

Jarosław Markowski, Wojciech Krasodomski, Michał Pajda, Wojciech Mazela

Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w syntezie substancji powierzchniowo czynnych

Praca jest kontynuacją badań przedstawionych w artykule *Ocena możliwości syntezy substancji powierzchniowo czynnych w polu promieniowania mikrofalowego*. Opisano wyniki badań laboratoryjnych nad możliwością wspomagania promieniowaniem mikrofalowym syntez substancji powierzchniowo czynnych, mających zastosowanie w przemyśle naftowym, a szczególnie w produkcji paliw.

Słowa kluczowe: zasada Mannicha, detergent, mikrofałe, poliizobutylenobursztynoimid.

The use of microwave irradiation in the synthesis of surfactants

The work is a continuation of studies presented in the article *Evaluation of the use of microwave irradiation for surfactants synthesis*. Described are laboratory results on the possibility of supporting microwave irradiation synthesis of surfactants, applicable in the oil industry, and particularly in the production of fuels.

Key words: Mannich base, detergent, microwave, polyisobutylenesuccinimide.

Wspomaganie promieniowaniem mikrofalowym syntezy związków organicznych – substancji powierzchniowo czynnych czy polimerów jest przedmiotem wielu prac [2, 3]. Substancje detergentowe, takie jak zasady Mannicha lub poliizobutylenobursztynoimidy, wykorzystywane są w przemyśle naftowym szczególnie jako składniki dodatków do paliw [5, 6, 7].

Dużą zaletą procesów prowadzonych w polu promieniowania mikrofalowego jest to, że przebiegają one znacznie szybciej niż procesy tradycyjne [1], więc wpisują się w ogólnoswiatowy trend polegający na obniżaniu kosztów oraz obciążenia środowiska naturalnego.

Kontynuując wykonywane w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym badania [4, 6, 7], zaplanowano próby otrzymania próbek substancji powierzchniowo czynnych, będących zasadami Mannicha i poliizobutylenobursztynoimidami.

Syntezy prowadzono w reaktorze mikrofalowym Milestone MicroSYNTH (1000 W), zaopatrzonym w czujniki podczerwieni oraz mieszadło magnetyczne.

Otrzymane substancje zostały scharakteryzowane w zakresie właściwości fizykochemicznych, a następnie przebadane pod kątem kompatybilności z olejem napędowym.

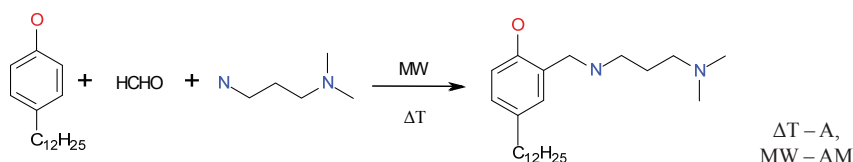
Do identyfikacji uzyskanych produktów wykorzystano spektroskopię IR (spektrometr FT-IR Thermo Nicolet iS10 z sondą ATR w celu zarejestrowania widm IR), do oznaczenia właściwości powierzchniowo czynnych użyto tensjometru Krüss K11, a do pomiaru wielkości cząstek otrzymanych substancji – aparat Zetasizer Nano S.

W trakcie badań zastosowano odczynniki firm Sigma-Aldrich (4-dodecylofenol, tlenek styrenu, 3-(dimetyloamino)-1-propylamina), Merck Chemicals (formaldehyd roztwór 36÷38%), Sinosteel Anshan (PIBSA T739) oraz paliwo bazowe firmy Haltermann.

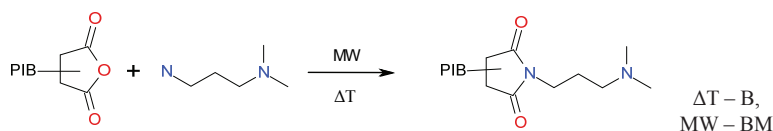
Syntezy w skali laboratoryjnej wybranych substancji powierzchniowo czynnych

Na rysunkach 1–3 przedstawiających przeprowadzone syntez symbolami A, B, C oznaczono produkty syntez

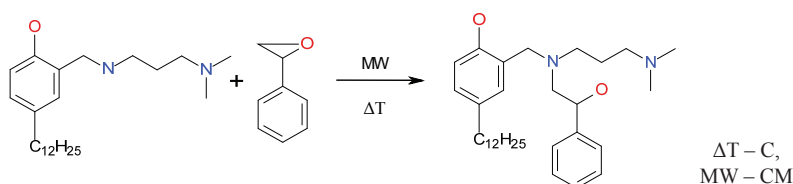
klasycznych, natomiast symbolami AM, BM, CM produkty syntez mikrofalowych.



Rys. 1. Schemat otrzymywania dodatków A i AM



Rys. 2. Schemat otrzymywania dodatków B i BM



Rys. 3. Schemat otrzymywania dodatków C i CM

Syntezy w reaktorze mikrofalowym

Synteza dodatku AM

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkraplacz, umieszczono 0,1 mola aminy oraz 0,1 mola dodecylofenolu, rozpuszczone w alkoholu. Kolbę postawiono na mieszadle magnetycznym znajdującym się w reaktorze mikrofalowym Milestone MicroSYNTH. W ciągu 4 minut mieszaninę reakcyjną podgrzano do 60°C i rozpoczęto, trwające 4 minuty, wkraplanie 0,1 mola wodnego roztworu formaldehydu. W trakcie wkraplania temperatura mieszaniny podniosła się do 64÷66°C. Po jego zakończeniu temperatura została podniesiona, w czasie 4 minut, do 80°C i oddestylowano alkohol, dodając jednocześnie taką samą ilość ksyleny, jaką odebrano alkoholu. Następnie podniesiono temperaturę do 145°C, czyli do wartości, w której następuje oddestylowanie wprowadzonej i otrzymanej w trakcie reakcji wody. W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez 20 minut. Średnia moc mikrofal podczas eksperymentu wyniosła 267 W.

Synteza dodatku BM

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkraplacz, umieszczono

0,01 mola bezwodnika poliizobutylenobursztynowego i rozpuszczalnik. Kolbę postawiono na mieszadle magnetycznym znajdującym się w reaktorze mikrofalowym Milestone MicroSYNTH. W ciągu 5 minut mieszaninę reakcyjną podgrzano do 70°C i rozpoczęto, trwające 4 minuty, wkraplanie 0,01 mola aminy w rozpuszczalniku. Po zakończeniu wkraplania temperatura została podniesiona, w czasie 8 minut, do 130°C. W tej temperaturze następuje oddestylowanie otrzymanej w trakcie reakcji wody. Mieszaninę utrzymywano w niej przez 20 minut. Średnia moc mikrofal podczas eksperymentu wyniosła 448 W.

Synteza dodatku CM

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkraplacz, umieszczono 0,1 mola dodatku AM rozpuszczonego w alkoholu. Kolbę postawiono na mieszadle magnetycznym znajdującym się w reaktorze mikrofalowym Milestone MicroSYNTH. W ciągu 5 minut mieszaninę podgrzano do 60°C i wstrzyknięto 0,1 mola tlenu styrenu. Po dodaniu tlenu temperatura została podniesiona, w czasie 2 minut, do 68°C. W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez 20 minut. Średnia moc mikrofal podczas eksperymentu wyniosła 326 W.

Syntezy przeprowadzone metodą klasyczną

Synteza dodatku A

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkraplacz, umieszczono 0,1 mola aminy oraz 0,1 mola dodecylofenolu,

rozpuszczone w alkoholu. Kolbę wstawiono do łaźni olejowej znajdującej się na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do 60°C i rozpoczęto, trwające 4 minuty, wkraplanie 0,1 mola wodnego roztworu formaldehydu.

Po zakończeniu wkrapiania temperatura została podniesiona do 80°C i oddestylowano alkohol, dodając jednocześnie taką samą ilość ksyłenu, jaką odebrano alkoholu. Podniesiono temperaturę do 145°C, do wartości, w której następuje oddestylowanie wprowadzonej i otrzymanej w trakcie reakcji wody. W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez 180 minut.

Synteza dodatku B

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkrapacz, umieszczono 0,01 mola bezwodnika poliizobutylenobursztynowego i rozpuszczalnik. Kolbę wstawiono do łaźni olejowej, znajdującej się na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do 70°C i rozpoczęto, trwające 4 minuty,

wkrapianie 0,01 mola aminy w rozpuszczalniku. Po zakończeniu wkrapiania temperatura została podniesiona do 130°C, do wartości, w której następuje oddestylowanie otrzymanej w trakcie reakcji wody. W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez 180 minut.

Synteza dodatku C

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej, zaopatrzonej w chłodnicę zwrotną i wkrapacz, umieszczono 0,1 mola dodatku A rozpuszczonego w alkoholu. Kolbę wstawiono do łaźni olejowej znajdującej się na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do 60°C i wstrzyknięto 0,1 mola tlenu styrenu. Po dodaniu tlenu temperatura została podniesiona do 68°C. W tej temperaturze mieszanina była utrzymywana przez 360 minut.

Monitorowanie postępu reakcji za pomocą spektroskopii IR

Ocenę tego, czy zaszła reakcja, prowadzono za pomocą techniki spektroskopii w podczerwieni. Rejestrowano widma mieszaniny reakcyjnej przed i po reakcji.

Dodatki A i AM

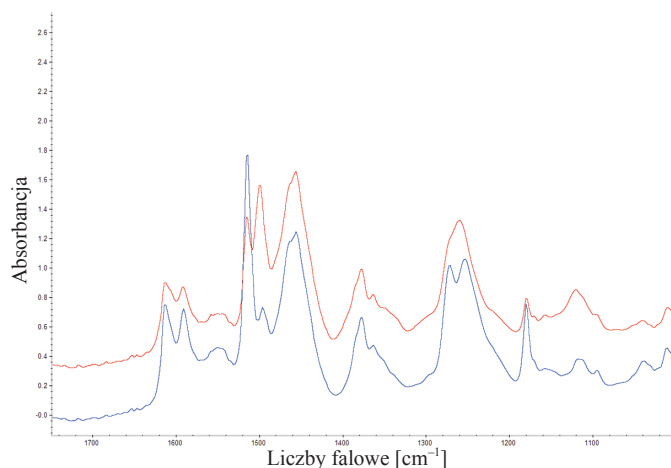
Analiza widm w podczerwieni rejestrowanych w czasie prowadzenia syntezy dodatku A oraz tego samego dodatku otrzymanego w reaktorze mikrofalowym AM pozwoliła na wytypowanie zakresu spektralnego 1300–1200 cm⁻¹, w którym najwyraźniej widoczne są zmiany w strukturze widm. Na rysunkach 4 i 5 przedstawione zostały widma w podczerwieni na początku syntezy i po jej zakończeniu.

Dodatki B i BM

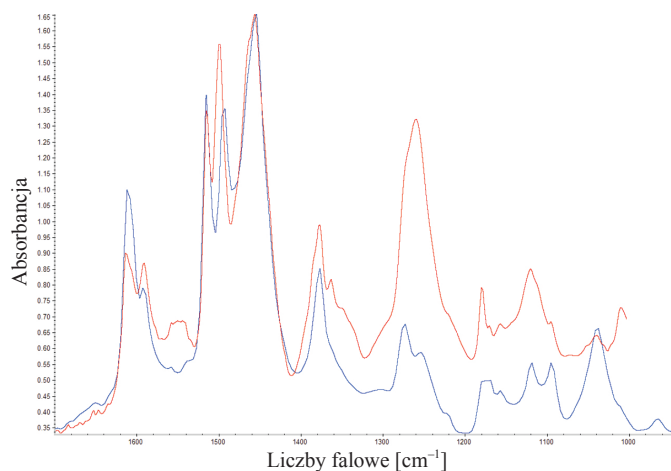
Analiza widm w podczerwieni rejestrowanych w czasie prowadzenia syntezy dodatków B i BM pozwoliła na wytypowanie zakresu spektralnego 1900–1600 cm⁻¹, w którym najwyraźniej widoczne są zmiany w strukturze widm, dokładnie widać zanik pasma grupy bezwodnikowej przy 1800 cm⁻¹ i pojawienie się pasma grupy imidowej przy 1701 cm⁻¹. Na rysunkach 6 i 7 przedstawione zostały widma IR w podczerwieni na początku syntezy i po jej zakończeniu.

Dodatki C i CM

Analiza widm w podczerwieni rejestrowanych w czasie prowadzenia syntezy dodatków C i CM pozwoliła na wytypowanie zakresu spektralnego 1360–1180 cm⁻¹, w którym zwiększa się intensywność pasm charakterystycznych dla amin trzeciorzędowych. Widoczny jest również wzrost intensywności pasm 900–650 cm⁻¹, charakterystycznych dla pierścieni aromatycznych.

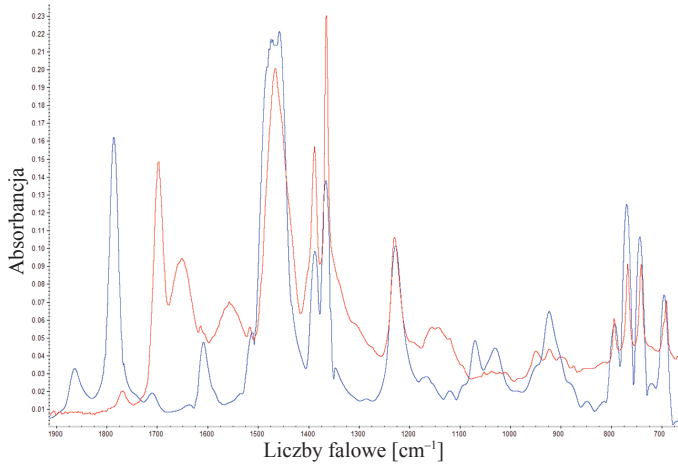


Rys. 4. Widmo IR próbki dodatku A (niebieskie przed reakcją, czerwone po reakcji)

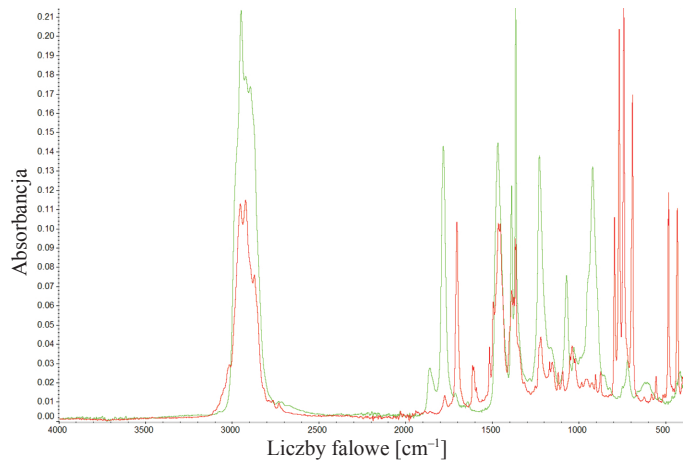


Rys. 5. Widmo IR próbki dodatku AM (niebieskie przed reakcją, czerwone po reakcji)

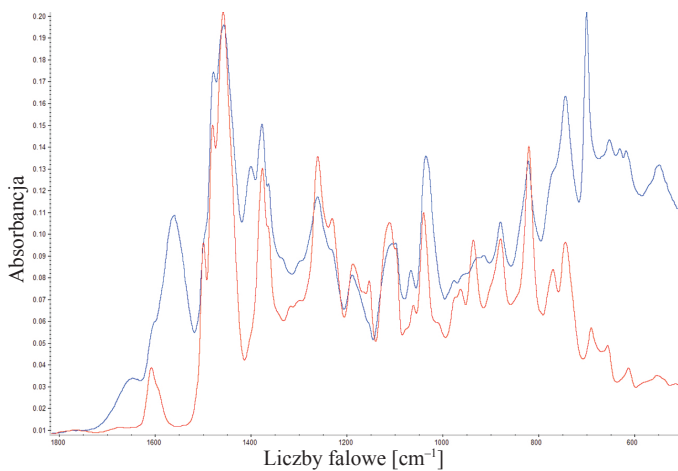
Na rysunkach 8 i 9 przedstawione zostały widma IR w podczerwieni na początku syntezy i po jej zakończeniu.



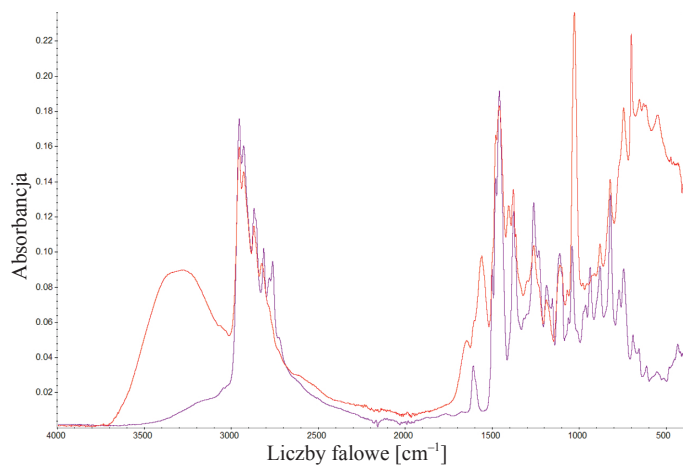
Rys. 6. Widmo IR próbki dodatku B (niebieskie przed reakcją, czerwone po reakcji)



Rys. 7. Widmo IR próbki dodatku BM (zielone przed reakcją, czerwone po reakcji)



Rys. 8. Widmo IR próbki dodatku C (niebieskie przed reakcją, czerwone po reakcji)

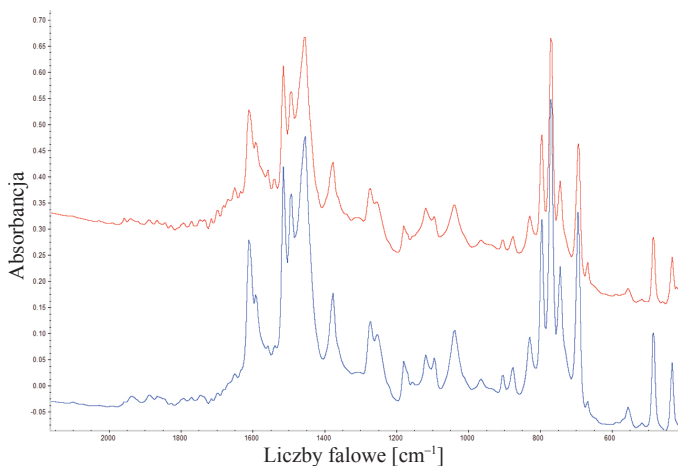


Rys. 9. Widmo IR próbki dodatku CM (fioletowe przed reakcją, czerwone po reakcji)

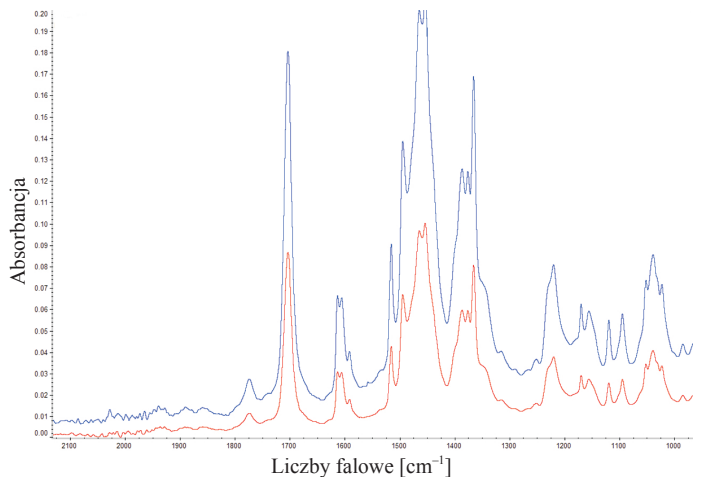
Porównanie widm produktów syntez

W celu określenia, czy substancje otrzymane w sposób klasyczny i w reaktorze mikrofalowym są takie same, porównano ich widma zarejestrowane w podczerwieni.

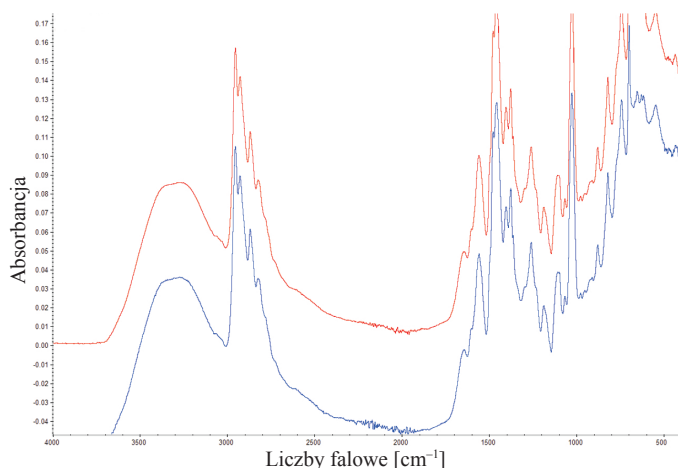
Na rysunkach 10, 11 i 12 można zaobserwować, że analizowane substancje są do siebie bardzo zbliżone, gdyż ich widma są prawie jednakowe. Różnice w intensywności pików wynikają z grubości warstwy badanej próbki.



Rys. 10. Widmo IR próbki dodatków A i AM



Rys. 11. Widmo IR próbki dodatków B i BM



Rys. 12. Widmo IR próbki dodatków C i CM

Badanie właściwości powierzchniowo czynnych otrzymanych dodatków

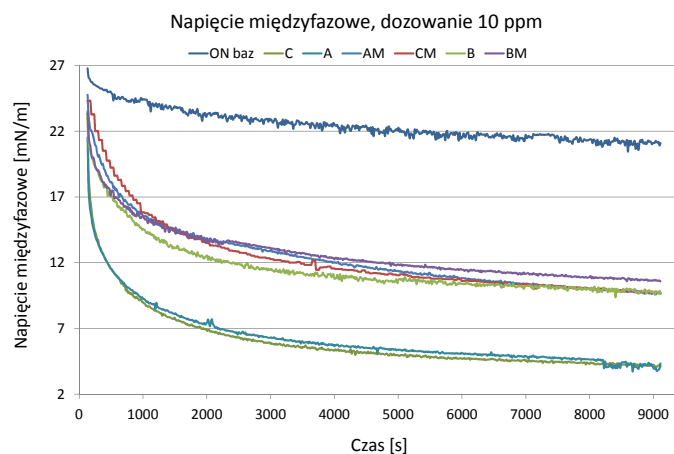
W celu określenia właściwości powierzchniowo czynnych uzyskanych substancji detergentowych przeprowadzono pomiar napięcia międzyfazowego oleju napędowego bazowego i oleju napędowego uszlachetnionego zsyntetyzowanymi dodatkami.

Ze względu na to, że osiągnięcie stanu równowagi układu woda–olej napędowy z dodatkiem substancji powierzchniowo czynnych trwałoby nawet do kilkudziesięciu godzin i dla każdej z badanych substancji byłby to inny czas, przyjęto, że wszystkie pomiary będą zakończone po upływie 9000 sekund i zostanie porównany wynik osiągnięty po tym czasie. Wszystkie pomiary przeprowadzono, wykorzystując bazowe paliwo uszlachetnione 10 mg/kg detergentów. W tabelicy 1 zaprezentowano otrzymane wyniki pomiarów napięcia międzyfazowego badanych układów, natomiast na rysunku 13 przedstawiono wykres przebiegu zmian tego napięcia w czasie badania.

Uzyskane wyniki świadczą o tym, że otrzymane detergenty mają bardzo dobre właściwości powierzchniowo czynne. Zazwyczaj do tego typu pomiarów stosuje się paliwo bazowe uszlachetnione 100 mg dodatków na kilogram paliwa, natomiast w tym przypadku wystarczyło jedynie 10 mg, a otrzymane wartości napięć plasują się w zakresie 4–11 mN/m, co jest bardzo dobrym rezultatem. Niewielkie różnice w wynikach otrzymanych dla tego samego typu substancji uzyskanych w sposób konwencjonalny i za pomocą promieniowania mikrofalowego świadczą o podobnej strukturze tych związków.

Tablica 1. Wartości napięcia międzyfazowego badanych układów po 9000 s

Próbka	Napięcie międzyfazowe po 9000 s [mN/m]	Odchylenie standardowe z ostatnich 5 pomiarów
Paliwo bazowe	21,09	0,100
A	4,34	0,204
B	9,62	0,083
C	4,10	0,055
AM	9,64	0,037
BM	10,57	0,033
CM	9,74	0,008



Rys. 13. Wykres przebiegu zmian napięcia międzyfazowego w czasie

Badanie wielkości cząstek otrzymanych dodatków

Przy zastosowaniu metody DLS (*dynamic light scattering*, dynamicznego rozpraszania światła) oznaczono wielkość cząstek zsyntetyzowanych detergentów oraz stopień polidispersyjności badanych próbek. Wyniki zamieszczono w tabelicy 2.

Wielkości cząstek substancji tego samego typu otrzymanych w sposób klasyczny i w reaktorze mikrofalowym są do siebie bardzo zbliżone, co może świadczyć o tym, że są to bardzo podobne lub identyczne związki.

Bardzo wysokie wyniki współczynników polidispersyjności

Tablica 2. Średnia wielkość cząstek i stopień polidispersyjności badanych substancji

Próbka	Wielkość cząstek [nm]	Stopień polidispersyjności
A	2003	0,284
B	3886	0,919
C	2327	0,720
AM	1984	0,198
BM	3924	0,920
CM	2159	0,804

wszystkich próbek związane są z charakterystyką surowców i przeprowadzonych syntez.

Najniższy stopień polidispersyjności wykazują dodatki A i AM, co związane jest z użyciem surowców o czystości analitycznej. W przypadku dodatków B i BM wykorzystano bezwodnik poliizobutylenobursztynowy o czystości technicznej, który jest nie do końca zdefiniowaną mieszaniną pochodnych bezwodnika bursztynowego zawierającą różnej długości łańcuchy poliizobutylenowe. Natomiast w przypadku próbek C i CM wysoki wynik spowodowany może być tym, że do syntezy tych dodatków wykorzystano próbki A i AM, które już charakteryzowały się znaczną polidispersyjnością.

Ocena kompatybilności paliwa uszlachetnionego zsyntetyzowanymi dodatkami metodą ITN 9.97

Do badania kompatybilności przygotowano próbki paliwa bazowego uszlachetnionego 100 mg/kg poszczególnych dodatków.

Badanie kompatybilności wykonywano w temperaturze pokojowej. Oceny badanych próbek przeprowadzono metodą ITN 9.97. Ocenie podlegała klarowność uszlachetnionego

paliwa, w skali od 1 do 8 (gdzie 1 to próbka klarowna), oraz obecność osadów, w skali od A do H (gdzie A oznacza brak osadu).

W trakcie badania nie zaobserwowano wyraźnych różnic w kompatybilności z badanym paliwem pomiędzy dodatkami otrzymanymi w sposób klasyczny i w reaktorze mikrofalowym.

Tablica 3. Wyniki oceny stabilności metodą ITN 9.97

Próbka	Dzień										
	1	2	3	4	7	8	9	10	11	14	15
A	1A	1A	1A	1A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A
B	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2A	2A	2A	2A	2A
C	1A	1A	1A	1A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A
AM	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2A
BM	1A	1A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A
CM	1A	1A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A	2A

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że wykorzystanie techniki mikrofalowej pozwala na uzyskanie substancji bardzo podobnych lub identycznych z otrzymywanymi w sposób klasyczny. Wyniki badań pozwalają również na stwierdzenie, że substancje te mają zbliżoną do siebie strukturę, wielkość cząstek i właściwości powierzchniowo czynne. Niepodważalną przewagą ogrzewania mikrofalowego jest radykalne skrócenie czasu reakcji (nawet z 6 godzin do 30 minut), a co za tym idzie – zmniejszenie energii potrzebnej do otrzymania tego samego typu produktów.

W przeciwieństwie do badań opisanych w poprzedniej pracy [4] produkty syntez prowadzonych w sposób klasyczny mają zbliżoną wielkość cząstek do tych otrzymanych w polu promieniowania mikrofalowego. Prawdopodobnie związane jest to z wykorzystaniem do syntez aminy zawierającej tylko jedną pierwszorzędową grupę aminową, co uniemożliwiło powstawanie oligomerów w trakcie długotrwałego ogrzewania w wysokich temperaturach, podczas gdy w poprzednich eksperymentach stosowano poliaminy zawierające dwie pierwszorzędowe grupy aminowe.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2015, nr 2, s. 97–103

Artykuł nadesłano do Redakcji 7.11.2014 r. Zatwierdzono do druku: 24.12.2014 r.

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt. *Wykorzystanie promieniowania mikrofalowego w syntezie substancji powierzchniowo czynnych* – praca INiG – PIB na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-52/14, nr zlecenia: 0052/TC/14.

Literatura

- [1] de la Hoz A., Diaz-Ortiz A., Moreno A.: *Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects*. Chemical Society Reviews 2005, vol. 34, pp. 164–178.
- [2] Kappe C. O., Dallinger D., Murphree S. S.: *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols*. Weinheim, Wiley-VCH, 2009.
- [3] Loupy A., de la Hoz A. (eds.): *Microwaves in Organic Synthesis*. Weinheim, Wiley-VCH, 2012.
- [4] Markowski J., Krasodomski W., Pajda M., Mazela W.: *Ocena możliwości syntezy substancji powierzchniowo czynnych w polu promieniowania mikrofalowego*. Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 27–36.
- [5] Stepień Z.: *Przyczyny i skutki tworzenia wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach silnikowych układów wysokociśnieniowego wtrysku paliwa*. Nafta-Gaz 2013, nr 3, s. 256–262.
- [6] Zak G., Ziemiński L., Stepień Z., Wojtasik M.: *Engine Testing of Novel Diesel Fuel Detergent–Dispersant Additives*. Fuel 2014, vol. 122, pp. 12–20.
- [7] Zak G., Ziemiński L., Stepień Z., Wojtasik M.: *Problemy związane z tworzeniem się osadów na elementach układów wtryskowych nowoczesnych silników Diesla – przyczyny, metody badań, przeciwdziałanie*. Nafta-Gaz 2013, nr 9, s. 702–708.



Mgr inż. Jarosław MARKOWSKI
Asystent w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: jaroslaw.markowski@inig.pl



Dr Wojciech KRASODOMSKI
Adiunkt; kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.krasodomski@inig.pl



Dr inż. Michał PAJDA
Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: michal.pajda@inig.pl



Dr inż. Wojciech MAZELA
Adiunkt, kierownik Laboratorium Nowych Technologii Odnawialnych.
Instytut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: wojciech.mazela@inig.pl

OFERTA

ZAKŁAD DODATKÓW I NOWYCH TECHNOLOGII CHEMICZNYCH

Zakres działania:

- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania:
 - » dodatków uszlachetniających do płynnych paliw węglowodorowych i biopaliw,
 - » dodatków stosowanych podczas wydobycia, transportu i magazynowania ropy naftowej i gazu ziemnego,
 - » dodatków do paliw stałych, ze szczególnym uwzględnieniem komponentów pochodzących ze źródeł alternatywnych (gliceryna, odpady, itp.),
 - » specjalistycznych środków stosowanych w przemyśle;
- ocena jakości i przydatności do stosowania oraz ekspertyzy i doradztwo w zakresie dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających do paliw i biopaliw;
- badania w zakresie nowych technologii chemicznych w przemyśle wydobywczym i rafineryjnym;
- badania niestandardowe i identyfikacyjne na potrzeby ekspertyzy;
- badania nad wykorzystaniem nanoproduktów w przemyśle wydobywczym i rafineryjnym, opracowywanie i doskonalenie ich technologii;
- opracowywanie i walidacja nowych metod analiz dodatków uszlachetniających do paliw, biopaliw, ropy naftowej i gazu ziemnego;
- badania właściwości fizykochemicznych dodatków uszlachetniających do paliw i olejów smarowych.



Kierownik: dr Leszek Ziemiński
Adres: ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków
Telefon: 12 617-75-27
Faks: 12 617-75-22
E-mail: leszek.ziemianski@inig.pl

