

Čeština a angličtina v Chemických listech

Přáním autora tohoto úvodníku je vyvolat diskusi na téma vzájemného vztahu odborné češtiny a angličtiny, a to jak z obecného hlediska, tak i z hlediska Chemických listů. I redakce uvítá, pokud se k tématu vyjádří co nejširší čtenářský okruh. Jsme si vědomi toho, že se jedná o kontroverzní téma.

Není pochyby, že čeština (event. slovenština), která v ChL převládá, se v našem oboru stále uplatňuje (v průmyslu, vědě i školství) a bude dlouho uplatňovat (na rozdíl třeba od Holandska, kde – díky pokročilejší globalizaci a velkému vlivu nadnárodních podniků v zemi – je vliv angličtiny nepoměrně větší než u nás, a to i ve vysokém školství). V případě našeho Bulletinu, který je čtyřikrát do roka součástí čísla, je čeština samozřejmostí. Jeho působení jako pojítka naší odborné obce je nezastupitelné a nemělo by asi smysl měnit nějak zásadně jeho podobu.

Ovšem v případě vlastních ChL, zejména přehledných článků, lze zaznamenat i názor, že exkluzivní postavení češtiny (slovenštiny) je poněkud diskutabilní, zejména v dlouhodobé perspektivě. Je součástí stávající redakční politiky ChL, že přehledy psané jinak než česky publikujeme jen zřídkakdy. Podmínkou pro otištění anglicky psané práce v ChL je, přirozeně vedle dobré kvality, také to, že součástí autorského kolektivu je cizinec, anebo že je práce napsána na vyzádání.

Autor tohoto úvodníku přiznává, že patří k těm, kteří by anglicky psané přehledné články v ChL rádi viděli častěji, a to z následujících důvodů:

- Domnívám se, že by se zvýšila pestrost témat. Je pravda, že ChL mají být zrcadlem české chemie, ale mnohé z článků, které nyní otiskujeme, osloví jen nevelké procento čtenářů, protože jsou velmi úzce zaměřeny. Přehledy by měly být určeny jako základní informace o dané tematice pro co nejširší skupinu čtenářů-chemiků, nejen pro specialisty v daném oboru. Rozšíření příspěvatelské obce ChL o anglicky píšící autory by nám, doufám, umožnilo provádět výběr z většího počtu článků.
- Jedním z důležitých úkolů ChL je i péče o kulturu českého odborného jazyka, který se – zejména v posledních desetiletích – vyvíjí pod silným tlakem angličtiny. Pokud by anglicky psaný článek byl otištěn v případě potřeby s určitým poznámkovým aparátem dodaným redakcí (např. poznámky pod čarou, slovníček obtížnějších výrazů a zkratk, podrobnější český abstrakt nebo i dvojjazyčné legendy k obrázkům či tabulkám apod.), umožnilo by to jazykově méně zdatným čtenářům plynulejší četbu a hlavně – redakce by mohla snáze sledovat a případně ovlivňovat termino-

logický vývoj naší odborné mateřštiny, takřkajíc „na pozadí“ angličtiny, která, ať se nám to líbí nebo ne, už dávno dominuje. Naše doporučení pro českou odbornou terminologii, např. pro použití nových zkratek, jsou dosud spíše náhodná a nesystematická^{1,2} a navrhovaný způsob by umožnil předkládat terminologické návrhy na konkrétních příkladech.

- Možná trochu podceňujeme jazykové schopnosti našich čtenářů: jsem přesvědčen, že každým rokem přibývá mladých lidí, kteří odbornou angličtinou slušně vládnou. I oni by však myslím přivítali, kdyby se ChL ujaly role jakéhosi terminologického „aktualizátora“. Jsem si vědom toho, že existuje řada protiargumentů:
 - Ve světě existuje mnoho kvalitních a dobře zavedených referátových časopisů vycházejících v angličtině. ChL by se musely postupně stát časopisem natolik prestižním, aby uznávání zahraniční autoři měli zájem u nás publikovat, tím spíše, že nejsme schopni nabídnout honorář. Zde by šlo zřejmě o velmi dlouhodobý proces, ale proč a priori rezignovat? Nároky by redakce mohla zvyšovat postupně, tak jak by se ChL zaváděly v mezinárodním měřítku.
 - Pokud se týče domácích autorů (ale i zahraničních), je zde nebezpečí, že by se ChL mohly stát odkladištěm neúspěšných referátů, které byly původně odeslány do některého prestižního časopisu a poté odmítnuty. Otázkou však je, jestli úroveň těchto prací by byla nutně horší než úroveň určité části stávajících (český psaných) příspěvků. Podle mých zkušeností platí, že pokud se český autor odhodlá něco napsat anglicky, věnuje tomu obvykle více péče.
 - Také časopis Collection of Czechoslovak Chemical Communications otiskuje přehledné články v angličtině. Je ovšem třeba vidět, že to není hlavní poslání tohoto časopisu a že např. v prvních čtyřech číslech letošního roku vyšel jediný referát.
 - Je otázkou, do jaké míry by čeští autoři anglických přehledů byli ochotni spolupracovat na zmíněném poznámkovém aparátu, pokud by takový aparát byl v daném případě nutný.
- Nemyslím si, že bychom měli ChL překotně otevírat angličtině – bylo by dobré být trochu konzervativní a samozřejmě pečlivě vybírat. Ale přimlouval bych se za to, abychom to vyzkoušeli.

Jiří Podešva

1. Podešva J.: Chem. Listy 97, 245 (2003).
2. Chuchvalec P.: Chem. Listy 98, 319 (2004).

MIKROBIÁLNA PRODUKCIA PALIVOVÉHO ETANOLU: BAKTÉRIE ALEBO KVASINKY?

MARTIN REBROŠ^a, MICHAL ROSENBERG^a,
ĽUDMILA KRIŠTOFÍKOVÁ^a a RADEK
STLOUKAL^b

^a Katedra biochemickej technológie, Slovenská technická univerzita, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, ^b MEGA a.s., Pod Vinicí 83, 470 01 Stráž pod Ralskem, Česká republika
mrebros@hotmail.com

Došlo 30.1.04, prepracované 6.12.04, prijaté 17.12.04.

Kľúčové slová: etanol, *Saccharomyces cerevisiae*, kvasinky

Obsah

1. Úvod
2. Mikrobiálni producenti etanolu
 - 2.1. *Saccharomyces cerevisiae*
 - 2.2. *Zymomonas mobilis*
 - 2.3. Geneticky modifikované mikroorganizmy
3. Fermentácie
 - 3.1. Vsádzkové fermentácie
 - 3.2. Prítokované a semikontinuálne fermentácie
 - 3.3. Kontinuálne fermentácie
 - 3.4. Simultánna sacharifikácia a fermentácia (SSF), kofermentácia
 - 3.5. Extraktívna a vákuová fermentácia
 - 3.6. Fermentácia pomocou imobilizovaných mikroorganizmov
4. Záver

1. Úvod

Etanol je pravdepodobne jeden z najstarších a najobľúbenejších mikrobiálnych produktov. Podľa spôsobu výroby by sme ho mohli rozdeliť na dve skupiny: syntetický etanol a etanol pripravený biologicky. V celosvetovom meradle sa 93 % etanolu získava fermentačne¹, pričom v roku 1998 dosiahla svetová produkcia etanolu 31,2 milióna m³. Je zaujímavé, že približne 2/3 tejto produkcie sa využilo ako palivový etanol. V Európskej únii z toho bolo vyprodukovaných „len“ 2 milióny m³, z ktorých však len 5 % bol palivový etanol.

Zvýšené využitie biopalív v doprave je jedným z nástrojov, ktorými Európske spoločenstvo chce znížiť svoju závislosť na trhu s pohonnými hmotami a zároveň znížiť

zdroje emisií oxidu uhličitého². Využitím etanolu na palivové účely sa zaoberá aj vláda Českej republiky, ktorá svojím uznesením zo 6. augusta 2003 schválila „Program pre podporu výroby bioetanolu pre jeho primiešavanie do automobilových benzínov a motorovej nafty“³.

Používanie etanolu na palivové účely malo počiatok na konci 19. storočia. V roku 1880 Henry Ford navrhol auto pod označením Ts, ktorého motor pracoval na tzv. „farmový etanol“, ktorý bol získaný fermentáciou kukurice. Začiatkom dvadsiateho storočia však na trh prišli fosílné palivá, ktoré sa vďaka nízkej cene veľmi rýchlo usadili na trhu. Až ropná kríza v roku 1970 značne zmenila ceny benzínu a nafty. Vyčerpávanie zásob fosílnych palív vzbudzuje takisto veľké obavy. American Institute of Petroleum odhadol, že zásoby ropy budú vyčerpané niekedy v 21. storočí s výrazným negatívnym dopadom samotnej ťažby uhlia a ropy na životné prostredie⁴. Tieto skutočnosti, spoločne so strategicko-politickým pozadím problematiky energetickej nezávislosti štátov, spôsobili intenzívny záujem o alternatívne zdroje energie, medzi ktoré nepochybne patrí aj etanol. Dali podnet na vznik napr. „National Alcohol Program“ v Brazílii a „Gasohol Program“ v USA⁵.

Používanie etanolu ako paliva má v porovnaní s benzínom niekoľko odlišností i nesporných výhod:

- Etanol má vyššie oktánové číslo, čo umožňuje spaľovanie pri vyšších tlakoch a tým o 15 % lepší celkový výkon v porovnaní s benzínom⁶. Navyše tlak vyparovania a vyparovacie teplo etanolu je vyššie ako benzínu, čo má za následok zvýšenie výstupnej energie pri použití etanolu⁷.
- Pri používaní etanolu dochádza k zmenšeniu obsahu CO a nespálených uhlíkovodíkov – hlavných zložiek smogu v emisiách. Dochádza aj k redukcii vznikajúceho CO₂ (hlavný plyn skleníkového efektu) až o 60–90 %. CO₂ uvoľnený pri spaľovaní etanolu vzniká z obnoviteľných surovín. Je recyklovaný v procese fotosyntézy rastlín a na rozdiel od CO₂ vzniknutého spaľovaním fosílnych palív, nezvyšuje podiel CO₂ v atmosfére⁸. Množstvo NO_x a fotochemických polutantov vo výfukových plynoch je takisto menšie v porovnaní s obsahom v spalinách benzínu^{6,9}.
- Ďalšou výhodou tohoto paliva je, že ide o obnoviteľný zdroj energie, získaný z poľnohospodárskych plodín pestovaných na území krajiny výroby. Na jednej strane teda podporuje regionálny rozvoj krajiny a na strane druhej znižuje závislosť krajiny na dovoze ropy zo zahraničia⁹.

Čo sa týka ceny etanolu ako paliva, môžeme sledovať trvalý pokles voči benzínu. V máji 2000 bola cena za 1 l benzínu v USA 0,337 \$ a paliva etanol E85 (zmes 85 % etanol a 15 % benzín) 0,32 \$ za 1 liter. V októbri 2002 to bolo 0,32 \$/l benzínu a 0,296 \$/l E85 (cit.⁹).

Používanie etanolu ako paliva má však aj svoje nevýhody. Nevýhodou pri spaľovaní etanolu je vznik aldehydov, hlavne acetaldehydu. Jeho obsah v emisiách je 2 až 4× vyšší ako pri spaľovaní benzínu¹⁰. Kvôli obsahu kyslíka v etanole má 1 l čistého etanolu približne o 1/3 menšiu energiu ako benzín¹¹ a objemová spotreba etanolu motorom je o 10 % vyššia ako spotreba benzínu⁹.

Do roku 2003 bolo v USA predaných 2 milióny FFV automobilov (flexible fuel vehicles), ktoré ako palivo používajú E85 (cit.⁹). Aj tento fakt svedčí o nezastaviteľnom trende v používaní etanolu na palivové účely.

2. Mikrobiálni producenti etanolu

Schopnosť produkovať zvýšené množstvá etanolu zo sacharidických substrátov je popisovaná u širokej palety mikroorganizmov, predovšetkým baktérií a kvasiniek. Z bakteriálnych producentov zbierka ATCC uvádza mikroorganizmy z rodov: *Zymomonas*, *Clostridium*, *Streptomyces*, *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Lactobacillus*, *Thermoanaerobacterium*, *Zymobacter* a *Leuconostoc*. Z kvasiniek a vláknitých húb je popisovaná schopnosť produkovať etanol u rodov: *Saccharomyces*, *Kluyveromyces*, *Rhizopus*, *Aspergillus*, *Zygosaccharomyces*, *Candida*, *Monascus*, *Zygoascus*, *Aureobasidium*, *Torulasporea*, *Chrysosporium*, *Pichia* a ďalších¹².

Z vyššie spomenutých mikroorganizmov najlepšie produkujú etanol kvasinky *Saccharomyces cerevisiae*, ktoré sa používajú v liehovarníckom priemysle a baktérie *Zymomonas mobilis*. V tejto práci sa zaoberáme porovnaním fyziologických vlastností a fermentačných charakteristík u oboch typov producentov.

2.1. *Saccharomyces cerevisiae*

Rod *Saccharomyces* patrí do triedy Ascomycetes (Endomycetes), rozmnožuje sa vegetatívne multilaterálnym pučaním. Druh *Saccharomyces cerevisiae* má elipsoidné aj guľovité bunky, štatistické rozpätie dĺžok je 3,7–9,7 µm a širok 2,6–6,4 µm. Vytvára rudimentárne alebo stromčekovité, bohato vetvené pseudomycélium. Články mycélia môžu presiahnuť aj 30 µm, ale pravé hýfy nevytvára^{13,14}.

Substrátom pre etanolovú fermentáciu sú väčšinou hexózy. *Saccharomyces cerevisiae* metabolizuje glukózu cez Embdenovu-Meyerhofovu-Parnasovu dráhu (EMP), tiež označovanú ako hexózodifosfátová dráha. Sumárne je možné túto dráhu vyjadriť reakciou:



Energetická bilancia etanolového kvasenia vztiahnutá na 1 mol glukózy je zisk 2 molov adenosín-5'-trifosfátu.

Za aeróbných podmienok, keď je koncentrácia substrátu v médiu nižšia ako 5 mM, bunka odbúrava glukózu menšou rýchlosťou než v anaeróbných podmienkach, čo označujeme ako Pasteurov efekt. Je to následok základných regulačných mechanizmov, ktoré sa týkajú rôznych

kľúčových enzýmov metabolizmu glukózy. Anaeróbne dehydrogenačné pochody prejdú na aeróbný proces, ktorý je sprevádzaný zvýšenou tvorbou biomasy za súčasného zníženia spotreby substrátu. Súčasne sa zastavuje tvorba produktov kvasenia, lebo substrát je oxidovaný až na CO₂ a H₂O (cit.¹⁵). Tento fakt má v biotechnológii veľký význam pri produkcii kvasničnej biomasy.

Pri koncentrácii glukózy vyššej ako 5mM za aeróbných podmienok je respirácia potlačená a nastáva klasický fermentačný proces¹⁵. Tento fenomén sa označuje ako Crabtree efekt (resp. glukózový efekt, alebo kontra-Pasteur efekt). Predpokladá sa, že glukóza inhibuje syntézu enzýmov dýchacieho reťazca a/alebo ich inaktivuje a inaktivuje aj transport cukru do bunky^{16,17}. Tento efekt spôsobuje problémy v kontinuálnych fermentáciách pri zmene zriedovacej rýchlosti z menšej na väčšiu. Pri menšej zriedovacej rýchlosti je metabolizmus oxidatívny (kvasinky majú tendenciu skvasovať glukózu na CO₂ a biomasu, bez výťažku etanolu) a pri vyšších je fermentačný (etanolová produkcia je vyššia, ale s nižším výťažkom biomasy)^{18,19}.

Ako ďalší regulačný mechanizmus sa u *S. cerevisiae* uplatňuje katabolická represia. Glukóza, alebo iniciálny produkt glukózového metabolizmu (resp. signály odvodené od nej), inhibuje syntézu rôznych dýchacích a glukoneogenických enzýmov²⁰. Glukózová represia má u *S. cerevisiae* za následok dlhodobú adaptáciu na degradáciu glukózy výhradne na etanol a CO₂. V aeróbnej vsádzkovej kultúre môžu byť bunky po utilizácii glukózy dereprimované a dôjde k indukcii enzýmov dýchacieho reťazca. Bunka prejde do druhej fázy rastu, známej pod názvom diauxia. Má to za následok reutilizáciu vytvoreného etanolu, čím sa zníži jeho obsah vo vyfermentovanom médiu.

U *S. cerevisiae* sa uplatňuje aj katabolická inaktivácia. Je rýchlejšia ako katabolická represia. Zdá sa, že nastáva glukózou indukovanou deaktiváciou niektorých kľúčových enzýmov, ako je napríklad fruktóza-1,6-bisfosfatáza²¹. Pri glukóza-senzitívnych (Crabtree-senzitívnych) kvasinkách, akou je aj *S. cerevisiae*, sa môže vyskytovať aj limitovaná oxidácia, keď bunka rastie na sacharidickom substráte a pyruvát je v nadbytku. V prítomnosti kyslíka by sme preto mohli metabolizmus označiť za respiračne-fermentatívny²². U *S. cerevisiae* je teda optimalizácia respirácie dôležitá pri produkcii biomasy, zatiaľ čo optimalizácia fermentácie je dôležitá v nápojárskom a liehovarníckom priemysle¹⁵.

2.2. *Zymomonas mobilis*

Zymomonas mobilis je gramnegatívny, chemoorganotrofný, fakultatívne anaeróbný prokaryotický mikroorganizmus. Bunky majú tvar paličiek so zaoblenými koncami. Vyskytujú sa obvykle v dvojiciach, uprostred zúžených, zriedka tvoria aj krátke reťazky. Optimálna teplota rastu je 30 °C. Rod *Zymomonas* bol prvý raz izolovaný z alkoholických nápojov ako napríklad africké „palmové víno“, mexický „pulque z agáve“ a taktiež ako kontaminant v niektorých európskych pivách. Je veľmi tolerantný voči polyolom, avšak neobľubuje vyššie koncentrácie ió-

nov. Táto vlastnosť spôsobuje problémy pri fermentácii melasy^{23,24}.

Zymomonas mobilis metabolizuje glukózu cez glykolytickú Entnerovu-Doudoroffovu (ED) cestu, ktorá je zvyčajne prítomná u aeróbných mikroorganizmov²⁵. Za účasti enzýmov pyruvát dekarboxylázy a alkoholdehydrogenázy sa sacharidy fermentujú na etanol a CO₂. Sumárna reakcia Entnerovej – Doudoroffovej dráhy je zhodná so sumárnou reakciou EMP dráhy. Mikroorganizmus je však „odmenený“ ziskom len 1 mol ATP z 1 mol glukózy. Koncentrované roztoky glukózy neinhibujú enzýmy ED dráhy, pretože konverzia glukózy na etanol v organizme prebieha veľmi rýchlo²⁶. Extracelulárny osmotický tlak roztoku glukózy je vďaka uľahčenej difúzii rýchlo vyvážený jej príslušnou intracelulárnou koncentráciou. Každú minútu je totiž do *Z. mobilis* transportované množstvo glukózy rovné 1/3 hmotnosti bunky²⁷. Enzýmy ED dráhy sú navyše vysoko tolerantné voči etanolu, čo bolo potvrdené aj na bezbunkových extraktoch²⁸. Vysoká etanolová tolerancia *Z. mobilis* je spájaná s obsahom mastných kyselín v plazmatickej membráne mikroorganizmu. Hlavnými mastnými kyselinami sú myristová, palmitová a *cis*-vákénová kyselina. V plazmatickej membráne sa nachádzajú aj hopanoidy (pentacyklické triterpénové lipidy), ktoré sú pravdepodobne s kyselinou *cis*-vákénovou zodpovedné za vysokú etanolovú toleranciu baktérie²⁹.

Rozdiel medzi Entnerovou-Doudoroffovou a Embdenovou-Mayerhofovou-Parnasovou dráhou je v tom, že glukóza-6-fosfát prechádza v ED dráhe účinkom glukózo-P-dehydrogenázy na kyselinu 6-P-glukónovú, ktorá je dehydrovaná na kyselinu 2-keto-3-deoxy-6-P-glukónovú. Tá je účinkom aldolázy štiepená na glyceraldehyd-3-fosfát a kyselinu pyrohroznovú. Obe zlúčeniny sú následne premenené na etanol a CO₂. Pri tvorbe etanolu z pyruvátu sú kľúčové enzýmy pyruvátdekarboxyláza a alkoholdehydrogenáza (cit.³⁰).

Rovnakým spôsobom ako glukózu *Zymomonas mobilis* degraduje aj fruktózu. Okrem týchto dvoch hexóz, ako zdroj uhlíka môže využívať aj disacharid sacharózu. Rýchlosť hydrolýzy, ako aj transfruktozylácie je vyššia ako samotný transport do mikroorganizmu. U *Z. mobilis* sú tri rôzne typy sacharolytických enzýmov: endocelulárna sacharáza, exocelulárna sacharáza a exocelulárna levansacharáza. Tieto enzýmy sú β-D-fruktofuranozyl-transferázy a preto sú schopné hydrolyzovať sacharózu³¹.

NADH- a NADPH-oxidázy, ktoré katalyzujú oxidáciu NAD(P)H, sú prítomné v bunkovej membráne. Prenos elektrónov v dýchacom reťazci však nie je spojený s oxidatívnou fosforyláciou. V prítomnosti kyslíka je aktivita NADH-oxidázy zvýšená, čo sa prejaví poklesom NADH v bunke a následnou limitáciou redukcie acetaldehydu na etanol pomocou alkoholdehydrogenázy (cit.³²).

Z hľadiska fyziológie a metabolizmu sú pre produkciu etanolu výhodnejšie *Zymomonas mobilis*. Rastú totiž oveľa rýchlejšie ako kvasinky, majú nižšiu produkciu biomasy, sú veľmi etanoltolerantné a osmotolerantné, majú vyššiu špecifickú rýchlosť prijímania substrátu, vyššiu špecifickú produkčnú rýchlosť a majú menšiu produkciu

vedľajších metabolitov^{23,27,29}.

2.3. Geneticky modifikované mikroorganizmy

Lignocelulózový materiál je najväčší zdroj obnoviteľnej energie na zemi a produkcia palivového etanolu z neho sa stáva cieľom viacerých vedeckých i komerčných skupín. Navyše na produkciu etanolu by sa dali použiť aj odpadové materiály zo spracovania dreva, rôzne poľnohospodárske odpady (obilky, stebľa), odpadový papier atď. Úprava lignocelulózového materiálu na fermentáciu sa skladá z troch častí- odstránenie nespracovateľného lignínu, depolymerizácia celulózy a hemicelulózy, a samotná fermentácia. Problematickým zostáva spracovanie zložiek hemicelulózy po hydrolýze, hlavne pentóz (xylóza a arabinóza). Pre produkciu palivového etanolu z lignocelulózových materiálov je teda vhodný mikroorganizmus, ktorý dokáže využívať okrem hexóz aj pentózy, má vysokú produktivitu etanolu, vysokú etanolovú toleranciu a vysokú toleranciu voči inhibítorom, ktoré sú prítomné v hydrolyzátoch. Preto je snahou pomocou génových manipulácií konštruovať mikrobiálnych producentov, ktorí tieto požiadavky spĺňajú^{33,34}.

Jedným zo spôsobov je do klasických producentov etanolu ako je *Z. mobilis* a *S. cerevisiae* vnieť gény, ktoré kódujú schopnosť konvertovať pentózy na metabolity prítomné v ED resp. EMP dráhe. Technikami rekombinantných DNA boli do *Z. mobilis* aj *S. cerevisiae* vnesené gény, ktoré dali mikroorganizmom schopnosť využívať xylózu a arabinózu, a konvertovať ich na etanol s 86–98% teoretickým výťažkom^{35,36}.

Iným prístupom je do heterofermentatívnych mikroorganizmov, ktoré sú prirodzene schopné využívať široké spektrum sacharidov, vnieť gény, ktoré upravujú metabolizmus na selektívnu produkciu etanolu. To sa podarilo po vnesení génov pyruvát dekarboxylázy a alkohol dehydrogenázy do *Escherichia coli* a *Klebsiella oxytoca*. Fermentačné charakteristiky geneticky upravených mikroorganizmov sú zhrnuté v tab. I. Nevýhodou týchto mikroorganizmov však je, že pH optimum fermentácie pre *E. coli* je v rozmedzí 6,0 až 8,0 a maximálna etanolová tolerancia *K. oxytoca* je iba 37 g.dm⁻³ (cit.^{37,38}).

Keďže v Európskej únii je používanie geneticky modifikovaných mikroorganizmov značne obmedzené, i keď výskum v tejto oblasti v poslednom období urobil značné pokroky, podrobnejšie sa touto témou v práci nezaobráme.

3. Fermentácie

3.1. Vsádzkové fermentácie

Vsádzková kultúra je uzatvorený systém kultúry, ktorý obsahuje začiatkové, limitujúce množstvo živín. Vsádzková fermentácia môže byť použitá na produkciu biomasy, primárnych i sekundárnych metabolitov. Pre produkciu primárnych metabolitov musia byť navodené podmienky, ktoré predlžujú exponenciálnu fázu rastu spre-

Tabuľka I
Porovnanie parametrov jednotlivých typov fermentácií

Typ fermentácie	MO ^a	Substrát [g.dm ⁻³]	Produktivita [g.dm ⁻³ .h ⁻¹]	Výtťažok [%]	Podmienky	Poznámky	Lit.
Vsádzková fermentácia	<i>Z. mobilis</i>	G	5,1	94–98			47,64
	<i>S. cerevisiae</i>	G	2,4	88–92			47,64
	<i>E. coli</i> (GMO)	A:X:G = 15:30:30	0,92	90	t = 30 °C, pH 6–8		37
	<i>K. oxytoca</i> (GMO)	A:X:G = 20:40:20	0,35	84	t = 35 °C	Max. tolerancia <i>K. oxytoca</i> voči etanolu len 37 g.dm ⁻³ .	38
Prítokovaná fermentácia	<i>S. cerevisiae</i>		9,5			Proces trval 45 h	48
Kontinuálne fermentácie	<i>Z. mobilis</i>	G = 135	11,05		t = 30 °C	Zried'ovacia rýchlosť 0,2 h ⁻¹	54
	<i>S. cerevisiae</i>	G = 135	5,68		t = 30 °C	Zried'ovacia rýchlosť 0,2 h ⁻¹	54
SSF	<i>Z. mobilis</i>	Palmový škrob 10–20 %	3,57	93–97		Ko-imobilizácia s amyloglukozidázou do karagénanu	23
Kofermentácia	<i>Z. mobilis</i> , <i>K. fragilis</i>	L = 200–250	0,92			Kofermentáciou sa zvýšila produktivita	55
Extraktívna fermentácia	<i>Z. mobilis</i>	G		90		Extraktívna fáza : polyetylén-glykol (6 %hm.), dextrans (2 %) 9:1; 90 % etanolu sa nachádzalo v rozpúšťadle	57
Imobilizované systémy	<i>Z. mobilis</i>	G = 136	25,5		t = 30 °C	Nosič Ca-alginát, zried'ovacia rýchlosť 0,5 h ⁻¹	54
	<i>S. cerevisiae</i>	G = 136	14,5		t = 30 °C	Nosič Ca-alginát, zried'ovacia rýchlosť 0,5 h ⁻¹	54

^a Použitý mikroorganizmus; GMO – geneticky modifikovaný mikroorganizmus; A – arabinóza; X – xylóza; G – glukóza; L – laktóza;

vádzanú exkréciou produktu³⁹.

Medzi jeden z dôležitých parametrov fermentácie patrí teplota kultivácie. Pri vyššej teplote v počiatoch fermentácie so *S. cerevisiae* dochádza k rýchlejšiemu narástaniu biomasy, spojenú s rýchlejšou produkciou etanolu, avšak v neskorších častiach fermentácie je rast biomasy inhibovaný naakumulovaným množstvom etanolu. Na rozdiel od kvasiniek, *Z. mobilis* je k vysokým koncentráciám etanolu oveľa viac tolerantnejšia a tento fenomén sa u nej nevyskytuje⁴⁰. Pri nižších teplotách je teda u *S. cerevisiae* vyššia koncentrácia etanolu dosahovaná až po značne predĺženom čase fermentácie, ako je to aj pri príprave „saké“ (kultivačná teplota 10–15 °C) (cit.⁴¹). Maximálna špecifická rýchlosť tvorby etanolu je pre kvasinky najvyššia v teplotnom rozpätí 32–36 °C (cit.⁴²). Sú však známe aj termotolerantné kmene *S. cerevisiae* s optimálnou teplotou produkcie v rozmedzí 35–38 °C (cit.⁴³) (Všetky porovnávané experimenty so *S. cerevisiae* aj *Z. mobilis* uvedené v článku prebiehali pri teplote 30–32 °C.

Tento údaj opakovane neuvádzame). Výhodou pri použití kvasiniek je, že fermentácia môže prebiehať pri pH v rozmedzí 3 až 6. Fermentácia pri nižšom pH totiž výrazne eliminuje rast kontaminujúcej mikroflóry⁴⁴. U *Z. mobilis* je pri pH 3,5 fermentácia prakticky zastavená²³.

Klasické fermentačné postupy sú v posledných rokoch značne inovované. Medzi jednu z modernizovaných technológií používaných vo vsádzkových procesoch patrí aj fermentácia s recyklom buniek, označovaná aj ako Melleova-Boinotova metóda. V Brazílii sa až 70 % vyprodukovaného množstva etanolu získava práve týmto spôsobom. Po fermentácii dochádza k separácii kvasiniek, jej premytiu v roztoku kyseliny sírovej a následnému použitiu v ďalšej fermentácii. Celý proces je skrátene na 6–10 h pri koncentrácii buniek 8–17 % v/v, s výtťažkom etanolu 90–92 %, pričom bunky vydržia nepretržitú prevádzku 200 dní (cit.⁴⁵).

Pri optimálnych podmienkach fermentácie so *Z. mobilis* (pH 5, t = 30 °C) sa glukóza na 95–98 % kon-

vertuje na etanol a len zvyšných 2–5 % na biomasu⁴⁶. Ďalšou výhodou baktérie je, že produkuje 5× menej vedľajších produktov v porovnaní so *S. cerevisiae*²³.

Porovnanie parametrov fermentácií prehľadne uvádzame v tab. I.

3.2. Prítokovaná a semikontinuálna fermentácia

Fed-batch (prítokovaná) fermentácia súvisí s dávkovacou stratégiou. Jej cieľom je kontrolovať koncentráciu živín a predĺžovať produktívnu fázu vsádzkového procesu.

Fed-batch proces u *S. cerevisiae* prebieha v dvoch fázach. V prvej dochádza k rastu aj produkcii etanolu, v druhej je rast zastavený, avšak bunky etanol produkujú ďalej⁴⁸. Špecifická rastová aj produkčná rýchlosť sa so zvyšujúcou koncentráciou etanolu znižuje. Viabilita buniek je závislá od koncentrácie etanolu, ako aj množstva živín v médiu. Kritická koncentrácia etanolu je v rozmedzí 90–110 g.dm⁻³. Po dosiahnutí tejto koncentrácie dochádza k rýchlej strate viability buniek. Pomocou tohto typu fermentácie bola u kvasiniek dosiahnutá maximálna produktivita zariadenia 9,5 g.dm⁻³.h⁻¹, pričom proces trval 45 hodín⁴⁸.

Na semikontinuálne fermentácie so *Z. mobilis* sa používajú hlavne flokulujúce kmene, ktoré majú schopnosť vytvárať zhluky minimálne 100 buniek. Výhodou takéhoto mikroorganizmu je, že zhluky buniek pri fermentácii klesajú na dno nádoby a 2/3 média môže byť z vrchnej časti fermentora odsaté bez straty biomasy. Mikroorganizmy sa získavajú mutačným šľachtením, pričom pri selekcii vhodného mikroorganizmu rozhoduje rýchlosť sedimentácie buniek. Pri tomto type zariadenia bola dosiahnutá objemová produktivita 50 g.dm⁻³.h⁻¹ a koncentrácia etanolu 80 g.dm⁻³ (cit.⁴⁹).

Semikontinuálne fermentácie sa používajú aj na testovanie stability rekombinantných kmeňov počas fermentácie. Kmeň *Z. mobilis*, do ktorého boli technikami rekombinantných DNA vnesené gény α -amylázy a glukoamylázy, vykazoval konverziu 0,46 g etanolu/g škrobu a objemovú produktivitu 0,204 g.dm⁻³.h⁻¹ (cit.⁵⁰).

3.3. Kontinuálna fermentácia

Exponenciálny rast vsádzkovej kultúry môže byť predĺžený prídavkom čerstvého média do nádoby. Ak je čerstvé médium kontinuálne pridávané k takejto kultúre vhodnou rýchlosťou a vyfermentované kontinuálne odobrané, po čase je dosiahnutý ustálený stav, kedy tvorba novej biomasy kultúrou je rovná strate buniek z nádoby. Pre proces, pri ktorom dochádza k produkcii primárnych metabolitov, je volená zriedovacia rýchlosť, ktorá udržiava kultúru v maximálnej produkčnej fáze³⁹. V porovnaní so vsádzkovými fermentáciami majú kontinuálne viaceré výhody: zníženie vstupných nákladov vďaka zvýšenej objemovej efektívnosti procesu, jednoduchosť kontrolovania procesu v ustálenom stave, zvýšená výťažnosť procesu, konštantné zloženie produktov, zvýšená odolnosť voči kontaminácii vďaka vysokej koncentrácii etanolu v médiu⁵¹.

Medzi kontinuálne fermentácie zaraďujeme aj fermentáciu pod označením Biostil[®]. Vlastníkom licencie na toto zariadenie je Švédská spoločnosť Chematur. Jedná sa o jednostupňovú fermentáciu s krátkou dobou zdrž (10 h). Vyfermentované médium je pomocou centrifugácie rozdelené na dve časti – prúd s vysokou koncentráciou kvasiniek, ktoré sú vracané späť do fermentora a prúd, ktorý je určený na destiláciu. Navyše dochádza k recyklu výpalkov, ktoré slúžia ako zriedovacia tekutina na udržiavanie optimálnej koncentrácie cukrov a etanolu v zápare počas fermentácie. Nedochádza tak k inhibícii metabolizmu kvasiniek etanolom⁵².

Problémy počas kontinuálnej fermentácie kvasiniek pri prístupe kyslíka a pri zmene zriedovacej rýchlosti z menšej na väčšiu, môže spôsobiť Crabtree efekt. Pri menšej zriedovacej rýchlosti (0,08 h⁻¹) je metabolizmus oxidatívny a pri vyšších zriedovacích rýchlostiach (0,2 h⁻¹) je fermentačný¹⁸. Pri nižších zriedovacích rýchlostiach majú preto kvasinky tendenciu predýchať glukózu na CO₂ a biomasu, bez výťažku etanolu. Naopak pri vyšších zriedovacích rýchlostiach dochádza k vyššej produkcii etanolu, ale nižším výťažkom biomasy¹⁹. Pri stredných zriedovacích rýchlostiach (0,08–0,20 h⁻¹) kvasinky „prepinajú“ medzi oxidatívnym a fermentačným mechanizmom v závislosti na prístupe rozpusteného kyslíka. Tento fenomén je veľmi komplexný a zahŕňa množstvo regulačných mechanizmov enzýmovej inhibície a represie viacerých metabolických dráh, v práci sa mu preto detailne nevenujeme.

Na kontinuálnu produkciu etanolu boli použité aj vysokoflokulentné kmene kvasiniek. Pri takomto type mikroorganizmu nedochádza k nadmernému vymývaniu biomasy zo zariadenia ako pri bunkách normálnych. Výťažok etanolu bol 83 % v porovnaní s teoretickým výťažkom, koncentrácia etanolu 75 g.dm⁻³ a produktivita 50 g.dm⁻³.h⁻¹ (cit.⁵³).

Nowak (cit.⁵⁴) uskutočnil niekoľko experimentov v rovnakom režime fermentácie, s rovnakými koncentraciami substrátu, pre *Z. mobilis* aj *S. cerevisiae* používaných v liehovarníctve (tab. I). Získané výsledky takisto svedčia o lepšej produktivite *Z. mobilis* v porovnaní so *S. cerevisiae*. Zaujímavé takisto je, že na produkciu rovnakého množstva etanolu je pri nižších koncentraciách substrátu potrebná 2×, pri vyšších 3–4× menšia koncentrácia bakteriálnej biomasy ako biomasy kvasničnej⁵⁴.

3.4. Simultánna sacharifikácia a fermentácia (SSF), kofermentácia

V procese simultánnej sacharifikácie a fermentácie sa okrem mikroorganizmu produkujúceho etanol použije aj mikroorganizmus, alebo enzým schopný konvertovať polymérne sacharidy na využiteľný substrát. Produkty sacharifikácie sú simultánne využívané *S. cerevisiae*, alebo *Z. mobilis* a premieňané na etanol. Uplatňuje sa tu aj ko-immobilizácia etanolového producenta a hlavne amylolytických enzýmov (tab. I).

Kofermentácia je typ fermentácie, kde sa v procese

využíva zmes mikroorganizmov. Takýto typ fermentácie bol napríklad využitý na fermentáciu laktózového média so *Zymomonas mobilis* a *Kluyveromyces fragilis*. Pri použití zmesnej kultúry *Z. mobilis* a *S. cerevisiae* sa sledovalo zvýšenie špecifickej etanolovej produktivity a objemovej produktivity zariadenia (cit.²³) (tab I).

3.5. Extraktívna a vákuová fermentácia

Pri extraktívnej fermentácii sa etanol vhodným rozpúšťadlom postupne extrahuje z fermentačného média. Rozpúšťadlo nesmie byť miešateľné s vodou, toxické voči mikroorganizmu a musí mať vysokú afinitu k etanolu. Výhodou je zníženie nákladov na získavanie produktu z fermentačného média v porovnaní s klasickou fermentáciou, je v podstate odstránená inhibícia koncovým produktom, avšak výber vhodného, pre organizmy netoxického rozpúšťadla je problematický⁵⁶.

Pri vákuovom type fermentácie dochádza k odstráneniu etanolu z fermentačného média pôsobením vákua a to buď kontinuálne, alebo v cykloch. Ako aj v predchádzajúcom type procesu, udržiavaním nízkej hladiny etanolu v médiu nedochádza k inhibícii fermentačnej aktivity ani k strate viability buniek, ktoré si zachovávajú vysokú metabolickú aktivitu. Pri kvasinkách však môžeme sledovať nižší nárast biomasy. Predpokladá sa, že by to mohlo byť spôsobené vyššími nárokmi buniek na udržanie fyziologického stavu, ako aj nedostatkom kyslíka v médiu, vzhľadom na jeho nižšiu rozpustnosť vo vákuu. Nevýhodou vákuovej fermentácie je, že v priebehu fermentácie sa môžu hromadiť neprechavé inhibítory, ktoré znižujú výslednú produktivitu⁵⁶. Kombináciou vákuovej fermentácie (tlak 7,3 kPa) a recyklácie kvasiniek (zabezpečované centrifugáciou) sa pri produkcii etanolu z melasy dosiahla produktivita $82 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}$, čo predstavuje 12 násobné zvýšenie v porovnaní s kontinuálnym systémom pri atmosferickom tlaku⁵⁸.

3.6. Fermentácia pomocou imobilizovaných mikroorganizmov

Fermentačné technológie v posledných rokoch zaznamenali obrovský rozvoj a modernizáciu. Tento trend možno sledovať aj pri výrobe etanolu. Jedným z inovačných trendov používaných v tomto procese je aj používanie imobilizovaných mikroorganizmov.

Imobilizáciu možno definovať ako techniku, ktorá zadržuje katabolicky aktívne bunky v reaktore a zabraňuje tak ich pohybu v mobilnej fáze, ktorá nesie substrát a produkt.

Jednou z hlavných výhod tejto technológie je možnosť použitia opakovaných vsádzkových konverzií resp. kontinuálneho režimu pri zachovaní vysokej koncentrácie biomasy v systéme. Nevýhodou tejto techniky môže byť problém s difúziou medzi mikroorganizmom imobilizovaným v matici a okolitým prostredím. Imobilizácia kvasiniek alebo baktérií pre produkciu etanolu sa uskutoč-

ňuje predovšetkým dvoma metódami: adsorpciou a entrapmentom.

Adsorpcia je najjednoduchšia technika imobilizácie veľkého množstva buniek⁵⁹. Je zvyčajne uskutočňovaná na aktívnom povrchu pórovitého materiálu, akými sú napr. pórovité sklo, drevené uhlie alebo drevené hobliny. Táto technika je pomerne jednoduchá. Bunková suspenzia sa nechá v kontakte s nosičom a adhéznymi silami dôjde k naviazaniu buniek na maticu nosiča. Tomuto kroku niekedy predchádza „ošetrenie“ buniek pomocou Al^{3+} , čím sa neutralizuje náboj na povrchu buniek⁵⁸. Z dôkladných štúdií o adsorpcii, v ktorých sa testovalo veľkého množstva nosičov, sa dospelo k záveru, že drevené hobliny zachytávajú 6–120x viac buniek ako ostatné nosiče⁵⁸. Nevýhodou tejto techniky je, že môže dôjsť k desorpcii mikroorganizmu zmenou iónovej sily alebo pH. Uvedená technika preto nemá v praxi uplatnenie.

Druhou imobilizačnou technikou, oveľa obľúbenejšou ako adsorpcia, je *entrapment*. Táto technika spočíva v uzatvorení buniek do kapsúl prírodných alebo syntetických gélov. Bunky musia byť väčšie ako póry nosičov, aby nedošlo k ich vymývaniu, ale aby bola zaistená voľná difúzia substrátu a produktov. Medzi najviac využívané gély patria: agaróza, agar, polyakrylamidový gél, κ -karagénan, alginát, polyvinylalkohol, atď.^{56,58,60}. Princíp entrapmentu spočíva v zmiešaní bunkovej suspenzie s tekutou formou gélu. Zmes sa potom kvapká do vytvrdzovacieho roztoku a tvoria sa kapsule guľovitého tvaru⁵⁸. Počas fermentácie sa vznikajúci etanol a CO_2 môžu hromadiť v géli, čím môže dôjsť k mechanickému poškodeniu matrice zvyšujúcim sa tlakom vo vnútri nosiča. Navyše pri guľovitom tvare imobilizátu sa zistilo, že produkčný mikroorganizmus rastie len tesne pod povrchom imobilizátu a nie v jeho celom objeme⁶¹. Z tohto dôvodu je veľmi dôležitá veľkosť a tvar kapsule. Ako veľmi výhodné riešenie tohoto problému sa zdá byť použitie tzv. LentiKats[®]. Jedná sa o polyvinylalkoholové imobilizáty šošovkového tvaru, ktoré sú 3–4 mm dlhé a sú 200–400 μm hrubé. Mikroorganizmus rastie v celom objeme imobilizátu a nedochádza k difúznym problémom medzi ním a okolitým médiom^{62,63}. Najviac používanými gémi pri imobilizačných štúdiách sú prírodné polyméry algináty a karagénany, pri ktorých imobilizačná procedúra je jednoduchá a šetrná. Hlavným problémom pri alginátových géloch je mechanická krehkosť a chemická nestabilita v prítomnosti vysokej koncentrácie fosfátov a kvasničného extraktu, ktoré sú neoddeliteľnými zložkami média pri raste mikroorganizmov. Navyše sú citlivé na chelatujúce činidlá, relatívne nepriepustné pre väčšie molekuly a málo odolné voči tlaku vznikajúceho tvorbou CO_2 počas fermentácie. Z porovnania s inými typmi fermentácií, imobilizované systémy majú vysokú produktivitu a vďaka svojim výhodám sú dobre využiteľné v produkcii etanolu na laboratórnej úrovni, aj v priemyselnom meradle (tab. I).

4. Záver

S vyčerpávaním svetových zásob fosílnych palív sa v posledných rokoch zvyšuje záujem o alternatívne zdroje energie, medzi ktoré nepochybne patrí aj etanol. V priemyselnom meradle sa na produkciu etanolu používa *Saccharomyces cerevisiae*. Z hľadiska fyziológie, metabolizmu, aj fermentačných vlastností mikroorganizmu je pre produkciu palivového etanolu výhodnejšie používanie *Zymomonas mobilis*. Baktérie rastú oveľa rýchlejšie ako kvasinky, majú nižšiu produkciu biomasy, vyššiu špecifickú rýchlosť prijímania substrátu a tvorby produktu, nepotrebujú kontrolovaný prívod kyslíka, produkujú menej vedľajších metabolitov, sú veľmi etanoltolerantné a osmotolerantné. U jednotlivých typov porovnávaných fermentácií navyše vykazujú takmer dvojnásobnú produktivitu v zhodných fermentačných podmienkach. Výskum v liehovarníctve je v poslednom období zameraný na modernizáciu klasických fermentácií, ako aj zavádzanie nových technologických postupov s cieľom zefektívniť celú výrobu. Ako veľmi vhodná metóda zvyšujúca výťažky procesu je imobilizácia produkčného mikroorganizmu enkapsuláciou do vhodného nosiča. Jej hlavnou výhodou je, že nedochádza k vymývaniu koncentrovanej biomasy z reaktora. Ďalšími riešeniami procesu sú kofermentácia, simultánna sacharifikácia a fermentácia, ktoré kombinujú vlastnosti viacerých biologických systémov. Zavádzanie nových technologických postupov, ako je extraktívna fermentácia a vákuová fermentácia, sa takisto javí byť perspektívne.

Práca bola uskutočnená s príspevom grandov VEGA 1/2391/05 a 1/2390/05 a spoločnosti MEGA a.s.(ČR).

LITERATÚRA

- Berg C.: *World Ethanol Production 2001*. FO Licht, Ratzeburg 2001.
- Smernica 2003/30/EC. *o podpore využitia biopalív a iných obnoviteľných zdrojov energie*. (2003).
- Usnesení Vlády České Republiky č. 833/2003 *k Programu Podpora výroby bioetanolu pro jeho přimíchávání do automobilových benzínů a motorové nafty, pro záměnu metanolu při výrobě metylesteru řepkového oleje a metyltercbutylesteru a jako alternativního paliva s podporou jeho uplatnění na tuzemském trhu* (2003).
- Glazer A. N., Nikaido H.: *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology*. Freeman, New York 1995.
- Zaldivar J., Nielsen J., Olsson L.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **56**, 17 (2001).
- Wheals A. E., Basso L. C., Alves D. M. G., Amorim H. V.: *Trends Biotechnol.* **17**, 482 (1999).
- Wyman C. E. (ed.): *Handbook on Bioethanol: Production and Utilization*. Taylor and Francis, Washington DC 1996.
- Brown M. A., Levine M. D., Romm J. P. R. A. H., Koomey J. G.: *Annu. Rev. Energ. Environ.* **23**, 31 (1998).
- U. S. Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, www.ccities.doe.gov
- Wagner T. D.: *Society of Automotive Engineers* **19**, 1 (1980).
- Rehm H.-J., Reed G. (ed.): *Biotechnology*. VCH, Weinheim 1983.
- American Type Culture Collection, www.atcc.org
- Kocková-Kratochvílová A.: *Taxonómia kvasiniek a kvasinkovitých mikroorganizmov*. Alfa, Bratislava 1990.
- Špirek M., Sulo P.: *Biol. Listy* **66**, 305 (2001).
- Walker G. M.: *Yeast Physiology and Biotechnology*. Wiley, Chichester 1998.
- Wills C.: *Res. Microbiol.* **147**, 556 (1996).
- Lagunas R.: *FEMS Microbiol. Rev.* **104**, 229 (1993).
- Jones K. D., Kompala D. S.: *J. Biotechnol.* **71**, 105 (1999).
- Kompala D. S.: *J. Biotechnol.* **71**, 267 (1999).
- Gancedo C.: *Eur. J. Biochem.* **206**, 297 (1992).
- Holzer H.: *Trends Biochem. Sci.* **1**, 178 (1976).
- Käppeli O., Sonnleitner B.: *Crit. Rev. Biotechnol.* **4**, 299 (1986).
- Gunasekaran P., Raj Ch. K.: *Curr. Sci.* **77**, 1 (1999).
- Rosypal S., Hoďák K., Martinec T., Kocur M.: *Obecná bakteriologie*. SPN, Praha 1981.
- Montenecourt B. S.: *Biology of Industrial Organisms*, Benjamin-Cummings Publishing Co., California 1985.
- Scopes R. K., Griffiths S.: *Biotechnol. Lett.* **8**, 653 (1986).
- Parker C., Peekhaus N., Zhang X., Conwaz T.: *Appl. Environ. Microbiol.* **63**, 3519 (1997).
- Algar E. M., Scopes R. K.: *J. Bacteriol.* **2**, 275 (1985).
- Buchholz S. E., Dooley M. M., Eveleigh D. E.: *Trends Biotechnol.* **5**, 199 (1987).
- Wills C., Kratochvíl P., Londo D., Martin T.: *Arch. Biochem. Biophys.* **210**, 775 (1981).
- O'Mullen P., Szakacs-Dobogi M., Eveleigh D. E.: *Biotechnol. Lett.* **13**, 137 (1991).
- Viikari L., Korhola M.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **24**, 471 (1986).
- Aristidou A., Penttilä M.: *Curr. Opin. Biotechnol.* **11**, 187 (2000).
- Dien B. S., Cotta M. A., Jeffries T. W.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **63**, 258 (2003).
- Mohagheghi A., Evans K., Chou Y. C., Zhang M.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* **98**, 885 (2002).
- Ho N. W., Chen Z., Brainard A. P.: *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 1852 (1998).
- Dien B. S., Nichols N. N., O'Bryan P. J., Bothast R. J.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* **84**, 181 (2000).
- Bothast R. J., Saha B. C., Flossenzier V. A., Ingram L. O.: *Biotechnol. Lett.* **16**, 401 (1994).
- Stanbury P. F., Whitaker A., Hall S. J.: *Principles of*

- Fermentation Technology*, BH, Oxford 2000.
40. Zigová J.: *Biologické listy* 64, 33 (1999).
 41. Nanba A., Nishizawa Y., Tsuchiya Y., Nagai S.: *J. Ferment. Technol.* 65, 277 (1987).
 42. Richter K., Becker U.: *Acta Biotechnol.* 7, 87 (1987).
 43. Laluece C., Palmieri M. C., Cruz R. C. L.: *Biotechnol. Bioeng.* 37, 528 (1991).
 44. Wasungu M. K., Simard R. E.: *Biotechnol. Bioeng.* 24, 1125 (1982).
 45. Boinot F. (Les Usines de Melle): GB 483363 (C12P7/06).
 46. Silveira M. M., Jonas R.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 59, 400 (2002).
 47. Cheryan M., Mehaia M. A.: *Process Biochem.* 19, 204 (1984).
 48. Alfenore S., Molina-Jouve C., Guillouet S.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 60, 67 (2002).
 49. Rogers P. L., Tribe E.: U. S. Patent 4,443,543 (1984).
 50. Altýntas M. M., Ülgen K. Ö., Kýrdar B., Önsan Z. I., Oliver S. G.: *Enzyme Microb. Technol.* 31, 640 (2002).
 51. Toma M. M., Kalnenieks U., Berzins A., Vigants A., Rikmanis M., Viesturs U.: *Process Biochem.* 38, 1347 (2003).
 52. Chematur Engineering: *Biostil*[®], http://www.chematur.se/sok/ethanol_popup1.htm, stiahnuté 10.7.2004.
 53. Bu'Lock J. D., Comberbach D. M., Ghommidh C.: *Biochem. Eng. J.* 29, B9 (1984).
 54. Nowak J.: *Electron. J. Polish Agricultural Universities* 4-2, (2001).
 55. Kamini N. R., Gunasekaran P.: *Curr. Microbiol.* 16, 153 (1987).
 56. Bafrcová P., Šmogrovičová D.: *Chem. Listy* 93, 512 (1999).
 57. Sinha J., Dey P. K., Panda T.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 54, 476 (2000).
 58. Núñez M. J., Lema J. M.: *Enzyme Microb. Technol.* 9, 642 (1987).
 59. Godia F., Casas C., Sola C.: *Process Biochem.* 22, 43 (1987).
 60. Lozinsky V. I., Plieva F. M.: *Enzyme Microb. Technol.* 23, 227 (1998).
 61. Divies C., Cachon R., Cavin J. F., Prevost H.: *Crit. Rev. Biotechnol.* 14, 135 (1994).
 62. Durieux A., Nicolay X., Simon J.-P.: *Biotechnol. Lett.* 22, 1679 (2000).
 63. Jekel M., Buhr A., Willke T., Vorlop K.-D.: *Chem. Eng. Technol.* 21, 275 (1998).
 64. Karsch H., Esser K.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 18, 387 (1983).

M. Rebroš^a, M. Rosenberg^a, E. Krištofiková^a, and R. Stloukal^b (^a *Department of Biochemical Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovak Republic*, ^b *MEGA Co., Stráž pod Ralskem, Czech Republic*): **Microbial Production of Fuel Ethanol: Bacteria or Yeasts?**

The advantages of using fuel ethanol are discussed. The physiology and metabolism of two main ethanol producers, *Zymomonas mobilis* and *Saccharomyces cerevisiae*, are compared. The review also includes description and comparison of different kinds of fermentation processes using these microorganisms.



57. sjezd chemických společností

4. – 8. září 2005

Vysoké Tatry

Dovolujeme si Vás pozvat, jménem organizačního výboru, Asociace českých chemických společností, Asociace slovenských chemických a farmaceutických společností, garantů a sponzorů, na společný 57. sjezd chemiků. Sjezd se bude konat v hotelovém komplexu Hutník v Tatranských Matliaroch. V případě velkého zájmu je možné rozšířit ubytovací kapacitu o sousední hotely. Tatranské Matliare mají výhodnou výchozí polohu pro výlety do všech hlavních tatranských lokalit. Hotelový komplex s možností centrálního ubytování a stravování všech účastníků zajistí lepší podmínky pro odbornou i společenskou komunikaci účastníků sjezdu. Odborná úroveň bude podpořena přítomností řady pozvaných přednášejících, zahajovací přednášku přislíbil prof. Zewail (Kalifornský technologický institut, nositel Nobelovy ceny za chemii pro rok 1999).

Termín pro zaslání závazné přihlášky, zaslání abstraktu a platbu je **13.6.2005**.
Závazné přihlášky i abstrakty s názvem "jméno-číslo sekce" pošlete prosím na schs@chtf.stuba.sk

Kontaktní adresa
<http://schs.chtf.stuba.sk>
E-mail: upolzhlo@savba.sk, schs@chtf.stuba.sk

Slovenská chemická spoločnosť
FCHPT STU
Radlinského 9/1111
812 37 Bratislava
Slovensko



Odborné sekcie

1. Analytická a fyzikálna chémia

(Analytická chémia, Fyzikálna chémia, Teoretická chémia, Jadrová chémia, Elektrochémia, Fotochémia, Chromatografia, Chemometria, Molekulové modelovanie, Počítačová chémia, Laserová chémia, Molekulárna spektroskopia, Chemická fyzika)

2. Anorganická a materiálová chémia

(Anorganická chémia, Chémia materiálov, Íly, Nanotechnológia, Mechanochémia, Úprava povrchov, Biomateriály)

3. Organická chémia a polyméry

(Organická chémia, Polyméry, Vlákna, textil a fólie, Sacharidy a glykokonjugáty, Farmaceutická chémia, Drevo, celulóza a papier)

4. Vyučovanie a história chémie

(Vyučovanie chémie, História chémie, Prezentácia chémie verejnosti, Chemická informatika)

5. Životné prostredie a biotechnológia

(Životné prostredie, Biotechnológia, Biochémia, Potravinárska chémia, Toxikológia, Rádioekológia, Molekulárna Biológia)

6. CHEMPROGRESS

(Priemyselné inžinierstvo, Technológie, Prepojenie vedy a priemyslu)

ÚLOHA ANORGANICKÝCH A ORGANICKÝCH LÁTEK PŘI SYNTÉZE ZEOLITŮ

GABRIELA KOŠOVÁ

Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 182 23 Praha 8
gabriela.kosova@jh-inst.cas.cz

Došlo 12.1.05, přijato 24.3.05.

Klíčová slova: zeolity, zeotypy, syntéza zeolitů, strukturně řídicí látky, organické templáty

Obsah

1. Úvod
2. Zeolity a zeotypy
3. Syntéza zeolitů
 - 3.1. Úloha organických látek
 - 3.1.1. Částice vyplňující prostor
 - 3.1.2. Strukturně řídicí částice (SDA)
 - 3.1.3. Pravý templát
4. Vliv anorganických kationtů
5. Nové strukturní typy zeolitů
 - 5.1. Trojrozměrné struktury zeolitů, izomorfní substituce germania
 - 5.2. Zeolity se 14 uzlovými atomy
 - 5.3. Klatrát MCM-61
 - 5.4. Nové typy zeotypů
6. Katalytické vlastnosti nových typů zeolitů
7. Nová metoda syntézy zeolitů
8. Závěry

1. Úvod

Ve druhé polovině 20. století nastal velmi rychlý rozvoj použití katalyzátorů v chemickém průmyslu^{1–3}. Začaly být zaváděny nové katalytické procesy v oblasti životního prostředí, řízené potřebou plnit přísnější limitní hodnoty produkovaných emisí a složení odpadů. V současné době zaujímají heterogenní katalyzátory velmi významné postavení zejména v oblasti zpracování ropy a v petrochemickém průmyslu. Navíc byly vyvinuty nové chemické procesy pro přípravu chemických specialit a zavedeny nové biokatalytické aplikace^{4,5}.

Dominantní postavení v katalytických aplikacích v chemickém průmyslu zaujímá skupina anorganických materiálů – zeolitických molekulových sít, na bázi krystalických hlinitokřemičitanů. Tyto materiály našly velké uplatnění nejen jako heterogenní katalyzátory, ale také jako sorpční materiály a iontoměniče. Celosvětová spotřeba zeolitů jako iontoměničů, detergentů a heterogenních

katalyzátorů dosahuje zhruba 1,6 miliónů tun za rok⁶. Tyto mikroporézní materiály vykazují trojrozměrnou krystalickou strukturu složenou z tetraedrů jejich uzlových atomů (Si, Al, Fe, Ga, P, atd.), které jsou vzájemně propojeny kyslíkovými můstky. Podle typu uzlových atomů (UA) rozlišujeme zeolity (Si, Al) a zeotypy (Si, Al, Fe, Ga, P, Ti, Mn, atd.).

První přírodní zeolit, stilbit, byl objeven švédským mineralogem A. F. Crönstedem roku 1756 (poprvé se jej podařilo připravit synteticky až o sto let později, roku 1862, cit.⁶). Crönsted si všiml, že při zahřívání tento minerál vratně uvolňuje vodu, a proto jej pojmenoval zeolit podle řeckého *zeon* (var) a *lithos* (kámen). Od té doby bylo nalezeno více než 50 přírodních zeolitů v různých částech světa⁷. Naopak v laboratoři bylo připraveno několik set různých typů syntetických zeolitů (krystalické mikroporézní hlinitokřemičitan) a zeotypů (např. krystalické mikroporézní železitokřemičitan, gallokřemičitan, hlinitofosforečnan), které se liší chemickým složením, velikostí a typem kanálové struktury.

Zeolity jako mikroporézní hlinitokřemičitan jsou atraktivní díky svému vysokému vnitřnímu povrchu, který je přístupný skrz velikostně jednotné póry molekulárních rozměrů (průměr 2,5–10 Å). Vysoce uspořádaná kanálová struktura se liší v závislosti na typu zeolitu velikostí kanálů, kdy rozměr vstupních oken (2,5–10 Å) určuje velikost vstupujících molekul a definuje tak molekulově-sítový efekt^{6,8,9}.

Až do 90. let 20. století se nepodařilo připravit mikroporézní materiál s rozměry pórů většími než 8 Å (vstupní okna tvořena maximálně 12 uzlovými atomy). Poprvé byla tato hranice překonána v roce 1987 skupinou M. Davise úspěšnou syntézou hlinitofosforečnanu VPI-5 (cit.¹⁰) s osmnáctičetnými kanály o průměru 12,1 Å. V roce 1992 pak přišel velký zlom s objevem nového typu zeolitických materiálů – mezoporézních hlinitokřemičitanových molekulových sít M41S. Do této skupiny patří např. lamelární MCM-50, hexagonální MCM-41 s velikostí kanálů 15–100 Å nebo kubický MCM-48 s póry o rozměrech 30 Å. Tyto materiály jsou uspořádané, ale ne zcela krystalické, a jejich stěny jsou obvykle amorfni. Mezoporézní molekulová síta, díky velikosti kanálů, umožňují vstup podstatně větších molekul do kanálové struktury¹¹.

Přes značné úsilí řady laboratoří se dosud podařilo připravit pouze několik zeolitů nebo zeotypů s vyšším počtem uzlových atomů v kruhu než 12. Kongshaug a další připravili berrylokřemičitan OSB-1 (cit.¹², OSO, Si/Be = 2,14 UA) a Vaughan se Strohmaierem nedávno připravili strukturu s osmnáctičetnými kanály (cit.¹³, ECR-34, Si/Ga = 3,18 UA, 10,5 Å).

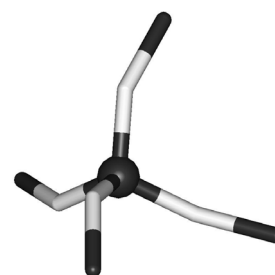
Výjimku tvoří skupina hlinitofosforečnanů, zinkofosforečnanů a gallofosforečnanů, ve které jsou známy struktury s až 24člennými okny jejich kanálů. Za zmínku stojí

AIPO-8 (cit.¹⁴, AET, 14 UA, 7, × 8, Å), VPI-5 (cit.¹⁰, FI, 18 UA, 12,1 Å), cloverite¹⁵ (CLO, 20 UA, 13,2 Å), zinkofosforečany ND-1 (cit.¹⁶, 24 UA, 10,5 Å) a gallofosforečany NTHU-1 (24 UA, 10,4 Å). Nevýhodou těchto materiálů je to, že obsahují kromě tetraedricky koordinovaného hliníku také oktaedrický hliník nebo jiné mimostrukturní skupiny jako -OH, -F. Přítomnost těchto nežádoucích jevů snižuje stabilitu připraveného materiálu¹⁷. Použití v katalýze je potom limitováno nejen jejich malou tepelnou stabilitou, ale i nedostatečným množstvím kyselých center.

V tomto příspěvku je pozornost věnována oblasti mikroporézních zeolitů a zeotypů, jejich struktuře a možnostem jejich syntézy. Největší pozornost je zaměřena na nové trendy v syntéze zeolitů a na přehled nových strukturních typů zeolitů. Je také popsána souvislost mezi podmínkami syntézy, použitím organických a anorganických sloučenin a vznikem určitých struktur.

2. Zeolity a zeotypy

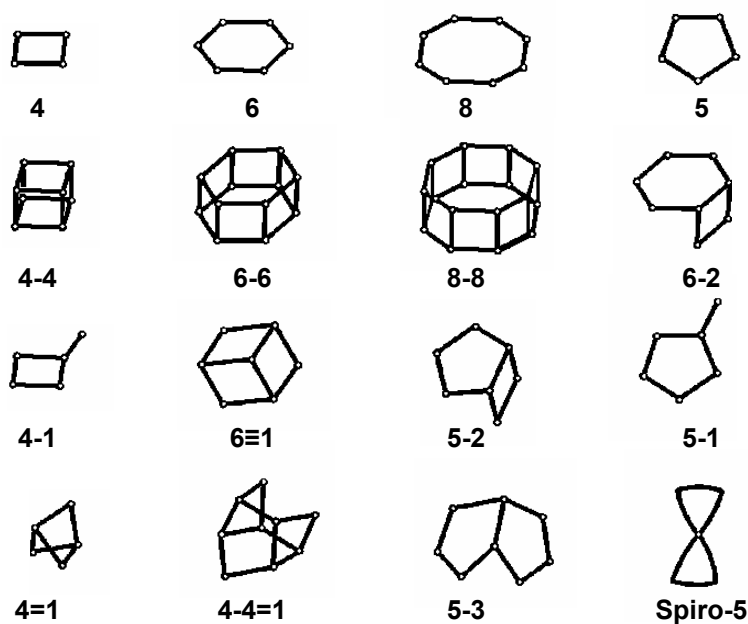
Zeolity a zeotypy jsou mikroporézní krystalické látky s trojrozměrnou strukturou. Základní stavební jednotkou těchto látek jsou tetraedry (obr. 1) AlO_4 a SiO_4 (PO_4 , FeO_4), které jsou vzájemně propojeny kyslíkovými atomy. Spojením základních jednotek se tvoří tzv. druhotné/sekundární jednotky (obr. 2), které svým vzájemným pospojováním vytvářejí trojrozměrnou strukturu zeolitů. Výsledkem různého propojování těchto jednotek jsou zeolity s různou strukturou (např. různý tvar a velikost kanálových oken, přítomnost nebo nepřítomnost dutin a kanálových propojení).



Obr. 1. Tetraedr - základní stavební jednotka zeolitu

Velikost kanálů je určena počtem (4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14) uzlových atomů (Si, Al, Fe, Ga). Velikost a tvar kanálové struktury vytváří molekulově-síťový efekt – omezuje velikost vstupujících a vystupujících látek a určuje tvarovou selektivitu vzhledem k reaktantům, produktům a tranzitnímu stavu katalyzovaných reakcí^{6,8,9}.

Tetraedry AlO_4 jsou nositeli záporného náboje zatímco tetraedry SiO_4 jsou formálně neutrální (myslí se tím $\text{Si}(\text{-O-Si-})_4$ a $\text{Al}(\text{-O-Si-})_4^-$). Záporný náboj je vyrovnáván protony ($\text{H}(\text{H}_2\text{O})^+$), anorganickými (Na^+ , K^+ , Li^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+}) anebo organickými kationty, které se nacházejí v mimostrukturních pozicích. Poměr Si/Al určuje koncentraci záporného náboje a tím i množství kationtů nutných ke kompenzaci vzniklého záporného náboje. Protony reprezentují Brønstedova kyselá centra (Si-OH-Al), která se uplatňují v kyselé katalyzovaných reakcích organických látek. Dehydroxylace můstkových skupin OH vede ke vzniku Lewisovských center. Tato centra mohou být aktivní v reakcích uhlovodíků¹⁸.



Obr. 2. Druhotné stavební jednotky zeolitů

Ze skupiny zeotypů jsou nejvíce využívanou skupinou mikroporézní hlinitofosforečnanová molekulová síta, jejichž centrálními atomy jsou Al a P. První členy této skupiny se podařilo připravit roku 1978 (Flaningen a spol., Union Carbide Corporation)¹⁹. Byly pojmenovány $\text{AlPO}_4\text{-}n$, kde n se vztahuje k strukturnímu typu hlinitofosforečnanu. Dnes tato skupina obsahuje více než 50 různých strukturních typů. Na rozdíl od zeolitů nevykazují hlinitofosforečnanová struktura záporný náboj.

Z pohledu velikosti kanálů je možné rozdělit mikroporézní zeolity a zeotypy do čtyř skupin²⁰:

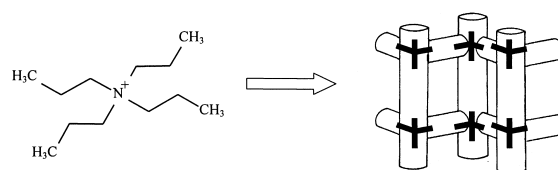
- extra širokoporézní, jejichž kanály jsou tvořeny více než dvanáctičlennými kruhy uzlových atomů (> 12 UA, s průměrem pórů kolem 10 \AA) – CIT-5, UTD-1, VPI-5, ITQ-15, IM-12, SSZ-53, SSZ-59,
- širokoporézní (12 UA, s průměrem pórů do $7,5 \text{ \AA}$) – Beta, Y, $\text{AlPO}_4\text{-}5$, ZSM-12, MCM-58,
- středněporézní (10 UA, s průměrem pórů do $5,5 \text{ \AA}$) – ZSM-5, ZSM-11, $\text{AlPO}_4\text{-}11$,
- úzkoporézní (8 UA, s průměrem pórů do 4 \AA) – Chabazit, $\text{AlPO}_4\text{-}22$.

3. Syntéza zeolitů

Příprava zeolitů závisí na složení syntézního gelu, pH, teplotě, čase, zdroji Al a Si (cit.²¹), a také na druhu použitých organických i anorganických kationtů. Zeolity se připravují hydrotermální krystalizací reaktivního gelu za teplot $80\text{--}200 \text{ }^\circ\text{C}$ a autogenního tlaku. Počáteční směs obsahuje zdroj látek potřebných pro tvorbu struktury zeolitu (Si, Al, P), anorganické a organické kationty a rozpouštědlo. Většina nově připravených zeolitů vyžaduje přítomnost vhodné organické molekuly v syntézním gelu a není možné je připravit v čistě anorganickém prostředí. Vedle vody, jako nejčastěji používaného rozpouštědla v syntéze zeolitů, je možné použít i organická rozpouštědla (ethylenglykol, triethylenglykol)²².

3.1. Úloha organických látek

Původní představa, že organický kation v syntéze zeolitů jednoduše vyrovnává záporný náboj AlO_4 tetraedrů vzala za své roku 1969, kdy si Baerlocher a Meier²³ všimli souvislosti mezi velikostí organické molekuly a vznikajícího zeolitu. Např. syntéza sodalitu vyžaduje přítomnost tetramethylamoniových kationtů (NMe_4^+). Bylo zjištěno, že v syntetizovaném zeolitu jsou NMe_4^+ umístěny uprostřed tzv. sodalitových kavit. Vstupní okno sodalitové jednotky je však příliš malé ve srovnání s velikostí NMe_4^+ , z čehož vyplývá, že zeolit se musí vytvářet kolem organické molekuly. Dalším příkladem je syntéza zeolitu ZSM-5 s použitím tetrapropylamoniových kationtů. V tomto případě je kation organické molekuly umístěn v oblasti křížení se dvou protínajících se kanálů s alkylovými řetězci směřujícími do kanálů (obr. 3).



Obr. 3. Uložení templátu v ZSM-5 v oblasti dvou protínajících se kanálů

Studium těchto a dalších případů vedlo k názoru, že organické molekuly jsou aktivní v řízení a budování struktury zeolitů. Obecně jsou proto nazývány templáty, jenž jsou definovány jako organické kationty nebo neutrální částice, které v důsledku svého tvaru ovlivňují vznik a geometrii zeolitové struktury. V tabulce I je uveden přehled organických látek a jejich vliv na geometrii a velikost vznikající struktury. Přítomnost molekul A-C dává za vznik jednorozměrným kanálům, látky D-F řídí vznik protínajících se trojrozměrných kanálů a v přítomnosti organických látek F a G vznikají dutiny. Zdá se tedy, že struktury některých zeolitů lze odvodit z velikosti a tvaru použitých templátů.

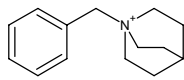
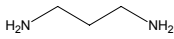
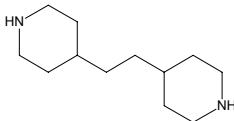
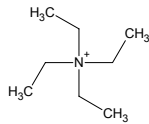
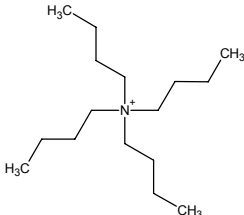
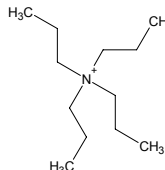
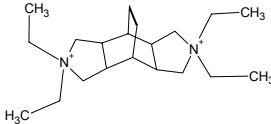
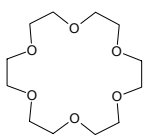
V řadě případů by bez přítomnosti organických templátů daná zeolitická struktura nevznikla. Situace je však mnohem složitější, neboť např. zeolit ZSM-5 může být syntetizován nejen s tetrapropylamoniovými kationty, ale také s dalšími nejméně 20 různými organickými látkami anebo dokonce bez přítomnosti organického templátu. Na druhé straně lze konstatovat, že pomocí jediné organické molekuly je možné připravit až 22 různých zeolitů. V tabulce II jsou uvedeny některé příklady zeolitů, které vznikají za použití stejné organické molekuly. Podrobné studium všech těchto jevů vedlo k navržením tří možných úloh organických látek v syntéze zeolitů^{24,25}:

- částice vyplňující prostor,
- strukturně řídicí molekula (SDA),
- pravý templát (šablona).

3.1.1. Částice, vyplňující prostor

Organická látka, která je přítomna ve vnitřním prostoru zeolitové struktury, ovlivňuje velikost vznikajícího kanálu, avšak neovlivňuje geometrii vznikající struktury. Molekula je relativně volně pohyblivá²⁶ uvnitř kanálového systému. Její přítomnost pravděpodobně zpomaluje rozpouštění žádané metastabilní fáze. Přesto, vznikající struktura zeolitu nezávisí na přítomnosti dané organické struktury a daný zeolit může být syntetizován za přítomnosti jiné organické látky nebo v čistě anorganickém prostředí (ZSM-5). Proto tento typ syntézy nenabízí možnost kontroly geometrie vznikající porézní struktury nebo velikosti pórů, ale jen umožňuje syntézu zeolitu s vyšším poměrem Si/Al a řízení kinetiky krystalizace. Je zřejmé, že pokud organická molekula plní funkci vyplňování prostoru, její struktura není příliš důležitá.

Tabulka I
Vliv organických látek na vznik geometrické struktury

Organická látka	Zeolit Strukturální kód	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]	Dutina
	MCM-58 IFR	1D	12	6,2 × 7,2	ne
	ZSM-22 TON	1D	10	4,4 × 5,5	ne
	ZSM-12 MTW	1D	12	5,5 × 6,2	ne
	Beta BEA	3D	12 12	7,6 × 6,4 5,5 × 5,5	ne
	ZSM-11 MEL	3D	10	5,3 × 5,4	ne
	ZSM-5 MFI	3D	10 10	5,1 × 5,5 5,3 × 5,6	ne
	MCM-68	3D	12 10 10	6,2 × 7,0 5,3 × 5,2 4,6 × 5,2	ano
	EMC-2 EMC	2D	12 12	7,4 × 6,5 7,1 × 6,2	ano

3.1.2. Strukturně řídicí částice (SDA)

Pokud má organická látka strukturně řídicí vliv v syntéze zeolitické struktury, jedná se o bližší shodu mezi vznikající geometrickou strukturou a strukturou použité organické látky. Další možností je, že danou zeolitickou strukturu je možné připravit právě s jednou určitou strukturou organické látky (CIT-1, cit.²⁶, UTD-1, cit.²⁷). Přítomnost organické látky v syntézním gelu zeolitů modifikuje fyzikální a chemické vlastnosti reakčního gelu, umožňuje

syntézu zeolitů s vysokým poměrem Si/Al. Strukturně řídicí činidlo usměrňuje průběh syntézy od tvorby nejmenších strukturálních útvarů. V tomto případě je organická molekula schopna rotace²⁶ uvnitř porézní sítě zeolitu, avšak není volně pohyblivá.

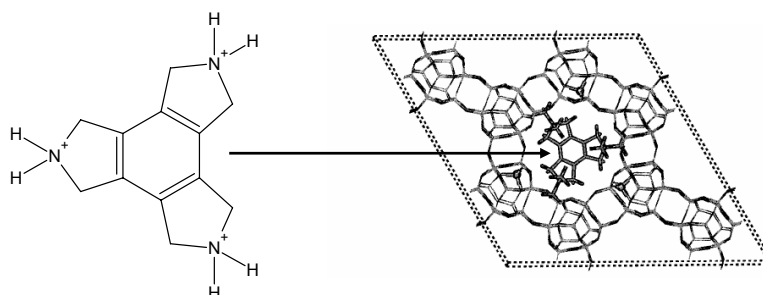
3.1.3. Pravý templát

Organická látka, která se stává při syntéze zeolitu šablonou, se od strukturně řídicího činidla liší ve stupni

Tabulka II

Různorodost vzniklých zeolitických struktur pro templát TEAOH (čtvrtá molekula v tabulce I)

Zeolit	Strukturální kód	Počet UA	Velikost pórů [Å^2]
ZSM-5	MFI	10×10	$5,3 \times 5,6$; $5,1 \times 5,5$
ZSM-12	MTW	1×12	$5,6 \times 6,2$
Beta	BEA	$12 \times 12 \times 10$	$7,6 \times 6,4$
SAPO-34	CHA	$8 \times 8 \times 8$	$3,8 \times 3,8$
VPI-8	VET	1×12	$5,9 \times 5,9$



Obr. 4. Uložení templátu v kavitě zeolitu ZSM-18

podobnosti geometrie vznikajícího systému a organické látky. Někdy je také nazývána jako „lock and key“ nebo jako „zámek a klíč“ podle enzymatické katalýzy, což naznačuje, že geometrie porézního systému se řídí tvarem organického templátu. Organická látka je v kanálovém systému rotačně i translačně nepohyblivá. Po odstranění organické látky kalcinací si zeolit ponechává geometrický otisk²⁴ organického templátu.

Případů skutečného templátu, v pravém slova smyslu, bylo při syntéze zeolitických molekulových sít popsáno velmi málo. Pravděpodobně nejlepším příkladem, je syntéza zeolitu ZSM-18 (cit.²⁹). Ten byl poprvé syntetizován v roce 1970 s použitím kvartérní amoniové soli (obr. 4). Podle molekulárních výpočtů Sabatera a spol.³⁰, metodou Monte Carlo, je v případě zeolitu ZSM-18 výborná shoda mezi strukturou organické molekuly a tvarem pórů. Výsledky výpočtů ukázaly, že kavitě v zeolitu ZSM-18 má stejnou symetrii jako organický templát, který v ní není schopen rotace.

Je zřejmé, že skutečné úloze organických látek v syntéze zeolitů není ještě zcela jasně porozuměno. Přesto je jasné, že použití organických látek v syntéze zeolitů je nezbytné. Pochopení mechanismu syntézy zeolitů včetně vlivu tvaru a velikosti organických látek na geometrii a velikost vznikajícího porézního systému by umožnilo připravovat zeolity navržené optimálně pro katalytickou reakci. Syntéza takových materiálů představuje jeden z hlavních cílů moderní zeolitické chemie.

4. Vliv anorganických kationtů

Nejen přítomnost organických látek v syntéze zeolitů, ale také typ anorganických kationtů, může výrazně ovlivnit strukturu vznikajícího porézního materiálu. Úloha anorganických iontů, solvatovaných v syntézní směsi, spočívá v tvorbě prekursorů krystalizačních zárodků³¹. V prekuzorech dochází k částečnému nahrazení vody z koordinační sféry anorganického iontu křemičitanovými nebo hlinitokřemičitanovými polymery různého složení. Kombinací organické látky a anorganického kationtu lze pak dospět k různým strukturám zeolitů. Příkladem může být použití tetraethylamoniových kationtů v kombinaci se sodnými ionty, za vzniku trojrozměrného zeolitu Beta, avšak v přítomnosti draselných kationtů vzniká jednorozměrná struktura ZSM-12 (cit.³²).

Velkou pozornost v poslední době přitáhl vznik několika nových struktur (označovány ITQ), které vznikají, pokud jsou v syntézním gelu přítomny germaniové ionty. Charakteristickým znakem těchto struktur jsou druhotné stavební jednotky ve tvaru krychle (D4R – double-four-ring). Obecně jsou čtyřčlenné jednotky méně energeticky výhodné než běžné druhotné stavební jednotky zeolitů, jako jsou pětičlenné a větší jednotky (obr. 1). Teoretické výpočty potvrdily výsledky experimentů, ukazujících přednostní umístění atomů germania v D4R. Skutečnost, že přítomnost germaniových kationtů v uzlových pozicích zvyšuje stabilitu D4R, byla vysvětlena na základě větší ohebnosti GeO_4 (díky většímu iontovému charakteru vaz-

by GeO) ve srovnání s SiO₄ (cit.³³). Kromě stabilizace druhotných jednotek D4R ovlivňuje přítomnost germaniových iontů také kinetiku krystalizace. Např. při přípravě zeolitu ITQ-7 je možné zkrátit syntézní čas z 12 dní na 12 hodin³⁴. V přítomnosti germania jsou s větší účinností zabudovávány do struktury i jiné atomy např. Ti (cit.³⁵).

5. Nové strukturální typy zeolitů

V posledních letech je velké úsilí věnováno přípravě zeolitických struktur s většími rozměry kanálového systému než 10 Å. Cílem je zpřístupnit aktivní centra zeolitů větším molekulám, které by mohly podléhat katalytickým reakcím, což by mělo velký význam zejména při přípravě chemických specialit a v palivářském a rafinačním průmyslu. Dodnes se podařilo připravit zeolit s maximálním rozměrem póru přibližně 10 Å (14 UA, CIT-5, UTD-1). U zeotypů bylo dosaženo velikosti póru 14 Å (JDF-20). Následuje přehled nově připravených širokopórných a extra širokopórných zeolitických struktur.

5.1. Trojrozměrné struktury zeolitů, izomorfní substituce germania

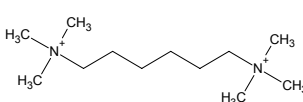
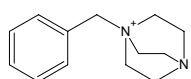
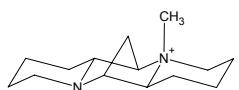
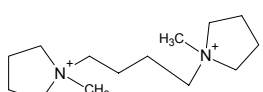
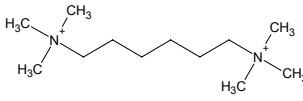
Zeolity s trojrozměrnou strukturou usnadňují difúzi relativně velkých molekul do a z vnitřních prostor zeolitu, a zamezují blokaci pórů. Navzdory značným syntézním

úspěchům v posledních letech, zeolit Beta je jediným komerčně využívaným zeolitem s trojrozměrným systémem širokopórných zeolitů (tři dvanáctičetné kanály o rozměrech 5,5 × 5,5 Å a 2 × 7,6 × 6,4 Å), který může být přímo syntetizován s poměrem Si/Al vyšším než pět. Několik nových trojrozměrných struktur (ITQ-13 (cit.³⁶), ITQ-17 (cit.³⁷), ITQ-21 (cit.³⁸), ITQ-22 (cit.³⁹), ITQ-24 (cit.⁴⁰)) se podařilo připravit skupinou A. Cormy a to vhodnou kombinací SDA a izomorfní substitucí křemíku za germanium. Jejich přehled, použitá organická molekula, rozměry kanálového systému a molární složení reakční směsi jsou uvedeny v tabulce III.

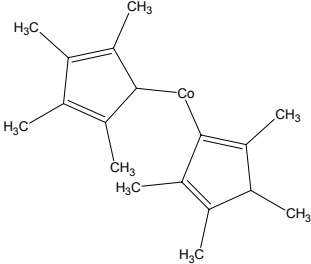
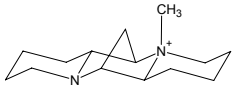
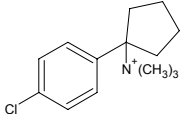
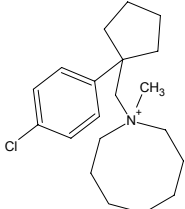
5.2. Zeolity se 14 UA

V poslední době bylo syntetizováno několik zeolitických materiálů, jejichž vstupní okna do kanálového systému jsou tvořena více než dvanácti uzlovými atomy UTD-1 (cit.²⁸), CIT-5 (cit.⁴¹), SSZ-53 (cit.⁴²), SSZ-59. V tabulce IV jsou uvedeny jejich základní charakteristiky. Jejich komerční využití je však limitováno jejich jednorozměrnou strukturou. K přípravě materiálů s většími póry zatím vedly dva postupy: použití fluoridového prostředí místo hydroxidového⁴³ a použití kombinace germaniových a křemičitanových iontů jako strukturálních atomů. Fluoridové ionty hrají roli strukturálně řídicího činidla, zatímco germaniové stabilizují díky menšímu napětí vazby Ge-O vznikající strukturu (viz. kapitola 4). Letos se podařilo nezávisle připravit dva nové dvojrozměrné extra široko

Tabulka III
Přehled zeolitů syntetizovaných za přítomnosti GeO₂ v reakčním gelu

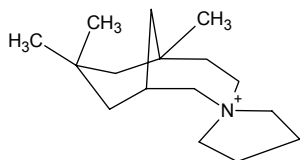
Organický templát	Zeolit	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]	Chemické složení	Lit.
	ITQ-13	3D	9 10 10	4,0 × 4,9 4,8 × 5,7 4,7 × 5,1	(1-x) SiO ₂ : x GeO ₂ : 0,28 SDA : 0,56 HF : 7 H ₂ O	31
	ITQ-17	3D	12 12	2 × 6,2 × 6,6 6,3 × 6,3	0,666 SiO ₂ : 0,333 GeO ₂ : 0,5 SDA : 0,56 HF : 7 H ₂ O	32
	ITQ-21	3D	3 × 12	7,4 × 7,4 Dutina 11,8	0,67 SiO ₂ : 0,33 GeO ₂ : 0,50 SDA : 0,50HF : 20 H ₂ O 0,91 SiO ₂ : 0,09 GeO ₂ : 0,02 Al ₂ O ₃ : 0,50 SDA : 0,50HF : 3 H ₂ O	33
	ITQ-22	3D	12	6,66 × 6,66	0,66 SiO ₂ : 0,33 GeO ₂ : 0,01 Al ₂ O ₃ : 0,25 SDA : 15 H ₂ O	34
	ITQ-24	3D	12 12 10	7,7 × 5,6 7,2 × 6,2 4,8 × 5	5 SiO ₂ : 1,0 GeO ₂ : 0,50 SDA : 0,15 Al ₂ O ₃ : 1,5 SDA : 30 H ₂ O	35

Tabulka IV
Základní charakteristiky zeolitů se 14UA

Organický templát	Zeolit	Dimenze	Počet UA	Velikost pórů [Å ²]
	UTD-1 DON	1D	14	7,5 x 10,0
	CIT-5 CFI	1D	14	7,2 x 7,5
	SSZ-53	1D	14	8,8 x 6,5
	SSZ-59 SFN	1D	14	8,8 x 6,5

porézní zeolity IM-12 (cit.⁴⁴) a ITQ-15 (cit.⁴⁵) ve dvou světových laboratořích. Oba zeolity byly připraveny s germaniem nebo jako čisté hlinitokřemičitany a k jejich syntéze byly použity následující templáty: (6R, 10S) azoniaspiro[4,5]dekanové kationty (IM-12) a 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kationt (ITQ-15). Podrobná krystalografická analýza prokázala, že oba připravené zeolity patří ke stejnému strukturnímu typu UTL.

IM-12. Germaniumhlinitokřemičitan je připravován v hydroxidovém prostředí za přítomnosti (6R, 10S) azoniaspiro[4,5]dekanových kationtů jako strukturně řídicí molekuly. Dvojměrný systém je tvořen dvanácti



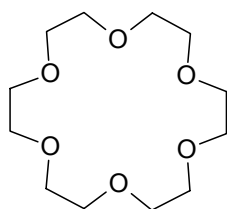
Obr. 5. 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kation

(8,5 × 5,5 Å) a čtrnácti (9,5 × 7,1 Å) četnými kanály.

ITQ-15. Dvojměrný kanálový systém se skládá ze 14četných (10,0 × 6,7 Å) a 12četných (8,4 × 5,8 Å) protínajících se kanálů. Hlinitogermanokřemičitan je syntetizován v hydroxidovém prostředí a strukturně řídicí látkou je 1,3,3-trimethyl-6-azonium-tricyklo[3.2.1.4^{6,6}]dodekanový kationt (obr. 5).

5.3. Klatrát MCM-61

MCM-61 (cit.⁴⁶) je hlinitokřemičitanový klatrát, jehož příprava vyžaduje přítomnost 18-crown-6 etheru (obr. 6.) jako strukturně řídicí látky. Obsahuje otevřenou porézní strukturu, která se skládá z deseti šestičlenných kruhů a dvanácti čtyřčlenných kruhů, které vytvářejí velké osmnáctičetné dutiny o velikosti 11 × 5 Å, ve kterých je umístěna 18-crown-6 etherová molekula. Volný objem vnitřní molekuly je 480 Å, což je zatím největší ze všech hlinitokřemičitanových klatrasilů. Ačkoliv tento materiál nemá přístupnou porézní strukturu/vnitřní objem, jeho ojedinělá struktura má důležitý důsledek z pohledu přípravy extra široce porézních zeolitů. 18-crown-6 etherové komplexy daly za vznik více strukturám, obsahujícím velké vnitřní



Obr. 6. 18-crown-6 ether

kavity (EMT, FAU, KFI). Crown ethery jsou téměř planární⁴⁷, klíčovou rolí ve vytváření materiálů, které ve své struktuře obsahují velké dutiny, je jejich organizace a nabování během syntézy. Kdyby se např. podařilo, aby se k sobě nakupily lineárně a ne hexagonálně, bylo by možné připravit jednodimensionální extra široko porézní materiál.

5.4. Nové typy zeotypů

Otevřená struktura zeotypů vytváří rozsáhlý povrch s úzkou distribucí pórů. Důsledkem jsou zajímavé selektivní vlastnosti zeotypů. Několik nových zinkokřemičitanů (VPI-8, cit.⁴⁸, VPI-9, cit.⁴⁹), borokřemičitanů (RUB-13, cit.⁵⁰) gallokřemičitanů (TSG-1, cit.⁵¹) se podařilo připravit v posledních dvou letech. Využití těchto materiálů je však omezeno jejich malou tepelnou stabilitou. Pro názornost jsou uvedeny dva příklady nových materiálů. Gallokřemičitan ECR-34, cit.¹³, je zajímavý přítomností 18členného kanálu ve struktuře. Hlinitofosforečnan SSZ-51 (cit.⁵²) vykazuje nezvykle vysokou tepelnou stabilitu (do 800 °C).

ECR-34 je připravován ze směsi alkalických kovů, které obsahují tetraethyl ammoniové kationty (TEA). Pokud je v syntézním reakčním gelu nedostatečná koncentrace některého z kationtů není možné připravit ECR-34. Například nedostatečná koncentrace draslíku vede ke vzniku faujasitu nikoli ECR-34. ECR-34 je jediný gallosilikát se střední velikostí pórů mezi 12 a 14 člennými zeolity (7–9 Å) a 18 členným kanálem o velikosti pórů 10 Å.

SSZ-51. Je tvořen dvojrozměrným kanálovým systémem. Osmičlenný kanál o rozměrech 3,7 × 3,7 Å je kolmý na dvanáctičlenný s póry o velikosti 6,7 × 6,9 Å. Syntéza SSZ-51 probíhá ve fluoridovém prostředí.

6. Katalytické vlastnosti nových typů zeolitů

Mezi nejdůležitější vlastnosti zeolitů, s ohledem na jejich využití v katalytických procesech, je přítomnost kyselých center. Pro katalýzu je vyžadována dostatečná koncentrace center Lewisovského a Brønstedovského charakteru. Nové strukturní typy zeolitů byly testovány v dealkylačních a krakovacích reakcích.

Výhoda kanálového systému zeolitu ITQ-15, který je kombinací širokoporézního 12členného kanálu a extra širokoporézního 14členného byla ověřena dealkylační reakcí triiso-

Tabulka V

Kinetické rychlostní konstanty pro dealkylaci TIPB a DIPB pro katalyzátory ITQ-15 a UTD-1

Zeolit	K_{DIPB} [$\text{g g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]	K_{TIPB} [$\text{g g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
UTD-1	5,5	9,9
ITQ-15	8,8	9,5

Tabulka VI

Aktivita a selektivita zeolitů ITQ-21, Beta a USY pro katalytické krakování

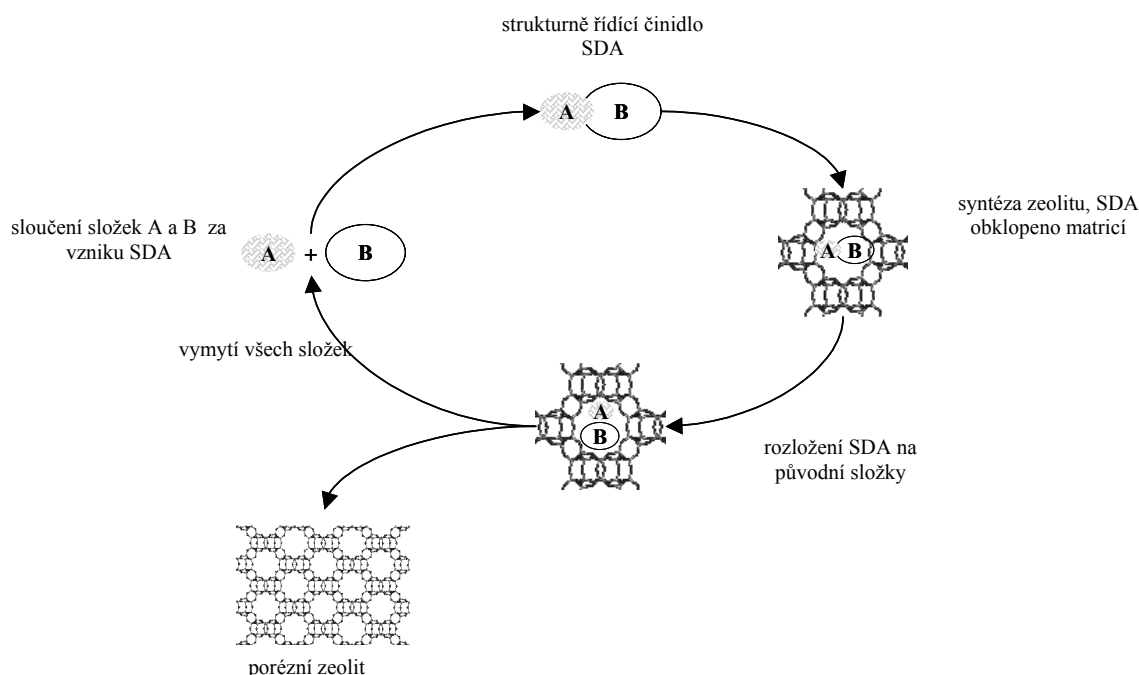
Produkt	Zeolit		
	ITQ-21	Beta	USY
Konverze, %	72,5	53,9	68,0
Výtěžek benzínu, %	30,8	27,8	39,2
Výtěžek nafty, %	12,0	9,2	13,9
Výtěžek propylenu, %	6,0	5,8	3,5
Výtěžek olefinů, %	11,6	14,8	14,0
Oktanové číslo	89,9	88,2	86,9
Cetanové číslo	85,0	83,9	82,4

propylbenzenu (TIPB) a diisopropylbenzenu (DIPB)⁴⁵. Zatímco molekula TIPB může snadno difundovat 14členným kanálem, je příliš rozměrná pro 12členný kanál. DIPB může difundovat oběma kanály. Pro srovnání byly změřeny kinetické konstanty a srovnány pro UTD-1 (tabulka V). Hodnoty kinetických konstant pro difuzi TIPB jsou prakticky stejné pro oba materiály. Rychlost dealkylace DIPB je vyšší pro ITQ-15, protože molekula může difundovat oběma kanály.

Aktivita ITQ-21 pro krakovací reakce⁵³ byla studována ve srovnání s průmyslově používanými katalyzátory – USY A BETA (tabulka VI). Katalytická aktivita ITQ-21 byla vyšší než pro oba užívané katalyzátory.

7. Nová metoda syntézy zeolitů

Je zřejmé, že nynější metody syntézy zeolitů vyžadují použití organických templátů, které jsou finančně velmi nákladné. Poté, co je zeolitická struktura vytvořena, je potřeba uvolnit kanálový systém obsahující organické molekuly. To se provádí kalcinací za vysokých teplot. Vysoká teplota (až 600 °C) však zničí organický templát, který je nejdražší složkou syntézy a navíc uvolněná energie a vodní pára vzniklá spálením může zapříčinit částečné nebo úplné zhroucení struktury. Za těchto okolností se jako více než zajímavá jeví nová metoda Davise a spol.⁵⁴ publikovaná v roce 2003. Organický templát pro syntézu zeolitu ZSM-5 obsahuje cyklickou ketalovou skupinu, která je změnou pH rozložena uvnitř zeolitu. Rozklad umožní, že části rozloženého organického templátu mohou



Obr. 7. Princip metody recyklovatelných templátů

být odstraněny bez kalcinace a opětovně rekombinují na původní organický templát.

Popis metody recyklovatelného templátu (obr. 7.):

- sloučení dvou složek A a B za vytvoření kovalentních a nekovalentních vazeb za vzniku organického templátu. Vzniklý templát musí být stabilní v prostředí, při kterém se tvoří zeolit (vysoké pH),
- kolem organického templátu vzniká krystalická struktura zeolitu, která uvnitř vězní organickou složku,
- rozložení organické látky na dvě původní složky změnou pH (tak, aby se zároveň nezničila struktura zeolitu, promývání roztokem s nízkým pH),
- vymytí všech částí organických složek,
- rekombinace složek na templát.

8. Závěry

Potenciál zeolitů pro moderní chemický průmysl je nesporný. V souvislosti s tím vyvstává požadavek na syntézu materiálů s přesně definovanou strukturou (materiál „ušitý“ na míru požadavkům při budoucí syntéze) a materiálů, které dovolí procházet i rozměrnějším molekulám ($> 10 \text{ \AA}$) kanálovými strukturami. Úspěšnou metodou, jak splnit tyto nároky, se ukazuje být použití vhodných organických nebo anorganických molekul (nebo jejich kombinace), vstupujících do syntézy, jako hlavní

prvek rozhodující o struktuře vznikajícího materiálu. Molekuly svým tvarem a rozměry určují tvar kanálů, jejich vzájemnou orientaci a velikost vznikajících dutin. Příprava těchto struktur určujících molekul, je obecně finančně nákladná. Při samotné syntéze zeolitického materiálu přitom dochází k jejich destrukci s nemožností dalšího použití. To se jeví jako nedostatek pro jejich budoucí využití v průmyslových aplikacích. Jednou z možností, jak tento nedostatek vyřešit, je použití tzv. recyklovatelných templátů. Ty se v průběhu samotné syntézy neznehodnocují kalcinací, ale pouze se změnou prostředí rozloží na složky, které po vymytí z krystalického materiálu opětovně rekombinují na znovu využitelný templát.

Závěrem lze konstatovat, že ačkoli byla pokořena hranice 12 UA a v posledních letech se podařilo připravit několik nových typů zeolitů a zeotypů se 14 UA a kavitami většími než 8 \AA (CIT-5, SSZ-53, SSZ-59, ITQ-12, IM-12), jejich příprava je zatím velmi drahá a v brzké době nelze očekávat jejich průmyslové využití.

I přes veškerou snahu vědců zůstává role organických látek v syntéze zeolitů stále úplně neosvětlena stejně jako mechanismus syntézy zeolitů. To skýtá neomezené možnosti dalšího výzkumu a nalezení dalších neobjevených struktur.

Tato práce vznikla za finanční podpory Grantové agentury Akademie věd České republiky (B4040402) a Grantové agentury České republiky (104/05/0192).

LITERATURA

1. Armor J. N.: Appl. Catal., A 222, 407 (2001).
2. Corma A.: J. Catal. 216, 298 (2003).
3. Ono Y.: J. Catal. 216, 406 (2003).
4. Hölderich W. F.: Appl. Catal., A 113, 115 (1994).
5. Armor J. N.: Appl. Catal., A 222, 91 (2001).
6. Attfield M. P.: Science Prog. 85, 319 (2002).
7. Weutkamp J.: Solid State Ionics 131, 175 (2000).
8. Santilli D. S., Zones S. I.: Catal. Lett. 7, 383 (1990).
9. Čejka J., Žilková N.: Chem. Listy 94, 278 (2000).
10. Davis M. E., Saldarriaga C., Montes C., Garces J., Crowder C.: Nature 331, 698 (1988).
11. Cundy C. S., Cox P. A.: Chem. Rev. 103, 663 (2003).
12. Cgeetham T., Fjellvag H., Gier T. E., Kongshaug K. O., Lillerud K. P., Stucky G. T.: Stud. Surf. Sci. Catal. 135, 788 (2001).
13. Strohmaier K. G., Vaughan D. E. W.: J. Am. Chem. Soc. 125, 16035 (2003).
14. Richardson J. W., Vogt E. T. C.: Zeolites 12, 13 (1992).
15. Esterman M., McCusker L. B., Baerlocher Ch., Merrouche A., Kessler H.: Nature 352, 320 (1991).
16. Yang G., Sevov S. C.: J. Am. Chem. Soc. 121, 8389 (1999).
17. Davis M. E., Microporous Mesoporous Mater. 21, 173 (1998).
18. Čejka J., Wichterlová B.: Catal. Rev. 44, 375 (2002).
19. Wilson S. T., Lok B.M., Messina C. A., Cannan C. A., Flanigen E. M.: J. Am. Chem. Soc. 104, 1146 (1982).
20. Čejka J., v knize: *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, str. 1623. Marcel Dekker, New York 2004.
21. Gábová V., Dědeček J., Čejka J.: Chem. Commun. 2003, 1196.
22. Morris R. E., Weigel S. J.: Chem. Soc. Rev. 26, 309 (1997).
23. Burkett S. L., Davis M. E.: Chem. Mater. 7, 920 (1992).
24. Davis M. E., Lobo R. F.: Chem. Mater. 4, 756 (1992).
25. Barrer R. M.: Zeolites 1, 130 (1981).
26. Hong S. B., Cho H. M., Davis M. E.: J. Phys. Chem. 97, 1622 (1993).
27. Lobo R. F., Davis M. E.: J. Am. Chem. Soc. 117, 3764 (1995).
28. Lobo R. F.: J. Am. Chem. Soc. 119, 8474 (1997).
29. Lawton S. L., Ciric J., Kokotailo G., Acta Crystallogr. 41, 1683 (1985).
30. Sabater M. J., Sastre G.: Chem. Mater. 13, 4520 (2001).
31. Barrer R. M., v knize: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, str. 152. Academic Press, London 1982.
32. Barrer R. M., v knize: *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, str. 164. Academic Press, London 1982.
33. Zicovich-Wilson C. M., Corma A.: J. Phys. Chem., B 10, 4134 (2000).
34. Diaz-Cabanas M. J., Villaescusa L. A., Cambor M. A.: Chem. Comm. 2000, 761.
35. Corma A., Diaz – Cabanas M. J., Domine M. E., Rey F.: Chem. Comm. 2000, 1725.
36. Vidal-Moya J. A., Blasco T., Rey F., Corma A., Puche M.: Chem. Mat. Commun. 2003.
37. Corma A., Navarro M. T., Rey F., Rius J., Valencia S.: Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 40, 2277 (2001).
38. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F.: Chem. Commun. 2003, 1050.
39. Corma A., Rey F., Valencia S., Jorda J. L., Rius J.: Nature Mater. 2, 493 (2003).
40. Castaneda R., Corma A., Forne V.: J. Am. Chem. Soc. 125, 7820 (2003).
41. Wagner P., Yoshikawa M., Lovallo M., Tsuji K., Taspatis M., Davis M. E.: Chem. Commun. 1997, 2179.
42. Burton A., Elomari S., Chen C. Y., Harris T. V., Vitoratos E. S.: *Proceedings of 14th International Zeolite Conference*, str. 126. Cape Town, South Africa 2004.
43. Guth J. L., Kessler H., Wey R.: Stud. Surf. Sci. Catal. 28, 121 (1986).
44. Paillaud J. L., Harbuzaru B., Patarin J., Bats N.: Science 304, 990 (2004).
45. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Rey F., Nicopoulus S., Boulahya K.: Chem. Commun. 2004, 1356.
46. Shantz F. D., Burton A., Lobo R. F., Microporous Mesoporous Mater. 31, 61 (1999).
47. Baerlocher C., McCusker L. B., Chiappetta R.: Microporous Mesoporous Mater. 2, 269 (1994).
48. Cambor M. A., Yoshikaw M., Zones S. I., Davis M. E.: Am. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. 40, 294 (1996).
49. McCusker L. B., Grosse-Kunstleve R. W., Baerlocher C., Yoshikawa M., Davis M. E.: Microporous Mater. 6, 295 (1996).
50. Vortmann S., Marler B., Gies H., Daniels P.: Microporous Mater. 4, 111, (1995).
51. Lee Y., Kim S. J., Wu G., Parise J. B.: Chem. Mater. 11, 879 (1999).
52. Morris R. E., Burton A., Bull L. M., Zones S. I.: Chem. Mater. 16, 2844 (2004).
53. Corma A., Diaz-Cabanas M. J., Martinez-Triguero J., Rey F., Rius J.: Nature 418, 514 (2002).
54. Lee H., Zones S. I., Davis M. E.: Nature 425, 385 (2003).

G. Košová (*J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Influence of Organic and Inorganic Molecules in Zeolite Synthesis**

This paper provides basic information on the structure and synthesis of novel zeolite molecular sieves. Special attention is paid to the function of organic and inorganic molecules in the zeolite synthesis. Description of new types of synthetic zeolitic microporous materials is provided. New methods of zeolite synthesis are described.

MOŽNOSTI PRÍPRAVY α -DIKETÓNOV A α -DIKETÓNOVÝCH MONOMÉROV

JAROSLAV MOSNÁČEK a IVAN LUKÁČ

Ústav polymérov, Centrum excelentnosti pre degradáciu biopolymérov, Slovenská akadémia vied, Dúbravská cesta 9, 842 36 Bratislava, Slovenská republika
 upolmosj@savba.sk

Došlo 25.10.04, prijaté 21.2.05.

Kľúčové slová: α -diketón, syntéza, monomér

Obsah

1. Úvod
2. Príprava α -diketónov
 - 2.1. Oxidácia α -metylénových skupín ketónov
 - 2.2. Oxidácia α -hydroxykarbonylových zlúčenín
 - 2.3. Oxidácia α -halogénketónov
 - 2.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou CX-C=O
3. Príprava funkčných monomérov
4. Záver

1. Úvod

Je veľmi dobre známe, že α -diketóny, najmä benzil (difenyletán-1,2-dión) a gáforchinón, slúžia ako fotoiniciátory radikálových polymerizácií^{1,2}. Fotoiniciovaná polymerizácia bola využitá v takých dôležitých oblastiach, ako je svetelné vytvrdzovanie náterov a farieb, príprava fotorezistov, najmä pre mikroelektroniku a tlačiarenské platne, v bezstriebrovej fotografii a pri záznamoch informácií. Zmes benzilu a polyméru obsahujúceho alylové skupiny a viazaný kremík poskytuje vysoko citlivé rezisty s vysokým rozlíšením a dobrou odolnosťou voči kyslíkovej plazme³. Iné fotopolyméry obsahujúce dvojité väzby a pridaný benzil boli použité pre prípravu farebných fotografických materiálov⁴.

V polymérnom filme benzil poskytuje ožarovaním benzoylperoxid^{5,6}. Jeho rozkladom vznikajú radikály, ktoré môžu z reťazca polyméru odštiepovať atóm vodíka, pričom môže dochádzať, v závislosti od typu vinylového polyméru, k sieťovaniu polyméru alebo jeho degradácii. V prípade, ak je benzilová štruktúra v bočnom reťazci polyméru⁷⁻¹⁰, možno využiť radikály vzniknuté termickým alebo fotochemickým rozpadom peroxidu k očkovaniu polyméru vinylovými zlúčeninami. Veľmi významným využitím monomérov

obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu je príprava rôznych makrofotoiniciátorov¹¹.

Pre štúdium α -diketónov je niekedy potrebné si najskôr diketón so žiadanou štruktúrou pripraviť. Prehľadných článkov, ktoré sa zaoberajú prípravou α -diketónov, je vzhľadom na ich rozsiahle možnosti využitia veľmi málo¹²⁻¹⁵. α -Diketóny je možné pripraviť mnohými spôsobmi, ktorých výber sa mení jednak v závislosti od štruktúry pripravovaného diketónu, jednak od východiskovej zlúčeniny. V tejto práci je aktualizovaný prehľad možností prípravy α -diketónov, ktorý je rozdelený podľa typu východiskových látok.

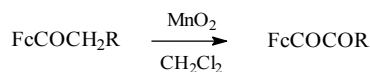
2. Príprava α -diketónov

2.1. Oxidácia α -metylénových skupín ketónov

Niektoré ketóny v reakcii s amylnitritom dávajú α -izonitrozoketóny, ktoré sa za miernych podmienok menia na α -diketóny¹⁵. Týmto spôsobom boli syntetizované 1-fenylpropán-1,2-dión z propiofenónu a gáforchinón z gáfru. V reakcii alkylnitrity vystupujú ako zdroj nitrozylových kationov NO⁺. Ketóny sú v α -polohe úspešne oxidované i ďalšími činidlami, ktoré sú zdrojom NO⁺ *in situ*, napr. anorganickými nitrátmi v prítomnosti kyselín, nitrozylhalogenidmi a nitrososulfátmi¹⁵.

Také oxidačné činidlo, ako je manganistan draselný, zvyčajne štiepi karbonyly na kyseliny. Avšak KMnO₄ zakotvený na Al₂O₃ môže selektívne oxidovať α -metylénové skupiny ketónov. Touto reakciou sa cyklohexanón mení pri izbovej teplote po 120 h na cyklohexán-1,2-dión v 58% výťažku¹⁶.

V práci¹⁷ boli prvýkrát pripravené ferocenyldiketóny s výťažkami 50–65 % oxidáciou ferocenylyketónov s MnO₂ v prostredí dichlórmetánu (schéma 1).



R = Fc, 4-PhC₆H₄, Ph

Schéma 1

Účinným činidlom používaným na oxidáciu α -metylénovej skupiny ketónov je aj V₂O₅ zakotvený na montmorillonite alebo na SiO₂ (cit.¹⁸).

Ekvimolárna zmes I₂ a Cu(OAc)₂ v zriedenej kyseline octovej oxiduje po 15 h α -metylénovú skupinu cyklohexanónu a jeho derivátov na α -diketón vo výťažku 70 % (cit.¹⁹). FTIR a NMR spektrá ukázali, že produkty boli získané v enolforme (schéma 2).

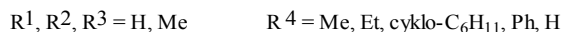
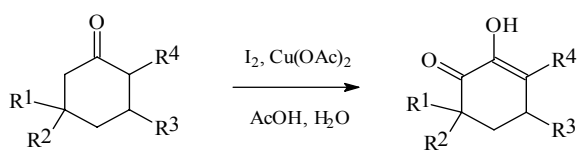


Schéma 2

Ďalším významným oxidačným činidlom je pyridíniumchlorochromát (PCC) v roztoku dichlórmetánu, ktorý je však vhodný len pre aromatické ketóny. Výťažky sa pohybujú v rozmedzí 60–85 % (cit.²⁰) (schéma 3).

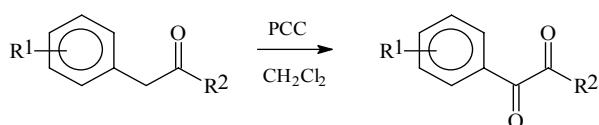


Schéma 3

Vo výťažkoch 21–83 % vznikajú α-diketóny tak, že sodné soli β-diketónov sa najskôr ozonolyzujú za vzniku ozonidov, ktoré sa pôsobením peroxidu vodíka alebo dimetylsulfoxidom rozkladajú²¹ (schéma 4).

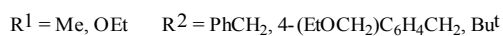
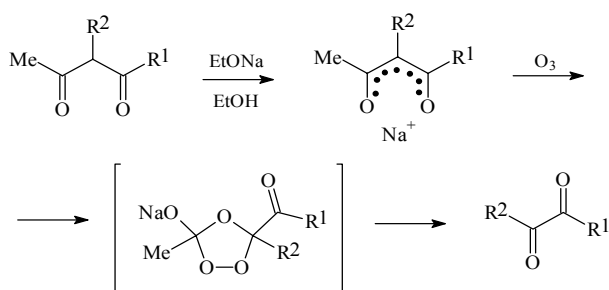


Schéma 4

Veľmi dobrým činidlom na prípravu α-diketónov je oxid seleničitý SeO_2 a kyselina seleničitá H_2SeO_3 (cit.¹⁵). Obe tieto činidlá selektívne oxidujú α-metylénovej skupinu alifatických a aromatických ketónov, ako aj cyklických ketónov vo výťažkoch vyšších ako 70 %. Reakciu možno uskutočniť zahrievaním v rôznych rozpúšťadlách ako napr. voda, etanol, kyselina octová, dioxán, acetanhydrid alebo pyridín. Kyselina seleničitá vo vodnom dioxáne ľahko oxiduje pri izbovej teplote cyklohexanón na cyklohexán-1,2-dión vo výťažku 60 %. Napriek vysokej účinnosti a selektivite týchto dvoch činidiel, ich nevýhodou je veľmi ťažké úplné odstránenie selénu z produktu.

Pri oxidácii α-metylénovej skupiny ketónov sa ukázal veľmi účinný aj systém dimetylsulfoxid (DMSO) / vodný HBr. 1,2-Difenyletanón je premenený týmto systémom na benzil za 24 h v kvantitatívnom výťažku²². Toto činidlo umožňuje oxidáciu α-metylénovej skupiny bez toho aby sa porušila trojitá väzba prítomná v zlúčenine²³ (schéma 5).

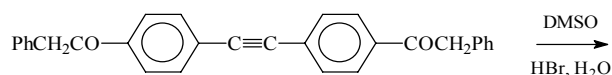


Schéma 5

I keď trojitá väzba je inertná voči tomuto činidlu, dvojité väzby sa týmto systémom oxidujú na α-dikarbonylovú zlúčeninu²⁴ (schéma 6).

Podobne možno 1,2-difenyletanón oxidovať aj zmesou DMSO s koncentrovanou H_2SO_4 za prítomnosti katalytického množstva jódu¹⁵.

N-Brómsukcínimid (NBS) v suchom DMSO taktiež oxiduje 1,2-diaryletanóny pri izbovej teplote na príslušné α-diketóny²⁵. NBS tu pravdepodobne vystupuje ako bromáčne činidlo za vzniku brómketónu, ktorý sa ďalej oxiduje dimetylsulfoxidom na diketón.

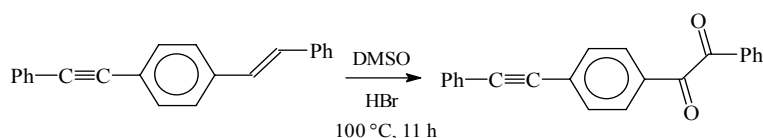
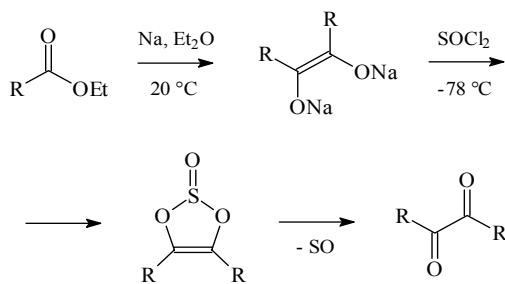


Schéma 6

2.2. Oxidácia α -hydroxy- karbonylových zlúčenín

Oxidácia α -hydroxykarbonylových zlúčenín na α -diketóny je veľmi dobre preštudovaný proces. Najviac činidiel bolo skúšaných pri oxidácii benzoinu na benzil. Prehľad týchto činidiel¹⁵ je v tabuľke I.

Symetrické α -diketóny možno pripraviť aj z esterov kyselín reakciou so sodíkom v dietyléteri cez sodné soli enolformy hydroxyketónov, ktoré sa následne oxidujú tionylchloridom²⁶ (schéma 7).



R = Me, Et, Bu^t, cyklo-C₃H₅, Ph

Schéma 7

Aromatické α -hydroxyketóny sa ľahko oxidujú aj systémom DMSO / acetanhydrid (Ac₂O), avšak pri alifatických zlúčeninách sú výťažky veľmi malé¹⁵.

2.3. Oxidácia α -halogénketónov

Oxidácia α -halogénketónov je veľmi používaná metóda na prípravu α -diketónov. Najjednoduchšou a zároveň

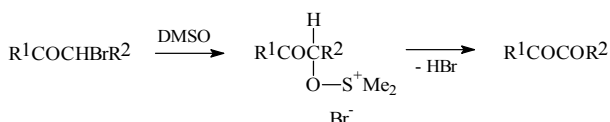
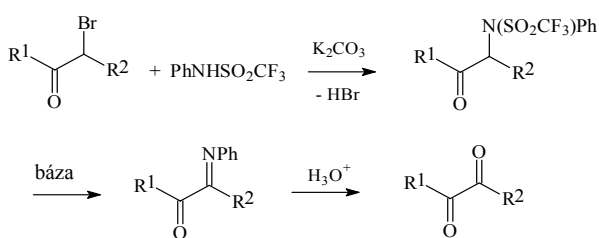


Schéma 8



R¹ = C₈H₁₇, OEt R² = Me, Pr, C₆H₁₃

Schéma 9

Tabuľka I

Činidlá na oxidáciu α -hydroxykarbonylových zlúčenín na α -diketóny

Činidlo	Roz- púšťadlo	Teplota [°C]	Čas [h]	Výťažok [%]
O ₂ , CuSO ₄	C ₅ H ₅ N	100	2,0	86
Cu(OAc) ₂ , NH ₄ NO ₃	AcOH	reflux	1,5	90–100
PhSe(O)Se(O)Ph	THF	reflux	3,0	92
Chinolinium- fluórochromát	CH ₂ Cl ₂	20	2,0	98
Trichlórmelamin	CH ₂ Cl ₂	20	125,0	98
DMSO, HBr, H ₂ O	–	55	24,0	95
Bi ₂ O ₃	AcOH, EtO(CH ₂) ₂ OH	104	1,0	95
Zn(BiO ₃) ₂	Xylén	reflux	0,7	97
Ba(MnO ₄) ₂	MeCN	reflux	0,25	96
BaFeO ₄ · H ₂ O	MeCN	reflux	6,0	95
AgBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	reflux	0,5	97
NaBrO ₃ , AlCl ₃	MeCN	reflux	0,75	97
Bu ₄ N ⁺ IO ₄ ⁻	CHCl ₃	reflux	2,5	85
FeCl ₃ · 6H ₂ O	AcOH, H ₂ O	reflux	0,8	90–95
2-Jodylbenzoová kyselina	THF, DMSO	20	6,0	>90
2-Jodylbenzoová kyselina	THF, DMSO	reflux	0,2	92
NaBrO ₃	H ₂ O	100	5–6	84–95
Bipyridylperoxid chrómu	MeCN	reflux	3,0	90

najprístupnejšou metódou sa javí oxidácia halogénketónov pomocou DMSO (cit.¹⁵). Oxidácia s DMSO často prebieha pri izbovej teplote. Mechanizmus je znázornený v schéme 8.

Benzil vzniká oxidáciou 1,2-difenylobrometanólu s bezvodým DMSO pri izbovej teplote v 95% výťažku¹⁵. Ukázalo sa tiež, že prídavok jodidu draselného k zmesi DMSO s Na₂CO₃ zkráti reakčný čas oxidácie.

α -Brómketóny reagujú za miernych podmienok s *N*-fenzyl(trifluór)metánsulfónamidom. Vznikajúci produkt sa ľahko rozpadá na anil, ktorý sa hydrolyzuje na príslušný α -diketón²⁷ (schéma 9). Výťažky sú okolo 60–80 %.

Monoketály alifatických α -diketónov možno pripraviť vo výťažkoch 43–87 % nasledovnou dvojstupňovou syntézou²⁸ (schéma 10).

α -Brómketóny sa oxidujú aj reakciou s dusičnanom strieborným, pričom vzniknutý ester kyseliny dusičnej sa ďalej oxiduje dimetylsulfoxidom v prítomnosti bezvodého octanu sodného na príslušný α -diketón²⁹ (schéma 11).

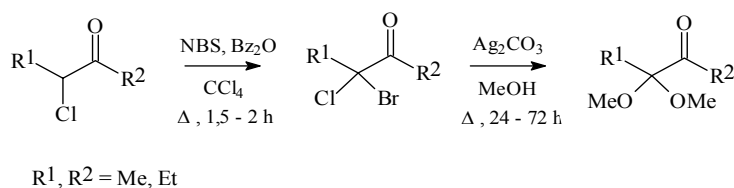


Schéma 10

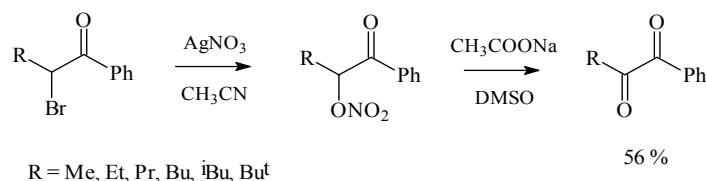


Schéma 11

2.4. Oxidácia iných tried zlúčenín s funkčnou skupinou $CX-C=O$

Veľa α -diketónov sa pripravilo fotooxidáciou α -ketoenamínov vo výťažkoch 58–92 % (cit.³⁰, schéma 12). Fotooxidácia prebieha pri -78°C s následným zahriatím re-

akčnej zmesi na 25°C . Metóda je vysoko selektívna.

Pohodlnou a rýchlou metódou je oxidácia pyridín-*N*-oxidom medzi produktu reakcie ketónu s [(2,4-dinitrobenzénsulfonyloxy)(hydroxy)- λ^3 -jodanyl]benzénom (HNIB)³¹ (schéma 13). Výhodou tejto metódy sú mierne podmienky, vysoké výťažky a možnosť urýchlenia reakcie mikrovlnným žiarením (MWI). Nie je potrebné použiť rozpúšťadlo.

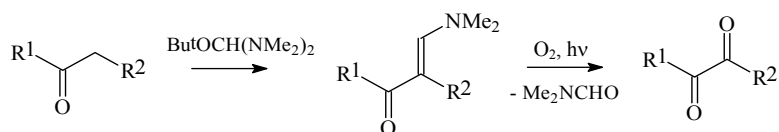


Schéma 12

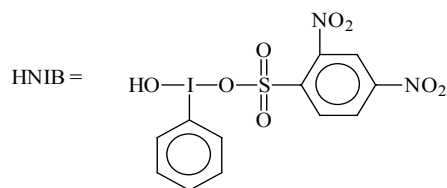
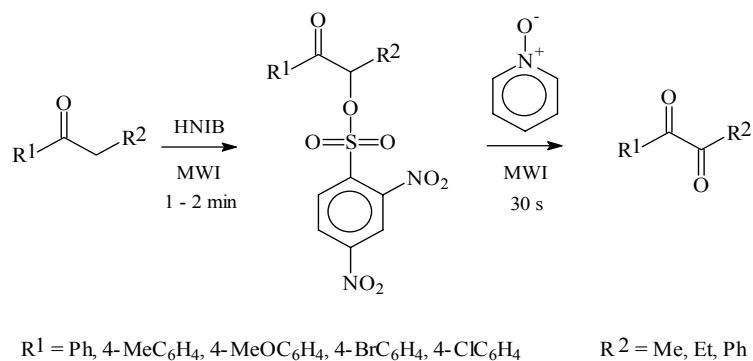


Schéma 13

HNIB sa jednoducho pripravuje v 90% výťažku reakciou diacetyljódbenzénu s kyselinou 2,4-dinitrobenzén-sulfónovou³².

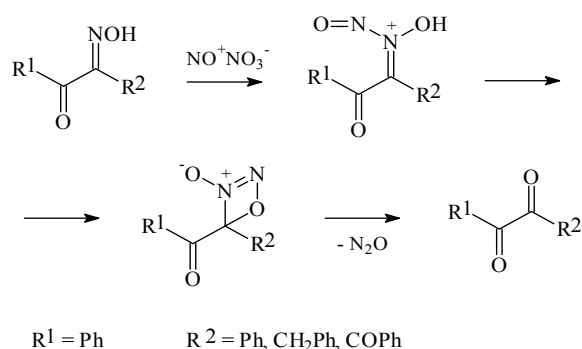


Schéma 14

Ukázalo sa, že i reakciou α -(hydroxyimino)ketónov s N_2O_4 v tetrahydrofuráne (THF) alebo acetonitrile pri -20°C sa pripravujú α -diketóny s výťažkom 60% (cit.¹⁵, schéma 14).

Všeobecnou reakciou sa zdá byť aj príprava α -diketónov oxidáciou α -hydroxyimínov, ktoré sa pripravujú reakciou alkylbromidu s 2,6-dimetylfenylizokyanidom a aldehydmi v prítomnosti SmI_2 . Výťažky α -diketónov sú vyššie 90% (cit.³³, schéma 15).

SmI_2 sa používa aj na prípravu α -diketónov reakciou dvoch arylhalogenidov v THF pri izbovej teplote s výťažkami okolo 70% (cit.³⁴).

V práci³⁵ použili pri príprave α -diketónov 1,3-ditián s výťažkami 54–87%, keď ako medziprodukt vznikol (1-hydroxyalkyl)-1,3-ditián, ktorý sa v prítomnosti NBS oxiduje na príslušný α -diketón (schéma 16).

Na oxidáciu (1-hydroxyalkyl)-1,3-ditiánu možno použiť aj NaNO_2 v trifluóroctovej kyseline³⁶. α,α -Bis(alkyl-

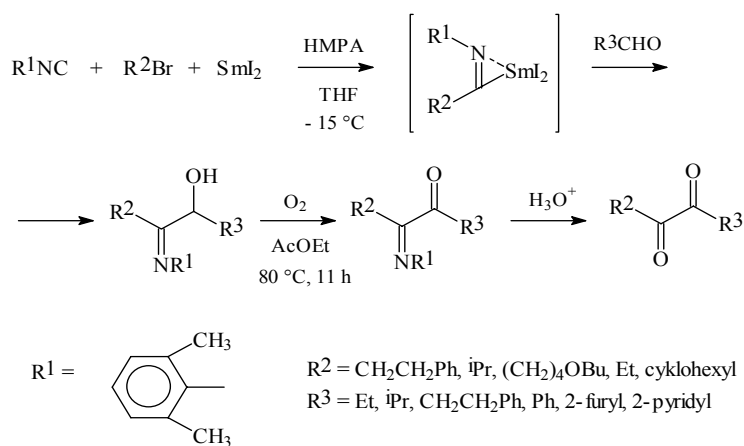


Schéma 15

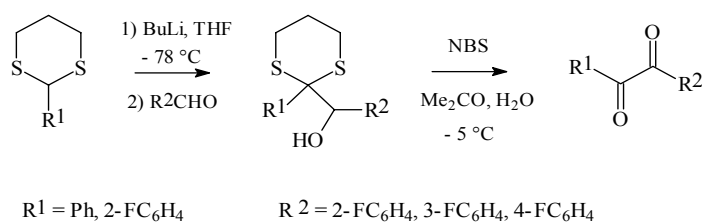


Schéma 16

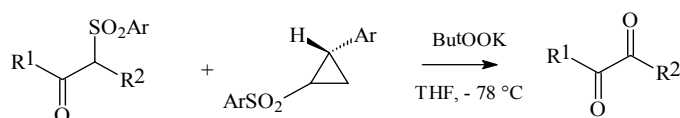


Schéma 17

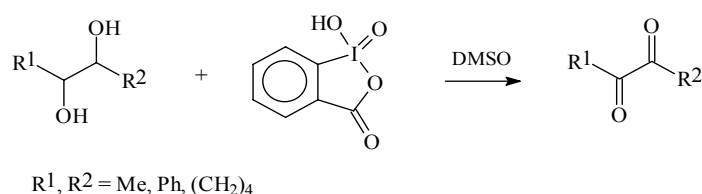


Schéma 18

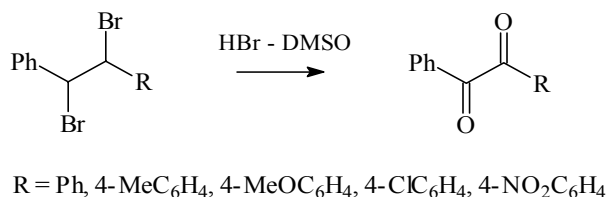


Schéma 19

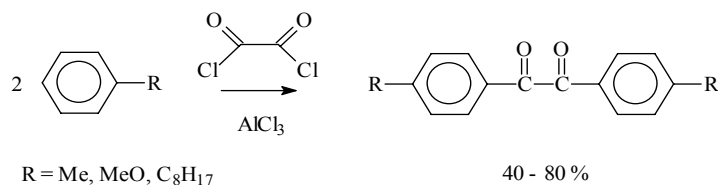


Schéma 20

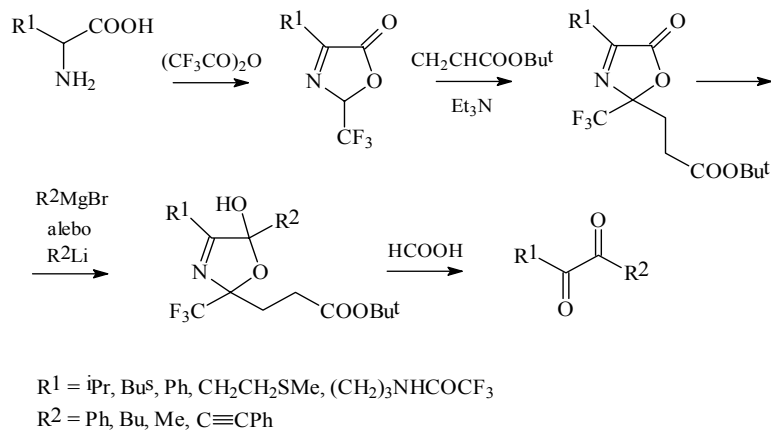


Schéma 21

sulfanyl)ketóny sa oxidujú na α -diketóny v 80% výťažku pomocou $\text{PhI}(\text{OCOCF}_3)_2$ v acetonitrile³⁷.

Mierne podmienky možno použiť pri príprave α -diketónov z α -(arylsulfonyl)ketónov za pomoci oxaziridínu s výťažkami 67–83 % (cit.³⁸, schéma 17).

Oxidácia glykolov na α -diketóny sa dá uskutočniť pri izbovej teplote pomocou 2-jodylbenzoovej kyseliny v DMSO s takmer kvantitatívnymi výťažkami³⁹ (schéma 18).

Namiesto 2-jodylbenzoovej kyseliny je možné DMSO použiť aj s dichloridom kyseliny šťavelovej v prítomnosti trietylaminu (Et_3N , cit.⁴⁰).

Aromatické α -diketóny sa dajú pripraviť i z 1,2-diaryl-1,2-dibrómetánu oxidáciou so systémom DMSO-vodný HBr. Reakcia beží pri 110 °C počas 4–8 h s výťažkom 70–80 % (cit.⁴¹, schéma 19).

α -Diketóny sa pripravujú aj dvojnásobnou Friedelovou-Craftsovou acyláciou z dichloridu kyseliny

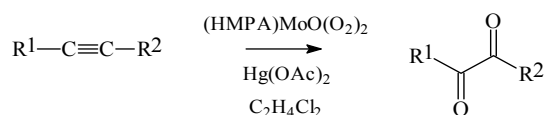


Schéma 22

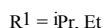
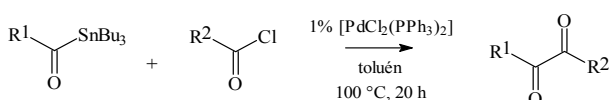


Schéma 23

šťavelovej⁴² (schéma 20).

Medzi metódy prípravy α -diketónov cez heterocykly patrí napríklad ich príprava z α -amínokyselín, pričom medzi produktom sú 5-hydroxyoxazolíny, ktoré dávajú príslušné α -diketóny v prítomnosti kyseliny mravčej v celkom dobrých výťažkoch⁴³ (schéma 21).

Alkíny sa oxidujú na príslušné α -diketóny pomocou molybdénových a volfrámových peroxykomplexov vo výťažku 65–90 %^{44–46} (schéma 22).

„Cross coupling“ acyltributylstanánov (ktoré možno pripraviť v 80% výťažku reakciou Bu_3SnMgCl s nadbytkom aldehydu) s acylchloridmi v toluéne v prítomnosti dichlór-bis(trifenylfosfín)paládia umožňuje prípravu nesymetrických α -diketónov vo výťažkoch 40–65 % (cit.⁴⁷, schéma 23).

3. Príprava funkčných monomérov

Kedže žiadne z prístupnejších činidiel na prípravu α -diketónov nie je dostatočne selektívne v prítomnosti dvojitej väzby, ale vzniká zmes produktov, v ktorých je oxidovaná i dvojitá väzba, je potrebné dvojitú väzbu vytvoriť až nakoniec. Spôsob vytvorenia dvojitej väzby je veľmi závislý od celkovej štruktúry syntetizovaného monoméru. V tejto časti sú vypísané niektoré reakcie, ktoré buď boli použité na prípravu monomérov obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu, alebo by sa vzhľadom na reakčné podmienky na prípravu takýchto monomérov dali použiť.

Z jednoduchých reakcií, ktoré boli použité na prípravu monomérov obsahujúcich α -dikarbonylovú skupinu, je to príprava monomérov metakrylátového typu, kde na zavedenie dvojitej väzby bola použitá esterifikácia metakrylovej kyseliny a pripravenej α -dikarbonylovej zlúčeniny obsahujúcej skupinu OH, v prítomnosti koncentrovanej H_2SO_4 a CuCl (cit.⁴⁸, schéma 24).

Podobne monomér obsahujúci gáforchinónovú skupinu bol pripravený esterifikáciou chloridu metakrylovej kyseliny v prítomnosti malého množstva 2,6-di-*tert*-butyl-4-metylfenolu na potlačenie polymerizácie⁴⁹ (schéma 25).

Ďalší monomér, ktorý obsahoval α -dikarbonylovú skupinu, bol pripravený dehydrochloráciou 4-(3-chlórpropanoyl)benzilu s octanom sodným v acetonitrile⁵⁰ (schéma 26).

Dvojitú väzbu možno vytvoriť aj dehydratáciou alkoholov rôznymi činidlami. Jedným z dehydratačných činidiel, pri ktorých netreba používať príliš drastické podmienky, ktoré by viedli k polymerizácii vznikajúceho monoméru, je napr. kyselina *p*-toluénsulfónová (TsOH, cit.⁵¹). Reflux alkoholu s TsOH v benzéne po dobu 45 min dáva dvo-

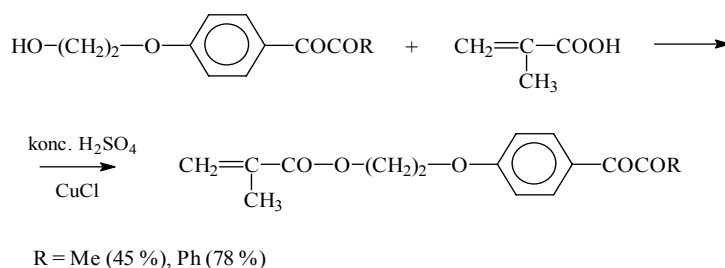


Schéma 24

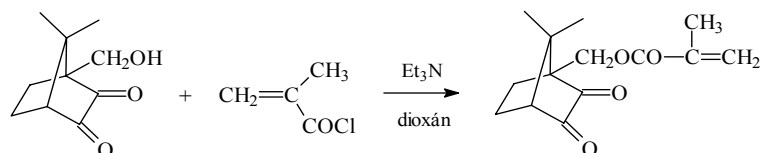


Schéma 25

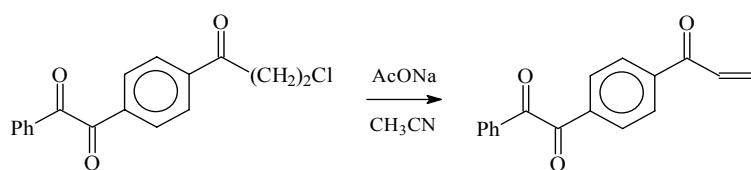


Schéma 26

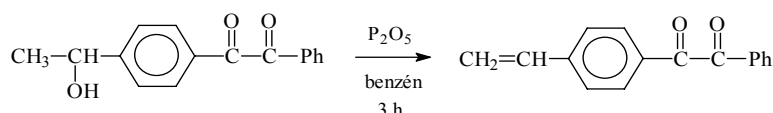
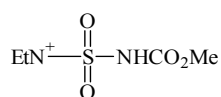
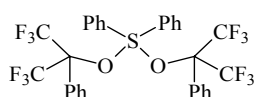


Schéma 27



Burgessove činidlo



Martinove činidlo

Schéma 28

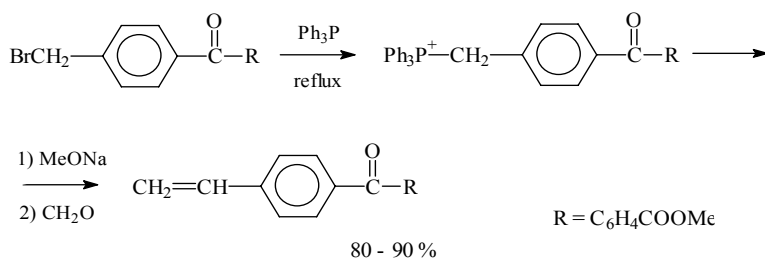


Schéma 29

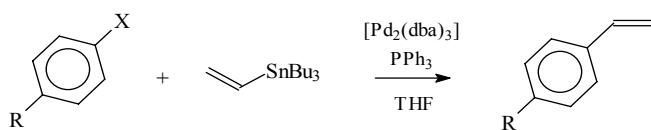


Schéma 30

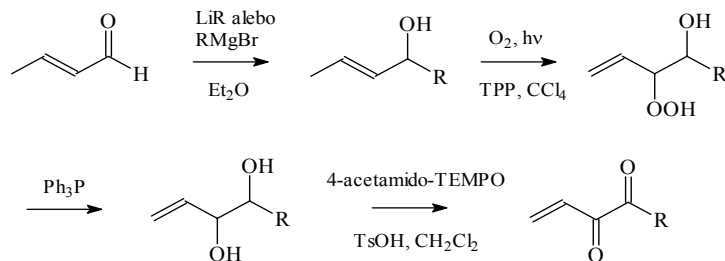
jitú väzbu v 90% výt'azku. Pôsobením kyseliny sírovej v dimetylformamide (DMF) na alkohol počas 3 h pri 95 °C sa získa dehydratačný produkt v 70% výt'azku⁵². Podobne sa na dehydratáciu používa aj trifluoroctová kyselina za miernych podmienok⁵³. Dvojité väzbu sa z alkoholu pripraví za miernych podmienok aj pomocou SOCl₂ v THF za prítomnosti imidazolu⁵⁴ alebo POCl₃ v pyridíne⁵⁵. Niektoré zo spomenutých dehydratačných činidiel, ako

i niektoré ďalšie (trifenylfosfín v CCl₄, BF₃OEt₂ v dichlórmetáne a FeCl₃ na silikagéli), sa použili na prípravu 1-fenyl-2-(4-vinylfenyl)etán-1,2-diónu (VBz) z 1-fenyl-2-(4-(1-hydroxyetyl)fenyl)etán-1,2-diónu¹⁰. Pri väčšine použitých činidiel sa však získal najmä polymér, kvôli príliš veľkej reaktivite monoméru. VBz sa nakoniec pripravil pri izbovej teplote pomocou P₂O₅ v benzéne v prítomnosti malého množstva hydrochinónu¹⁰ (schéma 27).

Zo špeciálnejších činidiel sa používajú na dehydratáciu Burgessove⁵⁶ a Martinove⁵⁷ činidlo. Napriek vysokej selektivitve je ich nevýhoda v ich vysokej cene (schéma 28).

Wittigovou reakciou fosfóniovej soli s formaldehydom vzniká dvojité väzba vo vysokých výt'azkoch i v prítomnosti karbonylových a karboxylových skupín⁵⁸ (schéma 29). Daná obecná metóda prípravy látok obsahujúcich vinylovú skupinu sa však doteraz nevyužila pri príprave derivátov benzilu.

Vhodnou reakciou na prípravu rôznych monomérov s výt'azkami okolo 80 % sa zdá byť Stillova „cross-coupling“ reakcia aryl- alebo vinylhalogenidov s organostanními



R = Me, iPr, Bu, hexyl, Ph, PhCH₂CH₂

TPP = 5,10,15,20-tetrafenyl-21*H*,23*H*-porfín

Schéma 31

katalyzovaná tris(dibenzylidénacetón)dipaládiom ($[\text{Pd}_2(\text{dba})_3]$) v prítomnosti rôznych ligandov, napríklad trifenyfosfinu⁵⁹ (schéma 30).

Deriváty vinyl etán-1,2-diónu boli pripravené viacstupňovou syntézou z krotonaldehydu⁶⁰ (schéma 31). U pripravených látok nebola popísaná polymerizácia vznikajúcich monomérov, na rozdiel od vinyl ketónov, ktoré polymerizujú výnimočne ľahko.

4. Záver

Možnosti prípravy α -diketónov sú skutočne rozsiahle. Napriek tomu, pre prípravu každej zlúčeniny je množstvo použiteľných katalyzátorov a systémov obmedzené. Preto, najmä pri plánovaní viacstupňovej syntézy, je potrebné mať obstojný prehľad, aby sa našla optimálna syntetická cesta pre prípravu žiadanej zlúčeniny, berúc do úvahy všetky faktory ako je výťažok, reakčné podmienky a v nemalej miere i dostupnosť východiskových látok. Treba zdôrazniť, že prehľadných článkov zaoberajúcich sa syntézou α -diketónov a ich monomérov je veľmi málo. Práve preto sme sa v tomto článku snažili podať čo najlepší, i keď nie vyčerpávajúci, prehľad systémov najčastejšie používaných pri syntéze α -diketónov.

Autori týmto ďakujú grantovej agentúre VEGA za financovanie v rámci projektu 2/3002/23.

Z o z n a m p o u ž i t ý c h s k r a t i e k

Ac	acetyl
Bu, ⁱ Bu, Bu ^t	butyl, izobutyl, terc. butyl
dba	dibenzylidénacetón
DMF	dimetylformamid
DMSO	dimetylsulfoxid
Et	etyl
Fc	ferocenyl
HMPA	hexametylfosforamid
HNIB	[(2,4-dinitrobenzénsulfonyloxy) (hydroxy)- λ^3 -jodanyl]benzén
Me	metyl
NBS	<i>N</i> -brómsukcínimid
PCC	pyridínium chlorochromát
Ph	fényl
Pr, ⁱ Pr	propyl, <i>izo</i> -propyl
THF	tetrahydrofurán
TPP	5,10,15,20-tetrafenyl-21 <i>H</i> ,23 <i>H</i> -porfín
TsOH	kyselina <i>p</i> -toluénsulfónová
VBz	1-fenyl-2-(4-vinylfenyl)etán-1,2-dión

LITERATÚRA

- Pappas S. P.: *Comprehensive Polymer Science* (ed. Allen G.) 4, str. 337, Pergamon Press, Oxford 1989.
- Encinas M. V., Lissi E. A.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 22, 2469 (1984).
- Okuma N., Takenochi M., Mizagawa M. (Canon K. K.): JP 01046745; Chem Abstr. 112, 28141 (1989).
- Sakata Y., Ito T. (OKI Electric IndustrY Co.): JP 03028852; Chem Abstr. 115, 18635 (1991).
- Lukáč I., Kósa Cs.: *Macromol. Rapid Commun.* 15, 929 (1994).
- Kósa Cs., Lukáč I., Weiss R. G.: *Macromol. Chem. Phys.* 200, 1080 (1999).
- Kósa Cs., Lukáč I., Weiss R. G.: *Macromolecules* 33, 4015 (2000).
- Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 35, 3870 (2002).
- Mosnáček J., Lukáč I., Chromik Š., Kostič I., Hrdlovič P.: *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 42, 765 (2004).
- Mosnáček J., Weiss R. G., Lukáč I.: *Macromolecules* 37, 1304 (2004).
- Corrales T., Catalina F., Peinando C., Allen N. S.: *J. Photochem. Photobiol., A* 159, 103 (2003).
- Rubin M. B.: *Chem. Rev.* 75, 177 (1975).
- Seitz G., Imming P.: *Chem. Rev.* 92, 1227 (1992).
- Krongauz E. S.: *Usp. Khim.* 46, 112 (1977).
- Filimonov V. D., Jusubov M. S., Chi K.-W.: *Usp. Khim.* 67, 803 (1998).
- Zhao D., Lee D. G.: *Synthesis* 1994, 915.
- Glidewell C., Ahmed S. Z., Gottfried M., Lightfoot P., Royles B. J. L., Scott J. P., Wonnemann J.: *J. Organomet. Chem.* 530, 177 (1997).
- Choudary B. M., Reddy G. V. S., Rao K. K.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1993, 323.
- Horiuchi C. A., Kiyomiga H., Takahashi M., Suzuki Y.: *Synthesis* 1989, 785.
- Bonadies F., Bonini C.: *Synth. Commun.* 18, 1573 (1988).
- Si Z.-X., Jiao X.-Y., Hu B.-F.: *Synthesis* 1990, 509.
- Floyd M. B., Du M. T., Fabio P. F., Jacob L. A., Johnson B. D.: *J. Org. Chem.* 50, 5022 (1985).
- Jusubov M. S., Filimonov V. D., Chlebnikova I. V., Vasileva V. P., Čajkovskij V. K.: *Zh. Org. Khim.* 29, 1843 (1993).
- Jusubov M. S., Filimonov V. D., Vasiljeva V. P., Chi K.-W.: *Synthesis* 1995, 1234.
- Tatsugi J., Izawa Y.: *Synth. Commun.* 28, 859 (1998).
- Olah G.: *Synthesis* 1991, 1177.
- Bergeron R. J., Hoffman P. G.: *J. Org. Chem.* 44, 1835 (1979).
- Mahrán M. R., Abdou W. A., Sidki M. M., Wamhoff H.: *Synthesis* 1987, 506.
- Wagner P. J., Zepp R. G., Liu K. Ch., Thomas M., Lee T. J., Turro N. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 98, 8125 (1976).

30. Wasserman H. H., Fukuyama J.: *J. Am. Chem. Soc.* **111**, 371 (1989).
31. Lee J. C., Park H.-J., Park J. Y.: *Tetrahedron Lett.* **43**, 5661 (2002).
32. Lee J. C., Chou J.-H., Lee Y. C.: *Syn. Lett.* **10**, 1563 (2001).
33. Murakami M., Kimotto I., Ito H., Ito Y.: *Synlett* **1993**, 511.
34. Concellon J. M., Rodriguez – Solla H., Bardales E., Huerta M.: *Eur. J. Org. Chem.* **9**, 1775 (2003).
35. Page P. C. B., Graham A. E., Park B. K.: *Tetrahedron* **48**, 7265 (1992).
36. Rozwadowska M. D., Chrzanovska M.: *Tetrahedron* **41**, 2885 (1985).
37. Forns P., Fernandez M. M., Diez A., Rubiralta M., Cherrier M. P., Bonin M., Quirion J. C.: *Synthesis* **1999**, 258.
38. Paquette L. A., Barriault L., Pissarnitski D., Johnston J. N.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 619 (2000).
39. Frigerio M., Santagostino M.: *Tetrahedron Lett.* **35**, 8019 (1994).
40. Yamato T., Fujita K., Okuyama K., Tsuzuki H.: *New J. Chem.* **24**, 221 (2000).
41. Jusubov M. S., Filimonov V. D.: *Zh. Org. Khim.* **25**, 1561 (1989).
42. Sakaimo Y., Sugawara K., Terao Y., Fujiwara Y., Mori Y., Maeda K.: *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol., Sect. A* **277**, 271 (1996).
43. Leyendecker J., Niewohner U., Steglich W.: *Tetrahedron Lett.* **24**, 2375 (1983).
44. Ballistreri F. P., Failla S., Spina E., Tamaselli G. A.: *J. Org. Chem.* **54**, 947 (1989).
45. Ishii Y., Sakata Y.: *J. Org. Chem.* **55**, 5545 (1990).
46. Sakaguchi S., Watase S., Katayama Y., Sakata Y., Nishiyama Y., Ishii Y.: *J. Org. Chem.* **59**, 5681 (1994).
47. Kosugi M., Naka H., Harada S., Sano H., Migita T.: *Chem. Lett.* **1987**, 1371.
48. Lukáč I., Zvara I., Hrdlovič P.: *Eur. Polym. J.* **18**, 427 (1982).
49. Angiolini L., Caretti D., Salatelli E.: *Macromol. Chem. Phys.* **201**, 2646 (2000).
50. Lukáč I., Hrdlovič P.: *Macromol. Chem. Phys.* **195**, 2233 (1994).
51. Shishido K., Goto K., Miyoshi S., Takaishi Y., Shibuya S.: *J. Org. Chem.* **59**, 406 (1994).
52. Hajos Z. G., Parrish D. R.: *Org. Synth. Coll. Vol.* **7**, 363 (1990).
53. Meyer W. L., Brannon M. J., Merritt A., Seebach D.: *Tetrahedron Lett.* **27**, 1449 (1986).
54. Sólyom S., Szilagyi K., Toldy I.: *J. Prakt. Chem.* **330**, 309 (1988).
55. Yueh W., Bauld N. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5671 (1995).
56. Higashibayashi S., Mori T., Shinko K., Hashimoto K., Nakata M.: *Heterocycles* **57**, 111 (2002).
57. Martin J. C., Arhart R. J., Franz J. A., Perozzi E. F., Kaplan L. J.: *Org. Synth.* **57**, 22 (1977).
58. Nishide H., Nambo M., Miyasaka M.: *J. Mater. Chem.* **12**, 3578 (2002).
59. Geng X., Miller M. L., Lin S., Ojima I.: *Org. Lett.* **5**, 3733 (2003).
60. Habel L. W., De Keersmaecker S., Wahlen J., Jacobs P. A., De Vos D. E.: *Tetrahedron Lett.* **45**, 4057 (2004).

J. Mosnáček and I. Lukáč (*Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences, Bratislava, Slovak Republic*): **Methods of Preparation of α -Diketones and α -Diketone Monomers**

α -Diketones are widely used in various branches of industry as photoinitiators in radical polymerization, paint curing, preparation of highly sensitive photoresists, polymer grafting, dental resins, as macrophotoinitiators, etc. In this review, various methods of α -diketone preparation are presented and classified according to the starting material structure. Oxidation of ketones having in the α -position the methylene group, the hydroxy group, a halogen atom or other functional groups is described. Methods of preparation of unsaturated α -dicarbonyl compounds are described as well.

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

TESTOVÁNÍ ADSORBENTŮ PRO ODSTRAŇOVÁNÍ ORGANICKÝCH LÁTEK Z ODPADNÍCH PLYNŮ

EVA JUROVÁ, KAREL CIAHOTNÝ
a KATEŘINA LEPKOVÁ

Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6
eva.jurova@vscht.cz

Došlo 29.10.04, přepracováno 27.11.04, přijato 5.1.05.

Klíčová slova: adsorpce, organické látky, čištění odpadních plynů

Obsah

1. Úvod
2. Adsorpční materiály pro čištění odpadních plynů
3. Cíle práce
4. Experimentální část
 - 4.1. Měření adsorpčních kapacit
 - 4.2. Rovnice adsorpčních izoterem
 - 4.3. Testování termické desorpce
5. Výsledky a diskuse
 - 5.1. Parametry adsorpčních izoterem
 - 5.2. Vyhodnocení termické desorpce
6. Závěr

1. Úvod

V mnoha technologických procesech unikají do ovzduší páry organických látek, které je třeba zachycovat a odstraňovat, protože vykazují škodlivé účinky na lidské zdraví. Velká část organických polutantů pochází především z procesů a technologických provozů používajících těkavá organická rozpouštědla, jako jsou např. lakovny, barvírny a tiskárny. Dále se velké množství organických látek uvolňuje při skladování pohonných hmot a v extrakčních procesech. Významným zdrojem znečištění ovzduší organickými látkami je také odpar z nádrží automobilů a spalování fosilních paliv. Podle údajů ČHMÚ se znečištění ovzduší těkavými organickými látkami snižuje¹. Za posledních 12 let kleslo znečištění ovzduší těkavými organickými látkami na území České republiky na polovinu z hodnoty 441 kiloton za rok naměřené v roce 1990 na

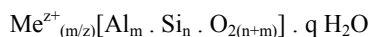
hodnotu 220 kt za rok 2002. Přesto je třeba množství těchto polutantů dále snižovat.

Jedním ze způsobů odstraňování par organických látek z ovzduší je jejich adsorpce na pevných adsorbentech. V současnosti jsou k tomuto účelu nejvíce používány uhlíkaté adsorbenty. Jejich vysoká cena a omezená použitelnost vede k hledání nových adsorpčních materiálů. Pozornost je věnována především zeolitům, které vykazují vysoké adsorpční schopnosti pro organické látky s malými molekulovými hmotnostmi. Byla objevena ložiska přírodních zeolitů, které jsou schopny selektivně adsorbovat molekuly plynů a par. Světové zásoby minerálních zeolitů jsou odhadovány na desítky miliard tun a jsou soustřeďovány zejména v USA, Mexiku, Japonsku, Koreji, Číně, Itálii a Bulharsku. Významná jsou i ložiska na východním Slovensku v lokalitě Nižný Hrabovec².

2. Adsorpční materiály pro čištění odpadních plynů

První skupinu adsorbentů tvoří uhlíkaté adsorpční materiály, mezi které řadíme aktivní koks, aktivní uhlí, uhlíkatá molekulová síta a uhlíková vlákna a tkaniny. Jedná se o nepolární adsorbenty vyráběné karbonizací. Surovinou pro výrobu uhlíkatých adsorbentů může být téměř jakýkoli materiál bohatý na uhlík, obvykle černé nebo hnědé uhlí. Dalšími používanými materiály jsou například rašelina, skořápky ořechů, lignit a dřevěné piliny³. Jednotlivé druhy uhlíkatých adsorbentů se liší způsobem přípravy a adsorpčními schopnostmi^{4,5}.

Další skupinou jsou zeolity, které dále dělíme na přírodní a syntetické. Jedná se o krystalické látky na bázi hydratovaných hlinitokřemičitanů, jejichž mimořádné vlastnosti jsou dány specifickou krystalickou stavbou. Základní stavební jednotkou je tetraedr $[\text{SiO}_4]$ spolu s tetraedrem $[\text{AlO}_4]$. Tetraedr $[\text{AlO}_4]$ nese záporný náboj, který je vyrovnáván kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin^{2,6}. Vnitřní struktura je tvořena kanálky a dutinami přesně definovaných rozměrů a tvarů, ve kterých jsou vázány molekuly vody a výměnných kationtů. Chemické složení zeolitů je možné popsat sumárním vzorcem:



V současné době se velmi rozvíjí příprava syntetických zeolitů, kterých již bylo připraveno více než 200 rozdílných strukturálních typů.

Dále jsou používány adsorbenty na bázi silikagelu. Jsou to polární adsorbenty tvořené především oxidem křemičitým s příměsí jiných oxidů do 5 %. Obvykle se vyrábí z alkalického roztoku křemičitanu sodného (vodní sklo).

V poslední době je zájem vědců věnován vývoji kombinovaných adsorbentů na bázi silikagelu a aktivního uhlí. Připravují se vnášením jemně mletého aktivního uhlí do vodního skla. Takto připravené adsorbenty mají velice dobré adsorpční schopnosti, především pro organické látky².

3. Cíle práce

Na trhu adsorpčních materiálů je nabízena řada adsorbentů v různých cenových relacích. Systematickým porovnáním jejich adsorpčních schopností pro jednotlivé účely použití se však nikdo nezabývá. Výrobci adsorpčních materiálů často neuvádějí dostatečně podrobné specifikace adsorpčních schopností nabízených produktů. Projektanti navrhující čisticí zařízení pracující na principu adsorpce tak většinou stojí před problémem výběru správného adsorbentu k určitému konkrétnímu účelu použití. Optimální adsorbent by měl nejen vykazovat co největší adsorpční kapacitu pro látky, které mají být separovány, ale měl by umožňovat snadnou a účinnou desorpci zachycených látek, která je v případě těkavých látek většinou prováděna zvýšením teploty. S ohledem k těmto požadavkům byly stanoveny také následující cíle práce:

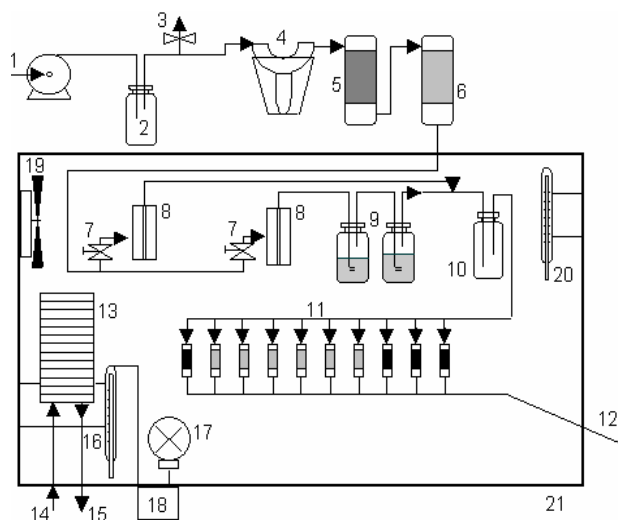
- otestovat představitele základních druhů adsorpčních materiálů pro adsorpci par polárních i nepolárních organických látek z plynné a parní fáze,
- vyhodnotit naměřené údaje s použitím rovnic Langmuirovy a Dubininovy adsorpční teorie,
- u vybraných adsorbentů s dostatečnou adsorpční kapacitou otestovat možnosti termické desorpce nasyceného adsorbentu.

4. Experimentální část

4.1. Měření adsorpčních kapacit

Pro měření adsorpčních kapacit bylo vybráno osm komerčně dostupných adsorpčních materiálů s různými

adsorpčními schopnostmi: tři vzorky aktivního uhlí (SC40 a C46 dodávané firmou Silcarbon, AP4-60 od firmy Chemviron Carbon), vzorek adsorbentu na bázi silikagelu (KC – Trockenperlen WS dodávaný firmou Engelhard Process Chemicals GmbH), vzorek kombinovaného adsorbentu složeného z aktivního uhlí a silikagelu (Envisorb B+ firmy Engelhard Process Chemicals GmbH), dva vzorky přírodního zeolitu (Enetex Kia těžený v Číně a Klinoptilolit těžený na Slovensku) a vzorek syntetického zeolitu (Baylith TE G273 dodávaný firmou Bayer Werk Leverkusen). Fyzikální vlastnosti použitých adsorbentů jsou uve-



Obr. 1. Schéma aparatury pro měření adsorpčních izoterm; 1 – vzduchové membránové čerpadlo, 2 – láhev pro vyrovnání pulsů, 3 – regulační ventil, 4 – kondenzační sušení, 5 – sušení na silikagelu, 6 – sušení na molekulovém sítu, 7 – jehlový ventil, 8 – kapilární průtokoměr, 9 – sycení parou organické látky v probublávacích lahvích s fritou, 10 – směšovací lahev, 11 – adsorbéry se vzorky, 12 – odvod nezachycených par do digestoře, 13 – chladič, 14 – vstup chladicí vody, 15 – výstup chladicí vody, 16 – teploměr, 17 – infralampa, 18 – relé, 19 – ventilátor, 20 – kontrolní teploměr, 21 – termostatovaná skříň

Tabulka I

Fyzikální vlastnosti použitých adsorbentů

Adsorpční materiál	BET povrch [m ² g ⁻¹]		Objem pórů [ml g ⁻¹]		Iodové číslo [mg g ⁻¹]	Specifikace adsorpčních schopností uvedená výrobcem
	výrobce	VŠCHT	výrobce	VŠCHT		
Silcarbon SC40	1100	1232	–	0,61	1050	CCl ₄ a C ₆ H ₆
Silcarbon C46	1300	1249	–	0,59	–	CCl ₄ a C ₆ H ₆
Chemviron Carbon AP4-60	1050	1071	–	0,51	1000	CCl ₄ , C ₄ H ₁₀ a C ₆ H ₆
KC-Trockenperlen WS	650	596	0,45	0,45	–	H ₂ O
Envisorb B+	800	725	0,7	0,8	–	H ₂ O
Baylith TE-G 273	–	8	–	0,03	–	H ₂ O a CO ₂
Klinoptilolit	–	24	–	0,07	–	–
Enetex Kia	–	68	–	0,06	–	–

deny v tabulce I. Tabulka uvádí hodnoty udávané výrobcem a hodnoty naměřené na VŠCHT Praha na přístroji Coulter SA 3100. Před experimentem byly adsorbenty rozemlety a přesítovány. Získané frakce 1 až 3 mm byly termicky aktivovány při teplotě 200 °C.

Jako adsorbáty byly použity čtyři organické látky s různými funkčními skupinami – aceton, toluen, cyklohexanon a dekan. Údaje o základních fyzikálních vlastnostech použitých adsorbátů potřebných k výpočtům byly převzaty z literatury⁹.

Adsorpční izotermy byly měřeny průtočnou gravimetrickou metodou, která spočívá v prosávání směsi inertního plynu (vysušený vzduch) a adsorbátu o konstantním parciálním tlaku přes vrstvu adsorbentu. Měření probíhalo v termostátované laboratorní aparatuře, jejíž schéma je uvedeno na obrázku 1. Modelové směsi organická látka – vzduch byly připravovány mísením vzduchu nasyceného parami organické látky s čistým vzduchem. Vzduch, čerpaný membránovým čerpadlem do aparatury, byl nejprve zbaven vzdušné vlhkosti kondenzací a dále byl adsorpčně dosušován na silikagelu a molekulovém sítu 5A. Vysušený vzduch byl poté rozdělen do dvou proudů. První proud byl veden do nádob s organickou látkou, v nichž byl nasycen jejími parami. Druhý proud vzduchu byl použit k ředění prvního proudu ve směšovací lahvi. Tím bylo dosaženo potřebného parciálního tlaku par organické látky ve vzduchu. Ze směšovací lahve byla směs vedena do deseti adsorbérů. Přírůstky hmotnosti adsorbátu byly zjišťovány v pravidelných intervalech vážením s přesností 0,1 mg. Po ustavení rovnováhy byl odečten celkový hmotnostní přírůstek adsorbátu a cyklus se opakoval při vyšším parciálním tlaku adsorbátu. Měření bylo provedeno při relativních tlacích adsorbátu 0,005; 0,01; 0,1 a 0,9. Tyto hodnoty byly zvoleny proto, že u některých průmyslově dodávaných adsorbentů je pro benzen udávána adsorpční kapacita právě při těchto parciálních tlacích. Adsorpční izotermy acetonu byly proměřovány za teploty 25 °C, toluenu, cyklohexanonu a dekanu za teploty 20 °C.

4.2. Rovnice adsorpčních izoterm

Pro výpočet průběhu adsorpčních izoterm z naměřených adsorpčních kapacit byly v této práci použity Langmuirova a Dubinova adsorpční rovnice. Langmuirova teorie byla zvolena proto, že i přes svou jednoduchost obvykle dobře vystihuje průběh naměřených dat. Z literatury⁷ byla převzata ve tvaru:

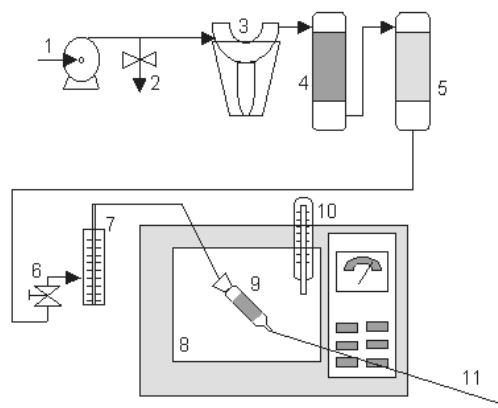
$$\frac{X}{X_0} = \frac{K_L \cdot \frac{p}{p_s}}{1 + K_L \cdot \frac{p}{p_s}} \quad (1)$$

Dubinova teorie byla zvolena, protože je založena na předpokladu kapilární kondenzace adsorbátu v pórech adsorbentu, což dobře vystihuje adsorpci těkavých adsorbátů⁸. Obvykle se uvádí ve tvaru:

$$a = \frac{W_0}{V_T} \exp \left[-B \left(\frac{T}{\beta} \right)^n \left(\log \frac{p_s}{p} \right)^n \right] \quad (2)$$

4.3. Testování termické desorpce

Testování termické desorpce probíhalo ve dvou krocích. Nejdříve byl testovaný adsorbent nasycen do rovnovážného stavu příslušným adsorbátem a poté následovala termická desorpce v laboratorní aparatuře znázorněné na obr. 2. Jako adsorbáty byly použity aceton a toluen. Z adsorbentů byly na základě dobrých výsledků z předchozí série měření vybrány Envisorb, Silcarbon C46 a Klinoptilolit. Adsorbenty byly termicky aktivovány a použity ve formě dodávané výrobcem. Adsorpčních izoterm byly měřeny v obdobné laboratorní aparatuře, jako v první sérii měření za laboratorní teploty, zásobní lahve s adsorbátem byly temperovány ve vodním termostatu na 25 °C. Celkem byly nastavovány čtyři hodnoty parciálního relativního tlaku adsorbátu: 0,1; 0,3; 0,5 a 0,8. Desorpce adsorbátu z adsorbentu nasyceného do rovnovážného stavu probíhala zvýšením jeho teploty za současného promývání sušeným laboratorním vzduchem. Průtok vzduchu byl udržován na hodnotě 200 dm³h⁻¹. Ve vzduchovém termostatu byly nastavovány teploty 80, 120 a 160 °C. Průtok vzduchu byl udržován na konstantní hodnotě 200 dm³h⁻¹.



Obr. 2. Schéma aparatury pro měření desorpce; 1 – vzduchové membránové čerpadlo, 2 – regulační ventil, 3 – kondenzační sušič, 4 – sušič na silikagelu, 5 – sušič na molekulovém sítu, 6 – jehlový ventil, 7 – kapilární průtokoměr, 8 – termostátovaná pec, 9 – adsorbér se vzorkem, 10 – kontrolní teploměr, 11 – odvod nezachycených par do digestoře

5. Výsledky a diskuse

5.1. Parametry adsorpčních izoterm

V laboratorní aparatuře byly naměřeny adsorpční kapacity osmi adsorbentů pro čtyři organické látky.

Tabulka II
 Naměřené adsorpční kapacity

Adsorbent	Adsorpční kapacita [hm. %] pro p/p _s			
	0,005	0,01	0,1	0,9
	<i>Aceton, 25 °C</i>			
$\rho[g\ m^{-3}]$	1,2	2,3	25,7	208,5
Envisorb	12	13	19	53
Enetex Kia	4	4	5	6
Klinoptilolit	3	3	4	7
Baylith	6	6	8	9
Trockenperlen	11	12	17	32
Silcarbon SC40	13	17	29	37
Silcarbon C46	19	24	36	49
Chemviron Carbon	14	17	27	33
	<i>Toluen, 20 °C</i>			
$\rho[g\ m^{-3}]$	0,5	1,1	12,0	97,5
Envisorb	6	8	18	59
Enetex Kia	1	1	1	27
Klinoptilolit	1	1	1	4
Baylith	1	2	2	4
Trockenperlen	5	7	17	32
Silcarbon SC40	26	29	38	42
Silcarbon C46	34	36	44	51
Chemviron Carbon	24	28	34	37
	<i>Cyklohexanon, 20 °C</i>			
$\rho[g\ m^{-3}]$	0,3	0,56	6,0	48,7
Envisorb	17	10	28	–
Klinoptilolit	1	1	1	–
Baylith	1	2	2	–
Silcarbon SC40	31	39	46	–
Silcarbon C46	20	26	29	–
Chemviron Carbon	30	34	38	–
	<i>Dekan, 20 °C</i>			
$\rho[g\ m^{-3}]$	0,3	0,6	7,0	56,6
Envisorb	7	8	18	45
Enetex Kia	2	2	2	4
Klinoptilolit	3	3	3	5
Baylith	5	5	5	6
Trockenperlen	5	7	18	27
Silcarbon SC40	29	31	35	36
Silcarbon C46	35	37	41	44
Chemviron Carbon	27	28	30	31

Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce II. V případě cyklohexanonu byly z technických důvodů naměřeny jen 3 body adsorpční izotermy a dva vzorky nebyly vyhodnoceny (vzorek Enetex Kia nevykazoval žádnou adsorpční kapacitu a u vzorku KC-Trockenperlen WS docházelo k chemické reakci mezi adsorbentem a adsorbátem).

Z naměřených dat je zřejmé, že nejvhodnějšími adsorbenty pro odstraňování nízkých koncentrací organických

látek z plynných směsí za daných podmínek jsou aktivní uhlí dodávaná firmou Silcarbon, zejména vzorek s komerčním označením Silcarbon C46. Při vysokých koncentracích adsorbátů se ale vhodnější jeví použití směsného adsorbentu Envisorb B+. Vzorky zeolitů vykazovaly oproti ostatním adsorbentům malé adsorpční kapacity. Syntetický zeolit Baylith TE G273 měl při nízkých koncentracích adsorbátu vyšší adsorpční schopnosti než zeolity přírodní,

Tabulka III
Odhady konstant Dubininovy rovnice

Adsorbent	B [K ⁻ⁿ]	W_0/V_T [mmol g ⁻¹]	n
Envisorb	163,6	0,64	0,2
Enetex Kia	6,2	0,02	0,5
Klinoptilolit	9,0	0,14	0,3
Baylith	–	–	–
Trockenperlen	38,3	0,05	0,5
Silcarbon SC40	36,8	0,00	1,7
Silcarbon C46	48,9	0,00	1,3
Chemviron Carbon	32,6	0,00	1,9
<i>Toluen</i>			
Envisorb	67,4	0,02	0,7
Enetex Kia	11,9	0,84	0,2
Klinoptilolit	12,5	0,54	0,3
Baylith	–	–	–
Trockenperlen	31,9	0,00	1,3
Silcarbon SC40	42,3	0,00	1,1
Silcarbon C46	38,6	0,00	1,8
Chemviron Carbon	–	–	–
<i>dekan</i>			
Envisorb	49,5	0,01	0,8
Enetex Kia	107,3	2,71	0,1
Klinoptilolit	144,2	3,00	0,1
Baylith	–	–	–
Trockenperlen	27,6	0,00	1,5
Silcarbon SC40	–	–	–
Silcarbon C46	–	–	–
Chemviron Carbon	–	–	–
<i>Cyklohexanon</i>			
Envisorb	70,7	0,05	0,5

ale při vysokých koncentracích adsorbátu byla jejich adsorpční kapacita srovnatelná, obzvláště v případě adsorpce toluenu. Přestože mají přírodní zeolity nižší adsorpční schopnosti pro organické látky než ostatní adsorbenty, je jejich použití možné, zvláště díky jejich velice nízkým cenám.

Naměřená data byla dále popsána rovnicemi Langmuirovy a Dubininovy adsorpční teorie. K výpočtům byl používán počítačový program pro nelineární regresní analýzu¹⁰. Langmuirovu rovnici nebylo možné k popisu naměřených křivek využít, protože při parciálním tlaku adsorbátu 0,9 docházelo k velkým odchylkám od naměřeného průběhu dat v důsledku kapilární kondenzace adsorbátu uvnitř pórů adsorbentů. Odhadnuté konstanty Dubininovy rovnice jsou uvedeny v tabulce III. Vzhledem k tomu, že byly měřeny pouze 4 body a odhadovány 3 parametry, byly konfidenční intervaly regresních parametrů natolik široké, že nebylo možné dobře odhadnout všechny hodnoty konstant. V takových případech nejsou hodnoty v tabulce uvedeny. Pro konstantu β Dubininovy rovnice byla zvolena hodnota 1,0.

Údaje o adsorpčních kapacitách jednotlivých adsorbentů a z nich vypočtené konstanty Dubininovy rovnice lze výhodně využít při navrhování konkrétních adsorpčních zařízení určených k odstraňování acetonu, toluenu, cyklohexanonu, *n*-dekanu a dalších organických látek ze směsi se vzduchem. Postup při aplikaci Dubininovy adsorpční teorie k výpočtu adsorpčních izotermů dalších organických látek je podrobně popsán v literatuře¹¹.

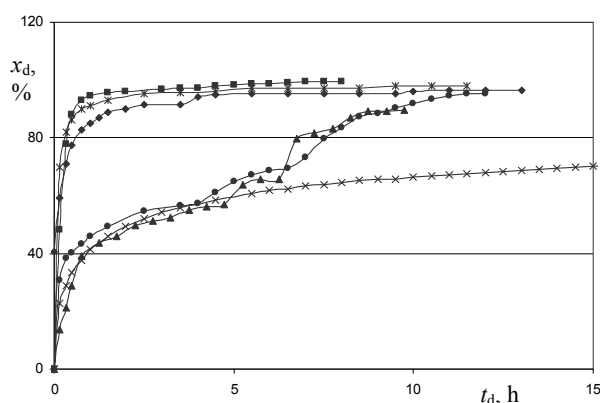
5.2. Vyhodnocení termická desorpce

Termická desorpce byla testována v laboratorní aparatuře při teplotách 80, 120 a 160 °C. Pro experiment byly vybrány 3 adsorbenty a aceton a toluen jako adsorbáty. Byly posuzovány dva parametry – celkové desorbované množství při jednotlivých teplotách (tab. IV) a doba desorpce. Průběh patnáctihodinové desorpce u jednotlivých adsorbentů a organických látek je patrný z obr. 3.

Nejlepší možnosti termické desorpce vykazoval směsný materiál Envisorb B+, u kterého bylo v případě toluenu dosaženo nejvyšší účinnosti desorpce 99,5 %. Při teplotě 80 °C činí úbytek obou adsorbátů 97 % již po dvou hodinách desorpce. Vzorek Silcarbon C46 vykazoval v případě

Tabulka IV
Desorbované množství

Adsorbent	Desorbovaný podíl z celkového adsorbovaného množství [%]					
	aceton, teplota °C			toluen, teplota °C		
	80	120	160	80	120	160
Envisorb	97,3	97,3	98,0	97,0	98,6	99,5
Klinoptilolit	56,8	68,7	89,2	56,5	69,5	95,2
Silcarbon C46	91,5	95,4	96,6	70,7	86,6	91,8



Obr. 3. Průběh termické desorpce; ♦ aceton – Silicarb C46, * aceton – Envisorb, ▲ aceton – Klinoptilolit, × toluen – Silicarb C46, ■ toluen - Envisorb, ● toluen - Klinoptilolit

acetonu vysokou účinnost desorpce (96,6 %) v poměrně krátkém časovém intervalu, zatímco v případě toluenu trvala desorpce 34 h a maximální účinnost desorpce byla 91,8 %.

Nejnižší účinnost desorpce vykazoval vzorek Klinoptilolitu při teplotách 80 a 120 °C. Při teplotě 80 °C bylo u obou adsorbátů desorbováno pouze 56 % adsorbátu. Při teplotě 160 °C desorbované množství rostlo a dosahovalo 89,2 % pro aceton a 91,8 % pro toluen, což je množství srovnatelné s ostatními vzorky adsorbentů.

6. Závěr

Nejvyšší adsorpční kapacity pro testované organické látky aceton, toluen, cyklohexanon, dekan vykazovaly vzorky aktivního uhlí C46 a SC40 dodávané firmou Silcarbon a směsný materiál tvořený aktivním uhlím a silikagem Envisorb B+. Vzorky přírodních zeolitů vykazovaly nižší adsorpční kapacity, ale vzhledem k jejich nízké ceně jsou také vhodným adsorpčním materiálem pro zachycování organických látek.

Průběh desorpce organických látek na uhlíkatých adsorbentech a silikagelu je ve většině případů možné dobře popsat rovnicí Dubininovy adsorpční teorie.

Použití vzorky adsorbentů bylo možné regenerovat termickou desorpce. Směsný adsorpční materiál Envisorb B+ bylo možné dobře desorbovat již při 80 °C, u aktivního uhlí Silcarbon C46 bylo možné aceton účinně desorbovat již při teplotě 120 °C. Účinná desorpce toluenu však vyžadovala zahřátí až na teplotu 160 °C.

Řešení této problematiky bylo realizováno za finanční podpory vyčleněné z prostředků výzkumného záměru MSM 223200003 řešeného na Fakultě technologie ochrany prostředí VŠCHT Praha.

S e z n a m s y m b o l ů

a adsorbované množství adsorbátu, kmol kg^{-1}

B konstanta specifická pro adsorbent, K^{-n}

p parciální tlak adsorbátu v plynné fázi, Pa
 p_s tlak sytých par adsorbátu, Pa
 K_L konstanta, bezrozměrná
 n konstanta, bezrozměrná
 T teplota, K
 V_T molární objem adsorbované látky, $\text{m}^3 \text{kmol}^{-1}$
 W_0 limitní objem adsorpčního prostoru, $\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
 X skutečně adsorbované množství adsorbátu, mmol g^{-1}
 X_0 množství adsorptu, odpovídající monomolekulárnímu pokrytí celého povrchu, mmol g^{-1}
 β afinitní koeficient, bezrozměrný

LITERATURA

- Macháček, P. (ČHMU): písemné sdělení.
- Barthen D., Breitbach M.: *Adsorptionstechnik*. Springer, Berlin 2001.
- Chiang Y.-Ch., Chiang P.-Ch., Huang Ch.-P.: *Carbon* 39, 523 (2001).
- Ciahotný K.: *Vlastnosti, výroba a použití uhlíkatých adsorbentů*. Skriptum VŠCHT, Praha 1997.
- Ponec V., Knor Z., Černý S.: *Adsorpce na tuhých látkách*. SNTL, Praha 1968.
- Ghobarkar O., Schäf O., Guth U.: *Prog. Solid St. Chem.* 27, 29 (1999).
- Moore W. J.: *Fyzikální chemie*. SNTL, Praha 1981.
- Smišek M., Černý S.: *Aktivní uhlí*. SNTL, Praha 1964.
- Steinleitner H. D., Novotný V., Benda E.: *Požárně a bezpečnostně technické charakteristické hodnoty nebezpečných látek*. Staatsdruckerei, Berlin 1990.
- Zámotný P., Bělohav Z.: *Comput. Chem* 23, 479 (1999).
- Ciahotný K.: *Chem. Prům.* 71, 20 (1996).

E. Jurová, K. Ciahotný, and K. Lepková
(Department of Gas, Coke and Air Protection, Institute of Chemical Technology, Prague): Testing of Adsorbents for Removal of Volatile Organic Compounds from Exhaust Gases

Removal of volatile organic compounds (VOC) using adsorption was investigated. Four organic compounds (acetone, toluene, decane and cyclohexanone) and eight commercial adsorbents were used for determination of adsorption isotherms. A flow laboratory apparatus working on gravimetric principle was used for the measurement of adsorption isotherms at 20 °C or 25 °C. Subsequently, thermal desorption for three adsorbents and two organic compounds was tested. Desorption processes were carried out by heating a saturated adsorbent in an electric oven. For evaluation of experimental data, the Langmuir and Dubinin adsorption theories were used. The highest adsorption capacities were obtained for activated carbon adsorbents produced by Silcarbon Co. Natural zeolites show very low adsorption capacities. The best desorption efficiency was observed for Envisorb B+.

STANOVENIE STOPOVÝCH MNOŽSTIEV Co^{2+} V PODZEMNÝCH VODÁCH METÓDAMI MOLEKULOVEJ A ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE PO PREKONCENTRÁCIÍ

**DRAHOMÍR OKTAVEC, PAVOL MÁJEK,
VIKTOR VRÁBEL a JOZEF LEHOTAY**

*Katedra analytickej chémie Chemickotechnologickej
fakulty Slovenskej technickej univerzity, Radlinského 9,
812 37 Bratislava, Slovensko*

Došlo 21.10.03, prepracované 12.7.04, prijaté 16.9.04.

Kľúčové slová: stopová analýza, kobalt, podzemné vody, spektrometria molekulovalá, spektrometria atómová, ditiokarbamat komplex, extrakcia, iónová výmena

Úvod

Deriváty ditiokarbamových kyselín sa dlhú dobu využívajú v chemickom, poľnohospodárskom, gumárenskom a potravinárskom priemysle, pričom sa využívajú ich fungicídne^{1,2}, antioxidačné a stabilizačné vlastnosti. V súčasnosti sa úspešne využívajú v stopovej analýze kovov³⁻⁷, pričom sa využíva ich schopnosť vytvárať s kovovými iónmi cheláty. Alkalické soli ditiokarbamových kyselín vytvárajú s Co(III) deformované pentakoordinované a hexakoordinované cheláty so všeobecným vzorcom $\text{Co(SCSNR}^1\text{R}^2)_3$, kde R sú alkyly.

V predchádzajúcich publikáciách sme popisali spektrálne vlastnosti alkalických solí ditiokarbamových kyselín⁸ (DTC kyselín) a ich chelátov (DTC chelátov) s Ni (II)⁹, Cu(II)¹⁰, Zn(II) a Cd(II)¹¹ z hľadiska priradenia absorpčných pásov absorbujúcim chromofórom, ich ovplyvňovania alkylovým substituentom na atóme dusíka a polaritou rozpúšťadla. Zhodnotila sa možnosť analytického využitia rôznych DTC ligandov vo forme alkalických solí DTC kyselín na spektrofotometrické stanovenie Ni, Cu, Zn, Cd po extrakcii do chloroformu^{12,13} a korelovali sa IČ spektrá DTC chelátov uvedených kovov s ich kryštálovou štruktúrou.

Táto práca je zameraná na overenie podmienok spektrofotometrického stanovenia kobaltu vo forme $\text{Co(Et}_2\text{DTC)}_3$ chelátu, ktorý sa vytvára vo vodnom prostredí z Co^{2+} reakciou s dietylditiokarbamatom sodným. Študujú sa absorpčné spektrá chelátu, jeho extrakcia do chloroformu a overuje sa stechiometrické zloženie chelátu a jeho stálosť v chloroformových roztokoch, čo nebolo

doposiaľ predmetom výskumu. Možnosť stanoviť Co^{2+} navrhovaným spektrofotometrickým postupom po extrakcii DTC chelátu do chloroformu sa v práci overuje na analýze vzoriek podzemných vôd z okolia petrochemického závodu. Dosiahnuté výsledky sa porovnávajú s výsledkami stanovenia metódou plameňovej a ETA AAS.

Experimentálna časť

Prístroje a zariadenie

Na zaznamenávanie absorpčných spektier v UV a VIS oblasti spektra sa použil spektrofotometer Spekdord M 40 UV-VIS Zeiss Jena s kremennými kvetami 1,0 cm, ktorý má v oblasti 200–800 nm rozlišovaciu schopnosť 0,06–0,12 nm.

Vo vodných fázach extraktov a v podzemných vodách (po iónovymennej separácii a prekoncentracii) sa Co^{2+} analyzoval atómovým absorpčným spektrofotometrom AAS 6800 Shimadzu s plameňovou jednotkou vzduch – acetylén. Na priamu analýzu Co^{2+} vo vodách sa použil ten istý prístroj s elektrotermickou atomizačnou jednotkou ETA a kvetami potiahnutými pyrolytickým grafitom.

Hodnoty pH tlmivých roztokov a vodných fáz extrakčných zmesí sa overovali pomocou pH Metra 654 firmy Metrohm.

Extrakcia ditiokarbamatov a ditiokarbamatových chelátov sa robila v bežných 100 ml oddeľovacích lievikoch s prebrúseným uzáverom. Na iónovú výmenu sa použili sklenené kolónky s vnútorným priemerom 0,7 cm ktoré mali na spodu a na vrchu stĺpca iónomeniča Dowex 1 X8 vloženú k stenám priliehajúcu poréznu vložku.

Chemikálie

Chelát $\text{Co(Et}_2\text{DTC)}_3$ použitý v práci bol zosyntetizovaný podľa postupu uvedeného v lit.⁹. Všetky ostatné chemikálie, ktoré sa používali pri experimentálnej práci, boli výrobky firiem Lachema resp. Mikrochem, s čistotou p.a.

Na prípravu roztokov ligandu sa v práci používal dietylditiokarbamat sodný (kupral).

Na prípravu chloroformových roztokov a extrakciu chelátov sa použil chloroform, ktorý neabsorboval v oblasti nad 255 nm. Deionizovaná voda používaná pri práci mala väčší odpor ako 18 M Ω . Kyselina chlór vodíková sa čistila od ťažkých kovov destiláciou v sklenenej aparatúre za atmosférického tlaku.

Zásobný štandardný vodný roztok Co^{2+} s koncentraciou 1.10^{-2} mol dm⁻³ sa pripravil z $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Zásobný štandardný roztok DTC chelátu Co(III) ($c = 1.10^{-3}$ mol dm⁻³) sa pripravil rozpustením zosyntetizovaného štandardu v chloroforme a podľa potreby sa riedil chloroformom. Zmena koncentrácie štandardného roztoku v závislosti od času sa kontrolovala fotometricky pri laboratórnej teplote. Chloroformové roztoky boli stále 20 dní.

Na úpravu pH vodných fáz extrakčných zmesí v rozsahu 3–7,5 sa použili octanové tlmivé roztoky pripravené z kyseliny octovej a NaOH s koncentraciami $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$, v rozsahu pH 8–11 tlmivé roztoky pripravené z boritanu sodného ($0,2 \text{ mol dm}^{-3}$) a HCl resp. NaOH s koncentraciami $0,1 \text{ mol. dm}^{-3}$. Na vytvorenie silno kyslého prostredia sa použila kyselina chlór vodíková s koncentraciou $1,0, 0,1$ a $0,01 \text{ mol dm}^{-3}$.

Modelový roztok

Modelový roztok bol pripravený z tuhých chemikálií a ich rozpustením v 1 litri demineralizovanej vody. Navážky boli volené tak, aby množstvo iónov (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Na^+ , K^+) v 1 litri vody odpovedalo priemeru z 10 analýz vzoriek vôd z petrochemického závodu.

Pracovné postupy

Spektrofotometrické meranie chloroformových roztokov a extraktov

Na štúdium absorpčných spektier DTC chelátu v UV a VIS oblasti spektra sa použili chloroformové roztoky zosyntetizovaného $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ s koncentraciou $1.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Meranie hodnôt absorbancie pre kalibračné závislosti a detekčné limity sa robilo v chloroformových extraktoch s koncentraciou Co^{2+} 5.10^{-7} – $1.10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Meranie sa uskutočnilo v 1,0 cm kremenných kyvetách oproti chloroformu, resp. slepému pokusu chloroformového extraktu. Vyhodnotenie množstva kobaltu prítomného v extraktoch sa robilo z kalibračných závislostí chloroformových roztokov štandardov pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$.

Závislosť výťažnosti extrakcie od hodnôt pH vodnej fázy

Extrakcia DTC chelátov Co sa robila v extrakčných lievnikoch s objemom 100 cm^3 pri reakčnom čase 4,5 min v oblasti hodnôt pH 0–10,84. Na extrakciu sa použila vodná fáza s 10 cm^3 tlmivého roztoku resp. roztoku HCl a $2,5 \text{ cm}^3$ roztoku Co^{2+} s koncentraciou $1.10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, ku ktorej sa pridal 1 cm^3 vodného roztoku kupralu ($2.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$). Po 4,5 min sa vzniknutý chelát extrahoval 1 min s 15 cm^3 chloroformu. Chloroformová fáza obsahujúca DTC cheláty Co sa oddelila a ak bola zakalená vodou, sa prefiltrovala cez lievik s filtračným papierom do odmernej banky na 25 cm^3 . Vodná vrstva sa znovu extrahovala 1 min s 5 cm^3 chloroformu. Po spojení extraktov sa objem doplnil do 25 cm^3 a analyzoval spektrofotometricky. Vodná fáza sa analyzovala metódou AAS. Vodné fázy sa analyzovali po odparení a zahutnení na vodnom kúpeli. Zvyšky sa doplnili do 10 cm^3 destilovanou vodou. Ako porovnávacie roztoky sa použili slepé pokusy.

Závislosť výťažnosti extrakcie od reakčného času

$2,5 \text{ cm}^3$ vodného roztoku Co^{2+} ($1.10^{-4} \text{ mol. dm}^{-3}$) sa zmiešalo v oddeľovacom lieviku s 10 cm^3 tlmivého roz-

toku resp. HCl. K zmesi sa pridal 1 cm^3 vodného roztoku kupralu ($2.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) a vzniknutý chelát sa po určitom čase (0; 1; 2; 3; 4; 5; 6 min) extrahoval 1 min s 15 cm^3 chloroformu. Extrakt obsahujúci chelát $\text{CoEt}_2(\text{DTC})_3$ sa po vyčistení prefiltroval cez lievik s filtračným papierom do odmernej banky na 25 cm^3 . Vodná vrstva sa znovu extrahovala 1 min s 5 cm^3 chloroformu. Po spojení extraktov sa objem doplnil do 25 cm^3 chloroformom a množstvo kobaltu sa určilo spektrofotometricky.

Stechiometrické zloženie chelátov

Použila sa metóda tangent. Merala sa absorbancia dvoch sád chloroformových extraktov pri λ_{max} analytických pásov DTC Cu(II) a Co(III). Koncentrácia roztoku ligandu, ktorá je značne nestála, sa vypočítala späť na základe jeho reakcie so známymi množstvami kationu Cu^{2+} tak, aby pri rovnakom grafickom znázornení vyšla pre pomer Cu : L hodnota 1 : 2, ktorá je pre chelát $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$ známa. Roztoky Cu^{2+} (vnútorný štandard) sa vradili do sady roztokov Co^{2+} a merali sa súbežne.

Analýza vzoriek podzemných vôd

250 cm^3 vzorky vody sa zahustilo a upravilo prídavkom konc. HCl tak, aby vzniklo 10 cm^3 roztoku s konc. HCl 8 mol dm^{-3} . Celý objem sa nadávkoval na stĺpec iónomeniča Dowex 1 X8 (100–200 mesh) s rozmermi $14 \times 0,7 \text{ cm}$, nasýtený HCl ($c = 8 \text{ mol dm}^{-3}$). Ni^{2+} a ďalšie nenasorbované ióny sa eluovali zo stĺpca ďalšími 10 cm^3 HCl s tou istou koncentraciou. Co^{2+} , ktorý bol pevne sorbovaný vo forme chlórkomplexu (elučná konštanta $E = 0,015$), sa eluoval s 20 cm^3 HCl ($c = 4 \text{ mol dm}^{-3}$) a oddelil sa tak od ostatných iónov, ktoré boli za týchto podmienok ešte pevne sorbované. Rýchlosť výtoky eluátu pri separácii bola 2 ml min^{-1} .

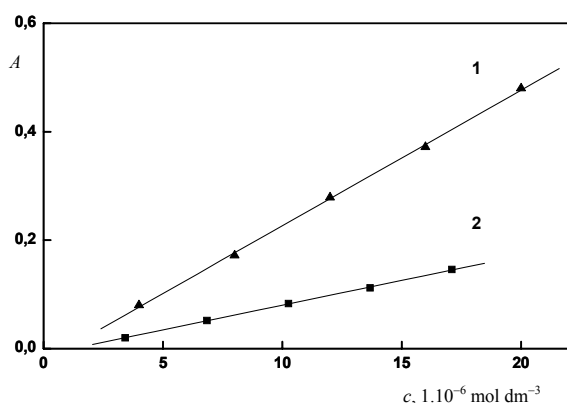
Eluát s Co^{2+} sa doplnil v odmernej banke do 25 cm^3 vodou a použil sa na spektrofotometrickú analýzu po úprave s NaOH a Na_3BO_3 (výsledné pH 8,8–9,0) a extrakcii do chloroformu tak ako bolo uvedené vyššie. Analýza Co^{2+} metódou plameňovej AAS sa realizovala z neupraveného eluátu.

Priama analýza Co^{2+} metódou ETA AAS sa robila z druhej vzorky vody, ktorej jeden liter bol upravený prídavkom 5 ml konc. HNO_3 a filtráciou.

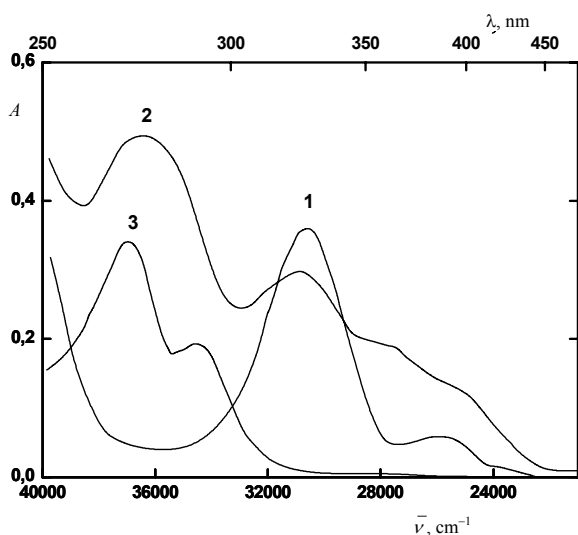
Výsledky a diskusia

Absorpčné spektrá a zloženie chelátu

Čistota pripraveného chelátu sa overila elementárnou analýzou a určením teploty topenia. Výsledky poukázali na dostatočnú čistotu preparátu a pomer M : L = 1 : 3, (M je centrálny atóm a L je ligand). Stechiometrické zloženie chelátu 1 : 3 sa potvrdilo spektrofotometricky (metódou tangent), graficky spracovanou na obr. 1, kde závislosť I je spracovaná z údajov absorbancie chelátu pri nadbytku ligandu od zvyšujúcej sa koncentrácie roztoku



Obr. 1. Určenie počtu ligandov v komplexe CoL_n , kde $L = (\text{Et}_2\text{DTC})$; smernice závislostí: $b_1 = 25100 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $b_2 = 9120 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Pomer $b_1/b_2 = 2,75$, $n = 3$



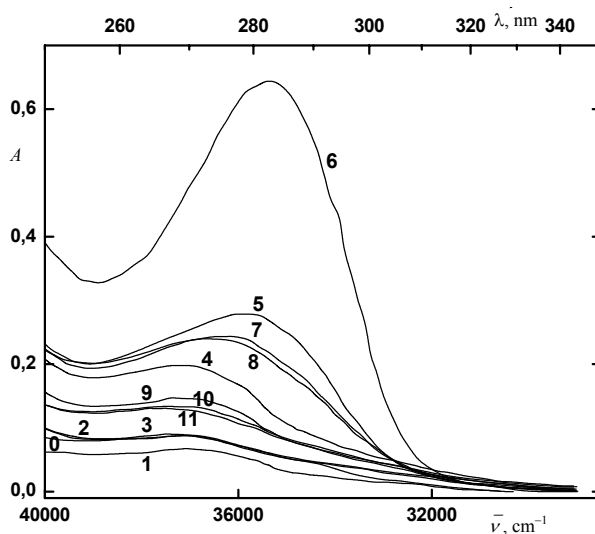
Obr. 2. Absorpčné spektrá chloroformových roztokov DTC chelátov; 1 – $\text{Ni}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$, 2 – $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$, 3 – $\text{Cu}(\text{Et}_2\text{DTC})_2$; $c = 1.10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

centrálneho atómu (Co^{2+}) a závislosť 2 z údajov absorpcie chelátu pri nadbytku centrálneho atómu (roztok Co^{2+}) od zvyšujúcej sa koncentrácie roztoku ligandu (kupral) pre ekvimolárne koncentrácie roztokov L aj M . Tým sa potvrdil aj predpoklad oxidácie $\text{Co}(\text{II})$ pri reakcii s ligandom vo vodnom prostredí na $\text{Co}(\text{III})$, ktorý tvorí centrálny atóm v zosyntetizovanom cheláte $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$.

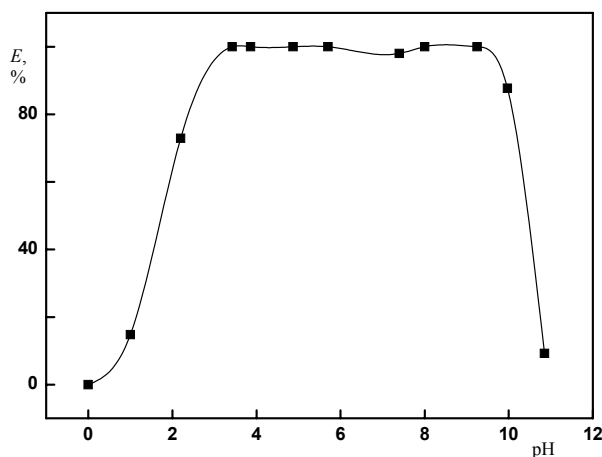
Porovnanie absorpčných spektier chloroformového roztoku zosyntetizovaného $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ chelátu a chloroformového extraktu $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ chelátu ukázalo, že sú zhodné. Pripravený chelát možno použiť ako štandard na štúdium extrakcie, spektrálnych vlastností a analytických vlastností DTC chelátu.

Na obr. 2 sú uvedené absorpčné spektrá chloroformových roztokov niektorých DTC chelátov v oblasti $40\ 000\text{--}20\ 000 \text{ cm}^{-1}$. Absorpčné spektrum $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$

obsahuje veľmi intenzívny pás s $\lambda_{\text{max}} = 275 \text{ nm}$, intenzívny pás s $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$ a menej intenzívny pás s λ_{max} v okolí 392 nm . Pás pri 275 nm prislúcha vnútroligandovému $\pi \rightarrow \pi^*$ prechodu¹⁴ a ostatné pozorované pásy sú pripisované prechodom z kovu na ligand, alebo opačne. Z analytického hľadiska sú najvýznamnejšie pásy pri λ_{max} 275 nm a 325 nm , pretože sú dostatočne intenzívne a citlivé na zmeny koncentrácie chelátu. Na analytické využitie možno odporučiť pás s $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$, ktorý sa nachádza v takej oblasti vlnových dĺžok, v ktorej stanovenie chelátu neruší pás ligandu pri 280 nm (cit.¹²). Pás v okolí a 392 nm je pre svoju nízku intenzitu na stopovú analýzu nevhodný.



Obr. 3. Absorpčné spektrá chloroformových roztokov ligandu $\text{Na}(\text{Et}_2\text{DTC})$ pre hodnoty pH vodných fáz; 0 – roztok HCl (1 mol dm^{-3}), 1 – pH 1, 2 – pH 2, 3 – pH 3, 4 – pH 4, 5 – pH 5, 6 – pH 6, 7 – pH 7, 8 – pH 8, 9 – pH 9, 10 – pH 10, 11 – pH 11



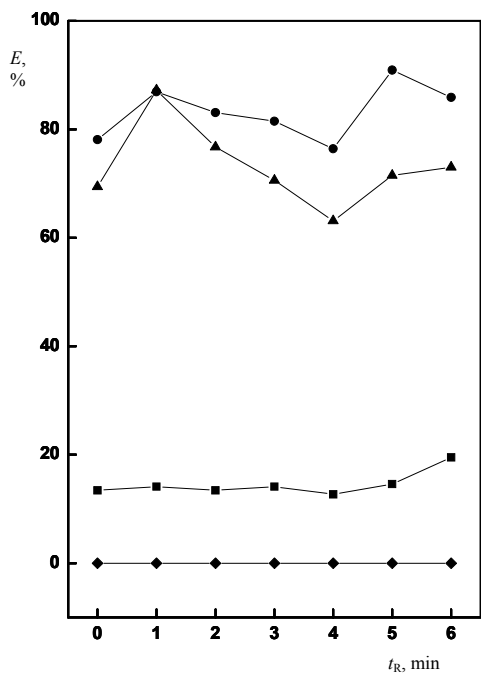
Obr. 4. Závislosť výtlačnosti extrakcie ($E, \%$) Co^{2+} vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ od hodnoty pH vodnej fázy pre oblasť $0\text{--}10,7 \text{ pH}$

Extrakcia ligandu a chelátu

Na obr. 3 sú závislosti absorpcie extraktu NaEt₂DTC po extrakcii vodných fáz s rôznymi hodnotami pH do chloroformu od vlnovej dĺžky. Je vidieť, že v okolí 280 nm je hodnota absorpcie extraktu významná pre všetky hodnoty pH v rozmedzí 4–8. Toto ohraničuje použitie DTC ligandu na stanovenie tých iónov, ktorých absorpčné pásy ležia v uvedenej oblasti vlnových dĺžok.

Extrakcia chelátu sa študovala z hľadiska vplyvu reakčného času t_R , (t.j. času reakcie DTC ligandu s iónom kovu vo vodnej fáze pred prídavkom chloroformu) a pH vodnej fázy na výťažnosť extrakcie (% E). Dôraz sa kládol na oblasť nízkych hodnôt pH, ktorá je z hľadiska rozkladu ligandu pre stanovenie optimálna a nevyžaduje aplikáciu tlmivých roztokov. Výsledky spracované na obr. 1 a 4 predstavujú priemery troch meraní.

Vplyv reakčného času na výťažnosť extrakcie (obr. 5) sa študoval v rozmedzí 0–6 min, ktoré je dostatočné na dosiahnutie rovnováhy tvorby chelátu. Z výsled-



Obr. 5. Závislosť výťažnosti extrakcie (E , %) Co^{2+} vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ od reakčného času t_R pre rôzne hodnoty pH vodnej fázy; \blacklozenge – pH 0, \blacksquare – pH 1, \blacktriangle – pH 2,2, \bullet – pH 9,9

Tabuľka I

Mólové absorpčné koeficienty a detekčné limity pri spektrofotometrickom stanovení Co vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ po extrakcii do chloroformu

Chelát	λ_{max} [nm]	ϵ [$\text{mol dm}^3 \text{cm}^{-1}$]	Detekčný limit [$\mu\text{g cm}^{-3}$]
$\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$	325	30 300	$4,1 \cdot 10^{-2}$
$\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$	392	4 300	$2,9 \cdot 10^{-1}$

kov vyplýva, že v silnokyslom prostredí HCl (1 a 0,1 mol dm^{-3}) nedochádza v žiadnom študovanom reakčnom čase k vytvoreniu dostatočného množstva chelátu na dosiahnutie aspoň 20% výťažnosti extrakcie. V oblasti hodnôt pH 2 a 10,5 sú už hodnoty výťažnosti podstatne vyššie a závislé od času pričom najvyššia výťažnosť je v okolí $t_R = 1$ min. Vysvetliť to môžeme tak, že v kyslej oblasti zapríčiňujú pokles výťažnosti extrakcie zrejme reakcie H^+ iónov s DTC ligandom, výsledkom ktorých je jeho s časom stúpajúci rozklad na amin a sírouhľik ako aj rozklad samotného chelátu v kyslom prostredí, ktorý úzko súvisí s jeho stálosťou. V alkalickom prostredí prevládajú konkurenčné reakcie OH^- iónov a aniónov tlmivých roztokov, čo má tiež za následok znižovanie výťažnosti extrakcie s časom. Rovnaké experimenty pre slabokyslú neutrálnu a slaboalkalickú oblasť pH ukázali, že dosiahnutie takmer 100% výťažnosti je možné pri reakčnom čase 4–6 min. Za optimálny možno pokladať reakčný čas v rozmedzí 4,5–5 min.

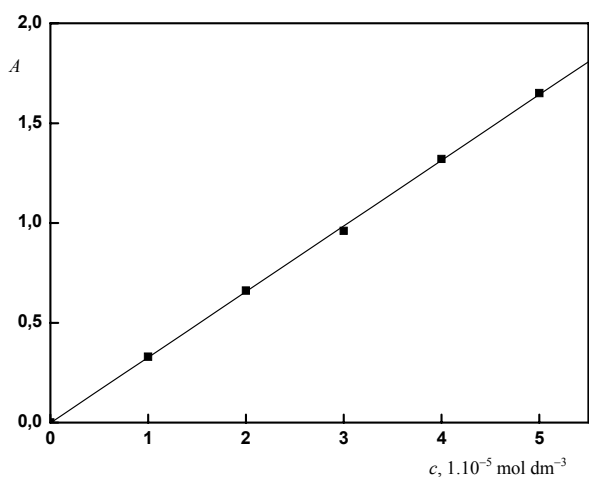
Štúdium závislosti výťažnosti extrakcie Co^{2+} vo forme chelátu $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri hodnote reakčného času ($t_R = 4,5$) od pH vodnej fázy ($\% E = f(\text{pH})$) je uvedené na obr. 4. Výťažnosť extrakcie Co^{2+} sa hodnotila z kalibračných závislostí chloroformových roztokov štandardov chelátu $\text{Co}(\text{III})\text{DTC}$ pri vlnovej dĺžke 325 nm.

Výsledky spektrofotometrických analýz Co^{2+} v chloroformových extraktach boli potvrdené analýzou vodných fáz metódou AAS. Zo závislosti na obrázku môžeme vidieť, že 98–100% stupeň extrakcie sa pre Co dosiahol v rozsahu pH 3,5 až 9,5 pri optimálnom reakčnom čase 4,5 min.

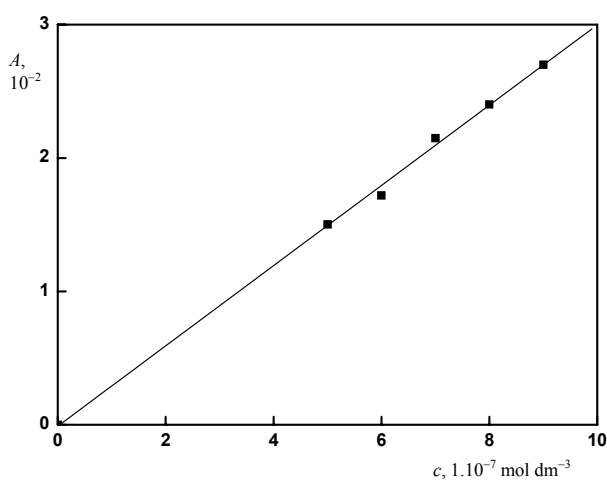
Analytické aspekty spektrálnych vlastností

Tabuľka I obsahuje údaje hodnôt mólových absorpčných koeficientov ϵ a detekčných limitov pre spektrofotometrické stanovenie spojené s extrakciou, vypočítaných z kalibračných závislostí pre analyticky najvýznamnejší absorpčný pás v UV oblasti a pre porovnanie aj pre pás vo viditeľnej oblasti. Výsledky výpočtov pre koncentračné rozmedzia uvádzané na obr. 6 ($\epsilon = 30500 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $r = 0,9998$) a na obr. 7 ($\epsilon = 30100 \text{ dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$, $r = 0,9981$) sa významne nelíšili a v tabuľke sa preto uvádza ich priemer.

Detekčné limity sa vypočítali z 21 údajov absorpcie extraktov slepého pokusu pre optimálnu hodnotu pH (9,0), ako koncentrácia na úrovni trojnásobku aritmetického priemeru signálu. Je vidieť, že detekčný limit pre UV



Obr. 6. Analytická kalibračná závislosť pre stanovenie Co v chloroformových roztokoch $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$; $c = 1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ ($5,894 \cdot 10^{-4}$ – $2,947 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$), $d = 1 \text{ cm}$



Obr. 7. Analytická kalibračná závislosť pre stanovenie Co v chloroformových roztokoch $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ pri $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$; $c = 5 \cdot 10^{-7}$ – $9 \cdot 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ ($2,947 \cdot 10^{-5}$ – $5,305 \cdot 10^{-5} \text{ g dm}^{-3}$), $d = 1 \text{ cm}$, $\epsilon = 30 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $r = 0,9981$

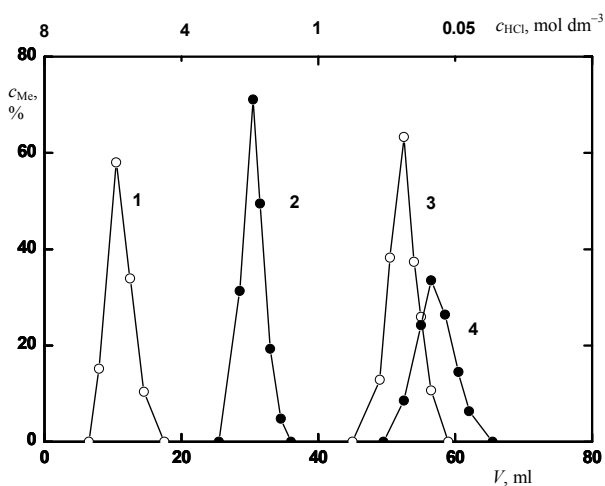
oblasť je dostatočne nízky a umožňuje aplikáciu metódy v stopovej analýze najmä ak sa použije separačná koncentrácia. Využitie viditeľnej oblasti na stanovenie Co^{2+} má výhodu v tom, že stanovenie neruší prítomnosť ligandu v extrakte a preto je možné pri extrakcii použiť ľubovoľný tlmivý roztok s hodnotou pH v rozsahu 3,5–9,5. Na stopovú analýzu je však detekčný limit stanovenia vo viditeľnej oblasti príliš vysoký.

Aplikácia metódy a jej porovnanie s AAS

V tabuľke II sú spracované výsledky stanovenia Co^{2+} v podzemnej vode tromi spektrálnymi metódami. Metódou ETA AAS sa analyzovala vzorka vody po filtrácii a prídavku HNO_3 priamo, spektrofotometrické stanovenie Co^{2+} vo forme $\text{Co}(\text{Et}_2\text{DTC})_3$ a plameňová AAS sa aplikovali na vzorku vody po iónovymennej separácii a prekoncentracii. Ukázalo sa, že pri analýze z prostredia HCl spôsobujú interferencie zapríčinené Cu^{2+} , Ni^{2+} a Fe^{3+} (pri ich 1 až 100 násobnej koncentrácii vzhľadom na koncentráciu Co^{2+}) vzrast signálu P-AAS o 1–6 %. Interferencie tých istých iónov v prostredí HNO_3 sú pozitívne aj negatívne a vyššie ako v predchádzajúcom prípade. Ovplyvňovanie signálu zmesou uvedených iónov, v ktorej je koncentrácia Cu^{2+} , Ni^{2+} a Fe^{3+} rovná koncentrácii Co^{2+} , bolo na úrovni

Tabuľka II
Stanovenie Co v spodných vodách metódou ETA- AAS

Pokus č.	ETA-AAS [ng cm ⁻³]	P-AAS [ng cm ⁻³]	Spektrof. [ng cm ⁻³]
1	6,94	7,31	7,11
2	6,45	7,00	6,45
3	6,77	7,15	6,76
4	6,93	6,75	6,52
5	6,64	6,64	6,35
Priemer	6,75	6,97	6,64
RSD, %	3,06	3,97	4,58



Obr. 8. Elučné krivky pri iónovymennej separácii; 1 – Ni^{2+} , 2 – Co^{2+} , 3 – Cu^{2+} a 4 – Fe^{3+} vo forme chlórkomplexov. Stĺpec: Dowex 1 X8 (100–200mesh) $14 \times 0,7 \text{ cm}$, elučná rýchlosť 2 ml min^{-1} , $c(\text{HCl})$ pri objemoch eluátu 0, 20, 40 ml je 8, 4 a 1 M (mol dm^{-3})

2 %. Pri stanovení Co^{2+} metódou ETA AAS sa použil štandardný prídavok lebo sa potvrdili vysoké (pri 1–10 násobku až 15–16 %) pozitívne interferencie najmä Fe^{3+} , ktoré sa prejavili aj v roztokoch zmesí obsahujúcich Fe^{3+} .

Priebeh iónovymennej separácie Co^{2+} od najviac interferujúcich iónov (Ni^{2+} , Cu^{2+} a Fe^{3+}) v modelovej vzorke vody je na obr. 8, kde $c(\text{HCl})$ je koncentrácia elučnej kyseliny dávkovanej na stĺpec pri objemoch eluátu 0, 20 a 40 ml.

Výsledky v tab. II ukazujú, že spektrofotometrická metóda spojená s iónovymennou separáciou a extrakciou umožňuje s jednoduchou experimentálnou technikou dosiahnuť výsledky na úrovni presnosti a detekčného limitu metódy plameňovej AAS.

LITERATÚRA

- Ghizela G., Ozeranschi L.: Stud. Cercet. Endoricol. 6, 491 (1973).
- Phinney J. T., Bruland K. W.: Environ. Toxicol. Chem. 16, 2046 (1997).
- Aggarwal S. K., Kinter M., Herold D. A.: J. Chromatogr. 576, 297 (1992).
- Tao G., Fang Z.: Spectrochim. Acta 50, 1747 (1955).
- Dabeka R. W., Mckenzie A. D.: J. AOAC Int. 78, 897 (1995).
- Comber S.: Analyst 118, 505 (1003).
- Saracolu S., Elci L.: Anal. Chim. Acta 452, 77 (2002).
- Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Konečný V., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 2487 (1979).
- Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Korgová E., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 45, 791 (1980).
- Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Konečný V., Beinrohr E., Garaj J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 2867 (1982).
- Oktavec D., Lehotay J., Korgová E.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 673 (1996).
- Oktavec D., Štefanec J., Síleš B., Remeň J., Konečný V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 47, 2877 (1982).
- Oktavec D., Lehotay J., Vrabel V.: Chem. Pap. 55, 233 (2001).
- Marcotrigiano G., Pallacini G. C., Prati C.: J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 3709 (1974).

D. Oktavec, P. Májek, V. Vrabel, and J. Lehotay
(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak Technical University, Bratislava, Slovakia): **Trace Analysis of Co(II) in Underground Water by Spectrophotometric and AAS Methods after Preconcentration**

Extraction results, spectral properties and composition of the Cupral complex of Co(III) are presented in the paper. The dependences of extraction recovery on pH of the water phase and on the reaction time of the complexation were studied. It was found that the absorption band at $\lambda = 325 \text{ nm}$ ($\epsilon = 33\,300$) is the most suitable for the determination of Co(II). The detection limit $4.1 \cdot 10^{-2} \mu\text{g mL}^{-1}$ could be achieved. The optimal reaction time of the chelate formation was 5 min and the pH range for extraction of the Co complex was 8.5–9.2. A spectrophotometric method of the slope of calibration dependences were used to confirm the metal/ligand ratio (1 : 3). The spectrophotometric method was used, after ion-exchange separation, for the determination of Co(II) in underground water from the neighbourhood of a chemical factory. The results were compared with those obtained by AAS under optimal conditions.

CHEMICKÝ PRŮMYSL

KOMPLEXNÍ VÝZKUM PYROLÝZY UHLOVODÍKŮ V CHEMOPETROLU LITVÍNŮV

TOMÁŠ HERINK^a, ZDENĚK BĚLOHLAV^b,
PETR ZÁMOSTNÝ^b, JAN DOSKOČIL^a,
JAROMÍR LEDERER^c a PETR SVOBODA^a

^aChemopetrol a.s., 436 70 Litvínov – Záluží 1, ^bÚstav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6,

^cVÚAnCh-UNICV, Revoluční 84, 400 01 Ústí nad Labem

Došlo 3.3.05, přijato 7.4.05.

Klíčová slova: ethylen, pyrolýza, matematické modelování

Úvod

Výroba ethylenu a propylenu pyrolýzou rafinérských frakcí – plynů, benzinů, středních destilátů a v případě Chemopetrolu Litvínov také frakcí produktů z procesu hydrokrakování je nejvýznamnějším petrochemickým procesem chemického průmyslu. Význam pyrolýzy pro výrobu základních petrochemikálií je patrný z tabulky I, která uvádí podíl pyrolýzy na celosvětové produkci základních surovin. Obdobný podíl pyrolýzy na výrobě petrochemikálií je i v České republice.

V Evropě je v současné době provozováno více než šedesát ethylenových jednotek, jednotka v Litvínově mezi nimi zaujímá z hlediska dosahované kapacity sedmácté místo. I když výrobní možnosti Chemopetrolu nedosahují v evropském měřítku kapacity nejvýznamnějších belgických, nizozemských a německých producentů, v prostoru střední Evropy se jedná o zařízení s největší instalovanou kapacitou.

Tabulka I

Výroba hlavních petrochemikálií ve světě a jejich podíl produkovaný pyrolýzou¹

Produkt	Objem výroby [Mt rok ⁻¹]	Podíl výroby [%]
Ethylen	111	100
Propylen	57	67
Buta-1,3-dien	9	91
Benzen	40	55 ^a

^a Evropa

Trvalým úkolem všech výrobců je vzhledem k enormním výrobním kapacitám a složitosti vlastního procesu pyrolýzy zlepšovat efektivitu procesu. Aby bylo možné proces řídit a maximalizovat produkci cenných uhlovodíků, je nutné získávat a zpracovávat značné množství informací a využívat všech dostupných prostředků, které současná úroveň techniky nabízí. Proto je jednotce pyrolýzy v Litvínově věnována trvalá pozornost také v rámci dlouhodobé spolupráce Chemopetrolu a VŠCHT v Praze. Výsledkem této spolupráce je propojení čtyř aspektů výzkumu procesu:

- zdokonalení systému měření průběhu pyrolýzy v průmyslovém zařízení,
- vyhodnocení výsledků měření s pyrolýzou cíleně vybraných surovin,
- porovnání výsledků průmyslového procesu s výsledky laboratorních testů se stejnými surovinami na speciálně vyvinutém laboratorním reaktoru,
- vývoj teoretických modelů pyrolýzy uhlovodíků.

Za těžiště výzkumu lze považovat vývoj metodiky měření výtěžků produktů na pyrolýzních pecích a vývoj techniky pyrolýzní chromatografie, které např. rozšířily možnosti výzkumu přenosu výsledků laboratorní pyrolýzy do průmyslového měřítka a vývoje různých typů modelů průmyslové pyrolýzy. V dalším textu budou stručně uvedeny základní oblasti výzkumu pyrolýzy.



Obr. 1. Zařízení pro odběr produktů pyrolýzy v Chemopetrolu Litvínov

Provozní experimenty

V letech 2000 až 2004 proběhly na ethylenové jednotce v Litvínově série experimentů zaměřené na zpřesnění informací o výtěžcích produktů pyrolýzy všech základních typů surovin, ověření efektivity různých kopyrolýz (pyrolýza směsí různých typů surovin), ověření výsledků intenzifikace nově instalovaných pyrolýzních reaktorů a ověření vlivu hlavních provozních parametrů na výtěžky produktů. Celkem bylo realizováno více než 250 provozních experimentů, jejichž výsledky se staly základem rozsáhlé databáze provozních dat.

Provozní experimenty byly realizovány podle vypracované metodiky s nově vyvinutým vzorkovacím zřízením pro odběr produktů pyrolýzy² (obr. 1). Vzorkovací zařízení pracuje jako kontinuální separační jednotka rozdělující skupiny uhlovodíků a procesní vodu (vodní pára se používá k ředění reakční směsi) podle jejich rosných bodů (obr. 2). Vzorky pyrolýzních produktů jsou v plynném stavu odebrány za chladiče reakční směsi při teplotě 450 až 630 °C. Následně jsou plynné produkty postupně separovány v systému tří temperovaných cyklonů na pyrolýzní olej, směs pyrolýzního benzínu, procesní vody a suchý pyrolýzní plyn (směs uhlovodíků C1 a C2), který na výstupu prochází objemovým průtokoměrem. Získané frakce jsou kvantifikovány, pyrolýzní plyn a benzin jsou analyzovány plynovou chromatografií a u pyrolýzního oleje je stanovena destilační křivka simulovanou destilací (odhadem z chromatografické analýzy). Stanovené výtěžky produktů jsou při provozních experimentech doplněny také údaji o složení pyrolýzovaných surovin, provozních parametrech a míře zanesení reaktorů uhlíkatými úsadami.

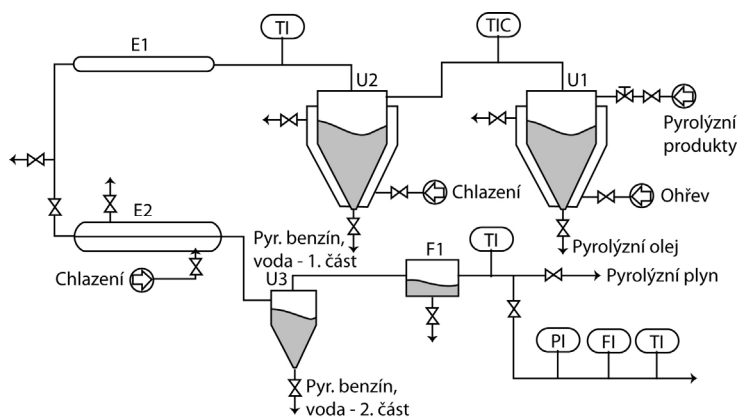
Hlavním přínosem provozních měření je možnost získat komplexní informace o zpracovávaných surovinách, stavu reaktoru v okamžiku zpracování dané suroviny a o výtěžcích produktů z této suroviny tak, aby bylo možné sledovat vzájemné vztahy měřených veličin. V první etapě provozních experimentů byly ověřovány výtěžky pyrolýzy všech základních typů surovin. Detailně byla zkoumána závislost výtěžků produktů pyrolýzy primárních benzinů

a ethanu na provozních parametrech. V další etapě byly experimenty zaměřeny na sledování výtěžků benzinů a rafinérských plynů v závislosti na jejich složení. Současně probíhala měření závislosti vlivu teploty na výstupu z reaktorů na výtěžky pyrolýzy destilačního zbytku z procesu hydrokrakování. Poslední etapa experimentů byla zaměřena na porovnávání výtěžků pyrolýzy benzinů na pecích s reaktory typu SRT III (rozvětvený reaktor s trubkami různého průřezu) a GK-6 (moderní, relativně krátký rozvětvený reaktor s trubkami stejného průřezu). Dlouhodobě byly také experimentálně ověřovány výtěžky produktů kopyrolýzy primárních benzinů s lehkými frakcemi, např. se směsí butanů a butenů.

Hodnocení surovin pyrolýzní plynovou chromatografií

Pyrolýzní jednotka v Litvínově umožňuje zpracovávat i suroviny, které nejsou pro pyrolýzu běžné nebo jsou jinak těžko využitelné. Možnosti ověřit výtěžky produktů pyrolýzy z nestandardní suroviny jsou v provozním měřítku značně omezené. Hlavním důvodem je nedostatek skladových zásobníků. Protože v zásobnících s poměrně velkou zádrží dochází často k míchání dodávek typově stejných surovin, mohou být provozně měřeny pouze výtěžky pyrolýzy „průměrné“ suroviny. U nestandardních surovin jsou navíc většinou k dispozici pouze jejich vzorky. Tato omezení však eliminují laboratorní pyrolýzní testy.

Vývoj metody založené na spojení standardního pyrolýzního mikroreaktoru (PYR-4A Shimadzu) a plynové chromatografie trval více než dva roky³. Během tohoto období byly optimalizovány režim a uspořádání křemenného mikroreaktoru, zejména však byla sestavena a optimalizována série dvou plynových chromatografů umožňující stanovit pyrolýzní produkty v celém rozsahu od vodíku až po skupinu vysokovroucích olejovitých uhlovodíků. Výsledkem je aparatura (obr. 3), se kterou je možné s vysokou spolehlivostí vyhodnotit výtěžky pyrolýzy téměř jakékoli uhlovodíkové směsi v plynném, kapalném



Obr. 2. Schéma zařízení na odběr produktů pyrolýzy; TI – měření teploty, FI – měření průtoku, PI – měření tlaku, TIC – měření a regulace teploty, U1 až 3 – cyklóny pro dělení fází, E1 a E2 – chladiče, F1 – filtr



Obr. 3. Laboratorní pyrolýzní aparatura

i pevném skupenství.

Technikou plynové pyrolýzní chromatografie byla testována a zkoumána řada uhlovodíkových směsí. Primárním zdrojem informací byly vzorky typických surovin pro pyrolýzu, tj. benzinů, plynových olejů a destilačních zbytků z procesu hydrokrakování, které byly pyrolyzovány v Chemopetrolu a u kterých byly zároveň proměřeny provozní výtěžky produktů pyrolýzy. Výtěžky produktů laboratorní pyrolýzy těchto typických surovin spolu s provozně stanovenými výtěžky jsou pokládány za typové standardy a laboratorní výtěžky netypických surovin pak mohou být s těmito standardy porovnávány a hodnoceny.

Empirický model pro zvětšování měřítka

Podle laboratorních výtěžků produktů pyrolýzy lze v současné době spolehlivě vzájemně porovnávat kvalitu různých surovin. Pro průmyslovou aplikaci je však nezbytné znát průmyslové zhodnocení dané suroviny v podobě provozních výtěžků a dalších údajů nepostradatelných pro optimalizaci a plánování výroby. Laboratorní výsledky však nelze ztotožňovat s průmyslovými výtěžky z důvodu výrazných odlišností v konstrukci a reakčních podmínkách laboratorních a provozních reaktorů.

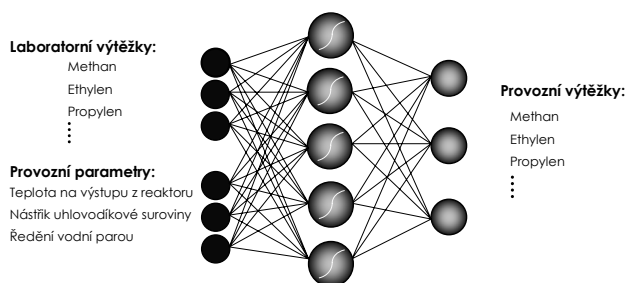
Jednu z možných cest transformace laboratorních dat do provozních podmínek představuje umělá neuronová síť. Pokud je k dispozici dostatečný počet surovin, u kterých byly stanoveny zároveň provozní i laboratorní výtěžky

produktů pyrolýzy, je možné pomocí umělé neuronové sítě predikovat výtěžky produktů pyrolýzy v provozním měřítku⁴. Pro vývoj modelu byla využita sada asi 120 vzorků různých surovin, které byly zpracovány v reaktorech pyrolýzní jednotky. Sada pokrývala celé spektrum typů zpracovávaných surovin a relativně široký rozsah provozních parametrů. Vzorky surovin byly zároveň otestovány v laboratoři. Byl tak získán rozsáhlý soubor dat, který obsahuje informace o typu a složení suroviny, výtěžcích pyrolýzy v průmyslovém měřítku včetně provozních parametrů a výtěžcích pyrolýzy v laboratorním měřítku. Tento soubor dat byl použit pro optimalizaci umělé neuronové sítě s kombinovanými vstupy údajů – výtěžky produktů laboratorní pyrolýzy a provozní parametry a s výstupy predikujícími provozní výtěžky klíčových uhlovodíků, např. methanu, ethylenu a propylenu (obr. 4).

Nespornou výhodou použití umělé neuronové sítě je skutečnost, že není nutné mít k dispozici analýzu testované suroviny, postačují pouze její laboratorně stanovené výtěžky produktů při definovaných podmínkách, které vlastně plní úlohu informace o složení. Dosavadní zkušenosti s přenosem výsledků laboratorních experimentů do provozních podmínek ukazují, že lze s dostatečnou spolehlivostí predikovat chování nejen benzinů, ale i středních destilátů a těžších surovin.

Mechanistický model pyrolýzních reaktorů

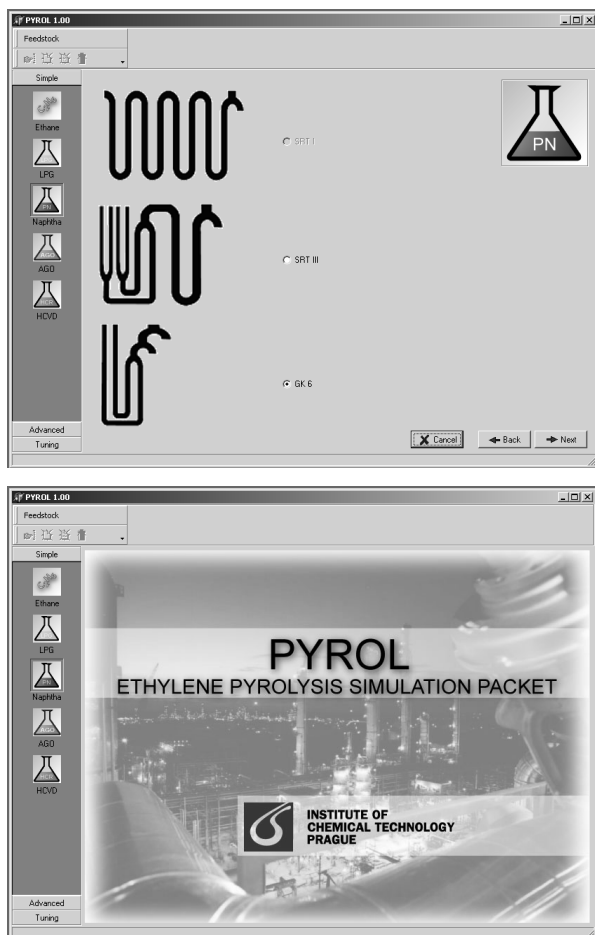
Mechanistický model pyrolýzních reaktorů v Litvínově je vyvíjen ve spolupráci Vysoké školy chemicko-technologické v Praze a Chemopetrolu již řadu let. Počátky spolupráce spadají do 2. poloviny 80. let. Během této doby se na jeho vývoji podílela celá řada pracovníků a studentů VŠCHT a zaměstnanců Chemopetrolu. První verze modelu byla v Chemopetrolu použita v roce 1990. Tato verze umožňovala spolehlivě simulovat pouze pyrolýzu benzinových surovin v rozvětvených trubkových reaktorech SRT III a plynné nástřiky v jednoduchém trubkovém reaktoru SRT I. Proces navýšení kapacity pyrolýzní jednotky, který byl započat v roce 2000, byl zcela zásadní pro směr dalšího vývoje matematického modelu. Důvodem byla záměna pyrolýzních reaktorů typu Lummus SRT III ve čtyřech pyrolýzních pecích za nové reaktory Gradient



Obr. 4. Schéma umělé neuronové sítě pro přenos dat z laboratoře do provozních podmínek

Kinetics GK-6 a zahájení intenzivního vývoje nové metody získávání provozních výtěžků produktů pyrolýzy.

Rozsáhlá sada experimentálních dat zahrnující měření na všech typech reaktorů byla využita pro optimalizaci a verifikaci matematického modelu a položila základ jeho zpřesnění a inovované podoby⁵. V současné podobě je v Chemopetrolu využíván model pod názvem PYROL (obr. 5), který je schopen simulovat základní vlastnosti všech tří typů pyrolýzních reaktorů (SRT I, SRT III a GK 6) v závislosti na složení surovin, konstrukci reaktorové vlásenky a kotle na odpadní teplo a na základních provozních parametrech. Vlášenky a kotle jsou modelovány jako jednorozměrné systémy s pístovým tokem, radiční komora jako soustava izotermních povrchových a objemových zón. Model pyrolýzních reakcí zahrnuje radikálové reakce a soubor skutečných a formálních molekulárních reakcí. Popis pyrolyzovaných surovin odráží složitost uhlovodíkových směsí. Plyné suroviny jsou popisovány detailně, u primárních benzinů se používá 150 uhlovodíků, z nichž některé zastupují i více izomerů. Těžší suroviny jsou charakterizovány souborem uhlovodíků reprezentujících jednotlivé uhlovodíkové skupiny.



Obr. 5. Příklad uživatelské rozhraní matematického modelu pyrolýzních pecí

Závěr

Uvedený přehled řešených úloh charakterizuje komplexní přístup k využití výsledků dlouhodobého výzkumu pyrolýzy v rámci spolupráce Chemopetrolu Litvínov a VŠCHT v Praze. Během výzkumu se osvědčilo využít a kombinovat všechny dostupné zdroje informací, tj. přímá provozní měření na průmyslových pecích, výsledky testů v laboratorním reaktoru spojené s transformací laboratorních dat do provozních podmínek, nebo výsledky výpočtů s mechanistickým modelem.

Další výzkum v oblasti pyrolýzy bude zaměřen na hodnocení sklonu surovin k tvorbě uhlikatých úsad, na prohlubování teoretických znalostí pyrolýzy středních destilátů a destilačních zbytků z procesu hydrokrakování a také různých individuálních uhlovodíků. Např. se jedná o cyklické a nenasycené uhlovodíky obsažené ve frakcích C5 a C9 pyrolýzních produktů. Dále bude zpřesňován a doplňován model pro přenos laboratorních výsledků pyrolýzy do provozního měřítka o další provozní experimenty s cílem dosažení maximální spolehlivosti přenosu výsledků do reálného měřítka. V oblasti matematického modelování pyrolýzy se výzkum zaměří na charakterizaci mnohasložkových směsí vybraným souborem reálných složek a na zabudování tohoto nadstavbového modelu do komplexního modelu průmyslové pyrolýzy.

LITERATURA

1. AXENS: „Meta-4™ Technology: A Competitive Route to Propylene“, 6th EMEA Petrochemicals Technology Conference, 2–3 June 2004, London.
2. Herink T., Fulín P., Lederer J., Belohlav Z.: Oil Gas J. 99, 50 (2001).
3. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T., Svoboda P.: Pyrolysis GC for thermal cracking feedstocks evaluation, Shimadzu News 3, 12 (2004).
4. Bělohav Z., Pavlík D., Herink T., Svoboda P., Zámotný P., Marek J.: Chem. Listy 96, 325 (2002).
5. Bělohav Z., Zámotný P., Herink T.: Chem. Eng. Process. 42, 461 (2003).

T. Herink^a, Z. Bělohav^b, P. Zámotný^b, J. Doskočil^a, J. Lederer^c, and P. Svoboda^a (^a Chemopetrol Co., Litvínov, ^b Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague ^c Research Institute of Inorganic Chemistry UNICV, Ústí nad Labem): **Complex Research of Hydrocarbon Pyrolysis in the Chemopetrol Litvínov Plant**

Full-scale experiments focused on evaluation of pyrolysis product yields, laboratory feedstock testing by pyrolysis gas chromatography, scaling up laboratory process using artificial neural network and mathematical modelling of cracking reactors are the basic themes of the joint research of Unipetrol Co. and the Prague Institute of Chemical Technology.

RECENZE

P. Andrew Evans (ed.):
Modern Rhodium-Catalyzed Organic Reactions,
 vydaná WILEY-VCH, Weinheim 2005.
 Stran 473, ISBN 3-527-30683-8.

Využívání přechodných kovů při chemických transformacích během posledních několika desetiletí výrazně zasáhlo do podoby organické syntézy. Mezi kovy, které našly největší uplatnění, patří vedle palladia a ruthenia i rhodium. Do širšího povědomí se dostala především aplikace rhodia při hydrogenacích (Wilkinsonův katalyzátor, asymetrické hydrogenace – výroba L-DOPy) při průmyslově prováděných karbonylačních reakcích (Monsanto process, hydroformylace) a při katalyzovaném rozkladu diazolátek za vzniku karbenoidů. Možnosti využití rhodia jsou však mnohem větší. Přitom jsou reakce katalyzované rhodiovými komplexy z hlediska selektivity často komplementární k reakcím katalyzovaným rutinně využívaným palladiem. Kromě toho jsou známé i reakce, které jsou vlastní pouze rhodiu.

Kniha sumarizuje současný stav při využití reakcí katalyzovaných rhodiem. Je rozčleněna do 19 kapitol, každá se zabývá jinou oblastí chemie rhodia a je napsána odborníky v dané oblasti: **Rhodium-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation** (Y. Chi, W. Tang, X. Zhang); **Rhodium-Catalyzed Hydroboration and Related Reactions** (J. M. Brown); **Rhodium(I)-Catalyzed Asymmetric Addition of Organometallic Reagents to Electron-Deficient Olefins** (K. Yoshida, T. Hayashi); **Recent Advances in Rhodium(I)-Catalyzed Asymmetric Olefin Isomerization and Hydroacylation Reactions** (G. C. Fu); **Stereoselective Rhodium(I)-Catalyzed Hydroformylation and Silylformylation Reactions and their Application to Organic Synthesis** (J. L. Leighton); **Carbon-Carbon Bond-Forming Reactions Starting from Rh-H or Rh-Si Species** (I. Matsuda); **Rhodium(I)-Catalyzed Cycloisomerization and Cyclotrimerization Reactions** (M. Fujiwara, I. Ojima); **The Rhodium(I)-Catalyzed Alder-Ene Reaction** (K. M. Brummond, J. M. McCabe); **Rhodium-Catalyzed Nucleophilic Ring Cleaving Reactions of Allylic Ethers and Amines** (K. Fagnou); **Rhodium(I)-Catalyzed Allylic Substitution Reactions and their Applications to Target Directed Synthesis** (D. K. Leahy, P. A. Evans); **Rhodium(I)-Catalyzed [2+2+1] and [4+1] Carbocyclization Reactions** (N. Jeong); **Rhodium(I)-Catalyzed [4+2] and [4+2+2] Carbocyclizations** (J. R. Robinson); **Rhodium(I)-Catalyzed [5+2], [6+2] and [5+2+1] Cycloadditions: New Reactions for Organic Synthesis** (P. A. Wender, G. G. Gamber, T. J. Williams); **Rhodium(II)-Stabilized Carbenoids Containing Both Donor and Acceptor Substituents** (H. M. L. Davies, A. M. Walji); **Chiral Dirhodium(II) Carboxamides for Asymmetric Cyclopropanation and Carbon-**

Hydrogen Insertion Reactions (M. P. Doyle); **Cyclopentane Construction by Rhodium(II)-Mediated Intramolecular C-H Insertion** (D. F. Taber, P. V. Joshi); **Rhodium(II)-Catalyzed Oxidative Amination** (Ch. G. Espino, J. D. Bois); **Rearrangement Processes of Oxonium and Ammonium Ylides Formed by Rhodium(II)-Catalyzed Carbene Transfer** (F. G. West); **Rhodium(II)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloaddition Reactions** (R. M. Savitzky, D. J. Austin).

Kniha je velmi vydařené dílo, které ukazuje, kam až v současnosti organorhodiová chemie došla a k čemu všemu je jí možno v organické syntéze využít. Kniha výborně poslouží jako zdroj informací všem, kdo se zabývají syntetickou organickou chemií, a to jak na úrovni základního výzkumu, tak v průmyslu. Může se však stát i inspirací k dalšímu rozvoji syntetických metod založených na katalýze komplexy rhodia.

Dalimil Dvořák



Philip J. Kocienski:
Protecting Groups,

vyšel letos u Georg Thieme Verlag, Stuttgart, v brožovaném vydání za pouhých € 70.

Kniha má 668 stran a 1200 obrázků, ISBN 3-13-135603-0, v pevné vazbě (2003) ISBN 3-13-137003-3.

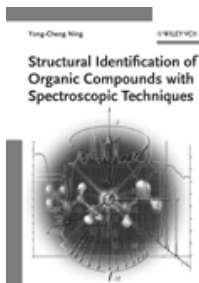
Ceněná dnes již „klasická“ příručka, která vychází vlastně již popáté je jednou ze základních pomůcek organického chemika. „Třetí“ vydání se vyznačuje m.j. zaměřením na relativně menší počet běžně používaných chránících skupin (ve srovnání např. s knihou T. W. Greene); zabývá se široce odstraněním chránící skupiny. Ve srovnání se druhým vydáním je reorganizována a doplněna. Přidána je kapitola o thiolových a fosfátových chránících skupinách. Počet schémat se zvýšil na 1200 a počet citací na 2270, se zaměřením na literaturu let 1990 až 2001. Doplněna byla barva.

„Protecting Groups“ je nedocenitelný souputník pro každou laboratoř. Přináší kritický přehled metodiky použití běžných chránících skupin. Tím se stává i pomůckou pro studium všude, kde se vyučuje organická chemie.

Knižka je rozdělena podle funkčních skupin a kromě syntézy se zaměřuje na odstranění i na filosofii jejich použití u složitých molekul, kde mnoho záleží na selektivitě a orthogonalitě. Každý typ chránící skupiny je diskutován stran podmínek odblokování, syntézy a charakteristických vlastností skupiny, jako je zejména NMR, tak, že uživatel danou skupinu může snadno identifikovat ve své molekule. Na konci každé kapitoly je seznam přehledných článků,

které se dané problematiky týkají. Barevná sazba strukturálních vzorců činí příručku velmi přehlednou.

Pavel Drašar



Ning, Yong-Cheng:
Structural Identification of Organic Compounds with Spectroscopic Techniques

vydaná Wiley-VCH, Weinheim jako 1. vydání 2005.

Stran 452, cena € 49.-,
ISBN 3-527-31240-4.

Toto extenzivní kompendium odborníka z Tsinghua Univerzity v Pekingu přináší přehled hlavních spektroskopických metod a zabývá se jak interpretací spekter, tak fyzikálními principy do značné hloubky, nezabředávajíc však do planého fyzikálního šovinismu. Do značné míry vyplňuje mezeru mezi knihami, které ukazují principy metod či se zabývají interpretací výsledků měření. Vedle základních měřicích metod přináší i řadu moderních experimentů v NMR, MS, IR a Ramanových spektrech, jako např. technika „pulsed-field gradient“, LC-

NMR, DOSY atd. Autor nabízí přešlá triků pro praktickou práci a poskytuje základní pravidla pro luštění spekter. Celá jedna kapitola je věnována určování konfigurací a konformací organických sloučenin a biomolekul. Jediné, co mi na knížce trochu vadilo je sazba strukturálních vzorců, která není ani jednotná, ani hezká.

Hlavní kapitoly svými názvy nejlépe dokreslí charakter knihy: An Introduction to Nuclear Magnetic Resonance; ^1H NMR Spectroscopy; ^{13}C NMR Spectroscopy; Application of Pulse Sequences and Two-dimensional NMR Spectroscopy, Organic Mass Spectrometry

Interpretation of Mass Spectra; Infrared Spectroscopy and Raman Spectroscopy; Structural Identification of Organic Compounds by a Combination of Spectra; Determination of Configuration and Conformation of Organic Compounds by Spectroscopic Methods; Product Operation Formalism for the Treatment of Pulse Sequence; IR Characteristic Absorption Frequencies of Common Functional Groups; Subject Index (Spectroscopic Methods and Theories).

Kniha jako tato by neměla chybět v knihovně moderního chemika.

Pavel Drašar

ZENTIVA

VÚFB a.s.

si Vás dovoluje pozvat na 5. odbornou konferenci s mezinárodní účastí

„Moderní metody v syntéze a analýze aktivních farmaceutických substancí“

Konference se koná ve dnech 23. a 24. listopadu 2005 v kongresovém sále Obchodního centra firmy Zentiva, U kabelovny 130, Praha 10.

Tématické okruhy letošní konference jsou:

- asymetrické reakce, enantioselektivní katalýza,
- enzymatické metody v přípravě opticky aktivních látek,
- pokroky v syntéze ve vybraných skupinách léčiv,
- moderní analytické metody v hodnocení aktivních farmaceutických substancí.

Program bude upřesněn v červenci 2005 na stránkách www.vufb.cz.

Přihlášky či své dotazy prosím zasílejte na schneiderova@zentiva.cz (tel. 267 243 705).

Za organizační výbor konference
Ing. Miroslav Kuchař, DrSc.



Invited Lecture Series

Topic: Organic Synthesis

Novel N-, O-, S-, and C-Acylation and Related Reactions. Peptides and More

Acylbenzotriazoles, are excellent N-acylating agents. Importantly they can be used in partially aqueous solutions, which enable the acylation of amino acids without the need to prepare esters soluble in organic solvents. Di-, tri-, and tetrapeptides have thus been prepared.

Acylbenzotriazoles are also efficient agents for O- and S- acylation reactions which occur in high yield. α -Aminoacyl derivatives of terpenes, lipids, and steroids will be reported. C-Acylation by RCOBt allows the efficient preparation of a wide variety of bifunctional compounds.

Speaker: Professor Alan R. Katritzky

Center for Heterocyclic Compounds,
University of Florida, Gainesville, USA

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 10:00 am



ÚOCHB AV ČR

June 24, 2005

Invited Lecture Series

Topic: Self-Organization Chemistry

Self-Organization and Constitutional Dynamic Chemistry

Design and Selection

Speaker: Professor Jean-Marie Lehn

ISIS, Université Louis Pasteur, Strasbourg, and
College de France, Paris, France

ÚOCHB AV ČR

Ústav organické chemie a biochemie AV ČR
Flemingovo nám. 2, Praha 6

Lecture Hall 3:00 pm

The top Annual Conference for
Europe's Younger Chemical Researchers



Brno



Torino 2004*



Torino 2004*



Torino 2004*



Torino 2004*

The 2005 Younger European Chemists' Conference - Brno 2005

30 August - 4 September 2005 at Hotel Continental, Brno, The Czech Republic
in association with Masaryk University, Brno and the Czech Chemical Society

Programme:

Poster Sessions

Short Talks by Younger Researchers

Networking (with Czech beer and
Moravian wine!)

Keynote Lectures

See website for details

Industrial Visit to PLIVA Lachema

Excursion to Moravian UNESCO
World Heritage Sites

Competition for the 2005 Europa
Medal and €1,000 Prize for Europe's
Top Younger Chemical Researcher,
and for the Runner-Up Awards

Scope of the Conference:

From fundamental molecular level
chemistry right through to large scale
chemical processing technology, and
for younger chemists, chemical
engineers and chemical technologists
in the age range c. 21 to 35 years
(see reverse for more details)

Full Details:

At website www.setforeurope.org
or www.s-f-e.org and at navigation
button **Brno 2005** from where the
Conference Leaflet can be
downloaded.

Application is solely by electronic
means at **Electronic Submission**

Deadline for Applications:

Friday 27 May 2005

Principal Contact:

Dr Eric Wharton
Director and Co-ordinator
SET for EUROPE/Chemistry 2005
1 The Green, Chilton, Didcot, Oxon,
OX11 0SD, United Kingdom

E: ericw@setforeurope.org
or ew@s-f-e.org
Fax: ++44 (0)1235 820568
(see reverse for more details)



PLIVA Lachema

EPSRC



OBSAH		CONTENTS	
ÚVODNÍK	401	EDITORIAL	401
REFERÁTY		REVIEW ARTICLES	
Mikrobiálna produkcia palivového etanolu: baktérie alebo kvasinky?	402	Microbial Production of Fuel Ethanol: Bacteria or Yeasts?	402
M. Rebroš, M. Rosenberg, L. Krištofiková a R. Stloukal		M. Rebroš, M. Rosenberg, L. Krištofiková, and R. Stloukal	
Úloha anorganických a organických látok při syntéze zeolitů	411	Influence of Organic and Inorganic Molecules in the Zeolite Synthesis	411
G. Košová		G. Košová	
Možnosti přípravy α-diketónů a α-diketónových monomérů	421	Methods of Preparation of α-Diketones and α-Diketone Monomers	421
J. Mosnáček a I. Lukáč		J. Mosnáček and I. Lukáč	
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY		LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS	
Testování adsorbentů pro odstraňování organických látek z odpadních plynů	431	Testing of Adsorbents for Removal of Volatile Organic Compounds from Exhaust Gases	431
E. Jurová, K. Ciahotný a K. Lepková		E. Jurová, K. Ciahotný, and K. Lepková	
Stanovenie stopových množstiev Co^{2+} v podzemných vodách metódami molekulovej a atómovej spektrometrie po prekoncentracii	437	Trace Analysis of Co(II) in Underground Water by Spectrophotometric and AAS Methods after Preconcentration	437
D. Oktavec, P. Májek, V. Vrábek a J. Lehotay		D. Oktavec, P. Májek, V. Vrábek, and J. Lehotay	
CHEMICKÝ PRŮMYSL		CHEMICAL INDUSTRY	
Komplexní výzkum pyrolýzy uhlovodíků v Chemopetrolu Litvínov	443	Complex Research of Hydrocarbon Pyrolysis in the Chemopetrol Litvínov Plant	443
T. Herink, Z. Bělohav, P. Zámstný, J. Doskočil, J. Lederer a P. Svoboda		T. Herink, Z. Bělohav, P. Zámstný, J. Doskočil, J. Lederer, and P. Svoboda	
RECENZE	447	BOOK REVIEWS	447

CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 99 (2005), čís./no. 6 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 129, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 115 • ISSN 0009-2770, ISSN 1213-7103 (e-verze) • evidenční číslo MK ČR E 321 • Vydává Česká společnost chemická jako časopis Asociace českých chemických společností ve spolupráci s VŠCHT v Praze, s ČSPCH a ÚOCHB AV ČR za finanční podpory Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • IČO 444715 • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUCÍ REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTOŘI/ EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Hettflejš, P. Holý, J. Horák, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke; Bulletin: M. Bláhová, I. Valterová; Webové stránky: R. Liboska, P. Zámstný • ZAHRANIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTOŘI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), V. Větvicka (USA), L. Opletal (Hradec Králové) • KONZULTANT/CONSULTANT: J. Kahovec • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: R. Rápková • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, Z. Havlas, I. Kadlecová, J. Káš, J. Koubek, T. Mišek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, V. Růžicka, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420 221 082 370, fax +420 222 220 184, e-mail: chem.listy@csvts.cz • INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY, PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL A INZERCE/INFORMATION ADS: Sekretariát ČSCH, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; t el/fax +420 222 220 184, e-mail: mblahova@csvts.cz, simanek@csvts.cz • PLNÁ VERZE NA INTERNETU/FULL VERSION ON URL: http://chemicke-listy.vscht.cz • TISK: České Tiskárny, s.r.o., Ráby 14, 533 52 Staré Hradiště; SAZBA, ZLOM: ČSCH, Chemické listy • Copyright © 2005 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 147 Kč, roční plně předplatné 2005 (12 čísel) 1512 Kč, individuální členské předplatné pro členy ČSCH 756 Kč. Roční předplatné ve Slovenské republice 80 EUR (doručování via SCHS), individuální členské předplatné pro členy ČSCH 60 EUR (doručování via SCHS), 225 EUR (individuální doručování) • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2005 (12 issues) 225 EUR • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use • Pokyny pro autory najdete v čísle 1/2002 a na internetu, zkratky časopisů v čísle 10/97 na str. 911 • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu; v rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností • Dáno do tisku 26.5.2005.