

Maria Łenyk, Grażyna Żak  
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

## Badanie właściwości powierzchniowych nowych dodatków detergentowo-dyspergujących i demulgujących

### Wstęp

Odpowiedni poziom jakości handlowych produktów naftowych uzyskuje się poprzez wprowadzanie do bazy węglowodorowej dodatków uszlachetniających – substancji poprawiających ich właściwości eksploatacyjne. Większość z tych dodatków to związki powierzchniowo-czynne, takie jak: detergenty, dyspergatory, demulgatory, dodatki poprawiające smarność itp. Przy opracowywaniu nowych dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających niezbędna jest możliwość określenia ich właściwości jako środków powierzchniowo-czynnych. Konieczna jest również ocena ich współdziałania z handlowymi dodatkami innych producentów, stosowanymi w pakietach dodatków uszlachetniających.

Na każdym etapie dystrybucji produktów naftowych istnieje możliwość ich kontaktu z wodą. Obecność wody wpływa na pogorszenie jakości tych produktów w zakresie właściwości przeciwkorozyjnych, skażenia mikrobiologicznego, tworzenia emulsji itd. Bazowe oleje napędowe bez znaczącego udziału biokomponentów nie

wykazują skłonności do mieszania się z wodą, natomiast uszlachetnione oleje napędowe zawierające detergenty i dyspergatory mogą wykazywać pogorszoną odporność na działanie wody. W celu przeciwdziałania temu zjawisku używa się dodatków zwanych demulgatorami, które powodują oddzielenie wody od paliwa.

W niniejszym artykule przedstawiono wyniki badań napięcia międzyfazowego układów woda/olej napędowy, uszlachetnionych nowymi dodatkami detergentowo-dyspergującymi i demulgującymi. Badania wykonano w ramach projektu badawczego finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego [4].

Badania przeprowadzono z wykorzystaniem tensjometrycznej metody pomiaru napięcia międzyfazowego na aparacie KRÜSS K11, z zastosowaniem metody płytkowej Wilhelmięgo. W badaniach zastosowano trzy dodatki detergentowo-dyspergujące, których syntezę przeprowadzono w laboratorium Zakładu Dodatków Uszlachetniających INiG oraz trzy handlowe dodatki demulgujące.

### Badania środków powierzchniowo-czynnych

Dodatki do produktów naftowych o działaniu detergentowo-dyspergującym i demulgującym to surfaktanty (akronim z angielskiego *surface active agent*). Termin ten określa cząstki, które oddziałują z powierzchnią międzyfazową. W budowie środków powierzchniowo-czynnych można wyróżnić dwie części, z których jedna wykazuje powinowactwo do jednej z faz, podczas gdy druga nie ma tej właściwości. Zatem w przypadku układu faz woda/

węglowodory składają się one z hydrofobowego „ogona” z przyłączoną polarną grupą hydrofilową, która może mieć charakter jonowy albo niejonowy. Surfaktanty używane są zarówno w układach wodnych, jak i niewodnych.

Molekuły surfaktantów rozpuszczone w niepolarnych rozpuszczalnikach ulegają asocjacji, tworząc micelle – zwane micelami odwróconymi. Określenie to pochodzi stąd, iż orientacja łańcuchów węglowodorowych i grup polarnych

jest odwrotna niż orientacja łańcuchów węglowodorowych surfaktantów w miceli w roztworze wodnym.

W micelach odwróconych grupy polarne są skierowane do środka miceli, a łańcuchy węglowodorowe w stronę fazy apolarnej (np. węglowodorowej).

Dodatek wody lub innego polarnego rozpuszczalnika stabilizuje taki układ. Woda ulega dyspersji i występuje w postaci kropelek otoczonych molekułami surfaktantu – w taki sposób, że grupy polarne znajdują się w fazie wodnej, a łańcuchy węglowodorowe pozostają w fazie węglowodorowej. W ten sposób powstaje mikroemulsja typu woda w oleju – W/O.

W literaturze można znaleźć wiele prac poświęconych badaniom środków powierzchniowo-czynnych. Badano [10, 11] napięcie międzyfazowe układów woda/olej napędowy zawierających dodatki detergentowe i demulgatory o różnej budowie chemicznej. Na podstawie równowagowych izoterm adsorpcji układów zawierających dodatki detergentowe porównywano ich właściwości powierzchniowe w zależności od poziomu dozowania. Stwierdzono, że niewielkie różnice w budowie chemicznej cząsteczek badanych dodatków silnie wpływają na wartości napięcia międzyfazowego. Związki, w których przeważają układy imidowe charakteryzują się dużo wyższą skutecznością w obniżaniu napięcia międzyfazowego niż związki, w których strukturze dominują grupy amidowe. Demulgatory zawierające związki krzemooorganiczne w mniejszym stopniu obniżają napięcie międzyfazowe niż demulgatory polieteryowe niezawierające krzemu.

W pracy [2] przedstawiono opis mechanizmu demulgowania. Proces adsorpcji demulgatora na granicy faz przebiega w dwóch etapach. W początkowym etapie cząsteczki demulgatora migrują do powierzchni międzyfazowej z obszarów przyległych, co odzwierciedlone jest w szybkim spadku wartości napięcia międzyfazowego. Stężenie demulgatora w warstwie bliskiej powierzchni międzyfazowej zmniejsza się, a kolejne cząsteczki surfaktantu dyfundują z wnętrza fazy organicznej. Dyfuzja dużych, polimerycznych substancji jest procesem powolnym, dlatego spadek napięcia międzyfazowego zmniejsza się wraz z czasem badania. Ostatecznie następuje nasycenie powierzchni międzyfazowej, czyli osiągnięcie stanu równowagi (napięcie międzyfazowe nie ulega dalszym zmianom). Szybkość dyfuzji cząsteczek demulgatora z wnętrza fazy organicznej do powierzchni międzyfazowej zwiększa się wraz ze wzrostem stężenia surfaktantu lub temperatury badanego układu.

W pracy [1] badano wpływ struktury chemicznej demulgatorów, ich stężenia, zawartości wody, temperatury

oraz wartości HLB (współczynnik równowagi hydrofilowo-lipofilowej) na procesy demulgowania w układach woda/ropa naftowa. Chemiczna struktura demulgatorów, którymi były pochodne bezwodnika maleinowego i kwasu oleinowego, odgrywa zasadniczą rolę w procesie demulgowania. Wzrost stężenia demulgatora zmniejsza czas potrzebny do całkowitej separacji faz, wzrost zawartości wody prowadzi do wzrostu szybkości koalescencji, natomiast podwyższenie temperatury z 30 do 60°C powoduje spadek lepkości – ułatwiający adsorpcję cząsteczek demulgatora na granicy faz i wzrost szybkości koalescencji.

Inni autorzy [7] badali takie zjawiska zachodzące na granicy faz woda/olej jak: napięcie międzyfazowe, czas życia i grubość filmu, etc. Ze wzrostem stężenia demulgatora, w pewnym zakresie, maleje napięcie międzyfazowe. Gdy stężenie demulgatora osiąga pewien poziom, napięcie międzyfazowe ulega drastycznej zmianie. Wodorozpuszczalne i olejorozpuszczalne demulgatory obniżają zarówno napięcie międzyfazowe, jak i elastyczność powierzchni międzyfazowej. Porównano systemy podobnych typów demulgatorów w celu stwierdzenia, że obniżenie napięcia i elastyczności powierzchni międzyfazowej poprawia właściwości demulgujące. Dla różnych typów demulgatorów wartość napięcia międzyfazowego nie wykazuje korelacji z właściwościami demulgującymi. Stwierdzono natomiast, że właściwość zwana elastycznością powierzchni międzyfazowej w najlepszy sposób koreluje z właściwościami demulgującymi. Elastyczność powierzchni międzyfazowej jest miarą wytrzymałości mechanicznej filmu i może być wykorzystana do oceny stabilności emulsji. Maleje ona, gdy demulgator ulega adsorpcji i wypiera środek emulgujący na granicy faz, co prowadzi do zmniejszenia siły i czasu życia filmu olejowego, jak również grubości tego filmu. Gdy grubość filmu osiąga pewną wartość krytyczną – film ulega zerwaniu.

W kolejnej pracy [6] badano następujące związki powierzchniowo-czynne: blokowe kopolimery COP1 i COP2 (które różniły się budową bloków kopolimerowych oraz stosunkiem tlenu etylenu do tlenu propylenu), kationowy poliakrylamid PAMC, poliakrylan sodu (PAS) oraz handlowe demulgatory i flokulanty. Przeprowadzono również badania procesu demulgowania i flokulacji. W pierwszym teście dodatki były dodawane do emulsji typu woda/olej i badano wpływ ich stężenia na stosunek ilości wydzielonej wody, do całkowitej objętości wody w teście butelkowym. Dozowanie dodatków było następujące: 10; 50 i 100 mg/l. Temperatura badania: 60°C. Najlepsze właściwości demulgujące wykazały dodatki przy dozowaniu 100 mg/l, a spośród badanych związków najlepsze działanie wyka-

zywał dodatek COP2, dla którego stosunek: tlenek etylenu/tlenek propylenu wynosi 0,52. W drugim teście handlowy flokulant oraz mieszanki wymienionych powyżej związków powierzchniowo-czynnych dodawano do emulsji typu olej/woda i po upływie 20 minut, za pomocą spektrometrii w nadfiolecie, badano całkowitą zawartość oleju i smaru (wyrażoną jako wydajność flokulacji) w próbce. Optymalne stężenie flokulanta wynosiło 50 mg/l. Najlepsze działanie wykazały zmieszane dodatki typu PAS i PAMC. Interakcja pomiędzy PAMC – o charakterze kationowym, z PAS – o charakterze anionowym, prowadzi do obniżenia napięcia powierzchniowego i przyspieszenia procesu flokulacji.

W następnej kolejności badano [9] zjawisko demulgowania emulsji woda/ropa naftowa z dodatkiem dendrymerów – amfifilowych blokowych kopolimerów, posiadających różną budowę strukturalną i różne grupy funkcyjne. Na granicy faz woda/olej grupy hydrofilowe kierują się do fazy polarnej, natomiast grupy hydrofobowe – w kierunku fazy olejowej. Grupy hydrofilowe przyłączają kropelki wody; następuje wówczas nagły spadek sił działających pomiędzy fazą wodną a olejową na powierzchni międzyfazowej i zachodzi proces demulgowania.

W kolejnej pracy [3] przedstawiono badania właściwości demulgujących trzech związków typu kopolimerów polisiloksanów, z których A i B to kopolimery blokowe polietoksylowany polidimetylosiloksan-polioksyetylen (zawartość POE odpowiednio: 55 i 40%), a C to polipropoksylowany polidimetylosiloksan (zawartość

PPO: 55%). Dozowanie demulgatorów: 100 mg/kg i 200 mg/kg. Badano zjawisko kinetyki procesu flokulacji (na aparacie Turbiscan MA 2000) dla emulsji typu W/O oraz elastyczność powierzchni międzyfazowej (metodą Langmuira). Wydajność procesu demulgowania mierzono za pomocą ilości wody wydzielonej z emulsji (wyrażonej w %). Dla dozowania 100 mg/kg dodatki typu A i B wykazują podobne działanie (ok. 80% wydzielonej wody po 1 h), natomiast dodatek typu C jest całkowicie nieskuteczny. Dla dozowania 200 mg/kg, wszystkie dodatki powodują rozbicie emulsji. Dla dodatku A wydajność przekracza 90%, dla B – 88%, a dla C – 73% po 1 h. Wyniki badania elastyczności powierzchni międzyfazowej i demulgowania wykazują zadowalającą korelację. Mechanizm działania demulgującego jest następujący: kopolimery zawierające hydrofilowy tlenek polietylenu i hydrofobowy silikon – jako bardziej aktywne powierzchniowo – wypierają naturalne surfaktanty (asfalteny) z granicy faz olej/woda i adsorbując się na powierzchni międzyfazowej odwracają gradient napięcia międzyfazowego oraz powodują destabilizację filmu.

Zbadano również [8] wpływ struktury chemicznej kopolimerów tlenków etylenu i tlenków propylenu na ich właściwości powierzchniowo-czynne oraz zdolności demulgujące. Stwierdzono, że zdolność do rozbijania emulsji wzrasta ze wzrostem udziału merów tlenku etylenu i zależy także od pozycji izomerów, która wpływa na równowagę hydrofilowo-lipofilową (HLB).

### Pomiar napięcia powierzchniowego i międzyfazowego

Najczęściej wykorzystywanymi metodami pomiaru napięcia wodnych lub organicznych roztworów środków powierzchniowo-czynnych i ich mieszanin zawierających środki powierzchniowo-czynne są metody polegające na odrywaniu przedmiotu (elementu pomiarowego) od powierzchni cieczy (pomiar siły odrywania przedmiotu wyciąganego z cieczy): metoda płytkowa Wilhelmięgo i metoda pierścieniowa du Noüy'ego.

W metodach pomiaru napięcia międzyfazowego polegających na odrywaniu elementu pomiarowego od powierzchni cieczy, pierścień lub płytka muszą być najpierw zwilżane cieczą o większym napięciu powierzchniowym, a dopiero potem mogą być zanurzane w fazie o mniejszym napięciu powierzchniowym. Metoda pomiaru napięcia międzyfazowego w przypadku zastosowania systemu cieczowego o wyższym napięciu powierzchniowym fazy cięższej – metoda z wyciąganiem elementu pomiarowego (*pull*) – przeprowadzana jest w dwóch etapach. W etapie

pierwszym element pomiarowy (płytką) tarowany jest w fazie lżejszej. W tym celu w naczynku pomiarowym umieszcza się badaną fazę lżejszą w ilości wystarczającej do całkowitego zanurzenia elementu pomiarowego, zanurza się w niej element pomiarowy w celu jego wytarowania, a następnie usuwa się naczynko pomiarowe z fazą lżejszą. W etapie drugim w naczynku pomiarowym umieszcza się fazę cięższą, podnosi się naczynko pomiarowe aż do uzyskania kontaktu elementu pomiarowego z fazą cięższą, a następnie na jej powierzchnię wprowadza się badaną fazę lekką i uruchamia procedurę pomiarową.

Jako narzędzie badań właściwości powierzchniowych detergentów i demulgatorów wybrano metodę płytkową Wilhelmięgo [5]. W odróżnieniu od metody pierścieniowej du Noüy'ego, w metodzie płytkowej element pomiarowy nie jest poruszany w trakcie prowadzenia pomiaru, co zapobiega zrywaniu filmu cieczy nawet dla układów o niskim napięciu międzyfazowym (poniżej 5 mN/m). Mniejsze

są również odchylenia standardowe dla serii kolejnych wartości pomiarowych – w porównaniu z metodą pierścieniową, w której ruch elementu pomiarowego zaburza stan równowagi badanego układu.

Współcześnie stosowane tensjometry pozwalają na wykorzystanie oprogramowania komputerowego z automatyczną rejestracją, co pozwala na dokonywanie pomiarów w funkcji czasu i zapewnia dużą powtarzalność wyników. Napięcie powierzchniowe w metodzie płytkowej jest obliczane według następującego wzoru:

$$\sigma = \frac{F}{L \cdot \cos \theta}$$

$\sigma$  – napięcie powierzchniowe [mN/m],  
 $F$  – siła oddziałująca na układ wagowy [N],  
 $L$  – długość zwilżania [m],  
 $\theta$  – kąt zwilżania.

Płytkę do pomiaru napięcia wykonana jest z szorstkiej platyny i jest całkowicie zwilżana, więc kąt zwilżania  $\theta$  jest praktycznie równy  $0^\circ$ . Wartość  $\cos \theta$  w opisanym przypadku jest bliska 1, a zatem w celu wyznaczenia wartości napięcia powierzchniowego pod uwagę powinna być brana tylko wartość zmierzonej siły i długość płytki. W przypadku metody płytkowej, w odróżnieniu od metody pierścieniowej, nie jest konieczne stosowanie korekcji, ze względu na masę podwieszoną cieczy.

### Stosowane materiały:

#### Zastosowane do badań paliwo bazowe

Tablica 1. Wybrane właściwości stosowanego do badań bazowego oleju napędowego niskosiarkowego PKN ORLEN Ekodiesel Ultra

Oznaczana cecha, jednostka	Wynik badania ± niepewność	Metoda badania
Liczba cetanowa	51,7 ± 3,0	PN-EN ISO 5165
Indeks cetanowy	51,9 ± 0,8	PN-EN ISO 4264
Gęstość w temperaturze 15°C [kg/m <sup>3</sup> ]	833,7 ± 0,35	PN-EN ISO 12185
Odporność na utlenianie [g/m <sup>3</sup> ]	1,0 ± 4,0	PN ISO 12205
Smarność, skorygowana średnica śladu zużycia w temp. 60°C [µm]	585 ± 52	PN-EN ISO 12156-01
Skład frakcyjny: do 250°C destyluje [% (V/V)] do 350°C destyluje [% (V/V)] 95% destyluje do temp. [°C]	40,8 ± 4,4 96,3 ± 2,2 343,7 ± 7,6	PN-EN ISO 3405
Lepkość kinematyczna w temperaturze 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	2,72 ± 0,01	PN-EN ISO 3104
Właściwości przeciwkorozyjne (woda destylowana), stopień korozji według skali NACE TM 02-72	silna E po 1 h	ASTM D 655 A
Temperatura zablokowania zimnego filtra, CFPP [°C]	-13 ± 2,5	PN-EN 116
Temperatura mętnienia [°C]	-7,6 ± 2,0	PN ISO 3015
Skłonność do pienienia: Całkowita objętość piany [ml] Czas zaniku piany [s]	100 ± 25 33,6 ± 16,8	NF M 07-075
Działanie wody na paliwo: Zmiana objętości warstwy wodnej [cm <sup>3</sup> ] Wygląd powierzchni międzyfazowej: pkt. Ocena wyglądu stopnia rozdziału faz: pkt.	0 1 2	PN-76/C-04057

#### Charakterystyka zastosowanych w badaniach środków powierzchniowo-czynnych

Zastosowane w badaniach trzy substancje o działaniu powierzchniowo-czynnym (detergenty: IA20, IA24 i IA26) zostały zsyntezowane w laboratorium TD.

Handlowe dodatki demulgujące (demulgatory A, B i C) oraz ich dozowania zostały wybrane na podstawie doświadczenia – wynikającego z wieloletniego stosowania tych dodatków do olejów napędowych, w poprzednich pracach badawczych i wdrożeniowych wykonywanych w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających INiG.



**Detergent IA20**

Syntezę detergentu IA20 przeprowadzono w laboratorium Zakładu Dodatków Uszlachetniających INiG. Jest to pochodna imidowa kwasu bursztynowego, o zawartości azotu wynoszącej  $2,35 \pm 0,17\%$  (*m/m*). Właściwości tego dodatku przedstawiono w Tabelcy 2. Badania przeprowadzono w INiG.

Tabelca 2. Właściwości dodatku detergentowego IA20

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	917,7	PN-EN ISO 12185
2.	Liczba zasadowa [mg KOH/g]	54,52	PN-76/C-04163

**Detergent IA24**

Syntezę detergentu IA24 również przeprowadzono w laboratorium Zakładu Dodatków Uszlachetniających INiG. Jest to pochodna imidowoamidowa kwasu bursztynowego, o zawartości azotu wynoszącej  $1,58 \pm 0,11\%$  (*m/m*). Właściwości tego dodatku przedstawiono w tabelcy 3. Badania przeprowadzono w INiG.

Tabelca 3. Właściwości dodatku detergentowego IA24

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	916,0	PN-EN ISO 12185
2.	Liczba zasadowa [mg KOH/g]	38,08	PN-76/C-04163

**Detergent IA 26**

Syntezę detergentu IA26 przeprowadzono w laboratorium Zakładu Dodatków Uszlachetniających INiG. Jest to pochodna imidowoamidowa kwasu bursztynowego, o zawartości azotu wynoszącej  $0,954 \pm 0,068\%$  (*m/m*). Właściwości tego dodatku przedstawiono w tabelcy 4.

Tabelca 4. Właściwości dodatku detergentowego IA26

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	913,6	PN-EN ISO 12185
2.	Liczba zasadowa [mg KOH/g]	18,78	PN-76/C-04163

**Demulgator A**

Demulgator A jest handlowym dodatkiem demulgującym zawierającym polieterowy kopolimer polisilikonu. Typowe właściwości demulgatora A przedstawiono w tabelcy 5.

Tabelca 5. Właściwości demulgatora A (dane producenta)

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	1050	PN-EN ISO 12185
2.	Temperatura zapłonu [°C]	> 61	PN-EN ISO 2719
3.	Zawartość krzemu [% ( <i>m/m</i> )]	17,8	ICP AES
4.	Lepkość kinematyczna, 25°C [mm <sup>2</sup> /s]	4000	ASTM D 445

**Demulgator B**

Demulgator B jest handlowym dodatkiem demulgującym zbudowanym z układów polieterowych, niezawierający krzemu. Typowe właściwości demulgatora przedstawiono w tabelcy 6.

Tabelca 6. Właściwości demulgatora B (dane producenta).

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 20°C [kg/m <sup>3</sup> ]	970	PN-EN ISO 12185
2.	Temperatura zapłonu [°C]	> 55	PN-EN ISO 2719
3.	Lepkość kinematyczna, 40°C [mm <sup>2</sup> /s]	> 10	ASTM D 445

**Demulgator C**

Demulgator C jest handlowym dodatkiem demulgującym zawierającym modyfikowany siloksan – oktametylocyklotetrasiloksan – oraz związki aromatyczne. Typowe właściwości tego demulgatora przedstawiono w tablicy 7.

Tablica 7. Właściwości demulgatora C (dane producenta)

Lp.	Właściwości	Wyniki badań	Metody badań
1.	Gęstość, 22°C [kg/m <sup>3</sup> ]	1037	PN-EN ISO 12185
2.	Temperatura zapłonu [°C]	> 55	PN-EN ISO 2719
3.	Zawartość krzemu* [% (m/m)]	2,9	ASTM D 5185

\*Badanie wykonano w INiG

**Woda odmineralizowana**

Do badań zastosowano wodę odmineralizowaną według SJ-3200 ZN-POCh, o przewodności elektrolitycznej właściwej w 20°C wynoszącej 0,133 mS/m (wymagania producenta: maks. 0,5 mS/m).

**Badania napięcia międzyfazowego układu woda/olej napędowy z dodatkiem detergentów**

Badania napięcia międzyfazowego próbek wykonano na tensjometrze KRÜSS K11, postępując zgodnie z instrukcją obsługi aparatu. Temperatura badania: 25°C.

Dla oleju napędowego bazowego, a następnie dla oleju bazowego uszlachetnionego dodatkami detergentowymi, dozując je w zakresie od 5 do 200 mg/kg, przeprowadzono badania napięcia międzyfazowego na granicy faz: woda-olej napędowy. Wartości mierzonego napięcia międzyfazowego powinny być przyjmowane po osiągnięciu stanu równowagi przez badane układy. Osiągnięcie tego stanu wymagałoby kilku lub kilkunastu godzin badań, jednak wielogodzinne prowadzenie pomiarów prowadzi do powstawania błędów związanych z adsorbowaniem się na powierzchni zanieczyszczeń, które z kolei prowadzą do błędnych wyników [10]. W celu wyeliminowania opisanego

zjawiska zdecydowano się przerywać pomiary po 8000 sekund. Wartości napięcia międzyfazowego osiągnane po tym czasie nie są wartościami osiąganymi w rzeczywistych stanach równowagi, ale pozwalają na porównywanie tych wartości w stanach zbliżonych do stanów równowagi.

Na rysunkach 1–3 przedstawiono krzywe zależności napięcia międzyfazowego od czasu badania, czyli od wieku powierzchni międzyfazowej.

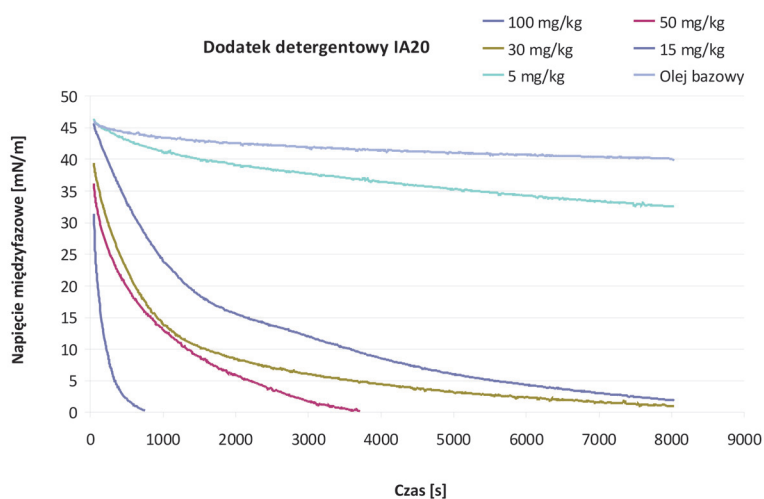
W tablicy 8 zebrano wyznaczone wartości napięcia międzyfazowego dla badanych układów po 8 tysiącach sekund.

Na rysunku 4 przedstawiono zależność napięcia międzyfazowego układów woda-olej napędowy zawierających detergenty: IA20, IA 24 oraz IA 26 od ich stężenia, czyli równowagowe izotermy adsorpcji, które pozwalają na porównanie skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego.

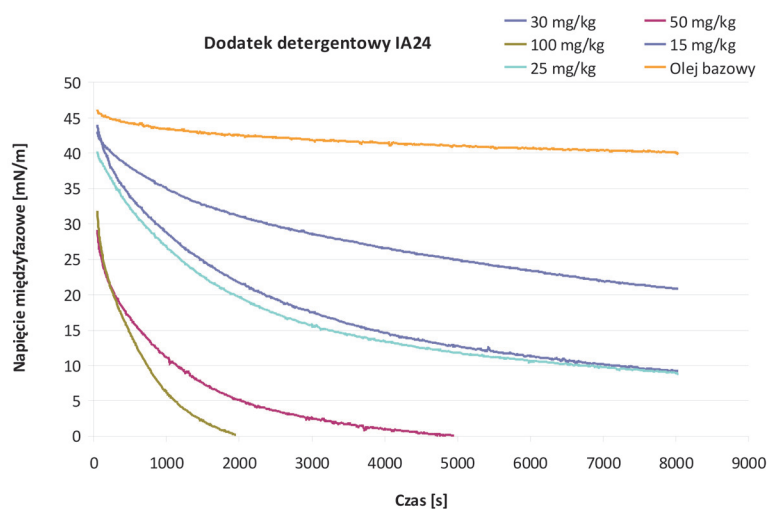
Tablica 8. Wartości napięcia międzyfazowego w stanie równowagi dla układów woda-olej napędowy zawierających detergenty

Dozowanie dodatku [mg/kg]	Napięcie międzyfazowe [mN/m]		
	Detergent IA20	Detergent IA24	Detergent IA26
0	40,01		
5	32,63	-	-
10	9,97	-	-
15	1,99	20,96	25,70
20	-	-	-
25	-	9,03	
30	1,07	9,27	19,87
50	< 1*	< 1*	21,63
100	< 1*	< 1*	14,48
200	-	-	8,34

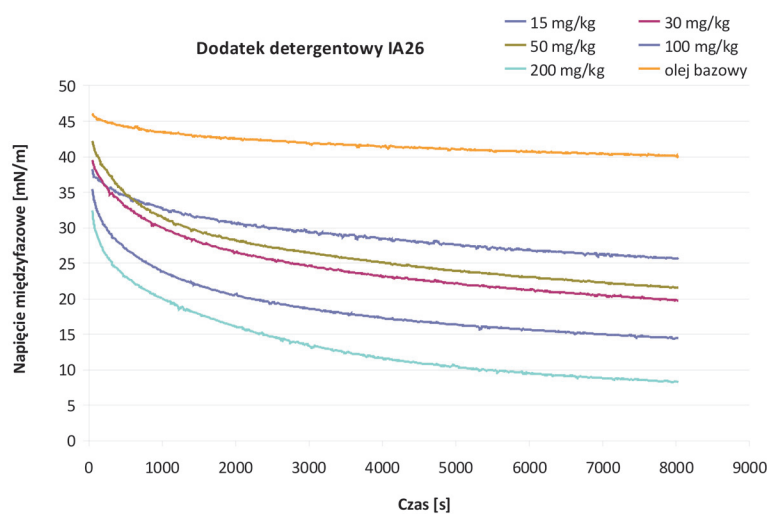
\*Zarejestrowano zerwanie filmu cieczy po czasie krótszym niż 8000 s i przy wartościach niższych niż 1 mN/m



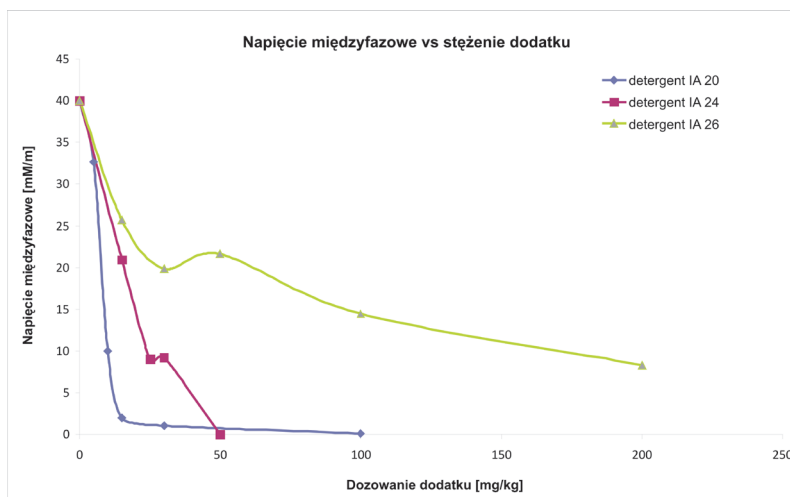
Rys. 1. Wykres zależności napięcia międzyfazowego od wieku powierzchni międzyfazowej układu zawierającego dodatek detergentowy IA20



Rys. 2. Wykres zależności napięcia międzyfazowego od wieku powierzchni międzyfazowej układu zawierającego dodatek detergentowy IA24



Rys. 3. Wykres zależności napięcia międzyfazowego od wieku powierzchni międzyfazowej układu zawierającego dodatek detergentowy IA26



Rys. 4. Zależność napięcia międzyfazowego układów woda/olej napędowy z dodatkiem detergentów, od ich stężenia

Kształty równowagowych izoterm adsorpcji pozwalają na porównanie skuteczności obniżania napięcia międzyfazowego w badanych układach. W zakresie zdolności do obniżania napięcia międzyfazowego najlepsze właściwości wykazuje detergent IA20 – imidowa pochodna kwasu bursztynowego, a najgorsze detergent IA26 – imidowoamidowa pochodna kwasu bursztynowego o niskiej zawartości azotu.

Dla detergentu IA20 widoczny jest punkt związany ze zmianą właściwości roztworu. Po przekroczeniu tego punktu, zwiększenie stężenia substancji powierzchniowo-czynnej nie zmienia w sposób stały wartości napięcia

międzyfazowego (zjawisko to może być związane z tworzeniem się miceli [10]).

Dla detergentów IA24 i IA26, przy dozowaniu ich około 30–60 ppm, zaobserwowano specyficzne zjawisko wzrostu napięcia międzyfazowego; obserwowane kształty izoterm adsorpcji wykazują charakterystyczne przegięcie. Podobne kształty izoterm adsorpcji obserwowano w badaniach nad zmianami wartości napięcia powierzchniowego oleju napędowego z udziałem dodatków typu CHO: monolaurynianu sorbitenu i benzoesanu cholesterylu [2]. Autorzy stwierdzają, że na tym etapie badań brak jest możliwości wyjaśnienia tego zjawiska.

### Badania napięcia międzyfazowego układu woda/olej napędowy z dodatkiem detergentów i demulgatorów

W ramach niniejszego projektu badawczego przeprowadzono badania napięcia międzyfazowego układu woda-olej napędowy uszlachetniony dodatkami detergentowymi i demulgującymi.

Dozowanie dodatku detergentowego przyjęto na takim poziomie, który umożliwił obniżenie wartości napięcia międzyfazowego do około 10 mN/m (patrz tablica 8):

- dodatek IA20 – dozowanie 10 mg/kg,
- dodatek IA24 – dozowanie 30 mg/kg,
- dodatek IA26 – dozowanie 200 mg/kg.

Wybór takiej samej wartości napięcia międzyfazowego umożliwił porównanie właściwości powierzchniowych badanych demulgatorów. Należy zauważyć, że dla uzyskania takiej samej wartości napięcia międzyfazowego konieczne było znaczne zróżnicowanie dozowania detergentów.

Poziomy dozowania dodatków demulgujących A, B i C przyjęto na podstawie informacji producentów tych demulgatorów i wyniosły one odpowiednio: 5, 10 i 15 mg/kg.

Wykonano pomiary napięcia międzyfazowego badanych 27 układów w stanie równowagi. Napięcie międzyfazowe dla wszystkich układów wyznaczano po upływie 8000 s. Wyniki badania napięcia międzyfazowego dla badanych próbek woda/olej napędowy z dodatkiem detergentów i demulgatorów przedstawiono w tablicy 9.

Wyjściowe napięcie międzyfazowe układów woda/olej napędowy z dodatkiem detergentu bez demulgatora dla wszystkich próbek wynosiło około 10 mN/m. Obecność zastosowanych demulgatorów spowodowała obniżenie wartości napięcia międzyfazowego (z wyjątkiem demulgatora C i detergentu IA20). Ze wzrostem stężenia demulgatorów następował spadek wartości napięcia międzyfazowego.

Dla dozowania demulgatorów na poziomie 5 mg/kg zmiana napięcia jest zróżnicowana: od wartości 14,86 mN/m (wzrost napięcia międzyfazowego) – dla demulgatora C i detergentu IA20, do wartości 5,10 mN/m – dla



Tablica 9. Napięcie międzyfazowe badanych układów woda/olej napędowy z dodatkiem detergentów i demulgatorów

	Dozowanie demulgatorów [mg/kg]		
	5	10	15
Napięcie międzyfazowe dla układu woda/olej z detergentem <b>IA20</b> i demulgatorami [mN/m]			
Demulgator A	8,22	8,58	2,81
Demulgator B	6,10	5,25	2,89
Demulgator C	14,86	5,75	3,22
Napięcie międzyfazowe dla układu woda/olej z detergentem <b>IA24</b> i demulgatorami [mN/m]			
Demulgator A	5,36	3,14	3,28
Demulgator B	6,80	5,08	2,60
Demulgator C	5,10	2,82	2,22
Napięcie międzyfazowe dla układu woda/olej z detergentem <b>IA26</b> i demulgatorami [mN/m]			
Demulgator A	7,20	3,17	3,72
Demulgator B	6,55	4,25	3,56
Demulgator C	6,60	2,64	1,77

demulgatora C i detergentu IA24. Dozowanie 15 mg/kg spowodowało znaczny i mniej zróżnicowany spadek napięcia międzyfazowego: w zakresie od 1,77 do 3,28 mN/m.

Dla dozowania 10 mg/kg demulgator B wykazuje najmniejszą zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego w układach z detergentami IA24 i IA26, a dla dozowania 5 mg/kg i 15 mg/kg nie da się wybrać demulgatora, który miałby zdecydowanie największą lub najmniejszą skłonność do obniżania napięcia międzyfazowego.

Obniżanie równowagowych wartości napięcia międzyfazowego układów woda/olej napędowy zawierających dodatki detergentowe (po wprowadzeniu do nich demulgatorów) świadczy o wymianie zaadsorbowanych na powierzchni międzyfazowej cząsteczek detergentów na cząsteczki demulgatorów – jako substancji bardziej aktywnych powierzchniowo [2]. Demulgatory, adsorbując się na powierzchni międzyfazowej, odwracają gradient napięcia międzyfazowego i powodują destabilizację układu.

### Omówienie wyników badań

Na podstawie wyznaczonych izoterm adsorpcji badanych dodatków detergentowo-dyspergujących określono zdolność do obniżania napięcia międzyfazowego układów woda/olej napędowy uszlachetnionych tymi dodatkami. W zakresie zdolności do obniżania napięcia międzyfazowego badane związki można uszeregować następująco: najlepsze właściwości wykazuje imidowa pochodna kwasu bursztynowego, następnie imidowoamidowa pochodna kwasu bursztynowego o wyżej zawartości azotu, a najgorsze – imidowoamidowa pochodna kwasu bursztynowego o najniższej zawartości azotu.

W badaniach napięcia międzyfazowego układów woda/olej napędowy z dodatkami detergentowo-dyspergującymi i demulgatorami stwierdzono, że obecność zastosowanych demulgatorów spowodowała obniżenie napięcia międzyfazowego – w stosunku do układów woda/olej napędowy nie zawierających dodatków demulgujących. Ze wzrostem stężenia demulgatorów następował spadek wartości napięcia międzyfazowego. Wartości napięcia międzyfazowego były bardzo zróżnicowane i nie udało się wybrać demulgatora, który miałby zdecydowanie największą lub najmniejszą skłonność do obniżania napięcia międzyfazowego.

### Wnioski

Wyniki badania napięcia międzyfazowego układów zawierających dodatki detergentowo-dyspergujące i demulgujące na tensjometrze KRÜSS K11 stanowią materiał badawczy, przydatny do wykorzystania przy opracowywaniu nowych dodatków do paliw.

Badania należy kontynuować w kierunku poszukiwania korelacji pomiędzy wynikami badań napięcia międzyfazowego paliw uszlachetnionych dodatkami detergentowo-dyspergującymi, a skłonnością tych paliw do zanieczyszczania elementów silnika.

Artykuł nadesłano do Redakcji 5.03.2010 r. Przyjęto do druku 23.06.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

**Literatura**

[1] Al.-Sabagh A. M., Badawi A.M., Noor El-Den M. R.: *Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride-oleic acid adduct*, Petroleum Science and Technology, 2002, 20, nr 9 i 10, 887 i 914.

[2] Bhardway A., Hartland S.: *Ind. Eng. Chem*, 1994, 33, 1271-1279.

[3] Delphine D. D., Pezron I., Dalmazzone C., Noik C., Clause D., Komunjer L.: *Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers*, Colloids and Surfaces A: Physic. Eng. Aspects 2005, 270–271, 257–262.

[4] Łenyk M., Żak G., Duda A., Łukasik Z.: *Badanie właściwości powierzchniowych nowych dodatków detergentowo-dyspergujących i demulgujących*, Dokumentacja INiG 0087/TD.

[5] Łenyk M., Żak G.: *Tensjometryczna metoda badania napięcia powierzchniowego w zastosowaniu do dodatków uszlachetniających produkty naftowe i biopaliwa*, Nafta-Gaz, 2008, 8, 517–524.

[6] Spinelli L. S., Aquino A.S., Pires R. V., Barboza E. M. Louvise A., M., Lucas E. F.: *Influence of polymer bases on the synergistic effects obtained from mixtures of additives in the petroleum industry*, Journal of Petroleum Science and Engineering 2007, 58, 111–118.

[7] Wanli K., Guolin J., Hongyan z., Mingyuan L., Zhaoliang W.: *Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2006, 272, 27–31.

[8] Wu J., Xu Y., Dabros T., Hamza H.: *Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2005, 252, 79–85.

[9] Zhiqing Z., Guiying X., Fang W., Shuli D., Yijian C.: *Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers*, Journal of Colloid and Interface Science, 2005, 282, 1–4.

[10] Żak G., Michalik A.: *Badanie właściwości powierzchniowych dodatków detergentowych do paliw silnikowych*, Biuletyn ITN 2007, 3, 164–170.

[11] Żak G., Wojtasik M.: *Badanie właściwości powierzchniowych układów zawierających detergentowe i demulgujące dodatki do paliw silnikowych*, Nafta-Gaz 2008, 12, 909–915.



Mgr Maria LENYK – ukończyła Wydział Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, obecnie starszy specjalista, kierownik Laboratorium Analiz Dodatków w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających Instytutu Nafty i Gazu. Specjalizuje się w badaniach dodatków uszlachetniających produkty naftowe i paliwa alternatywne.



Dr Grażyna ŻAK – absolwentka studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii UJ. Adiunkt w Pionie Technologii Nafty INiG w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane opracowywaniem technologii wytwarzania oraz badania dodatków i pakietów dodatków do paliw naftowych i biopaliw.

**ZAKŁAD DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH**

Zakres działania:

- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania dodatków uszlachetniających do paliw;
- ocena jakości i przydatności do stosowania dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających do paliw z ropy naftowej i biopaliw;
- ekspertyzy i doradztwo w zakresie możliwości stosowania dodatków uszlachetniających do paliw;
- rozwiązywanie nietypowych problemów technologicznych, związanych z uszlachetnianiem produktów, szczególnie paliw pochodzenia naftowego i biopaliw;
- badania właściwości fizykochemicznych dodatków uszlachetniających do paliw i olejów smarowych;
- oznaczanie zawartości pierwiastków metodą ICP AES;
- wyznaczanie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego znormalizowanymi metodami tensjometrycznymi;
- pomiar wielkości cząstek submikronowych w ciekłych dyspersjach i średniej masy cząsteczkowej metodą dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS);
- oznaczanie zawartości substancji ekstrahowanych z ciał stałych i wysokocząsteczkowych cieczy z wykorzystaniem automatycznego aparatu do ekstrakcji metodami: ciepłą, gorącą, ciągłą i Soxhleta;
- opracowywanie i walidacja nowych metod analiz dodatków uszlachetniających do paliw.

**Kierownik:** mgr inż. Zofia Łukasik

**Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

**Faks:** 12 617-75-22, 12 617-75-69

**Telefon:** 12 617-74-09

**E-mail:** zofia.lukasik@inig.pl