

ÚSPECH A PROBLÉMY S METYL-TERC.BUTYLÉTEROM AKO KOMPONENTOM NA ZVÝŠENIE OKTÁNOVÉHO ČÍSLA BENZÍNOV

Doc. Ing. Milan Králik, CSc.^a,

Prof. Ing. Vendelín Macho, DrSc.^b, Ing. Jozef Mikulec, CSc.^c

^{a)} Slovenská technická univerzita, Chemickotechnologická fakulta,
Račianskeho 9, 812 37 Bratislava 1, SR

^{b)} Trenčianska univerzita, Fakulta priemyselných technológií,
T. Vansovej 1054/45, 020 32 Púchov, SR

^{c)} Slovnaft VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, 824 12 Bratislava 23, SR

**Success and Problems with Methyl-tert.butylether
as a component for enhancing octane level of gasolines**

Milan Králika, Vendelín Macho, Jozef Mikulec

^{a)} Slovak University of Technology, Faculty of chemical
Technology, Račianskeho 9, SK-812 37 Bratislava,
Slovak Republic

^{b)} Trenčín University, Faculty of Industrial Technologies,
T. Vansovej 1054/45, SK-020 32 Púchov, Slovak Republic

^{c)} Slovnaft VÚRUP, a. s., Vlčie hrdlo, Bratislava 23,
SK-824 12, Slovak Republic

Abstract

Gasolines reformulated with alkylethers exhibit a higher Octane number, as well, as the combustion proceeds with a lower formation of carbon monoxide and partly oxidised hydrocarbons. Besides these positive effects, these gasolines pollute environment in higher extent than gasolines containing only hydrocarbons. This statement is particularly valid for gasolines containing methyl-tert.butylether (MTBE). Due to high volatility and solubility in water, MTBE strongly contaminates air and water sources. The presented contribution underlines necessity of higher attention and responsibility to treatment of gasolines (production, storage, leakage of underground tanks, dosing, catalytic converters of automobile exhausts). Challenges to MTBE, e.g. higher alkylethers, and alcohols, are also discussed. Increased importance of ethanol as a component of gasolines, or as an alternative fuel is forecasted.

Key words: Gasolines, MTBE

Hoci primárne zdroje na výrobu benzínov sú obmedzené (odhad zásob ropy podľa [1, 2] na cca 50 rokov pri takej spotrebe ako v súčasnosti), i napriek hľadaniu nových alternatívnych palív, dá sa predpokladať, že benzíny, ktorých základ tvoria kvapalné uhlívodíky, budú sa ešte používať najmenej nadchádzajúcich 20 – 40 rokov. Toto konštatovanie vychádza z faktov, že s kvapalnými palivami sa jednoducho manipuluje, palivá majú vysokú

výhrevnosť, motory, na základe dlhodobého vývoja a použitia, majú vysokú mechanicko-teplnú účinnosť pri minimalizovanej tvorbe emisií, pričom emisie sa dajú ešte výrazne znížiť použitím trojfunkčných katalyzátorov [3].

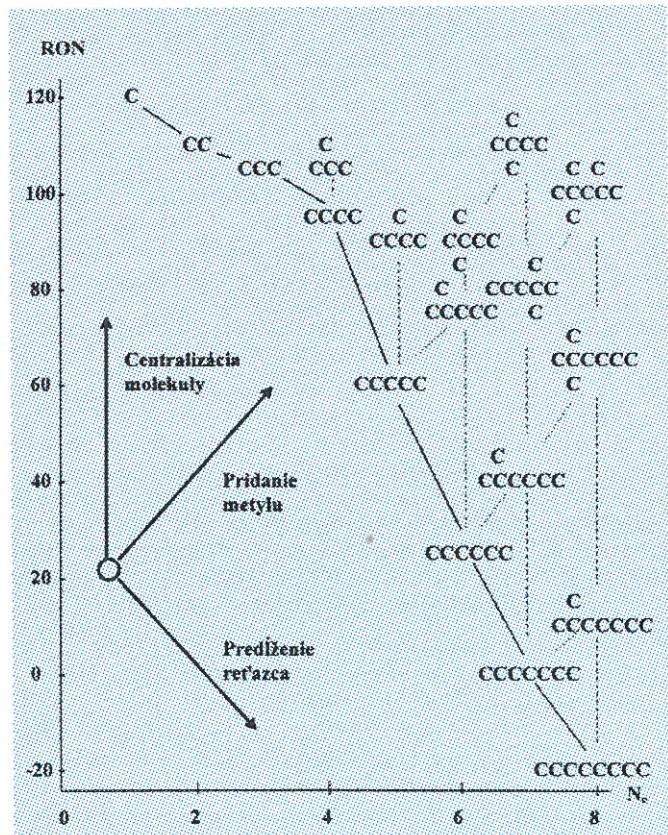
Tak, ako iné „výdobytky“ civilizácie, aj použitie motorových vozidiel prinieslo so sebou okrem pokroku aj negatívny dopad na životné prostredie. Celosvetovo sa zvyšujúci počet „autokilometrov“ [4] podčiarkuje potrebu veľmi seriózneho prístupu k problematike vývoja a použitia benzínov.

Cieľom tohto príspevku je stručná analýza a diskusia použitia kyslíkatých zlúčenín ako komponentov, ktoré zvyšujú oktánové číslo benzínov a zabezpečujú dokonalejšie spaľovanie (menšia tvorba toxicických látok pri optimálnej mechanicko-teplnej účinnosti motoru). Dôraz je na methyl-terc.butylether (MTBE), ktorý sa v súčasnosti používa v najširšom meradle, pričom sú diskutované aj ďalšie alkyl-terc.butyletery a alkoholy ako alternatívy voči MTBE.

1. Moderné autobenzíny

Formulovanie požiadaviek na moderné autobenzíny vychádza najmä z teórie horenia [5, 6, 7], požiadavky na vysokú výhrevnosť, vysokú účinnosť motoru a flexibilitu pri rôznych teplotách, nízkych korozívnych vlastností [2], nízkej toxicity tak komponentov benzínu, ako aj spalín [2], pri minimálnej výslednej cene benzínu.

Jeden zo základných sledovaných parametrov hodnotenia benzínov je oktánové číslo [2], ktoré odzráža schopnosť paliva umožniť prácu motoru pri vysokom kompresnom pomere (čím vyšší kompresný pomer, tým vyššia účinnosť). Závislosť oktánového čísla od štruktúry (obr. 1) dokumentuje všeobecne známu skutočnosť, že najvyššie oktánové čísla majú rozvetvené uhlívodíky. Ďalšie požiadavky na moderné autobenzíny vyplývajú z minimalizácie toxicity spalín. Zniženie obsahu uhlívodíkov, oxidov dusíka a CO



Obr. 1: Závislosť oktánového čísla stanoveného podľa výskumnnej metódy Research Octane Number (RON) na molekulovej štrukture uhlívodíkov [8], N_c počet atómov uhlívodíka.

v spalinách sa dosahuje pomocou trojfunkčných katalyzátorov [3], ktoré však vyžadujú, aby v benzíne bol nízky obsah zlúčenín síry (menej ako 100 mg/dm³), fosforu (menej ako 0,02 mg/dm³) a fáz-kých kovov (napr. olova menej ako 0,1 mg/dm³). Aby sa znížila tvorba CO priamo pri spaľovaní vo valci motora, pri optimálnom pomere vzduch/palivo, sú vhodné kyslíkaté zlúčeniny, najmä za prítomnosti čo len nepatrnych prímesí vody.

2. Kyslíkaté zlúčeniny v benzínoch

Z dôvodu vysokého oktánového čísla a cenovej dostupnosti ako kyslíkaté zlúčeniny sa najčastejšie používajú alkoholy a étery [2]. Použitie alkoholov je stále obmedzené v dôsledku nedostatočnej miešateľnosti s uhl'ovodíkmi (metanol maximálne do 5 hm. % bez aditív, etanol do 20 %), toxicity (metanol) a ich ceny (napr. etanol 2 – 3krát drahší ako uhl'ovodíkové komponenty benzínov).

Di-alkylétery, najmä methyl-terc.butyléter, nachádzajú doteraz najširšie uplatnenie. V tab. 1 sú zosumarizované niektoré hlavné vlastnosti tak éterov, ako i alkoholov a niektorých uhl'ovodíkov. Na posúdenie prchavosti zložiek benzínov (prchavé zložky – ľahký štart studeného motora, ale väčšie zaťaženie životného prostredia) slúži hodnota RVP (pozri vysvetlivku k tabuľke 1), resp. závis-

losť tlaku nasýtených pár v širšom rozsahu teplôt (obr. 2). Vysoký tlak nasýtených pár MTBE, jeho rozpustnosť vo vode a toxicita si vynutili orientovanie výskumu syntézy a aplikácie éterov s vyššou mólou hmotnosťou. Nakoľko problémov použitia MTBE sme si boli vedomí už v minulosti (70. a 80. roky), príprave takýchto éterov sme venovali značnú pozornosť [9, 10]. V tab. 2 sú uvedené niektoré výsledky zo syntézy alkyl-terc.butyléterov. Z tejto tabuľky je zrejmé, že za podobných reakčných podmienok je možné takéto étery pomerne pohodlne pripraviť. Príprave vyšších éterov je venovaná veľká pozornosť aj zo strany výrobcov palív. Jeden z ostatne zaregistrovaných príspevkov je opis prípravy oktyl-metyl-éterov [11].

Pomerne vysoké oktánové číslo etanolu (tab. 1) a jeho nízka toxicita predurčujú túto zlúčeninu ako stále perspektívny komponent palív, resp. aj priame použitie ako paliva. Nevýhodou použitia čistého etanolu je nízka flexibilita výkonu bežného motoru za rôznych podmienok, čo vyžaduje špeciálne úpravy. Napriek tomu, produkcia etanolu a jeho využitie stále rastie (v celosvetovom meradle 3×10^6 t v roku 1996 oproti cca 500×10^6 t benzínov). Najčastejšie použitie má etanol v Brazílii, z krajín Európy je na prvom mieste Francúzsko. V USA sa etanol momentálne považuje ako najlepšia náhrada za MTBE.

TABUĽKA 1: VLASTNOSTI NIEKTORÝCH ZLÚČENIN, KTORÉ SÚ ZLOŽKOU BENZÍNU, RESP. MÔŽU BYŤ POUŽITÉ AKO ALTERNATÍVNE PALIVA

Zložka	Mw [g/mol]	B _{p,101} [°C]	P [°] [kPa] ^a	RON	solW [w/w %]
n-heptán	100.2	98	10.1	0	0.0001
224-TMP ^b	114.2	98	11.1	100	0.0002
benzén	78.1	80	22.6	98	0.072
toluén	92.1	112	7.2	124	0.052
MTBE ^c	88.2	55	53.8	118	4.8
ETBE ^d	102.2	70	26.9	118	1.2
IPRTBE ^e	116.2	n.a.	n.a.	111	n.a.
IBTBE	130.2	n.a.	n.a.	103	n.a.
TAME ^f	102.2	86	18.3	111	1.1
MeOH ^g	32.0	65	31.9	133	∞
EtOH	46.1	82	16	129	∞
tBuOH	74.1	82	12.4	107	∞

^a Tlak nasýtených pár čistej zložky pri 38 °C je ekvivalentná hodnota RVP (Reid Vapor Pressure), ktorá slúži na hodnotenie prchavosti benzénov, ^b 2,2,4-trimetylpentán, ^c methyl-terc.butyléter, ^d ethyl-terc.butyléter, ^e izopropyl-terc.butyléter, ^f izoterti-butyléter, ^g terc.amyl-metyléter, ^h metanol, ⁱ etanol, ^j tert.butanol, (n.a. nenájdené)

3. Toxicita komponentov benzínu

Benzíny, reformulované MTBE, otvorili novú etapu v sledovaní toxicity zlúčenín, ktoré tvoria benzín. Zlúčeniny sa najčastejšie delia na [2, 12]:

- a) jedovaté a škodlivé zlúčeniny
- b) potenciálne škodlivé zlúčeniny.

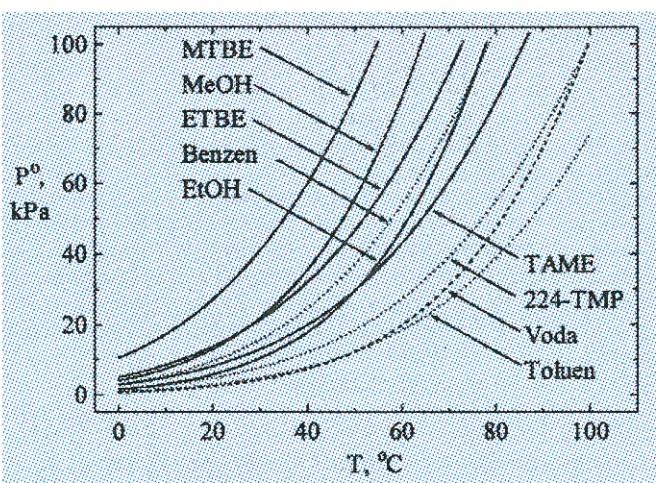
Typickým predstaviteľom skupiny (a) sú benzén, halogenované uhl'ovodíky, nenasýtené uhl'ovodíky, nitrozolúčeniny a pod. Do skupiny (b) patria nasýtené uhl'ovodíky, vyššie alkoholy a étery.

Škodlivosť zlúčeniny je zvyčajne tým vyššia, čím je vyššia hydrofóbnosť zlúčenín, čo sa hodnotí pomocou oktanol/voda rozdeľovacieho koeficienta K_{ow} [13]. Hydrofóbnosť (vyššia toxicity) a potenciálna škodlivosť zlúčeniny sú v čiastočnom rozpore, ak sa zoberie do úvahy rozpustnosť vo vode (vyššia hydrofóbnosť – nižšia rozpustnosť). Prirodzene, v prípade prchavých zlúčenín (tzv. Volatile Organic Compounds – VOC), napr. nižšie nenasýtené uhl'ovodíky, je hlavnou cestou intoxikácie vdychovanie pár a v tomto prípade je hydrofóbnosť dominantným faktorom toxicity. S ohľadom

na hydrofóbnosť (nízku rozpustnosť vo vode), pomerne nízky tlak nasýtených pár, pomerne vysoké oktánové číslo a výrobné náklady, sa ako najvhodnejšie komponenty benzínov javia rozvetvené nenasýtené uhl'ovodíky C₆ – C₁₀, menej vhodné sú deriváty benzénu (toluén, xylény).

Pri posudzovaní toxicity je potrebné brať do úvahy aj medziprodukty, ktoré sa vytvárajú pri transformácii zlúčenín na vzduchu, resp. biologickým odbúraním [14, 15, 16]. V prípade MTBE sú to najmä terc.butylester kyseliny mravčej (nie je veľmi reaktívny), acetón (tiež nie je veľmi reaktívny), 2-methoxy-2-metylpropanal (veľmi reaktívny), formaldehyd (veľmi reaktívny). Špeciálnu úlohu majú terc.butylvé radikály, ktoré sú pravdepodobne najviac zodpovedné za karcinogenitu zlúčenín, z ktorých takéto radikály môžu vznikať. V tejto súvislosti sa vynára aj otázka karcinogenity rozvetvených alkánov, napr. z 2,2,4-trimetylpentánu, z ktorého môže ľahko vzniknúť jeden, a za určitých podmienok, až dva takéto radikály. Prirodzene, nízka rozpustnosť vo vode a nízky tlak nasýtených pár potenciú karcinogenity rozvetvených uhl'ovodíkov značne znižujú.

Z hľadiska toxicity priaznivú pozíciu má opäť etanol, ktorý sa metabolizuje na acetaldehyd a následne na oxid uhličitý a vodu. Hoci etanol vo väčších jednorázových dávkach a prípadne dlhšej



Obr. 2: Závislosť tlaku (P°) nasýtených pár od teploty (T); čiarkované sú označené s vodou nemiešateľné komponenty. MTBE - methyl-terc.butyléter, MeOH - metanol, ETBE - ethyl-terc.butyléter, EtOH - etanol, TAME - terc.amyl-metyléter, 2,2,4-TMP - 2,2,4-trimetylpentán.

TABUĽKA 2: VPLV ŠTRUKTURY ALKOHOLU NA KONVERZIU IZOBUTÉNU (x_B), KONVERZIU ALKOHOLU (x_A), A SELEKTIVITY TVORBЫ ALKYL-TERC.BUTYLETERU (s_e), DIIZOBUTÉNOV (s_{Bz}) A TERC.BUTYLALKOHOLU (s_{BA}) VO VSADZKOVÝCH IZOCHRÓNNYCH (150 min) EXPERIMENTOCH PRI 85 ± 0.5 °C, ZAČIATOČNÝ TLAK 0.8 MPa N₂; 1 mol IZOBUTÉNU A 1 mol ALKOHOLU; 5 g KATALYZATORA (OSTION KS V H⁺ FORME – MAKROPORÉZNY SULFÓNOVANÝ POLY(STYRÉN-DIVINYLBENZÉN) 0.3-1.2 mm, 5 meq/g IONOVÝMENNÁ KAPACITA).

Alkohol	x_B [%]	x_A [%]	s_e [%]	s_{Bz} [%]	s_{BA} [%]
MeOH ^a	82.6	93.3	97.6	0.2	2.3
EtOH ^b	81.8	79.1	95.9	0.4	3.4
nPrOH ^c	81.9	79.3	96.2	0.1	3.7
nBuOH ^d	90.6	85.4	92.5	3.7	3.8
nAmOH ^e	97.0	86.9	87.7	5.2	7.1
nC7OH ^f	86.2	77.2	85.3	5.3	9.4
2EtC6OH ^g	93.7	71.7	70.0	12.0	18.0
nC9OH ^h	78.9	68.1	81.1	7.7	11.2
nC12-14OH ⁱ	57.0	52.9	87.5	4.2	8.4

^a metanol, ^b etanol, ^c n-propanol, ^d n-butanol, ^e amyl alkohol, ^f n-heptanol, ^g 2-etyl-hexanol, ^h nonyl alkohol, ⁱ zmes primárnych lineárnych C12-C14 alkoholov.

expozícií pôsobí jedovato (najmä cez acetaldehyd), resp. až karinogénne [16], jeho potencia je predsa len najnižšia z doteraz diskutovaných zlúčenín.

4. Príbeh MTBE

V masovom meradle sa MTBE začal pridávať do benzínov v USA až v roku 1990 [2, 12], pričom jeho koncentrácia bola 10 – 15 hm. %. Positívny účinok, vyjadrený redukciónou tvorby CO (na menej ako 25 % oproti benzínom bez MTBE, resp. všeobecne kyslíkatých zlúčenín) [12], však začal byť prevažovaný negatívnymi efektami. V roku 1995 sa našli stopy MTBE aj v oblastiach veľmi vzdialených od zdrojov MTBE (Aljaška) a po zistení priamych (vysoké koncentrácie – nad 500 mg/l vo vode) aj potenciálnych karcinogénnych účinkov (koncentrácie cca 1-10 µm/l) sa v USA zdvihla veľká vlna odporu proti MTBE. Sformovali sa tzv. „Oxybuster“ skupiny, ktoré postupne presviedčajú o potrebe zákazu používania MTBE. V publikáciách Squillaca [14] a Vajdaniho [15, 16] sú opísané výsledky testov a je nimi ukázané, že dlhodobá expozícia MTBE (pracovníci na čerpacích staniciach, autopravovne) aj v malých koncentráciách (okolo 1 µg/l vody) dochádza k zdravotným problémom a následne k mutagénnym zmenám buniek [15]. Na základe zistenia únikov MTBE a jeho negatívnych účinkov, okrem iných opatrení, v USA viac ako 1 mil. podzemných nádrží bol zatvorený a ďalší 1 mil. bol zrekonštruovaný (od roku 1988 [12]). V Kalifornii bol prijatý zákon o zákaze používania MTBE od 1. 1. 2003 a hoci boli najskôr diskusie o tomto zákone, posledné informácie [17] potvrdzujú, že tento zákon vstúpi do platnosti. Vážnosť tohto rozhodnutia je dokumentovaná aj vyhlásením firmy TASCO (najväčší producent MTBE v Kalifornii), že sa pripravujú na zrušenie výroby MTBE.

V celosvetovom meradle sa však výroba MTBE ešte bude pravdepodobne značne zvyšovať (20×10^6 t v roku 1997 [18]), lebo tažko predpokladá, že nové prevádzky, často veľkej kapacity (napr. 0.5×10^6 t/y v petrochemickom komplexe DUGAS v Jebel Ali – Arabské emiráty, spustené v roku 1997, spustenie výroby MTBE v Slovnafte v roku 1999, resp. 2000 a pod.) sa v krátkom čase zatvoria. Teda, musíme sa naučiť s MTBE určité obdobie „spolunažívať“, čo v technickom vyjadrení znamená:

- a)** vysokú disciplínu pri výrobe – minimalizácia únikov
- b)** bezpečná manipulácia, transport a skladovanie – sledovanie množstva MTBE vo vzduchu a pôde, odsávanie, adsorpcia
- c)** bezpečné tankovanie benzínov, reformulovaných MTBE – dávkovacie pištole s odsávaním
- d)** adsorpcia MTBE z nádrží automobilov
- e)** likvidácia zvyškov MTBE vo výfukových plynoch pomocou katalytických konvertorov

Možno povedať, že moderné podniky, čerpacie stanice a automobily spĺňajú všetky uvedené požiadavky. Výrobcovia katalyzátorov uvádzajú viac ako 99 % účinnosť likvidácie zvyškov MTBE v emisných plynoch [19].

Vo vzťahu k použitiu MTBE, je pozitívna informácia [20] o adaptovaní pôdnich mikroorganizmov, ktoré sú schopné metabolizovať MTBE a jemu podobné látky. Hoci priamo tým nie je riešený vplyv toxicity MTBE, predsa len je to určité uspokojenie, že MTBE sa nezaradí medzi moderné chemické produkty, ktoré na začiatku používania boli typické svojimi výbornými úžitkovými vlastnosťami, a neskôr sa zistil ich fažký dopad na životné prostredie a problémy pri ich likvidácii (napr. ako v prípade chlórovaných uhlívodíkov).

5. Záver

Napriek sprísneným opatreniam na výrobu, manipuláciu a skladovanie benzínov reformulovaných MTBE, dá sa očakávať, podobne ako v Kalifornii, celosvetový tlak na zníženie, resp. zastavenie výroby MTBE. Preto treba riešiť náhradu výroby MTBE za iné étery, resp. iné kyslíkaté zlúčeniny. Perspektívou má etyl-terc.butyleter, izobutyl-terc.butyleter [10], terc.amylmetyleter, prípadne iné C₅ – C₉ methyl- a etylétery. Zaujímavá je aj kombinácia éterov, napr. Ignatius a spol. [21] uvádzajú väčšie zníženie emisií pri použíti zmesi TAME a MTBE ako čistého MTBE pri tom istom hmotn. obsahu kyslíka v benzíne. Z hľadiska technologickej nie je zásadný problém prechod na výrobu týchto éterov na existujúcich jednotkách na výrobu MTBE (najčastejšie kyslo-katalyzovaná eterifikácia na sulfónovaných polystyrén-divinylbenzénových živiciach [9, 10, 22]); prirodzené, treba rešpektovať iné podmienky na optimálne realizovanie procesu (väčšia hydrofóbnosť vyšších olefínov a vznikajúcich éterov, iné delenie reakčnej zmesi v katalytickej rektifikácii a pod. [22, 23]). Väčším problémom však je dostupnosť medziproduktov, napr. C₈ olefínov. Táto skutočnosť je ešte podčiarknutá faktom, že čím dlhšie alkylové reťazce sú v éteri, tým ho je potrebné viac na reformulovanie benzínu (optimálny obsah kyslíka viazaného v komponentoch benzínu je cca 2 hmotn. %).

S ohľadom na uvedené skutočnosti, a najmä po očakávanom zvýšení ceny ropných komponentov benzínu, sa dá predpokladať väčšie uplatnenie etanolu, ktorého výhodou, okrem vyššie diskutovaných priaznivých technických a toxicických vlastností, je aj možnosť výroby z obnoviteľných zdrojov, resp. aj z odpadov.

Náročné technické riešenia na manipuláciu s benzínom, reformulovaným nízkovrúčimi étermi, zvyšujú atraktívnosť iných alternatívnych palív, najmä stlačeného plynu („Compressed natural Gas“ – CNG), resp. skvapalneného plynu („Liquified petroleum gas“ – LPG).

LITERATÚRA

- [1] Oil and Energy Trends, July 16th, 1999, pp.16-23.
 [2] B. Hamilton, Gasoline FAQ, Internet WEB site, B. Hamilton@irl.cri.nz, 30 March 1996.
 [3] C. Taylor, Automobile Catalytic Converters, in: Catalysis-Science and Technology, Vol. 5 (J. R. Anderson, M. Boudart, Eds.) Akademie-Verlag Berlin, Heidelberg 1984, pp. 119-170.
 [4] C. F. S. Dunn, Responding to the Threat of Climate Change, in: State of the World 1998, A Worldwatch Institute Report on Progress Toward a Sustainable Society (L. Starke, Ed.), W.W.Norton & Company, New York, London, 1998, pp. 113-130.
 [5] J. Warnatz, U. Maas, R. W. Dibble, Combustion, Physical and Chemical Fundamentals, Modelling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation, Springer – Verlag Berlin, Heidelberg 1996.
 [6] J. P. Longwell, Interface between Fuels and Combustion, in: Fossil Fuel Combustion, A Source Book (W. Bartok, A. F. Sarofilm, Eds.), Wiley, New York, 1991, pp. 3-48.
 [7] F. L. Dryer, The Phenomenology of Modeling Combustion Chemistry, in: Fossil Fuel Combustion, A Source Book (W. Bartok, A. F. Sarofilm, Eds.), Wiley, New York, 1991, pp. 121-214.
 [8] W. Lowell, Knocking Characteristics of Hydrocarbons, Ind. Eng. Chem. 40, 2388, 1948.
 [9] V. Macho, M. Kavala, M. Okresa, M. Polievka, Priprava alkyl-terc-butyleterov, Ropa a Uhlie, 24, 397- 409, 1982.
 [10] V. Macho, M. Kavala, M. Okresa, M. Polievka, Optimalizácia prípravy izobutyl-terc.butyleteru, Ropa a Uhlie, 24, 445- 452, 1982.
 [11] R. S. Karinen, O. I. Krause, in: Book of Abstracts EUROPACAT IV, 0/02/13, p. 29, Rimini, Sept. 5 – 10, 1999.
 [12] Questions & Answers about MTBE, U.S. Environmental Protection Agency / Office of Air and Radiation / Office of Mobile Sources / Fuels and energy Division, INTERNET, July 29, 1998.
 [13] J. W. Mc Farland, On the parabolic relationship between drug potency and hydrophobicity, J. Med. Chem. 13, 1092-1196, 1970.
 [14] P.J. Squillace, J. F. Pankov, N. E. Korte, J. S Zogorski, Environmental Behaviour and Fate of Methyl tert-Butyl Ether (MTBE), USGS science for a changing world, NAWQA, Fact Sheet FS-203-96 (Revised 2/98), INTERNET: http://wwwvares.er.usgs.gov/nawqa_home.html.
 [15] A. Vojdani, G. Narnatalla, N. Brautbar, Methyl tertiary-Butyl Ether Antibodies among Gasoline Service Station Attendants, in: Preventive Strategies for Living in a Chemical World, Vol. 837 of the Annals of the New York Academy of Sciences, December 26, 1997, pp. 96-103.
 [16] A. Vojdani, N. Brautbar, Contaminated drinking water with MTBE and gasoline: immunological and cellular effects, Eur. J. Oncol., 3(3), 191-199, 1998.
 [17] N. Brautbar, E-mail informácia, Los Angeles, september 1999.
 [18] K. Weissermel, H.J. Arpe, Industrial Organic Chemistry, Third Completely Revised Edition, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1997.
 [19] M. W. Twigg, Developments in Emission Control Technology, Platinum Metals Rev. 43 (1), 28, 1999.
 [20] European Chemical News, 19-25 October 1998, p. 57.
 [21] J. Ignatius, H. Jarvelin, P. Lindqvist, Use TAME and Havier ethers to improve gasoline properties, Hydrocarbon Processing, February 1995, pp. 51-53.
 [22] I. Miracca, L. Tagliabue, R. Trotta, Multitubular reactors for etherifications, Chem. Eng. Sci., 51(10), 2349-2358, 1998.
 [23] J. A. Linnekoski, A. O. I. Krause, L. K. Struckmann, Etherification of isoamylenes with ion exchange resin, Appl. Catal. A: General 170, 117-126, 1998.

SÚČASNÉ TRENDY V ČISTENÍ ODPADOVÝCH VÔD – FOTOKATALYTICKÝ ROZKLAD FENOLU NA IMOBILIZOVANOM OXIDE TITANIČITOM

Vlasta Brezová^{a)}, Alžbeta Blažková^{b)}, Ľudovít Karpinský^{b)}

^{a)} Katedra fyzikálnej chémie, Chemickotechnologická fakulta STU,
Radlinského 9, 812 37 Bratislava,
e-mail: brezova@cvtstu.cvst.stuba.sk

^{b)} Katedra polygrafie a aplikovanej fotochémie, Chemickotechnologická
fakulta STU, Radlinského 9, 812 37 Bratislava 1

Abstract

The photoactivity of the supported TiO₂ and Mⁿ⁺/TiO₂ (Mⁿ⁺ = Li⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Ce³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Mn²⁺ and Pt⁰) layers fixed on glass fibres by sol-gel technique, was tested in the reaction of

phenol degradation. The photoactivity of the materials prepared is strongly dependent on the character and concentration of dopant. The best results in the phenol decomposition were obtained for dopant-free TiO₂, Li⁺/TiO₂, Zn²⁺/TiO₂ and Pt⁰/TiO₂ (Pt content < 5 molar % Pt⁰:Ti⁴⁺). However, using Pt⁰/TiO₂ layers we observed slower decomposition of hydroquinone, which is produced immediately by phenol hydroxylation. The presence of Co³⁺, Cr³⁺, Ce³⁺, Mn²⁺, Al³⁺ and Fe³⁺ ions in the TiO₂ photocatalyst (5 % molar Mⁿ⁺:Ti⁴⁺) has detrimental effect on its photoactivity.

Key words: TiO₂, photocatalysis, phenol mineralization, immobilized photocatalysts

Narastajúce znečistenie pozemných a podzemných vôd toxic-kými zlúčeninami, ktoré sú len veľmi obtiažne degradovateľné biologickými procesmi, vytvára potrebu štúdia nových procesov a technológií čistenia vôd [1-4]. Štúdium heterogénnych reakcií na povrchu polovodičov iniciovanych žiareniom, t. j. fotoelektrochémických, fotokatalytických reakcií, zaznamenalo v poslednom desaťročí mimoriadny rozvoj. Príčinou tohto vývinu je výnimočná rozmanitosť reakcií, ktoré možno na ožiarených polovodičových povrchoch realizovať. Výskumy sa dnes sústredujú na rozklad vody na vodík a kyslík, na nekonvenčné postupy v organickej syntéze a predovšetkým na čistenie odpadových vôd od organických i anorganických toxicických zlúčenín [1-5].

Pri ožarovaní polovodičového kryštálu žiareniom, ktorého energia je dostatočná na excitáciu valenčných elektrónov polovodiča, sa vytvárajú vo valenčnom páse centrá kladného náboja (diera, h⁺) a vo vodivostnom páse centrá záporného náboja (elektrón, e⁻). Ak sa vhodnou voľbou experimentálnych podmienok podarí obmedziť neefektívnu spätnú rekombináciu elektrón-diera, potom môžu fotogenerované nosiče náboja vstupovať do redox reakcií so zlúčeninami prítomnými v systéme [1].