytwarzania, która może poprawić efektywność produkcji na przykład obniżając koszty mediów czy wydłużając żywotność aparatury.
Co więcej, proces już istniejący może być innowacyjnie usprawniony dając podobne lub takie same efekty. Jeszcze dogodniejszą sytuacją jest wdrożenie innowacyjnego mixu, czyli innowacji produktowo-procesowej, dzięki której w wyniku opracowanego nowego procesu mamy także innowacyjny produkt.

Oczywiście nie można zapominać o ryzykach jakie niosą za sobą procesy innowacyjne w organizacjach. Przedsiębiorstwo gotowe do realizacji projektów innowacyjnych musi być gotowe na podwyższone ryzyko, szczególnie związane z ewentualnym niepowodzeniem w realizacji takiego projektu. Ryzyko może wiązać się z wieloma czynnikami, oczywiście niepowodzenie jest tym najgorszym czynnikiem, ale kwestie dotyczące zwiększonego obciążenia finansowego czy dodatkowego obciążenia czasowego wraz z zaangażowaniem kadr nie mogą pozostawać bez uwagi. Przedsiębiorstwa innowacyjne każdy element realizacji projektów innowacyjnych, zwłaszcza tych z pewnymi problemami, powinny wykorzystywać jako swojego rodzaju edukację i zdobywanie doświadczenia, co bez wątpienia może pomóc i usprawnić znacząco realizację innych projektów. Organizacje czerpiące z doświadczeń wykazują dojrzałość, która dodatkowo dodaje im charakteru firm innowacyjnych i zwiększa znaczenie innowacji w ich codziennym funkcjonowaniu.

2. Rodzaje innowacji

Innowacje są różnie klasyfikowane, a do ich podziału stosuje się rozmaite kryteria. Sprawia to, że podział ten nie jest przejrzysty i precyzyjny. Często ta sama innowacja może być zaliczana do kilku grup (klas), zależnie od przyjętego kryterium podziału. Przykładowo można wymienić kilka takich podziałów, mając świadomość faktu, że ich znaczenie poznawcze jest niestety niewielkie [1].

1. Ze względu na dziedzinę wiedzy czy praktyki jakiej dotyczą wyodrębnia się: innowacje techniczne, artystyczne, naukowe, technologiczne, społeczne, ekologiczne itp.

2. Zależnie od dziedziny działalności, której dotyczą można podzielić innowacje na:

- funkcyjne, zaspokajające nowe, dotychczas nieujawnione potrzeby społeczne, a więc służące nowym funkcjom (wynalezienie telefonu, telewizji, internetu, faksu itp.);
- innowacje przedmiotowe, polegające na wprowadzeniu nowych przedmiotów (maszyn, przyrządów, wyrobów w miejsce dotychczas użytkowanych, ale znacznie lepiej spełniających zadania, dla których zostały wytworzone (zastąpienie odbiornika lampowego tranzystorowym, telefonu stacjonarnego sieciowym itp.);
- innowacje technologiczne, polegające na wprowadzeniu nowych metod wytwarzania, usprawniających produkcję i czyniących ją lepszą bądź tańszą, czy też przynoszących poprawę warunków pracy i jej środowiska (zastępowanie nitowania spawaniem, szycia klejeniem, oczyszczania mechanicznego biologicznym itp.);
- innowacje organizacyjne, polepszające organizację pracy i produkcji, poprawiające stan bezpieczeństwa i higieny pracy, ułatwiające pracownikowi jej wykonywanie (wprowadzanie technologii grupowej, elastycznych systemów produkcji, "just in time", ruchomego czasu pracy, programowanych przerw w pracy, wzbogacanie pracy, wprowadzanie rotacji na stanowiskach pracy itp.);
- innowacje ekologiczne zmniejszające lub eliminujące negatywne skutki działania firmy dla środowiska naturalnego (zamknięty cykl produkcyjny, recycling, wprowadzanie "czystych technologii", zabezpieczeń przed awariami itp.).

3. Według kryterium oryginalności zmian wyróżnia się:

- innowacje kreatywne (pierwotne, twórcze, pionierskie) – oryginalne, samodzielne wytwory jednostki lub grupy, wynalazki i odkrycia, a więc rozwiązania oparte na procesie twórczym, stosowane po raz pierwszy w danej gospodarce i odgrywające decydującą rolę w jej rozwoju.

- imitujące (wtórne, odtwórcze i naśladowcze) - nieoryginalne, nowości zapożyczone, już gdzie indziej stosowane; zmiany odtwórcze, polegające na naśladownictwie zmian oryginalnych w celu osiągnięcia określonych korzyści (wszelkie imitacje).

4. Ze względu na skalę wielkości i zakres skutków, jakie niosą za sobą wyróżnia się:

- innowacje strategiczne (innowacje duże) - są to wielkie zmiany, które dotyczą przedsięwzięć o charakterze długofalowym o dużym znaczeniu dla przyszłości firmy; wpływają one w sposób istotny na jej rozwój, a także na poszczególne dziedziny i funkcje;

- innowacje taktyczne (innowacje małe) - są to wszelkiego rodzaju bieżące zmiany w technice produkcji, technologii, metodach wytwarzania i organizacji. Ich celem jest podniesienie sprawności funkcjonowania firmy oraz lepsze zaspokojenie potrzeb społeczeństwa przez wprowadzenie ulepszonych produktów i doskonalenie jakości.

5. Ze względu na okres oddziaływania i uzyskiwane efekty dzieli się innowacje na procesowe i produktowe [7]:

- innowacje procesowe to nowy sposób wytwarzania danego produktu lub nowe prowadzenie usług czy dystrybucji produktów.

- innowacje produktowe to „zmiany fizycznej charakterystyki lub osiągów istniejących wyrobów i usług lub tworzenie całkowicie nowych wyrobów i usług [8].

Dwa ostatnie typy innowacji (punkt 5 powyżej) są ściśle związane w każdej firmie. Trudno jest wyobrazić sobie wiele innowacji produktowych bez jednoczesnych innowacji procesowych. Oba te rodzaje innowacji wywierają zasadniczy wpływ na poziom dochodów firmy i jej rentowność, przy czym wpływ każdego z nich zależy od etapu procesu innowacyjnego, w którym znajduje się dany produkt.
W fazie rozwoju, zastosowania i uruchamiania rola innowacji produktowych jest szczególnie duża, ponieważ fizyczne i finansowe możliwości innowacji najsilniej wpływają na wyniki organizacji. Później, kiedy innowacja wkracza w fazę wzrostu, dojrzałości i schyłku, szczególnego znaczenia dla podtrzymania przychodów nabiera zdolność organizacji do rozwoju innowacji procesowych, takich jak precyzyjne "dostrojenie" produkcji, podnoszenie jakości produktu i poprawa dystrybucji [1].

3. Znaczenie modeli biznesowych

W literaturze można znaleźć wiele definicji opisujących modele biznesowe i można pokusić się o stwierdzenie, że w zasadzie każda z nich odzwierciedla w mniejszym lub w większym stopniu prawidłowość znaczenie modeli. Można przyjąć za ogólne znaczenie, że model biznesowy to pewnego rodzaju sposób funkcjonowania danego przedsiębiorstwa, w odpowiedniej formie mniej lub bardziej sprecyzowany. W związku z powyższym, można zastanowić się nad ogólną formą definicji modelu biznesowego i bardziej ją doprecyzować. A mianowicie. model biznesowy to zbiór określonych
i odpowiednio sprecyzowanych reguł i zasad oraz działań, które składają się na realizację celów przez dane przedsiębiorstwo. Inaczej, upraszczając znaczenie i zastosowanie, model biznesowy jest swojego rodzaju instrukcją obsługi dla organizacji, wyznaczającą kierunki działania, cele, efekty do osiągnięcia, wskazując narzędzia i określając rolę każdego elementu funkcjonowania przedsiębiorstwa z najlepszym wykorzystaniem dostępnych zasobów ludzkich, z uwzględnieniem czynników wewnętrznych
i zewnętrznych, mogących wpłynąć na skuteczność działania takiego przedsiębiorstwa. Można sobie wyobrazić model biznesowy, który jedynie nadaje, wskazuje przedsiębiorstwu cele i kierunki działania, na przykład wynikające ze strategii. Może precyzować też jak te cele i kierunki osiągnąć, z

jakich metod skorzystać czy jakie działania krok po kroku podjąć. Model może być także pomocną platformą wspomagającą funkcjonowanie przedsiębiorstwa na przykład w zakresie realizacji dodatkowych zadań jak inwestycje czy rozwiązywanie problemów w organizacji. Dobrze sprecyzowany model biznesowy może stać się swojego rodzaju zbiorem procedur do postepowania na przykład pracowników w nieprzewidzianej sytuacji newralgicznej.

Warto zwrócić w tym miejscu uwagę na jedną z pierwszych definicji modelu biznesowego, którą stworzył Paul Timmers, jako efekt swoich badań w branży elektronicznej i internetowej [9]. Określił on model biznesowy jako strukturę wyrobów, usług i przepływu informacji, zawierającą wyszczególnienie tzw. aktorów biznesowych wraz z ich rolami i opisem potencjalnych korzyści jakie odnoszą, wraz z charakterystyką źródeł przychodów. Według P. Timmers'a podstawą do wypracowania odpowiedniej architektury modelu biznesu jest przeprowadzenie analizy łańcucha wartości. Natomiast, A. Osterwalder i Y. Pigneur wskazują na rolę modelu biznesowego, który opisuje przesłanki stojące za sposobem, w jaki organizacja tworzy wartość oraz zapewnia i czerpie zyski z tej wytworzonej wartości [10]. Z innej strony, K. Obłój uznaje, że model biznesowy to połączenie koncepcji strategicznej firmy i technologii jej praktycznej realizacji, rozumianej jako budowa łańcucha wartości pozwalającego na skuteczną eksploatację oraz odnowę zasobów i umiejętności [11].

Procesy tworzenia modeli biznesowych wskazują na konieczność uwzględniania praktycznie każdego elementu funkcjonowania organizacji. Im bardziej precyzyjny model biznesowy tym, można pokusić o takie stwierdzenie, bardziej uporządkowane jest przedsiębiorstwo. Żeby taki warunek został spełniony model musi być dobrze wpasowany szczególnie w strategię firmy i stworzony w taki sposób, żeby jego realizatorzy, tj. pracownicy, dokładnie widzieli jak dane przedsiębiorstwo ma funkcjonować. Jeżeli chcemy być pewni, że nasz model odzwierciedla każdą składową działania naszej organizacji, niezależnie od jej wielkości i złożoności, to musimy do naszego modelu wprowadzić jak najwięcej elementów składowych (zmiennych). Ponadto, dobrze stworzony model biznesowy powinien uwzględniać pewną elastyczność w swoim funkcjonowaniu, tzn. dać się dopasowywać w zależność na przykład od zmieniających się czynników zewnętrznych jak działania konkurencji, czy wewnętrznych jak zmiana strategii czy zmiana planów inwestycyjnych w przedsiębiorstwie.

Wszystkie powyżej wymienione elementy idealnie wpasowują się w charakter przedsiębiorstw z sektora chemicznego. Gospodarcze znaczenie i ponadprzeciętnie skomplikowana konstrukcja tej branży wskazują na wręcz konieczność odpowiedniego konstruowania modeli biznesowych, szczególnie w sytuacji realizacji projektów innowacyjnych. Zarządzanie innowacjami w organizacji porządkować może cały proces danego konkretnego projektu innowacyjnego, który często może żyć swoim własnym życiem wewnątrz firmy. Natomiast wpasowanie takiego procesu w model biznesowy, lub też takie dostosowanie modelu do realizowane projektu o podwyższonym ryzyku to bardzo istotne zabezpieczenie organizacji i jej wzmocnienie w każdym etapie realizacji takiego projektu. Odpowiednie poukładanie różnych zmiennych w modelu i umiejscowienie procesu innowacyjnego w organizacji według przyjętych w modelu reguł i zasad to większe bezpieczeństwo przedsiębiorstwa i możliwość jego właściwej reakcji w na różnym etapie. Dobry model biznesowy staje się dobrym narzędziem wspomagającym, szczególnie w szacowaniu i ograniczaniu ryzyka na przykład organizacyjnego.

Podsumowanie

Poruszony w tytule wątek dotyczący modeli biznesowych w kontekście zarządzania innowacjami jest dość obszernym zagadnieniem. W swojej istocie odnosi się do dwóch bardzo ważnych dla przedsiębiorstw obszarów: tworzenia modeli biznesowych i innowacji. Każdy z tych obszarów do ocean rozwiązań i kolosalne znaczenie dla funkcjonowania współczesnych przedsiębiorstw, szczególnie z tak istotnie skomplikowanych sektorów jakim jest przemysł chemiczny. Rosnąca złożoność funkcjonowania przedsiębiorstw, powstawanie nowych rynków, szeroki dostęp do technologii

i licznych narzędzi pokazują, że przedsiębiorstwa muszą bezustannie dostosowywać swoją działalność wobec otoczenia zewnętrznego wewnętrznego organizacji. Ponadto, istotą wielu przedsiębiorstw jest ciągłe doskonalenie się, usprawnianie, uczenie się, a to wszystko wpływa na rozwój i umacnianie konkurencyjności. Modele biznesowe stały się codziennością w funkcjonowaniu przedsiębiorstw, a odpowiednie zintegrowanie zarzadzania realizowanymi innowacjami może usprawnić realizację takich projektów i udoskonalić organizację.

Literatura

[1] T. Zieliński, Wpływ wprowadzania innowacyjnych rozwiązań na funkcjonowanie przedsiębiorstw, Master of Business Administration, Politechnika Lubelska, Lublin 2009
[2] S. Marciniak, Innowacje i rozwój gospodarczy, Politechnika Warszawska, Warszawa 1998
[3] R. A. Webber, Zasady zarządzania organizacjami, PWE, Warszawa 1996
[4] J. Penc, Innowacje i zmiany w firmie, Transformacje i sterowanie rozwojem przedsiębiorstwa, A. W. „Placet", Warszawa, 1999
[5] D. M. Rogers, Diffusion of Innovation, Free Press, New York, 1962
[6] A. Kreuter, M. Wagner, czynniki sprzyjające innowacyjności, „Zarządzanie na Świecie", 1998
[7] A. H. Jasiński, Przedsiębiorstwo innowacyjne na rynku, K i W, Warszawa, 1992
[8] R. W. Griffin, Podstawy zarządzania organizacjami, PWN, Warszawa, 1996
[9] P. Timmers, Business models for electronic markets, "International Journal of Electric Markets", Vol. 8, Issue 2, 1998.
[10] A. Osterwalder, Y. Pigneur, *Tworzenie modeli biznesowych. Podręcznik wizjonera*, Wydawnictwo Helion SA, 2012, s. 18.
[11] K. Obłój, *Tworzywo skutecznych strategii. Na styku starych i nowych reguł konkurowania,* PWE, Warszawa, 2002.

4.4. INNOWACJE W PRZEMYŚLE CHEMICZNYM ODPOWIEDZIĄ NA WYZWANIA GLOBALNEGO ŚWIATA

Ewa Zaraś-Leśniowska

PKN ORLEN S.A.

I. Istota oraz znaczenie innowacji i innowacyjności we współczesnym świecie

Panująca wszechobecnie globalizacja powoduje, że zarówno sektory, jak i poszczególne przedsiębiorstwa znajdują się w bardzo niestabilnym i zmiennym otoczeniu. Mają dostęp do nieograniczonego rynku zbytu, zasobów o zasięgu światowym, jednocześnie muszą konkurować z globalnymi sektorami i przedsiębiorstwami. Niestabilne otoczenie, skracanie cyklu życia produktów, wdrażane zmiany technologiczne, wymuszają również na sektorze chemicznym szybkie dostosowanie do otaczających wyzwań, a nawet więcej na ich kreowaniu poprzez wdrażanie szeroko rozumianej innowacji we wszystkich możliwych obszarach prowadzonej działalności. W literaturze [1] przedmiotu słowo innowacja pochodzi z języka łacińskiego innovatio – odnowienie, innovare – odnawiać, które podlega ewolucyjnym zmianom i na bieżąco jest uzupełniane i rozszerzane w związku z pojawianiem się nowych poglądów.

W naukach ekonomicznych pojęcie innowacji zostało wprowadzone już na początku XX wieku przez J. A. Schumpetera [2], który definiował je m.in. jako wprowadzenie do produkcji wyrobów nowych lub też udoskonalenie dotychczas istniejących, nowej lub udoskonalonej metody produkcji, otwarcie nowego rynku, zastosowanie nowego sposobu sprzedaży lub zakupów, nowych surowców lub półfabrykatów, wprowadzenie nowej organizacji produkcji. Zdaniem autora innowacje to tworzenie zmian fundamentalnych lub radykalnych, które obejmują transformację nowych idei lub technologicznego wynalazku w rynkowy produkt lub proces. Oznacza to, że innowacja stanowi każdorazowo zmianę niepowtarzalną, jednorazową, nieciągłą.

M. Porter [3] definiuje innowacje jako wykorzystanie ekonomiczne nowych pomysłów. Innowacje są rozważane jako ciąg zmian techniczno-organizacyjnych, obejmujących zarówno proste modyfikacje istniejących produktów, procesów i praktyk po tworzenie nowych produktów i procesów. Materializacja innowacji włącza cały szereg czynności naukowych, technologicznych, organizacyjnych, finansowych i handlowych.

Według Podręcznika [4] Oslo Manual [5] innowacja jest to wdrożenie nowego lub istotnie ulepszonego produktu (wyrobu lub usługi), nowego lub istotnie ulepszonego procesu, nowej metody marketingu lub nowej metody organizacji w zakresie praktyk biznesowych, organizacji miejsca pracy bądź relacji ze środowiskiem zewnętrznym [6]. Na potrzeby polityki naukowo-technicznej, a także dla zachowania porównywalności w czasie z wynikami dotychczasowych badań statystycznych innowacji stosuje się „węższą" definicję (narrow definition) innowacji z drugiego wydanego podręcznika Oslo Manual przyjmującego za innowacje tylko tzw. innowacje „techniczne", tzn. nowe lub istotnie ulepszone (new or significantly improved) produkty i procesy (Technological product and process innovations, w skrócie TPP innovations). Produkty (wyroby i usługi), procesy i metody (techniczne, organizacyjne i marketingowe) są innowacjami, jeśli są nowe lub istotnie ulepszone przynajmniej z punktu widzenia wdrażającego je przedsiębiorstwa. Oznacza to, że definicja innowacji według podręcznika Oslo Manual obejmuje pełne spektrum nowości – od nowości na skalę światową (tzw. innowacje absolutne – new to the world), poprzez nowości w skali rynku, na którym działa przedsiębiorstwo (new to the market), po nowości tylko z punktu widzenia danego przedsiębiorstwa (new to the firm).

Innowacja nie musi być opracowana przez samo wdrażające ją przedsiębiorstwo („An innovation does not need to be developed by the firm itself"). Przedsiębiorstwa mogą również wdrażać innowacje opracowane we współpracy z innymi przedsiębiorstwami lub instytucjami („innovations developed in co-operation with other enterprises or institutions"), a także innowacje, których autorami (developers of innovation) są inne przedsiębiorstwa lub instytucje („innovations mainly developed by other enterprises or institutions").

Sektor chemiczny stanowi fundament uprzemysłowionych europejskich gospodarek i jest na samym początku wszechstronnego łańcucha wartości zarówno produkcyjnych, jak i ekonomicznych, tworząc miliony miejsc pracy na całym świecie. Produkowane towary przez sektor chemiczny mają zdolność umożliwiającą rozwiązywanie wielu wyzwań obecnego świata, takich jak np., bezpieczeństwo energetyczne czy zmiany klimatyczne. Ponadto, sektor chemiczny aktywnie partycypuje w celu zapewnienia skutecznych rozwiązań wielu problemów otaczającego nas świata.

Przytaczając za prof. Marianem Taniewskim [7] niektóre wypowiedzi badaczy, laureatów Nagrody Nobla dotyczące roli i znaczenia sektora chemicznego, można stwierdzić, że sektor odgrywa istotną rolę we współczesnym świecie i gospodarce.

Zdaniem:

A.T. Balaban, A.J. Klein „*Życie to tylko chemia, w istocie mały przykład chemii na pojedynczej planecie świata*",

Sir Cyril N. Hinshelwood *„Chemia: to wspaniałe dziecko intelektu i sztuki"* ,

R.R. Ernst *„Przemysł chemiczny jest dzisiaj głównym filarem ludzkiej cywilizacji i kultury. Bez przemysłu chemicznego społeczność ludzka, w jej obecnych i przyszłych formach, jest nie do pomyślenia".*

a także filozofów nauki:

E. Agazzi *„Chemia tworzy substancje z nowymi właściwościami, tworzy świat"*

Z przytoczonych wypowiedzi wynika, że zarówno przed sektorem chemicznym, jak środowiskiem naukowym stoją niesamowite wyzwania w XXI wieku, aby sprostać wymaganiom cywilizacji, prowadzenie właściwej polityki badań i nowych technologii.

II. Konieczność wdrażania innowacji w przedsiębiorstwach sektora chemicznego [8]

W sektorze chemicznym wdrażane były innowacyjne zmiany od początku lat 90. XX wieku. Do tej pory innowacje polegały głównie na odkryciu nowych cząsteczek i pewnych znaczących ulepszeń, takich jak np. kataliza heterogeniczna, nowe metody oczyszczania i formy spektroskopii, które stymulowany rozwój przemysłu chemicznego.

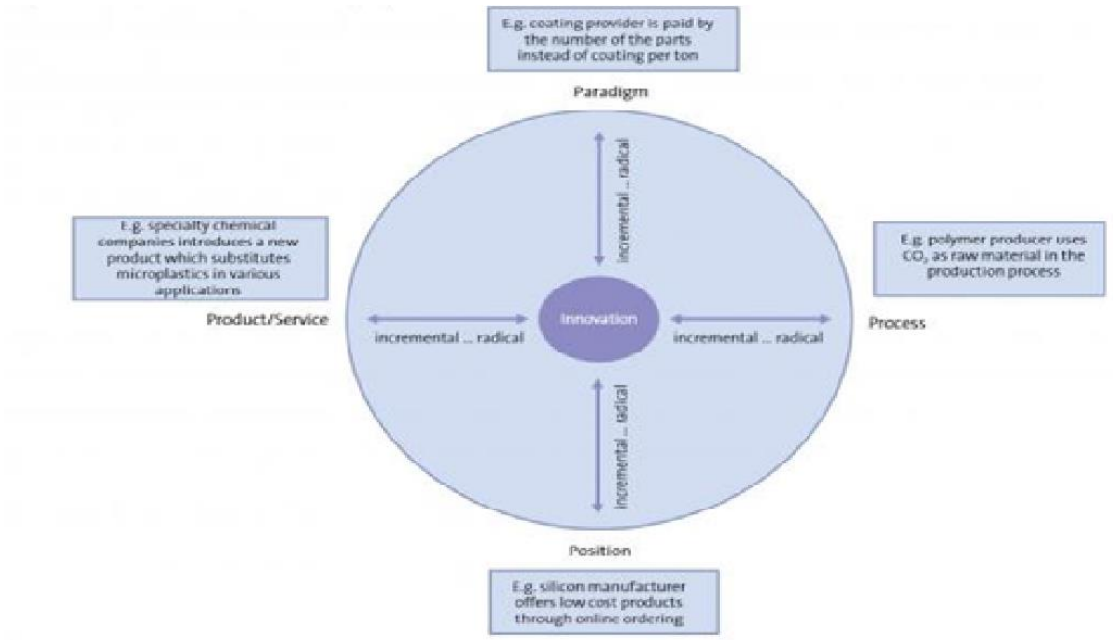
Obecnie poprawa efektywności istniejących procesów produkcyjnych stała się głównym priorytetem dla sektora chemicznego, w którym nie nastąpił przełom w zakresie nowych produktów (Whitesides 2015[9], Schröter 2007 [10]) od lat 50. XX wieku. Jak zauważyli Lehr i Auch, ta stopniowa poprawa efektywności może spowodować wzrost dochodów w perspektywie krótkoterminowej, ale może nie wystarczyć do trwałego sukcesu (Lehr i Auch, 2017 [11]). Zdaniem Hariolf Kottmann, dyrektora generalnego Clariant, "przedsiębiorstwo, które dąży do osiągnięcia zrównoważonego sukcesu, musi [...] stale się zmieniać i rozwijać", podkreślając znaczenie innowacji i transformacji w sektorze chemicznym (Kottmann, 2016 [12]).

Biorąc pod uwagę perspektywę zarządzania innowacjami, w sektorze chemicznym zadawalające byłyby przede wszystkim w obszarze wdrażania stopniowych innowacji w produktach i w procesach. Innowacje można jednak scharakteryzować w kilku innych obszarach. Poza

wymienionymi, menedżerowie i decydenci powinni również brać pod uwagę innowacje pozycji i paradygmatu jako źródła przewagi konkurencyjnej.

Innowacje możemy podzielić na cztery kategorie:

- Innowacje produktu, czyli zmiany w produktach lub usługach oferowanych przez daną organizację dla końcowych użytkowników. Przykładem może być np., długopis Bic, który jest innowacją produktową, czyli od początkowego momentu jego wynalezienia korzystał również z szeregu innowacyjnych przekształceń,
- Innowacje procesowe, czyli zmiany w sposobie tworzenia produktów i usług. Przykładem jest magazynowanie towarów w strategicznych lokalizacjach,
- Pozycja innowacji, czyli zmiana widzenia na postrzegany produkt lub proces w określonym kontekście. Na przykład dżinsy Levi-Strauss to ugruntowana globalna linia produktów, pierwotnie opracowana jako materiał odzieżowy dla robotników, ale została potem zmieniona na markę.
- Innowacja paradygmatu, czyli definiowanie lub redefiniowanie dominujących zasad panujących w organizacji lub w całym sektorze. Innowacje oparte na paradygmacie odnoszą się do modeli mentalnych, które kształtują działalność organizacji lub biznesu, np., Henry Ford przedstawił zwięzłą ofertę, odnosząc się do modelu T silnika: "*Gdybym zapytał ludzi, czego chcą, poprosiliby o pięcionogiego konia"*.



Rys. 1. Wymiar innowacji [Tidd J., Bessant J., Types of Innovation http://www.elrha.org/hif/innovation-resource-hub/innovation-explained/types-humanitarian-innovation/#1]

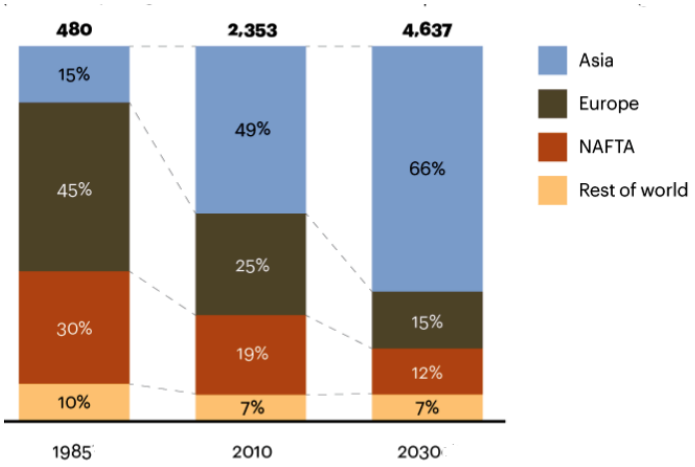
Przedstawiony wymiar innowacji na rysunku 1 wskazuje na stopień nowości dla poszczególnych kategorii, począwszy od przyrostowego ("rób to, co robimy, ale lepiej") do radykalnego ("nowy na świat"). Z zamieszczonego rysunku wynika, że nie ma ścisłego rozgraniczenia dla żadnego z wymiarów.

III. Konkurencja rynkowa sektora chemicznego

Europejski sektor chemiczny posiadał największy udział w rynku światowym na poziomie 28,2% w 2005 roku, który zmniejszył się o prawie połowę do poziomu 14,7% w 2015 roku. UE zajęła trzecie miejsce za Chinami (39,9%) i za regionem NAFTA (16,5%) w 2016 roku. Lokalne sektory chemiczne starają się konkurować i zwiększać swój udział w ogólnym wzroście sprzedaży chemikaliów. Wzrost sprzedaży o 434 mld EUR w latach 2014-2015 wynikał głównie z wysokiego wzrostu sprzedaży przez Chiny, a reszta świata stanowiła jedynie 25%. Innym dość istotnym czynnikiem wpływającym na wzrost jest koncentracja produkcji chemicznej w Azji. Oczekuje się, że trend ten utrzyma się, ponieważ udział na rynku Chin wzrośnie do 44%, a UE osiągnie jedynie 12% w 2030 r. (Cefic, 2016 r.).

Europejski przemysł chemiczny musi sprostać poważnym wyzwaniom, w związku ze wzrostem gospodarczym i możliwościami rynkowymi, jakie są w Azji. Systematycznie rozwija się nowe, bardziej konkurencyjne otoczenie, w którym biorą aktywny udział kontrolowani przez państwo gracze
i wschodzące giganty chemiczne. Globalne warunki ekonomiczne wymagają od sektora chemicznego zarządzania zmianą i w miarę szybkiego dostosowania do zmieniających się strumieni handlowych przepływu towarów. Zrozumienie, co oznaczają nowe wyzwania, określenie odpowiednich opcji strategicznych, aby dobrze się rozwijać w tym nowym, konkurencyjnym otoczeniu stanowią główne zadania stawiane przed kadrą zarządczą sektora chemicznego. Wydaje się, że nadszedł czas, aby podmioty europejskiego sektora chemicznego zaczęły bardziej efektywnie bronić swoje rynki macierzyste, stworzyć platformę wzrostu opartą na innowacjach i lepszym wychwytywaniu wartości, bardziej aktywnym uczestnictwie na azjatyckich rynkach oraz zbudowania takich umiejętności, które umożliwią odnosić sukcesy na konkurencyjnym rynku. Rosnąca siła nabywcza konsumentów przełoży

się na zakup większej ilości chemikaliów, co znacząco pobudza popyt na chemikalia w całej Azji (patrz rysunek 2).



Rys. 2. Porównanie popytu na produkty chemiczne w latach 1985 i 2010 oraz planowany w 2030 roku [13]

W związku z tym, że globalna gospodarka przenosi się na wschód, co najmniej połowa z 10 najlepszych przedsiębiorstw chemicznych na świecie będzie organizacjami azjatyckimi lub bliskowschodnimi. W tabeli nr 1 zostały przedstawione główne podmioty sektora chemicznego w latach 1985 i 2010 roku oraz liczba podmiotów w Regionie w 2030.

Tabela 1. Główne podmioty sektora chemicznego w latach 1985-2010 oraz liczba podmiotów w Regionie w 2030 roku [14]

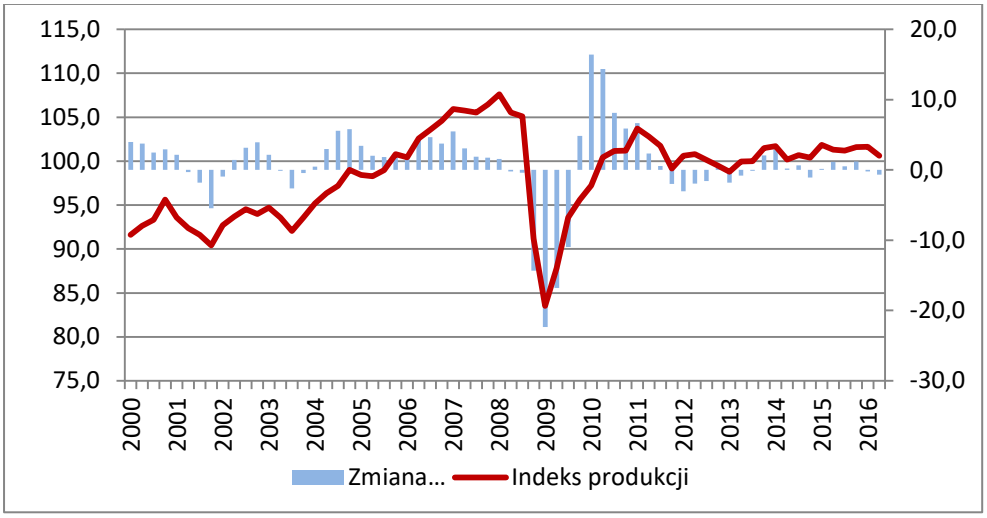
Główne podmioty sektora chemicznego					**Główne podmioty sektora chemicznego**			**Liczba podmiotów w Regionie**
1985					**2010**			**2030**
L.p.		Sprzedaż w mld.	Sprzedaż w %	L.p.		Sprzedaż w mld.	Sprzedaż w %	
1.	Bayer	14	2,8	1.	BASF	48	2	Europe 2-3
2.	BASF	13	2,6	2.	Dow Chemical	41	1,7	
3.	Hoechst	13	2,6	3.	ExxonMobil	40	1,7	
4.	ICI	10	2,1	4.	SABIC	35	1,5	NAFTA 1-2
5.	Dow Chemical	8	1,7	5.	Sinopec	33	1,4	
6.	DuPont	8	1,7	6.	RoyalDutch Shell	30	1,3	Middle East 2-3 Asia 3-5
7.	Ciba-Geigy	7	1,5	7.	DuPont	24	1,0	
8.	Montedison	7	1,4	8.	LyondellBasell	24	1,0	
9.	Rhone-Poulenc	6	1,2	9.	Inoes Group	21	0,9	
10.	Monsanto	5	1,0	10.	Mitsubishi Chem	21	0,9	

Z przedstawionych danych w tabeli nr 1 wynika kilka istotnych spostrzeżeń i trendów, które mają miejsce w sektorze chemicznym:

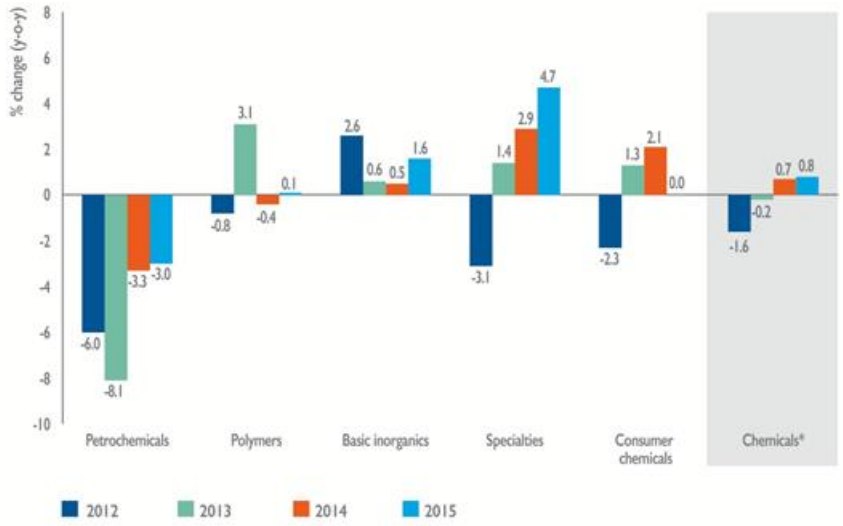
a) W pierwszym okresie badawczym do sektora chemicznego wchodziły przedsiębiorstwa chemiczne, w drugim okresie, w dziesiątce znalazły się 3 przedsiębiorstwa petrochemiczne,
b) Wielkość sprzedaży wzrosła ponad trzykrotnie, przy czym pod względem udziału w sprzedaży nastąpił spadek,

c) W Europie i na środkowym Wschodzie pozostaną po 2-3 podmioty sektora chemicznego, w obszarze NAFTA 1-2 oraz w Azji 3-5.

Na przemysł chemiczny istotny wpływ mają spadki cen sprzedaży, głównie z powodu spadających cen ropy naftowej i benzyny (Bock 2016 15]). Rosnące koszty energii i zatrudnienia mają wpływ na mniejsze dochody (BAVC 2013/2014 [16], BAVC 2016 [17]). W europejskim sektorze chemicznym zostały odnotowane następujące trendy ekonomiczne:

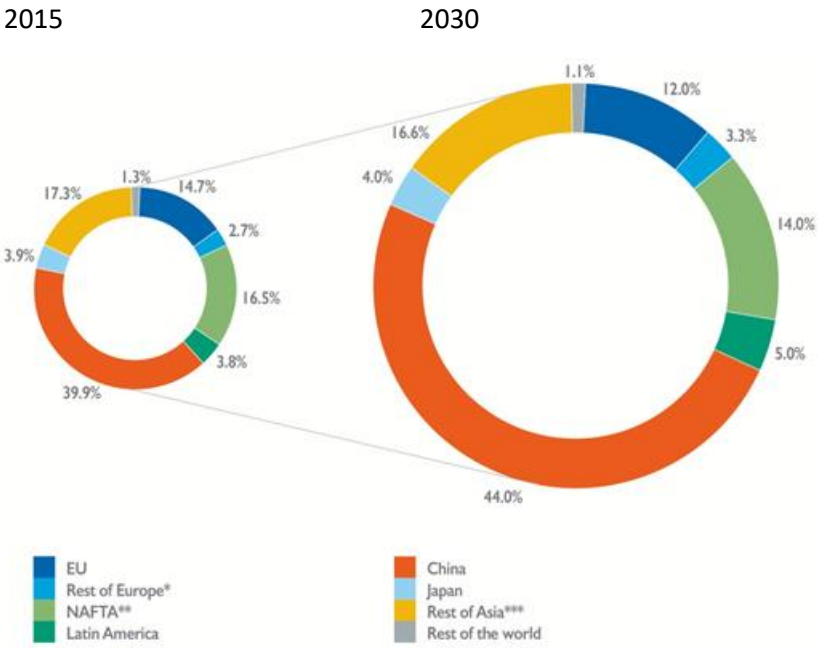


Rys. 3. Stagnacyjny wzrost dla europejskiego sektora chemicznego w latach 2000-2016 [Cefic Chemdata Inernational 2016]



Rys. 4. Wzrost produkcji w sektorze chemicznym od 2014 roku[Cefic Chemdata Inernational 2016 , Chemicals nie biorąc pod uwagę sektora farmaceutycznego, Nace Rev2, C2O]

W danych przedstawionych wynika, że w poszczególnych obszarach sektora chemicznego były wzrosty/spadki sprzedaży w badanym okresie. W obszarze chemicznym nastąpił wzrost sprzedaży od 2014 roku.

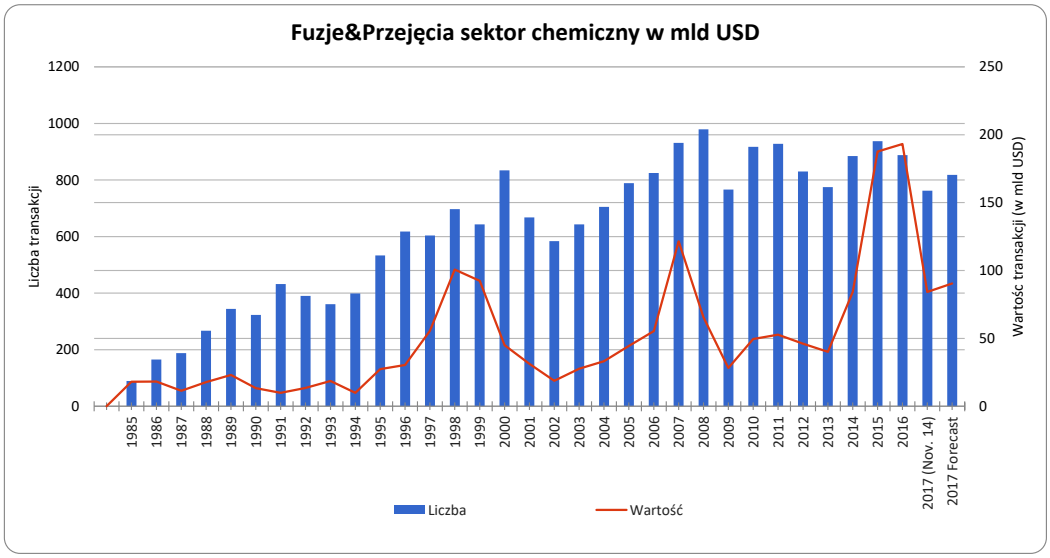


Rys. 5. Sprzedaż produktów petrochemicznych w 2015 roku i planowanych w 2030 roku [Cefic Chemdata Iternational 2016]

Z przedstawionego wykresu wynika, że ogólne tendencje sprzedażowe utrzymają się do 2030 roku. Nastąpi wzrost sprzedaży z poziomu z 3,5 miliarda euro w 2015 roku do 6,5 miliarda w 2030 roku, czyli wzrost o około 70%. W krajach EU-28 nastąpi o ponad 40% w latach 2015-2030, przy czym udział sprzedaży EU-28 posiadała 14,7% w 2015 roku, a osiągnie jedynie 12,0% udziału w całkowitej sprzedaży w 2030 roku. W pozostałych krajach europejskich zostanie odnotowany wzrost sprzedaży o ponad 114%, przy czym udział w sprzedaży na poziomie 2,7% w 2015 roku wzrośnie do 3,3% w 2030 roku.

W krajach NAFTA sprzedaż produktów wzrośnie o około 50% do 2030 roku, przy czym udział w sprzedaży spadnie z 16,5% w 2015 roku do 14% w 2030 roku. W krajach Ameryki Łacińskiej nastąpi wzrost sprzedaży o ponad 130% do 2030 roku, przy czym udział w sprzedaży wzrośnie z 3,8% w 2015 roku do 5 % w 2030 roku. Podobny trend zostanie odnotowany w przedsiębiorstwach sektora chemicznego w Chinach, które odnotują wzrost sprzedaży o ponad 90% w 2030 roku. Ich udział w całkowitej sprzedaży wzrośnie z około 40% w 2015 roku do 44% w 2030 roku. W Japonii nastąpi wzrost sprzedaży produktów petrochemicznych o około 80% w 2030 roku, przy czy udział w sprzedaży ogółem utrzyma się na podobnym poziomie, wynoszącym około 4%. W pozostałych krajach azjatyckich nastąpi wzrost sprzedaży ogółem o około 70%, przy czym udział w sprzedaży zmniejszy się z 17,3% w 2015 do 16,6% w 2030 roku. W pozostałych krajach nastąpi wzrost sprzedaży ogółem o około 50%, przy czy udział w sprzedaży spadnie z 1,4% w 2015 roku do 1,1% w 2030 roku.

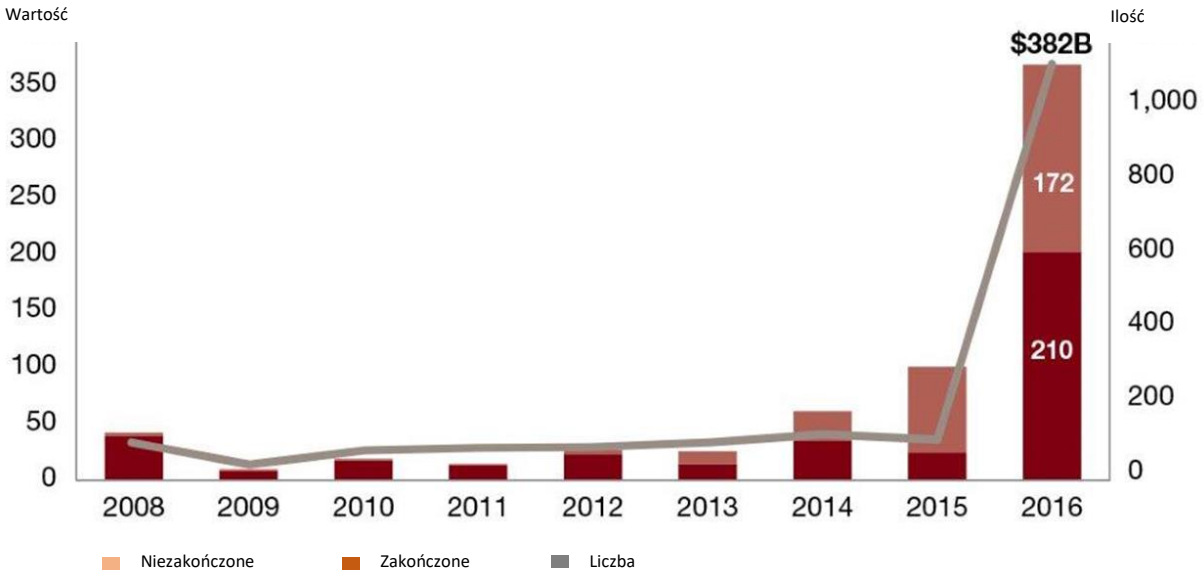
Europejskie przedsiębiorstwa chemiczne muszą znaleźć innowacyjne modele biznesowe, które umożliwią im pozycjonowanie siebie i swoich produktów na rynku oraz znalezienie nowych sposobów na utrzymanie przewagi konkurencyjnej. W przeciwnym razie będą one łatwym łupem dla inwestorów i przejęć, jak argumentował J. Gapper [18] w Financial Times. Na rysunku nr 6 został przedstawiony proces fuzji & przejęć w sektorze chemicznym na świecie w latach 1985-2017 (listopad).



Rys. 6. Fuzje&przejęcia w sektorze chemicznym na świecie w latach 1985-2017 (listopad) [https://imaa-institute.org/m-and-a-by-industries/]

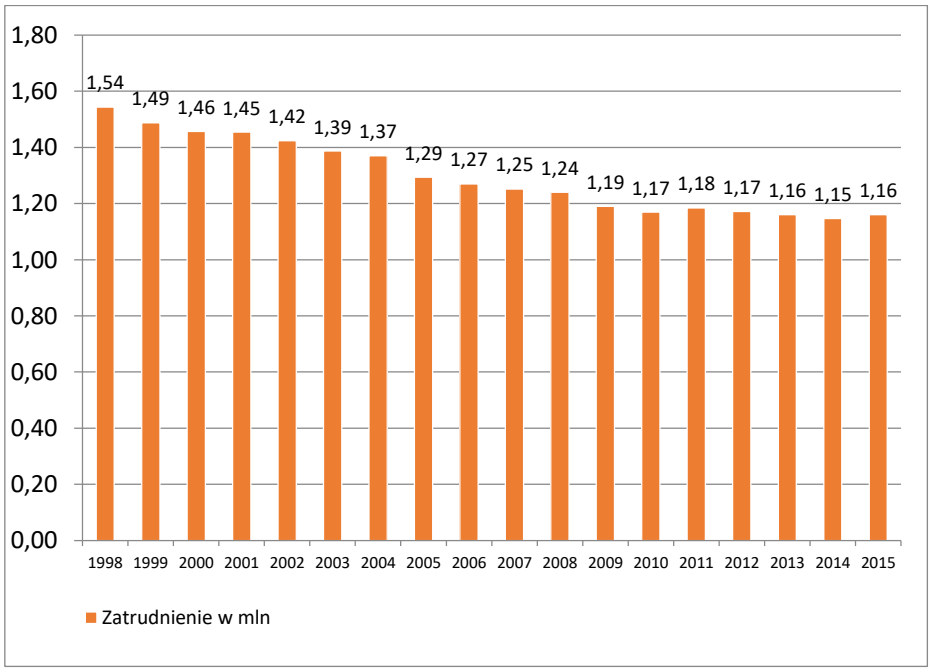
Z przedstawionych danych wynika, że w badanym okresie w latach 1985-2017 (listopad) były przeprowadzane fuzje&przejęcia w sektorze chemicznym na świecie. Ich celem było uzyskanie określonych zamierzeń zarówno strategicznych, jak i finansowych. Konsekwencją procesu fuzji przejęć jest połączenie dwóch przedsiębiorstw w jedną organizację w taki sposób, aby osiągnąć nowe cele, uzyskać nowe udziały na rynku, zdobyć nowych klientów. Cele i zadania mogą być dość zróżnicowane i obejmować wzrost przedsiębiorstw, uzyskanie przewagi konkurencyjnej na istniejących rynkach, poszerzenie rynku lub asortymentu produktów, obniżenie ryzyka działalności [19]. W badanym okresie możemy zauważyć okresy wzrostu, jak i spadków fuzji&przejęć pod względem wartościowym, jak i liczbowym. Pod względem liczbowym i wartościowym możemy zauważyć znaczący ich wzrost w porównaniu z początkiem okresu badawczego. Najwięcej około 1000 pod względem liczbowym zostało przeprowadzonych 2008 w roku, a pod względem wartościowy wynoszącym 193 mld euro w 2016 roku.

Na kolejnym rysunku nr 7 przedstawiono również proces wzrostu przedsiębiorstw sektora chemicznego poprzez przejęcia. W badaniu przeanalizowano przejęcia, które jeszcze są w trakcie realizacji i zostały zakończone. Z danych wynika, że w badanym okresie w latach 2008-2016, że najwięcej przejęć wartościowo na poziomie 382 mld USD (210 mld USD zakończonych, 172 mld USD niezakończonych) oraz około 1 200 liczbowo zostało przeprowadzonych w 2016 roku.



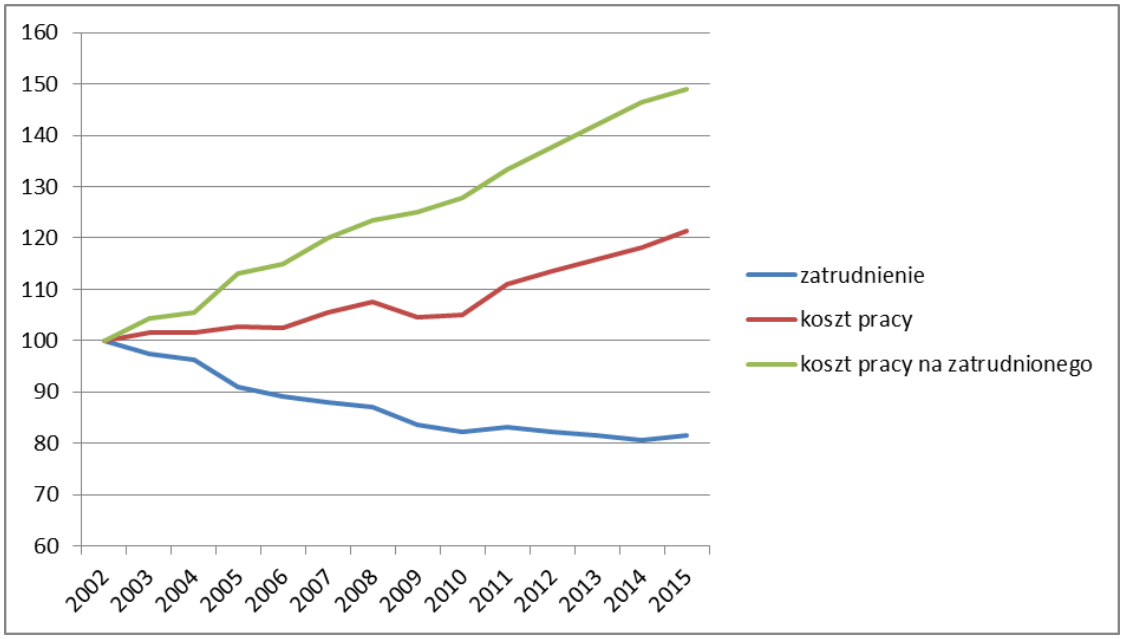
Rys. 7. Przejęcia w przedsiębiorstwach sektora chemicznego zakończone i niezakończone pod względem wartościowym i liczbowym w latach 2008-2016
[https://www.strategyand.pwc.com/trend/2017-chemicals-industry-trends]

Zatrudnienie w europejskim sektorze chemicznym zostało przedstawione na rysunek nr 8.



Rys. 8. Zatrudnienie w europejskim sektorze chemicznym w latach 1998 – 2015 (w mln)
[Cefic Chemdata International 2016, http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Employment/]

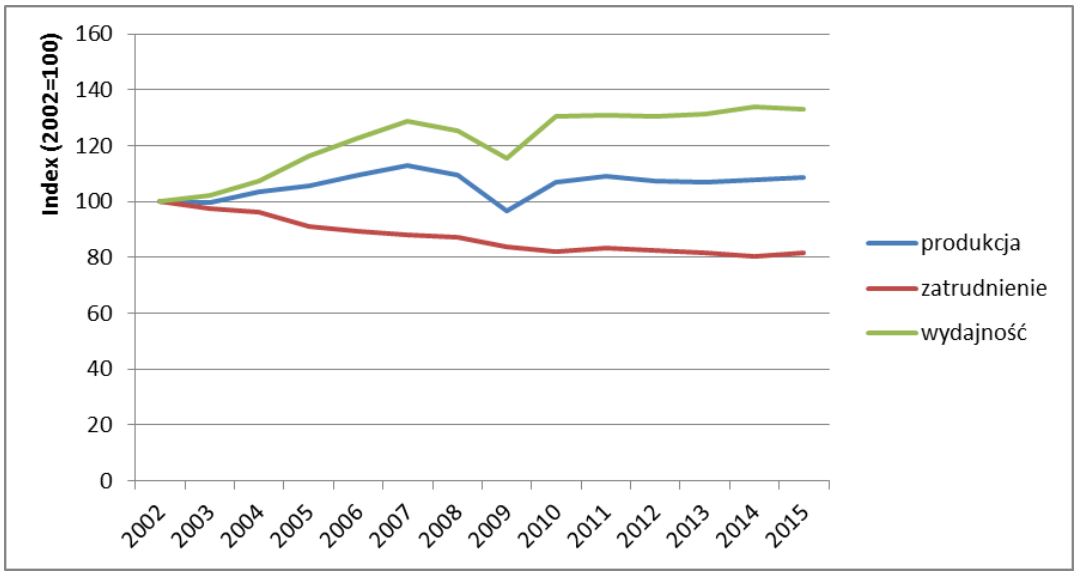
Z przedstawionych danych dotyczących zatrudnienia w europejskim sektorze chemicznym wynika, że następował systematyczny spadek zatrudnienia w latach 1998-2015. Stabilizacja zatrudnienia, nastąpiła w 2010 roku. Na rysunku nr 9 została koszty pracy na jednego zatrudnionego w europejskim sektorze chemicznym w latach 2002 – 2015.



Rys. 9. Koszty pracy na 1 zatrudnionego Cefic Chemdata International 2016, [http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Employment/]

Z analizy danych zawartych na wykresie nr 6 można wysunąć następujące wnioski. W badanym okresie można zauważyć następujące trendy występujące w europejskim sektorze chemicznym: spadek zatrudnienia przy wzroście kosztów pracy i wzroście kosztów na jednego zatrudnionego. Średni koszt pracy wzrósł o 1,5%, a średni koszt pracy na 1 zatrudnionego wzrósł o 3,1% w badanym okresie.

Na kolejnym rysunku nr 10 została przestawiona wydajność pracy w europejskim sektorze chemicznym w latach 2002-2015.



Rys. 10. Wydajność pracy w europejskim sektorze chemicznym 2002 – 2015 [Cefic Chemdata International 2016, http://www.cefic.org/Facts-and-Figures/Employment/]

Z przeprowadzonej analizy wydajności pracy w europejskim sektorze chemicznym wynika, że nastąpił wzrost wydajności pracy o 2,2% w badanym okresie. Średni wzrost produkcji wyniósł 0,6%, spadek zatrudnienia 1,6%.

IV. Czynniki sprzyjające innowacyjności

Najlepszym sposobem zrozumienia wdrażanych zmian w sektorze chemicznym jest spojrzenie na podstawowe megatrendy, które stanowią ramy i kierunki innowacyjnych działań. Accenture Chemical Industry Vision 2016 identyfikuje te megatrendy jako "dostępność zasobów", "zmieniające się populacje, zmieniające się społeczeństwa", "rynki wschodzące", "efektywność operacyjna"
i "otwieranie nowych rynków" (Chemical Industry Vision 2016 [20]).

Dostępnością zasobów określa się aktualną sytuację, w której niektóre zasoby są dostępne w nadmiarze, podczas gdy inne stają się lub przewiduje się, że staną się rzadkością. Ograniczona ilość paliwa kopalnego przedstawiona jako surowiec jest jednym z przykładów tego, jak ten trend wpływa bezpośrednio na przemysł chemiczny. Zarządzanie emisjami dwutlenku węgla, a także odnawialne źródła energii stanowią kolejne wyzwania.

Szybko zmieniające się społeczeństwa, bilansują trendy, takie jak starzenie się populacji w Europie, urbanizacja i zmienione oczekiwania pokoleń, które dorastają wraz ze zmieniającą się technologią, szybko zmieniającym się światem i odpowiedzialnością za środowisko. Efektem są coraz krótsze cykle produkcyjne oraz konieczność zapewnienia przedsiębiorstwom niepowtarzalnego wrażenia. Zmiany demograficzne oznaczają, że pracownicy domagają się zmian w środowisku pracy i wyrażają obawy o rolę przedsiębiorstw sektora chemicznego w społeczeństwie. Od wczesnych lat 20. XXI wieku pokolenie Milenium będzie stanowić większość siły roboczej na świecie i już rozpoczęło wspinaczkę na stanowiska kierownicze. "Cyfrowi tubylcy" w fotelu kierownika przyniosą własne oczekiwania w zakresie technologii, współpracy, tempa i odpowiedzialności. Przedsiębiorstwa sektora chemicznego mogą potrzebować bardziej głębokich zmian, aby sprostać wymogom, jakie niosą nowe rodzaje pracy i społecznej odpowiedzialności, aby przyciągnąć kolejne pokolenie czołowych inżynierów i liderów [21].

Rosnące zapotrzebowanie na chemikalia na rynkach wschodzących, takich jak Chiny, Indie czy Meksyk, jest zarówno szansą, jak i zagrożeniem dla europejskiego sektora chemicznego. Te pierwsze wiążą się z szansami w związku z uczestnictwem we wzroście, podczas gdy drugie wiąże się ze zwiększoną konkurencją ze strony nowych graczy pojawiających się wraz nowymi rynkami.

Konwergencja oprogramowania, sprzętu i technologii komunikacyjnych prowadzi do zwiększonej i ulepszonej automatyzacji (np. poprzez roboty i drukowanie 3D), a tym samym do wyższego poziomu wydajności operacyjnej . Efektem ubocznym jest to, że siła robocza jako czynnik produkcji będzie malała zarówno pod względem liczby występującej na rynku pracy, jak również pod względem poziomu wykształcenia odpowiadającego na wyzwania pracodawców.

Otwarcie nowych granic wiąże się z jednej strony z eksploracją wcześniej niedostępnych źródeł towarów, z dna morskiego czy górnictwo głębinowe. Z drugiej strony, te techniki wraz z przesuwaniem się granic zarówno w prywatnych lotach kosmicznych, jak i w przemyśle lotniczym, wymagają nowych materiałów o wysokiej wydajności, a tym samym oferują nowe możliwości dla sektora chemicznego.

Sprostanie obecnym i przyszłym wyzwaniom, powoduje, że obecna i następna generacja CEO (Chief Executive Officer) musi zarządzać tymi megatrendami, jak również pobudzać działania innowacyjne (Utikal i Leker 2015 [22]). Kluczem do innowacji jest digitalizacja zarówno procesów administracyjnych, jak również procesów produkcyjnych, Track & Trace. Zastosowanie różnorakich

czujników, korzystanie z przeprowadzanych analiz i Internetu rzeczy (IoT) to tylko kilka przykładów szerokiej gamy możliwości korzystania z IoT, czyli połączenia między przedsiębiorstwem cyfrowym a światem fizycznym (Accenture Chemical Industry Vision 2016).

Cyfryzacja procesów produkcyjnych sprzyja większej wydajności i elastyczności, a także wyższym poziomom automatyzacji. Zapewnia również wgląd w czasie rzeczywistym w operacje, co prowadzi do wydłużenia czasu pracy i niezawodności zakładów produkcyjnych. Kolejną zaletą są zasoby danych, które można wykorzystać w takich działaniach, jak analityka biznesowa, konserwacja predykcyjna i rozeznanie popytu, które oferują nowe możliwości ograniczenia zaangażowanego kapitału i poprawy zarządzania pojemnością. Ponadto elastyczność i automatyzacja zalet digitalizacji sprawia, że mniejsze ilości produkcji są opłacalne, co ułatwia nowy poziom personalizacji produktu.

Kolejnym krokiem po cyfryzacji procesów jest stworzenie nowych modeli biznesowych wykorzystujących w pełni wynikające z nich możliwości. Jak powiedział Hariolf Kottmann, dyrektor generalny przedsiebiorstwa Clariant: "Digitalizacja pozwoli przekształcić wymagania klienta w całkowicie nowe możliwości biznesowe wykraczające daleko poza rzeczywiste produkty" (Kottmann 2016 [23]). Jedną z możliwości dla organizacji sektora chemicznego jest przejście od bycia prostym dostawcą do bycia usługodawcą, który gwarantuje pewien wynik zamiast sprzedaży jednorazowego produktu fizycznego. Te modele biznesowe oparte na wynikach wymagają mierzalności wykonanej usługi, co w większości przypadków można osiągnąć poprzez digitalizację powiązanych procesów. Konieczna jest również ścisła współpraca między dostawcą a klientem. Taka współpraca w połączeniu z wysokim poziomem personalizacji prowadzi do łączenia klientów poprzez stosunkowo wysokie bariery połączenia i może być pierwszym krokiem do budowania partnerstw między dostawcami. Rachael Bartels, dyrektor ds. Globalnych produktów chemicznych i zasobów naturalnych w Accenture, uważa, że "przedsiębiorstwa będą potrzebowały tzw. powiązanych innowacji ", które rozkładają wewnętrzne silosy, aby objąć więcej obszarów organizacji, a także formują zewnętrzne powiązania z partnerami sojuszu, uniwersytetami, klientami i klientami klientów. Ta współpraca może zapewnić nowe możliwości, w tym możliwość innowacji w tradycyjnym procesie badawczo-rozwojowym, aby stać się bardziej otwartym na nowe możliwości. (Accenture Chemical Industry Vision 2016 [24]).

Technologia i procesy to nie jedyne obszary wymagające innowacji. Siła robocza musi być również dostosowana do zmian. Digitalizacja wymaga umiejętności w nowych dziedzinach, takich jak zaawansowana analityka, sztuczna inteligencja, uczenie maszynowe, cyberbezpieczeństwo i technologia robotyki, a także inżynieria danych, informatyka i modelowanie danych. Mogą one być zapewnione przez nowy typ pracownika tzw.,"naukowca danych" (Kersten 2017 [25]). Pracownicy muszą stać się bardziej elastyczni i tworzyć własne ekosystemy innowacji, w tym niezależnych inżynierów, badaczy, studentów i pracowników strategiczno-partnerskich.

V. Typowe bariery w tradycyjnym procesie innowacji [26]

Model bramy etapowej autorstwa Coopera posłuży za przykład do przedstawienia przeglądu tradycyjnego procesu innowacji w sektorze chemicznym. Tutaj proces innowacji dzieli się na pięć etapów: "Scoping", "Build business case", "Development", "Testowanie i walidacja" oraz "Uruchomienie". Po każdym etapie znajduje się tzw. brama reprezentująca decyzję o kontynuacji lub zatrzymaniu projektu (Cooper 1986 [27]). Cooper stwierdził, że wiele przedsiębiorstw miało wadliwe lub nieistniejące procedury oceny swoich projektów. Tak więc, poprzez wprowadzenie określonych etapów bramek dla decyzji "Go / Kill" w procesie, można uniknąć sytuacji, w których projekty przebiegają jak niemożliwe do zatrzymania "pociągi ekspresowe" (Cooper 1990 [28]). Z drugiej strony to sformalizowane podejście może prowadzić do nieelastycznych, długich i minimalizujących ryzyko procesów innowacyjnych.

W rozwoju nowych produktów przedsiębiorstwa często napotykają bariery utrudniające procesy innowacyjne. Bariery te można podzielić na dwie kategorie: wewnętrzną i zewnętrzną. W przypadku sektora chemicznego, najbardziej oddziaływującą barierą zewnętrzną jest rosnąca restrykcyjność przepisów, zwłaszcza od czasu wprowadzenia systemu REACH w Europie w 2007 r. Kosztowne i terminowe procedury autoryzacji nowych produktów mogą zniechęcać do opracowywania nowych produktów i usług oraz stanowić dodatkowy czynnik ryzyka w drodze do rynku. W Europie, podobnie jak w innych krajach, słabe rynki kapitału wysokiego ryzyka są odpowiedzialne za dalsze trudności mające wpływ na przedsiębiorstwa, które nie dysponują niezbędnym kapitałem na większe projekty innowacyjne. Ogranicza je to wdrażania mniejszych innowacji. Kolejnym czynnikiem jest regulacja i społeczna akceptacja nowych produktów. W społeczeństwie, które jest coraz bardziej zaniepokojone społeczną odpowiedzialnością za bezpieczeństwo, zdrowie i środowisko, przedsiębiorstwa muszą opracowywać zrównoważone produkty.

Nie można też zaniedbać wewnętrznych barier. Istnieje na przykład efekt kanibalizacji, odnoszący się do sytuacji, w której nowy produkt pochłania sprzedaż i zapotrzebowanie istniejącego lub pokrewnego produktu, potencjalnie prowadząc do cofnięcia się w celu wsparcia istniejącej działalności. Można to zilustrować na przykładzie Kodaka. Kodak był kiedyś liderem swojej branży. W dzisiejszych czasach Kodak służy jako przykład, w którym kierownictwo nie zareagowało odpowiednio na zewnętrzne wyzwania (np. zmieniając technologię i oczekiwania klientów). Szkoły menedżerskie analizują przypadki przedsiębiorstwa takiego jak np. Kodak w obszarze strategii, aby przekonać się, dlaczego nie udawało im się dostosować na czas. Analogicznie do Kodaka, sektor chemiczny stoi obecnie przed zasadniczą zmianą. Inny przykład opisuje efekt filtrowania, jaki może mieć istniejący model biznesowy w odniesieniu do przepływu informacji w zespołach ds. badań i rozwoju oraz innowacji. Prahalad i Bettis [29] nazywają ten efekt "logiką dominującą", co skutkuje sytuacjami, w których nowe możliwości, które nie pasują do obecnego modelu biznesowego, są bardziej prawdopodobne, że zostaną odrzucone lub nawet nie zostaną uwzględnione w pierwszej kolejności (Chesbrough 2010 [30]). Chociaż można to łatwo rozwiązać, budując zespoły innowacyjne składające się zarówno z długoletnich członków firmy, jak i nowych pracowników (Govindarajan, Trimble 2010 [31]). Kolejna bariera to ograniczone zasoby przedsiębiorstwa, zarówno ludzkie, jak i finansowe muszą być podzielone między trwające przedsięwzięcia a projekty innowacyjne. Główny specjalista ds. Strategii Accenture, Omar Abbosh, niedawno wydał artykuł na blogu na ten temat (Abbosh 2017 [32]).

Przedsiębiorstwa są napędzane przez swoich akcjonariuszy, aby maksymalizować krótkoterminowe zyski. Efekt ten zwiększył się od lat 90. ubiegłego wieku i zmusza organizacje do skupiania się na innowacji przyrostowej, a nie destrukcyjnej, jak stwierdził Christensen (Christensen 2011 [33]). W takim przypadku przywódcy przedsiębiorstwa musza być bardziej odważni w swoich działaniach, aby dominować w obszarze fuzji, jeśli przedsiębiorstwa mają pozostać niezależne
i rozwijać swoją działalność.

Tradycyjnie w wielu przedsiębiorstwach istnieje "brak kultury niepowodzeń", co powoduje, że ryzykowne innowacje, które mogą doprowadzić do przełomu, nie są realizowane, a wprowadzane są jedynie stopniowe ulepszenia. Kersten [34] proponuje "szybką upadłą kulturę" w celu pokonania barier, co oznacza, że projekty innowacyjne mogą na wczesnym etapie zawodzić, co może uniemożliwić ich uruchomienie, gdy stanie się jasne, że nie przyniosą oczekiwanych rezultatów. Umożliwiłoby
to uczenie się na podstawie nieudanych projektów i dodatkowo zwiększyło chęć do eksperymentowania i podejmowania ryzyka. Dodatkowo przedsiębiorstwa będą musiały rozkładać silosy i budować bardziej zróżnicowaną siłę roboczą pod względem pochodzenia etnicznego, płci, wieku i zawodu. Nowe pomysły wymagają otwartych umysłów, swobody współpracy i podejmowania

ryzyka. Przedsiębiorstwa potrzebują skautów do obserwowania, odkrywania i rozumienia nowych trendów w modelach biznesowych (Utikal ,Woth [35]).

Innowacja odbywa się na styku departamentów i jest ułatwiona dzięki ekosystemowi innowacji. Jako dyrektor generalny Accenture, Pierre Nanterme, powiedział na ostatniej konferencji Accenture SAP Leadership Council w czerwcu 2017 roku: "Wyzwania, przed którymi stoją dziś przedsiębiorstwa, są tak złożone, że żadna pojedyncza o nie może nimi zarządzać bez partnerów, którzy mają wspólną wizję. Ekosystem innowacji jest potężną częścią nowej rzeczywistości, w której działamy [...], a kluczem do sukcesu ekosystemu jest współpraca dostawców technologii z biznesem i oczywiście, klientami. Innymi słowy, tzw. „zakłócacze", którzy nie boją się wzajemnie zakłócać, napędzają innowacje i wzrost" .

Oprócz nowych produktów modele biznesowe powinny być również innowacyjne, aby utrzymać koncentrację na klientach. Jak postulował Gassmann w 2013 r., "*W przyszłości konkurencja będzie odbywać się między modelami biznesowymi, a nie tylko między produktami i technologiami*" (Gassmann [36]). Dlatego konieczne są nowe metody służące do doskonalenia produktów i projektowania rozwiązań.

LITERATURA

[1] Słownik innowacji, Leksykon haseł
[2] http://www.pi.gov.pl/parp/chapter_96055.asp?soid=677964766D394262AB915FB61187C008
[3] Schumpeter A., Teoria rozwoju gospodarczego, PWN, Warszawa 1960
[4] Porter M. E., The Competitive Advantage of Nations, The Macmillan Press Ltd, London 1990
[5] OECD, Oslo Manual. Guidelines for Collecting and Interpreting Technological Innovation Data, 3rd Edition,
[6] OECD/Eurostat, Paris 2005
[7] Międzynarodowy podręcznika metodologicznego badań statystycznych innowacji zalecany w krajach OECD i UE Oslo Manual 2005, OECD/Eurostat
[8] Taniewski M., Technologia chemiczna w epoce zrównoważonego rozwoju [w:] Misja nauk chemicznych (red. B. Marciniec), Wydawnictwo Nauka i Innowacje, str. 529, Poznań 2011, [w:] Marciniec B, Misja nauk chemicznych w zrównoważonym rozwoju, „Nauka" nr 1/2012
[9] Waerder B., Stinnes S., Erdenberger O., Design thinking as driver for innovation in the chemical industry "Journal Business Industry", June 2017
[10] Whitesides G. M., Reinventing Chemistry, "Angewandte Chemie International Edition" 54/2015
[11] Schröter H., Competitive Strategies of the World's Largest Chemical Companies 1970-2000, [w:] Galambos L., Hiniko T., Zambagni, V., (eds.), The Global Chemical Industry in the Age of the Petrochemical Revolution, Cambridge University Press, Cambridge 2007
[12] Lehr D., Auch C., (2017): Novel approaches in professional education to foster innovation in the chemical industry, Journal of Business Chemistry, No.14 (1)/2017
[13] Kottmann H., Interview on "Managing growth and profitability in the chemical industry, "Journal of Business Chemistry", 13//2016
[14] http://www.atkearney.pl/chemicals/ideas-insights/article/-/asset_publisher/LCcgOeS4t85g/content/chemical-industry-vision-2030-a-european-perspective/10192
[15] http://www.atkearney.pl/chemicals/ideas-insights/article/-/asset_publisher/LCcgOeS4t85g/content/chemical-industry-vision-2030-a-european-perspective/10192
[16] Bock, K., „Przemówienie na temat corocznej konferencji prasowej VCI" z dn 08.12.2016 r., dostępne na stronie https://www.vci.de/vci/downloads-vci/media-weitere-downloads/2016-12-08- rede-vci-praesident-kurt-bock-vci-jahrespressekonferenz.pdf, 28.11.2017

[17] BAVC Erhöhter Kostendruck in der Chemie, https://www.bavc.de/bavc/mediendb.nsf/gfx/47BCAFEF4F59AC63C1257C37004D90BF/$file/ib_12_13_BAVC-Konjunkturumfrage.pdf, 29 listopada 2017 r.
[18] BAVC (2016): Kein Anlass für Optimismus, https://www.bavc.de/bavc/mediendb.nsf/gfx/D9E7F0E59274F76BC1257FA7003ADA6D/$file/Impuls_05_2016_BAVC-Konjunkturumfrage.pdf, 29 listopada 2017
[19] Gapper, J. (2017): Przemysł chemiczny stracił swoją przyszłość, dostępną pod adresem www.ft.com, 29listopada 2017
[20] Ambukita E., Fuzje i przejęcia jako strategia rozwoju przedsiębiorstwa– aspekty teoretyczne, „ZESZYTY NAUKOWE UNIWERSYTETU SZCZECIŃSKIEGO" nr 804/2014 Finanse, Rynki Finansowe, Ubezpieczenia nr 67, str. 715–723
[21] Yankowitz, D., Kreutzer, B., Bjacek, P., Accenture Chemical Industry Vision 2016 , dostępne pod adresem https://www.accenture.com/t20160609T025416__w__/us-en/_acnmedia/PDF-22/Accenture- Chemical-Vision-2016.pdf, 29 listopada 2017
[22] Handscomb Ch.,Sharabura S., Woxholth J., The oil and gas organization of the future, September 2016, https://www.mckinsey.com/industries/oil-and-gas/our-insights/the-oil-and-gas-organization-of-the-future
[23] Utikal H., Leker J., Die Studie: Von den Megatrends zum Geschäftserfolg, in: Provadis School of International Management and Technology: Von den Megatrends zum Geschäftserfolg, pp. 5-7 (http://www.chemanager-online.com /sites/chemanager-online.com/files/Megatrends_Geschaeftserfolg_Chemie_Pharma.pdf)
[24] Kottmann H. , Zarządzanie wzrostem i rentownością w przemyśle chemicznym, „Journal of Business Chemistry", No13/2016, s. 99-101
[25] https://www.accenture.com/t20160609T025416Z__w__/us-en/_acnmedia/PDF-22/Accenture-Chemical-Vision-2016.pdf
[26] Kersten W., Seiter M., von See B., Hackius, N., Maurer, T., Trends und Strategy , "Logistik und Supply Chain Management", Erhöhter Kostendruck in der Chemie,
[27] https://www.bavc.de/bavc/mediendb.nsf/gfx/47BCAFEF4F59AC63C1257C37004D90BF/$file/ib_12_13_BAVC- 29 listopada 2017 r.
[28] Cooper R. G., Winning at new Products, Addison-Wesley 1986, Boston
[29] Cooper R. G., Stage-Gate Systems: A New Tool for Managing New Products, Business Horizons May-June 1990, pp. 44- 54
[30] Bettis R. A., Prahalad, C. K., The Dominant Logic: Retrospective and Extension, Strategic Management Journal, 16 /1995, s. 5-14.
[31] Chesbrough H., Business Model Innovation: Opportunities and Barriers, "Long Range Planning", No 43/2010
[32] Govindarajan V., Trimble C., Stop the Innovation Wars, "Harvard Business Review", No 88 (7-8)/2010
[33] https://www.accenture.com/us-en/company-omar-abbosh
[34] Christensen, C., Interview at the Gartner Symposium ITExpo 2011, http://gartner.mediasite.com/mediasite/play/9cfe6bba5c7941e09bee95eb63f769421d?t=1320659595
[35] Kersten W., Seiter M., von See, B., Hackius N., Maurer, T., Trends und Strategien in Logistik und Supply Chain Management – Chancen der digitalen Transformation, 2017
Utikal H., Woth J., From megatrends to business excellence: Managing change in the German chemical and pharmaceutical industry, "Journal of Business Chemistry" 12/2015, pp. 41-47
[36] Gassmann O., Frankenberger K., Csik M., Geschäftsmodelle entwickeln, Carl Hanser Verlag München 2013