

Michał Wojtasik, Grażyna Żak
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Szacowanie efektywności działania koloidalnych katalizatorów utleniania sadzy

Wprowadzenie

Według współczesnych poglądów koloidy definiuje się jako układy, w których cząstki fazy rozproszonej są duże – w porównaniu z cząsteczkami fazy rozpraszającej – ale dostatecznie małe, aby siły powierzchniowe na granicy faz przeważały nad siłami bezwładności cząstek. Układy o rozdrobnieniu koloidalnym charakteryzują się rozmiarami cząstek fazy rozproszonej pomiędzy 1 a 200 nm.

Dla stanu koloidalnego charakterystyczna jest dominacja sił powierzchniowych nad bezwładnościowymi, co powoduje pojawianie się specyficznych właściwości tych układów (wielkość, kształt, powierzchnia właściwa cząstek fazy rozproszonej, gęstość, ładunek powierzchniowy). Intensywność zjawisk powierzchniowych jest tym większa, im bardziej rozwinięta jest powierzchnia stanowiąca granicę faz [1, 2, 3].

Układy koloidalne, zawierające tlenki żelaza o rozmiarach od kilku do kilkudziesięciu nanometrów, zdyspergowane w rozpuszczalnikach organicznych, mogą pełnić funkcję katalizatorów utleniania sadzy: powstającej w procesie spalania lekkiego oleju opałowego (modyfikatory spalania) lub oleju napędowego (*Fuel Borne Catalyst*). Syntezy tego typu dodatków powinny być zaprojektowane w taki sposób, aby otrzymane substancje charakteryzowała wysoka skuteczność katalityczna.

Od kilkunastu lat w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających Instytutu Nafty i Gazu prowadzone są syntezy i badania skuteczności działania koloidalnych dodatków, o charakterze katalizatorów spalania lekkich olejów opałowych oraz katalizatorów utleniania sadzy na filtrach cząstek stałych silników Diesla [4–8].

Material badawczy

Dodatek A

Produkt o nazwie handlowej Adufer 15, zsyntezowany w laboratorium Zakładów Chemicznych „Organika-Sarzyna” S.A. w oparciu o wynalazek (patent PL 192.181) opracowany w Instytucie Technologii Nafty (obecnie Pion Technologii Nafty INiG). Dodatek ten zawiera związki żelaza – głównie tlenki; zdyspergowane w kwasie oleinowym i rozpuszczalniku alifatycznym. Wyznaczona metodą ICP-AES zawartość żelaza w próbce wynosi 16,2% (*m/m*).

Dodatek B

Produkt zsyntezowany w laboratorium Zakładu Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty

i Gazu. Dodatek ten zawiera związki żelaza – głównie tlenki; zdyspergowane w kwasie oleinowym i rozpuszczalniku alifatycznym. Wyznaczona metodą ICP-AES zawartość żelaza w próbce wynosi 12,14% (*m/m*).

Dodatek C

Produkt zsyntezowany w laboratorium Zakładu Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu. Dodatek ten zawiera związki żelaza – głównie tlenki; zdyspergowane w handlowej mieszaninie stabilizatora Koriten 100 i kwasu oleinowego (o stosunku wagowym 1:1) oraz w rozpuszczalniku alifatycznym. Wyznaczona metodą ICP-AES zawartość żelaza w próbce wynosi 11,6% (*m/m*).

Wyniki badań

Wyznaczanie powierzchni właściwej cząstek substancji w próbkach dodatków A, B i C

Powierzchnia właściwa (stopień rozwinięcia powierzchni) jest podstawowym parametrem wpływającym na kinetykę procesów katalitycznych (jeżeli szybkość reakcji nie jest ograniczona przez proces przenoszenia masy). Zazwyczaj uzyskanie jak największej powierzchni właściwej katalizatorów osiągnąć jest poprzez syntezę substancji o jak najmniejszych rozmiarach cząstek, rozdrobnienie wytworzonej substancji lub poprzez nadanie strukturze wytwarzanej substancji jak największej porowatości.

Powierzchnię właściwą – definiowaną jako całkowita powierzchnia cząstek zawieszonych w dyspergancie, wyrażona w jednostce powierzchni [m²] na jednostkę masy [g] – określa poniższa zależność:

$$S = \frac{6}{d\rho} \quad (1)$$

gdzie:

S – powierzchnia właściwa badanej próbki,

d – średnica cząstek (wyznaczona za pomocą transmisyjnej mikroskopii elektronowej – TEM),

ρ – gęstość pozorna (tablica 3).

Gęstość pozorna (ρ) – konieczna do wyznaczenia powierzchni właściwej substancji – to wartość ekstrapolowanej zależności gęstości tej substancji od ułamka wagowego fazy stałej w jej roztworach.

W celu wyznaczenia pozornej gęstości fazy stałej (którą stanowią głównie tlenki żelaza) w badanych dodatkach, przygotowano szereg rozcieńczeń tych dodatków, a następnie wyznaczono zależności gęstości roztworów dodatków od ułamków wagowych tlenków żelaza (tablica 2).

Ułamki wagowe tlenków żelaza w dodatkach wyznaczono na podstawie ubytku masy badanych próbek, wyprażonych w piecu silitowym w temperaturze 350°C (tablica 1).

Wyznaczone zawartości fazy stałej próbek A i B są zbliżone, natomiast wynik tego oznaczenia dla próbki C jest znacząco mniejszy. Fakt ten może wskazywać na wyższą zdolność stabilizacji dyspersji tlenków żelaza przez dyspergator zastosowany w syntezie dodatków A i B (kwas oleinowy), niż przez dyspergator będący mieszaniną kwasu oleinowego i stabilizatora Koriten 100 (dodatek C). O ilości zdyspergowanej fazy stałej decydować może również rozmiar cząstek badanych dodatków.

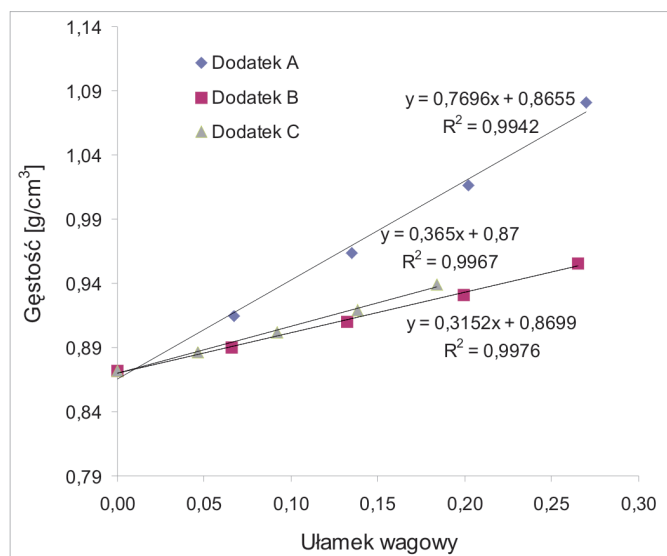
Na podstawie otrzymanych wyników wykreślono zależności gęstości roztworów dodatków od ułamka wagowego fazy stałej (rysunek 1).

Tablica 1. Zawartość suchej masy w badanych próbkach A, B i C

	Próbka A	Próbka B	Próbka C
Naważka [g]	1,0049	1,0146	1,0207
Pozostałość [g]	0,2785	0,2694	0,1874
Zawartość fazy stałej [% (m/m)]	27,00	26,55	18,36
Zawartość żelaza [% (m/m)] – obliczona z zawartości fazy stałej	18,88	18,57	12,84
Zawartość żelaza [% (m/m)] – oznaczona metodą ICP-AES	16,20	12,14	11,16

Tablica 2. Wyniki gęstości rozcieńczonych suspensji dodatków A, B i C

Dodatek A			
Zawartość dodatku [% (m/m)]	Zawartość toluenu [% (m/m)]	Ułamek wagowy tlenku żelaza(III), w	Gęstość w 20°C, d_{20} [g/cm ³]
100	0	0,270	1,0807
75	25	0,202	1,0160
50	50	0,135	0,9632
25	75	0,067	0,9150
0	100	0	0,8715
Dodatek B			
100	0	0,265	0,9554
75	25	0,199	0,9312
50	50	0,132	0,9102
25	75	0,066	0,8900
0	100	0	0,8715
Dodatek C			
100	0	0,184	0,9389
75	25	0,138	0,9193
50	50	0,092	0,9020
25	75	0,046	0,8862
0	100	0	0,8715



Rys. 1. Zależności gęstości od ułamka wagowego fazy stałej próbek dodatków A, B i C

Do otrzymanych wyników, metodą najmniejszych kwadratów dopasowano zależności prostoliniowe. Dopasowanie prostych wynosi odpowiednio: dla dodatku A – 0,994, dla dodatku B – 0,996 i dla dodatku C – 0,997. Z ekstrapolacji tych równań do wartości $w = 1$ wyznaczono gęstości pozorne tlenków żelaza(III) w badanych dodatkach. Uzyskane wyniki zamieszczono w tabelcy 3.

Tabela 3. Wyznaczone pozorne gęstości próbek A, B i C

	Dodatek A	Dodatek B	Dodatek C
Dopasowanie prostej	0,994	0,996	0,997
Równanie prostej	$f(w) = 0,769 w + 0,865$	$f(w) = 0,365 w + 0,87$	$f(w) = 0,315 w + 0,869$
Wyznaczona gęstość pozorna, ρ [g/cm ³]	1,634	1,235	1,184

Tabela 4. Powierzchnie właściwe nanocząstek badanych dodatków A, B i C

	Dodatek A	Dodatek B	Dodatek C
Powierzchnia właściwa, S [m ² /g]	427,0	401,6	415,5

Gęstość tlenku żelaza(III) w fazie litej jest równa 5,2 g/cm³, a pozorne gęstości fazy stałej w badanych dodatkach mieszczą się w zakresie 1,2÷1,6 g/cm³.

Powierzchnię właściwą substancji w próbkach badanych dodatków wyznaczono z zależności (1), przy założeniu, że ich zdyspergowane cząstki mają kształty sferyczne, a ich rozmiary (wyznaczone za pomocą TEM)

wynoszą odpowiednio: dla dodatku A – 8,6 nm, dla dodatku B – 12,1 nm oraz dla dodatku C – 12,2 nm.

Obliczone wartości powierzchni właściwej nanocząstek dodatków A, B i C zamieszczono w tabelcy 4.

Wyznaczone powierzchnie właściwe cząstek charakteryzują się zbliżonymi wartościami i mieszczą się w zakresie 400÷430 m²/g.

Wyznaczanie porowatości substancji aktywnej w dodatkach A, B i C

Powierzchnia właściwa katalizatora jest sumą jego powierzchni zewnętrznej oraz powierzchni jego porów. W większości przypadków powierzchnia zewnętrzna stanowi mały ułamek powierzchni właściwej katalizatora. Wielkością określającą stosunek powierzchni otwartych porów do powierzchni właściwej jest porowatość.

Porowatość materiału określa następująca zależność:

$$P = \frac{d_{lit} - \rho}{d_{lit}} \cdot 100\% \quad (2)$$

gdzie:

P – porowatość cząsteczek tlenku żelaza,

d_{lit} – gęstość tlenku żelaza(III) w fazie litej,

ρ – gęstość pozorna tlenków żelaza w roztworze.

Tabela 5. Wyznaczone porowatości cząstek substancji aktywnych w próbkach A, B i C

	Dodatek A	Dodatek B	Dodatek C
Porowatość [%]	68,6	76,2	77,2

Wyznaczone z zależności (2) wartości porowatości cząstek badanych substancji aktywnych zamieszczono w tabelcy 5.

Substancje aktywne w dodatkach B i C wykazują strukturę bardziej porowatą niż substancja w dodatku A. Wszystkie badane substancje wykazują dużą porowatość, co znacznie zwiększa ich powierzchnię właściwą i może decydować o ich wysokiej skuteczności katalitycznej.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań wyznaczono wartości powierzchni właściwej oraz porowatości nano-cząstek substancji zawartych w dodatkach koloidalnych, zawierających tlenki żelaza zdyspergowane w rozpuszczalnikach organicznych.

Wyznaczone wartości powierzchni właściwej nano-cząstek substancji otrzymanych w laboratorium INiG (dodatki B i C) są nieznacznie mniejsze niż powierzchnia właściwa cząstek substancji zsyntezowanej w laboratorium

Z.Ch. „Organika-Sarzyna” S.A. (dodatek A), natomiast dodatki B i C charakteryzuje bardziej porowata struktura cząstek niż dodatek A.

Powierzchnia właściwa oraz porowatość substancji to parametry charakteryzujące efektywność katalityczną substancji; stosunkowo duże wartości tych parametrów oraz odpowiednia struktura chemiczna substancji (tlenki żelaza) [12] pozwalają wnioskować o wysokiej efektywności badanych dodatków w procesach utleniania sadzy.

Artykuł nadesłano do Redakcji 9.07.2010 r. Przyjęto do druku 11.10.2010 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski

Literatura

- [1] Adamczyk Z., Jachimska B., Kolasińska M., Porębska E.: *Charakterystyka fizykochemiczna dodatków do paliw*. Kraków 2004.
- [2] Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*. PWN, Warszawa 2001.
- [3] Bielański A.: *Podstawy chemii nieorganicznej*. PWN, Warszawa 2009.
- [4] Bond G.C.: *Kataliza heterogeniczna. Podstawy i zastosowania*. PWN, Warszawa 1979.
- [5] Boy Cornils et al.: *Catalysis from A to Z. A Concise Encyclopedia*. New York, Wiley-VCH 1999.
- [6] Patent PL 192181, udzielony 29.09.2006.
- [7] Patent PL 198569, udzielony 30.06.2008.
- [8] Sonntag H.: *Koloidy*. PWN, Warszawa 1982.
- [9] Wojtasik M., Łukasik Z., Żak G., Dokumentacja INiG nr 1504/TD.
- [10] Wojtasik M., Żak G., Dokumentacja INiG nr 0086/TD.
- [11] Żak G., Wojtasik M., Dokumentacja INiG nr 0085/TD.
- [12] Żak G., Wojtasik M.: *Nanodyspersje metaloorganiczne FBC (Fuel Borne Catalyst) jako efektywne katalizatory utleniania sadzy na filtrach gazów spalinowych*. Nafta-Gaz, 10, 797–804, 2009.



Mgr Michał WOJTASIK – absolwent studiów magisterskich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o specjalności Nowoczesna Synteza i Fizykochemia Organiczna. Obecnie asystent w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Specjalizuje się w badaniach dodatków uszlachetniających produkty naftowe i paliwa alternatywne.



Dr Grażyna ŻAK – absolwentka studiów magisterskich i doktoranckich na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego. Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych Instytutu Nafty i Gazu w Krakowie. Prowadzi prace naukowo-badawcze związane opracowywaniem technologii wytwarzania oraz badania dodatków i pakietów dodatków do paliw naftowych oraz biopaliw.