

Jarosław Markowski, Wojciech Krasodomski, Michał Pajda, Wojciech Mazela

Institut Nafty i Gazu – Państwowy Instytut Badawczy

Ocena możliwości syntezy substancji powierzchniowo czynnych w polu promieniowania mikrofalowego

W ostatnich latach w Instytucie Nafty i Gazu – Państwowym Instytucie Badawczym w Krakowie opracowywano technologie otrzymywania nowych detergentowych substancji aktywnych mających szerokie zastosowanie: od dodatków wspomagających wydobycie ropy i gazu, przez dodatki uszlachetniające do paliw węglowodorowych, po przemysłowe środki myjące. Tego typu substancjami są m.in. zasady Mannicha, które wykazują dobre właściwości detergentowe. Celem pracy było przeprowadzenie studiów literaturowych i badań laboratoryjnych nad możliwością wspomagania promieniowaniem mikrofalowym syntez prowadzonych dotychczas w konwencjonalny sposób. Praca obejmuje studia literaturowe i patentowe z zakresu wykorzystania mikrofal w syntezie związków powierzchniowo czynnych, syntezy tego typu związków oraz badanie właściwości fizykochemicznych otrzymanych substancji.

Słowa kluczowe: zasada Mannicha, detergent, mikrofałe.

Evaluation of the use of microwave irradiation for surfactants synthesis

In recent years the Oil and Gas Institute – National Research Institute in Krakow has developed some technologies for obtaining detergent active substances which have broad application, from additives in oil and gas production, through additives for hydrocarbon fuels to industrial cleaning agents. These types of substances are, among others, Mannich bases, which have good detergent properties. The aim of the work was to study the literature and laboratory research on the possibility of supporting by microwave irradiation, synthesis carried out so far under the conventional thermal conditions. The work includes review of literature and patents concerning the synthesis of Mannich base type surfactants under conventional thermal conditions, as well as in presence of microwave irradiation. In the presented paper, research on laboratory synthesis of surface-active Mannich bases and study of their physicochemical properties were also described.

Key words: Mannich base, detergent, microwave.

Mikrofałe

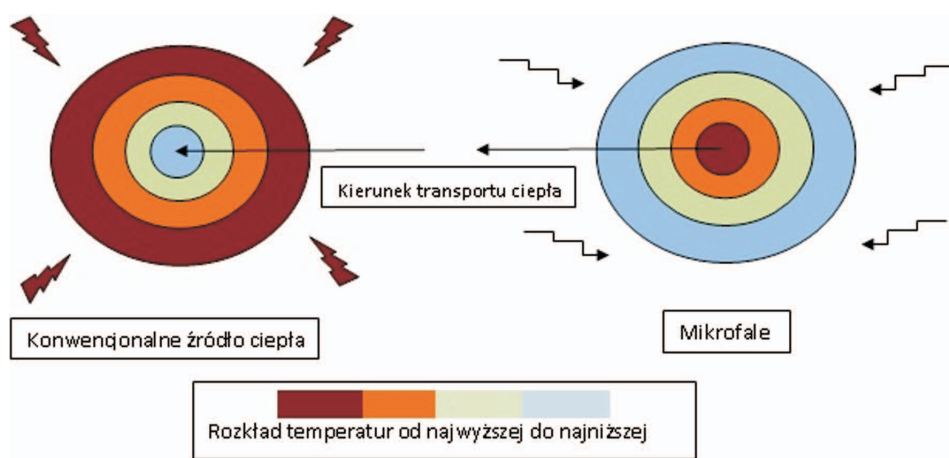
Mikrofałe stanowią część widma elektromagnetycznego o długości fali od 1 mm do 1 m, co odpowiada częstotliwości od 300 MHz do 300 GHz. Znaczną część promieniowania elektromagnetycznego w tym zakresie wykorzystuje się w telefonii komórkowej, radarach, łączności satelitarnej, dlatego też dla celów naukowych, medycznych i przemysłowych wydzielono następujące częstotliwości: 0,434; 0,915; 2,450; 5,800 oraz 24,12 GHz. Generatory mikrofal w Europie pracują najczęściej na częstotliwości 2,450 GHz (długości fali

12,24 cm), a w USA i Wielkiej Brytanii przy 0,915 GHz (długości fali 32,76 cm) [2].

Energia promieniowania mikrofalowego w materiałach jest rozpraszana według trzech różnych mechanizmów:

- jako straty magnetyczne w materiałach ferromagnetycznych,
- jako straty omowe w materiałach przewodzących,
- jako straty elektryczne spowodowane niejednorodnością elektromagnetyczną jonów lub cząsteczek z momentem dipolowym.

Z praktycznego punktu widzenia szczególne znaczenie mają materiały całkowicie lub częściowo pochłaniające promieniowanie mikrofalowe, dzięki czemu możliwe jest ogrzanie całej objętości ciała stałego lub cieczy. Ogrzewanie mikrofalowe wykazuje wiele zalet w porównaniu z ogrzewaniem konwencjonalnym. Jest ono bezkontaktowe, szybkie, selektywne i zachodzi w całej objętości. Energia mikrofalowa indukuje ruch cząsteczkowy przez rotację dipoli i migrację jonów. Efektywność ogrzewania mikrofalowego zależy od dipolowego czasu relaksacji, przewodnictwa jonowego i objętości próbki. W przypadku ogrzewania mikrofalowego należy raczej mówić o konwersji energii elektromagnetycznej w energię cieplną niż o przenoszeniu ciepła według klasycznych mechanizmów konwekcji, przewodzenia i promieniowania. Doskonałym tego przykładem jest rysunek 1, na którym – po prawej stronie – jest przedstawiona próbka ogrzana w mikrofalach. Najwyższą temperaturę obserwuje się we wnętrzu próbki (powstawanie stref wysokich temperatur), niższą przy ściankach naczyń – z powodu przewodzenia ciepła na zewnątrz przez chłodne ścianki. Próbka ogrzewana w sposób konwencjonalny (po lewej stronie rysunku) rozgrzewa się od zewnątrz do środka przez kontakt (poprzez rozgrzane ścianki naczyń) ze źródłem ciepła.



Rys. 1. Schemat rozkładu temperatury w próbce ogrzewanej mikrofalami (po prawej) i ogrzewanej w sposób konwencjonalny (po lewej)

Promieniowanie mikrofalowe rozchodzi się w postaci wzajemnie przenikających się drgań elektrycznych i magnetycznych. Mikrofałe różnią się od innych fal elektromagnetycznych tym, że generują ruch molekuł w zmiennym polu elektrycznym bez naruszania trwałości istniejących w nich wiązań chemicznych. Energia niesiona poprzez promieniowanie mikrofalowe jest znacznie mniejsza niż energia rozpadu wiązania chemicznego [7].

Nie jest do końca znany mechanizm oddziaływania mikrofal w trakcie reakcji chemicznych. Przypuszcza się, że jest to efekt termiczno-kinetyczny, wynikający z miejscowego wzrostu temperatury. Powstają strefy, w których temperatura

może być wyższa nawet o kilkadziesiąt stopni od średniej temperatury w mieszaninie reakcyjnej. Nie zawsze jednak można w ten sposób tłumaczyć efekt działania mikrofal. Znane są również procesy, które przebiegają zupełnie inaczej niż w czasie konwencjonalnego ogrzewania, co oznacza, że zmianie ulega mechanizm reakcji. Próbuje się to tłumaczyć przemieszczaniem elektronów w obrębie cząsteczki, tworzeniem jonów czy oddziaływaniem między dipolami.

Jednym z wyzwań, stojących przed chemikami, jest poszukiwanie metod pozwalających na przyśpieszenie reakcji chemicznych, a równocześnie zwiększenie ich wydajności. Doskonałym sposobem na rozwiązanie tych problemów jest zastosowanie promieniowania mikrofalowego do ogrzewania mieszaniny reakcyjnej. Może to również prowadzić do otrzymania nowych, niemożliwych do tej pory do uzyskania substancji. Podejmowane są również próby połączenia ogrzewania za pomocą mikrofal z innymi technikami, np. ultradźwiękami lub promieniowaniem ultrafioletowym [12].

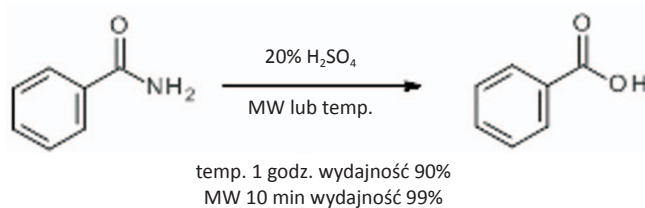
Mikrofałe zastosowano już w wielu dziedzinach chemii i technologii (np. chemii: polimerów, fulerenów i węgla).

Dużą zaletą procesów prowadzonych w polu promieniowania mikrofalowego jest to, że przebiegają one znacznie szybciej niż procesy tradycyjne, więc wpisują się w ogólno-

światowy trend, polegający na obniżaniu kosztów oraz „odciążeniu” środowiska naturalnego. Nierzadko reakcje, które są prowadzone przez kilka godzin, po zastosowaniu mikrofal trwają kilka czy kilkanaście minut, dodatkowo dając czystsze produkty. Zazwyczaj możliwe jest też wyeliminowanie z reakcji nośnika, co zwiększa „ekologiczność” procesu, a zatem można określić go jako *green chemistry*.

Pierwsze przykłady zastosowania promieniowania mikrofalowego w syntezie organicznej (*Microwave-Assisted Organic Synthesis* – MAOS) zostały opisane

w literaturze stosunkowo niedawno, bo dopiero w 1986 roku [5 i 6].



Rys. 2. Schemat pierwszej opublikowanej reakcji organicznej przeprowadzonej w polu promieniowania mikrofalowego [11]

W chwili obecnej znany jest cały szereg reakcji, w tym – syntezy związków heterocyklicznych czy polimerów [4], w których stosuje się promieniowanie mikrofalowe. Dość szeroko opisane jest zastosowanie mikrofal do produkcji FAME (*Fatty Acid Methyl Esters* – estry metylowe kwa-

sów tłuszczowych), polegające na transestryfikacji oleju roślinnego metanolem [22]. Dla tego procesu obserwuje się korzystny wpływ promieniowania mikrofalowego na szybkość i wydajność reakcji, a także na proces izolacji produktów.

Zasady Mannicha

Zasady Mannicha wykorzystywane są między innymi jako elementy kompozycji uszlachetniających do paliw węglowodorowych i olejów smarowych. Stanowią one składnik detergentowo-dyspergujący, odpowiedzialny za oczyszczanie i niedopuszczanie do zabrudzenia elementów silnika, oraz dodatek zmniejszający tarcie. Ważną rolę dodatków detergentowych w nowoczesnych silnikach z zapłonem samoczynnym przedstawił w swojej pracy Z. Stępień [24].

W patencie US20030014910 [17] została opisana kompozycja dodatków detergentowych (zawierająca zasady Mannicha otrzymane w reakcji polialkilofenoli z poliaminami) do benzyn wykorzystywanych w silnikach z wtryskiem bezpośrednim, która zabezpiecza układ wtryskowy przed powstawaniem osadów mogących niekorzystnie wpływać na pracę silnika.

Natomiast w patencie EP0182940 [15] zostały zaprezentowane dodatki do olejów silnikowych zmniejszające tarcie, zawierające w swoim składzie zasady Mannicha otrzymane w reakcji pochodnych fenolu z aminą, posiadającą reaktywną grupę aminową.

Patent US20060196107 [18] opisuje kompozycje dodatków zmniejszających powstawanie osadów na zaworach dolotowych w silnikach, zawierające w swoim składzie cykliczne zasady Mannicha.

W patencie CN102746840 [19] przedstawiono metody wytwarzania zasad Mannicha oraz zastosowanie ich jako inhibitorów korozji w procesie wydobywania ropy naftowej i gazu ziemnego.

Inny patent – US20020020106 [14] opisuje wykorzystanie zasad Mannicha jako dodatków emulgujących, wykorzystywanych do tworzenia emulsji paliwo–woda, nadających się do spalania w silnikach.

W patencie US2013256602 [16] przedstawiono zastosowanie zasad Mannicha, otrzymanych w reakcji ketonów z poliaminami zawierającymi co najmniej trzy grupy aminowe, jako środka emulgująco-odwapniającego w procesie wydobywania ropy naftowej.

Opis patentowy US20070245621 [20] dotyczy kompozycji zasady Mannicha z podstawionym

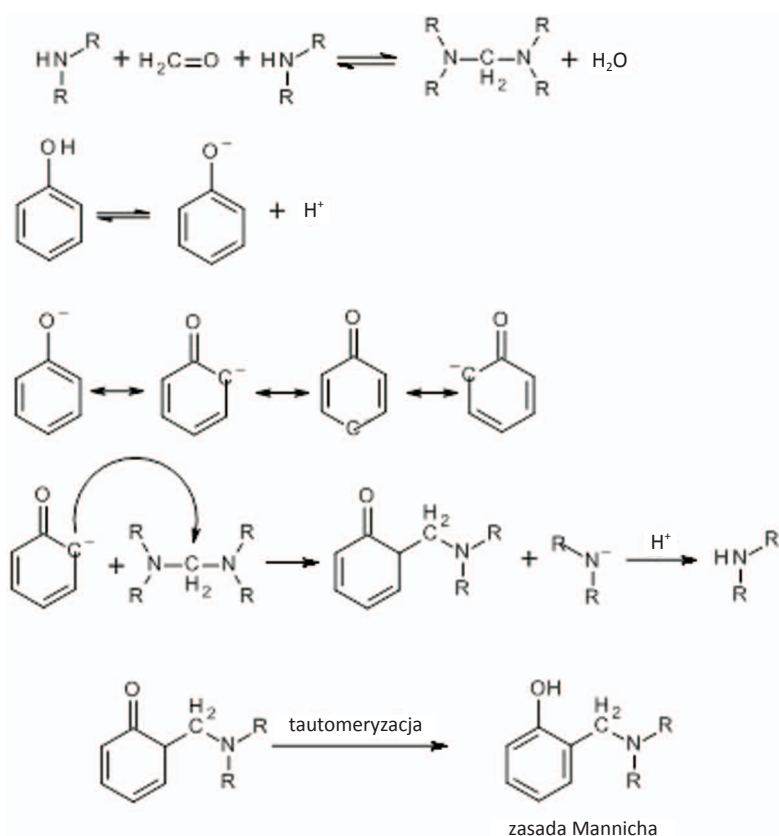
bezwodnikiem kwasu alkenylobursztynowego, która ma właściwości myjące i zapobiegające osadzaniu się zanieczyszczeń na elementach układu wtryskowego w silnikach z zapłonem samoczynnym.

Reakcje Mannicha polegają na kondensacji trzech składników:

- aldehydu (zazwyczaj jest to formaldehyd),
 - pierwszo- lub drugorzędowej aminy,
 - związku zawierającego aktywny wodór (np. nitrylu, alifatycznego związku nitrowego lub fenolu),
- których efektem końcowym jest związek zwany zasadą Mannicha [3, 13].

Istnieją dwa mechanizmy powstawania zasad Mannicha. To, według którego mechanizmu przebiegnie reakcja, zależy od pH mieszaniny reakcyjnej [9, 21].

W środowisku obojętnym lub zasadowym powstanie zasady Mannicha polega na reakcji pomiędzy pierwszo- lub

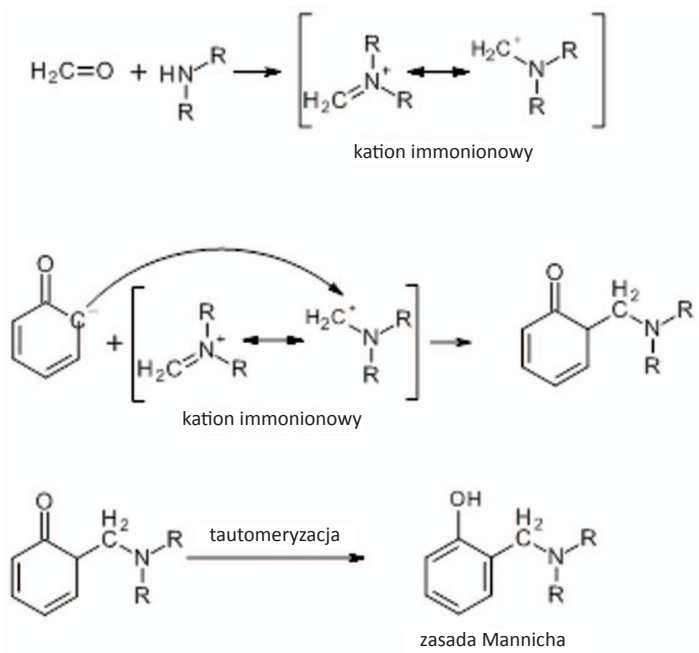


Rys. 3. Mechanizm tworzenia się zasad Mannicha w środowisku zasadowym lub obojętnym

drugorzędową aminą i formaldehydem, w wyniku której powstaje nietrwała metylenodiamina, która następnie reaguje z anionem fenolowym w postaci tautomerycznej (rysunek 3).

W środowisku kwaśnym w reakcji Mannicha wyróżniono dwa etapy: w pierwszym powstaje kation immonowy (w wyniku reakcji formaldehydu z pierwszo- lub drugorzędową aminą). W drugim etapie kation immonowy reaguje z anionem fenolowym, a następnie – w wyniku tautomerizacji – ulega przekształceniu w produkt końcowy.

Wykorzystanie pola mikrofalowego do otrzymywania zasad Mannicha zostało opisane m.in. przez G. W. Kabalka i współpracowników [10]. Przedstawiają oni bezrozpuszczalnikowe reakcje terminalnych alkinów z drugorzędowymi aminami i paraformaldehydem, wspomagane promieniowaniem mikrofalowym. Dzięki wykorzystaniu promieniowania mikrofalowego reakcje charakteryzują się dużo większą wydajnością. Również w artykule S. K. Upadhyaya i współautorów wykazano, że zastosowanie mikrofal podnosi wydajności i skraca czas reakcji w stosunku do reakcji konwencjonalnych oraz w niektórych przypadkach umożliwia prowadzenie procesu bez użycia rozpuszczalnika [25]. Natomiast S. Cad-dick i współpracownicy przedstawili badania, w których zredukowano czas prowadzenia reakcji otrzymywania zasad Mannicha z 20 godzin – przy tradycyjnym ogrzewaniu – do 5÷15 minut w reaktorze mikrofalowym [1]. Również w przypadku opisanym przez V. Hessela i współautorów udało się



Rys. 4. Mechanizm tworzenia się zasad Mannicha w środowisku kwaśnym

skrócić czas reakcji do 10 minut, otrzymując produkt z wydajnością powyżej 95% [8]. Taki sam efekt został opisany przez D. Srirama i współpracowników. Przeprowadzili oni syntezy pirazynamidu i formaldehydu z 17 podstawionymi piperazynami i w każdym przypadku czas reakcji był krótszy, a wydajność wyższa przy zastosowaniu mikrofal niż przy konwencjonalnym ogrzewaniu [23].

Koncepcja pracy

Na podstawie danych literaturowych zaplanowano otrzymanie próbek substancji powierzchniowo czynnych będących zasadami Mannicha w sposób klasyczny i w reaktorze mikrofalowym. Po ich uzyskaniu substancje te zostały scharakteryzowane w zakresie właściwości fizykochemicznych, a następnie – przebadane pod kątem kompatybilności z olejem napędowym.

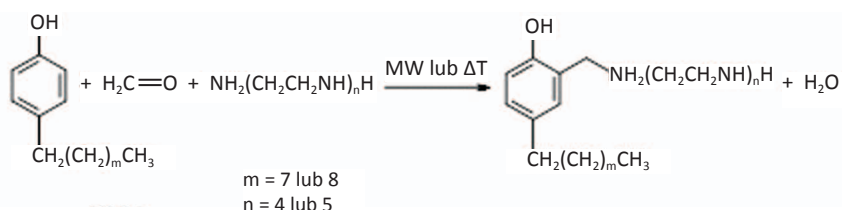
W celu identyfikacji otrzymanych produktów wykorzystano spektroskopię IR (spektrometr FT-IR Thermo Nicolet

Avatar 330 oraz spektrometr FT-IR Thermo Nicolet iS10 z sondą ATR w celu zarejestrowania widm IR 2D i 3D), do oznaczenia właściwości powierzchniowo czynnych użyto tensjometru Krüss K11, a do pomiaru wielkość cząstek otrzymanych substancji – aparatu Zetasizer Nano S.

W trakcie badań wykorzystano odczynniki firmy Sigma Aldrich (PEHA – pentaetylenoheksamina, nonylofenol, 4-dodecylofenol), Merck Chemicals (TEPA – tetraetylenopentaamina) oraz paliwo bazowe firmy Lotos Paliwa SA.

Syntezy w skali laboratoryjnej wybranych substancji powierzchniowo czynnych

Na schemacie (rysunek 5) przedstawiono przeprowadzone syntezy.



Rys. 5. Schemat przeprowadzonych syntez

Syntezy przy wykorzystaniu ogrzewania konwencjonalnego

W okrągłodennej kolbie trójszyjnej, zaopatrzonej w termometr, nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkraplacz, umieszczono aminę, pochodną fenolu i rozpuszczalnik. Kolbę umieszczono w łaźni olejowej, znajdującej się na mieszadle magnetycznym. Mieszaninę reakcyjną podgrzano do 50°C i rozpoczęto, trwające 10 minut, wkraplanie wodnego roztworu formaldehydu. W trakcie wkraplania temperatura mieszaniny podniosła się do 54÷56°C. Po zakończeniu wkraplania została ona zwiększona do 130°C. W zakresie temperatur 110÷125°C następuje oddestylowanie wprowadzonej i otrzymanej w trakcie reakcji wody. W temperaturze 130°C mieszanina była utrzymywana przez 90 minut.

Postęp reakcji był monitorowany za pomocą spektroskopii w podczerwieni.

W przypadku próbek ZM1S i ZM4S proces prowadzono w ten sam sposób, dodatkowo wykorzystano spektrometr FT-IR Thermo Nicolet iS10 z sondą ATR w celu zarejestrowania widm IR 2D i 3D.

Tablica 1. Próbkki zsyntetyzowane w warunkach konwencjonalnych

Próbkka	Nonylofenol	Dodecylofenol	TEPA	PEHA	Formaldehyd
	[mol]				
ZM1 ZM1S	0,1		0,1		0,1
ZM2		0,1	0,1		0,1
ZM3	0,1			0,1	0,1
ZM4 ZM4S		0,1		0,1	0,1

Syntezy przy wykorzystaniu ogrzewania mikrofalowego

W okrągłodennej kolbie dwuszyjnej (zaopatrzonej w nasadkę azeotropową z chłodnicą zwrotną i wkraplacz) umieszczono aminę, pochodną fenolu i rozpuszczalnik. Kolbę umieszczono na mieszadle magnetycznym, znajdującym się w reaktorze mikrofalowym.

W ciągu 4 minut mieszaninę reakcyjną podgrzano do 50°C i rozpoczęto, trwające 4 minuty, wkraplanie wodnego roztworu formaldehydu. W trakcie wkraplania temperatura mieszaniny podniosła się do 54÷56°C, a po zakończeniu wkraplania została zwiększona, w czasie 8 minut, do 130°C. W zakresie temperatur 115÷120°C następuje oddestylowanie wprowadzonej i otrzymanej w trakcie reakcji wody. W temperaturze 130°C mieszanina była utrzymywana przez 8 do 20 minut.

Do przeprowadzenia eksperymentów wykorzystano reaktor mikrofalowy Milestone Microsynth. Definiowanym parametrem eksperymentu był czas i temperatura, moc mikrofal dobierano przez układ sterujący w zakresie 0÷1000 W.

Postęp reakcji monitorowano za pomocą spektroskopii w podczerwieni.

Tablica 2. Próbkki zsyntetyzowane w reaktorze mikrofalowym

Próbkka	Nonylofenol	Dodecylofenol	TEPA	PEHA	Formaldehyd
	[mol]				
MZM1	0,1		0,1		0,1
MZM2		0,1	0,1		0,1
MZM3	0,1			0,1	0,1
MZM4		0,1		0,1	0,1

Monitorowanie postępu reakcji za pomocą spektroskopii IR

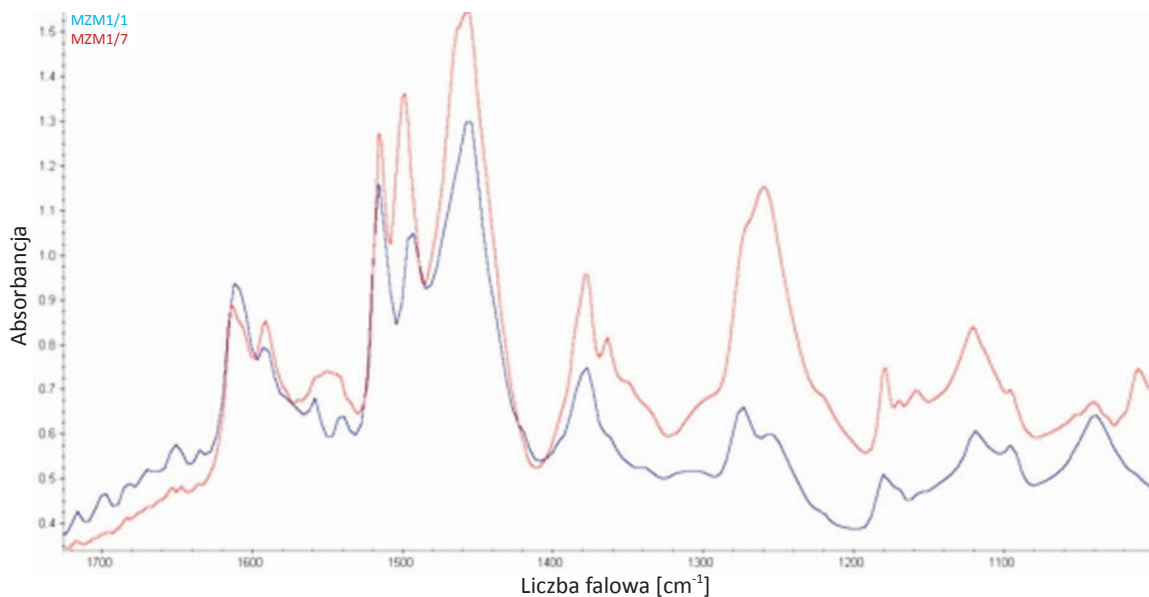
Ocenę postępu reakcji wykonywano wykorzystując technikę spektroskopii w podczerwieni. W przypadku eksperymentów prowadzonych w reaktorze mikrofalowym zarejestrowano jakościowe widma mieszaniny reakcyjnej pobierane co 2 minuty, natomiast w eksperymencie prowadzonym w sposób klasyczny widma rejestrowano co 30 minut. Wykorzystano spektrometr FT-IR Thermo Nicolet Avatar 330, widma rejestrowano w cienkiej warstwie oraz w kuwecie KBr z przekładką 0,1 mm, z rozdzielczością 8 cm⁻¹.

W dwóch przypadkach (ZM1S i ZM4S) eksperymenty prowadzono w łaźni olejowej, wykorzystując do rejestracji widm spektrometr FT-IR Thermo Nicolet iS10 z sondą

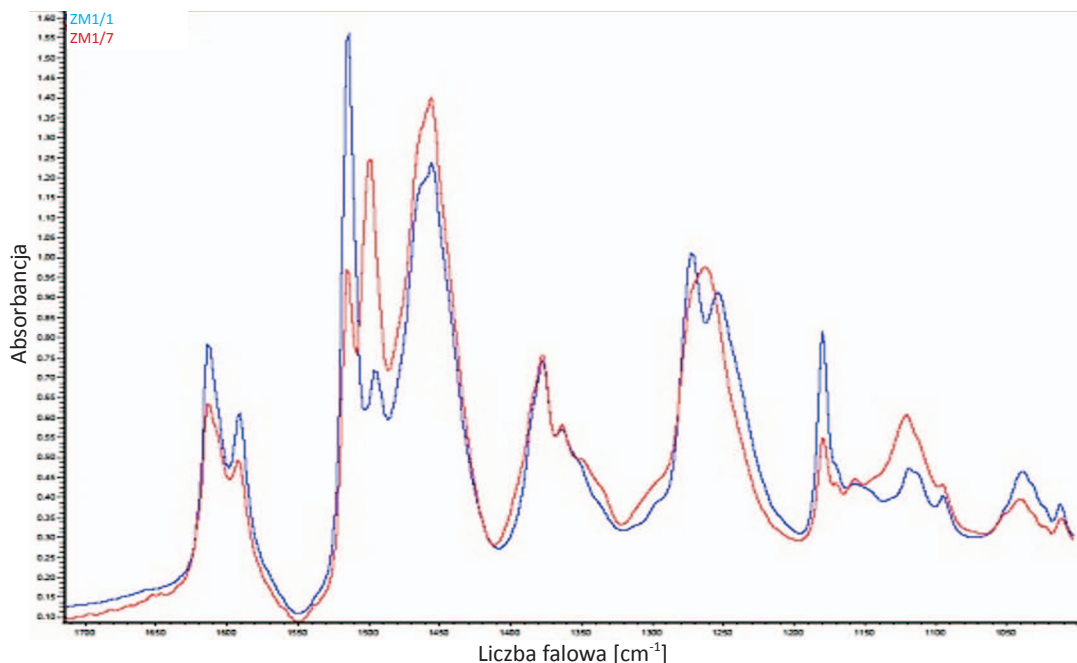
ATR w zakresie 2000÷600 cm⁻¹ w jednym eksperymencie czasowym. Cyfrowa obróbka widm wykonana została przy użyciu oprogramowania OMNIC™, firmy Thermo Nicolet.

Analiza widm w podczerwieni, rejestrowanych w czasie prowadzenia syntezy zasady Mannicha, pozwoliła na wytypowanie zakresu spektralnego 1300÷1200 cm⁻¹, w którym najwyraźniej są widoczne zmiany w strukturze widm. Na rysunkach 6 i 7 przedstawiono widma IR w podczerwieni na początku syntezy i po jej zakończeniu.

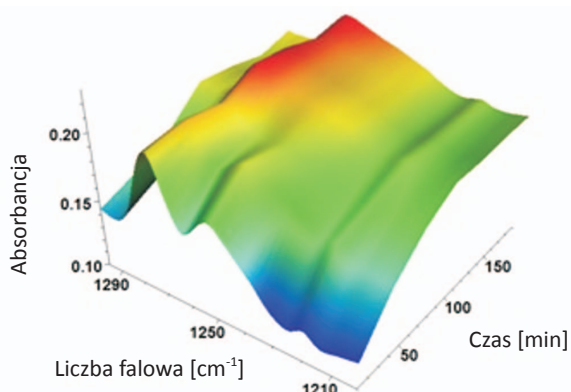
Postęp reakcji doskonale widoczny jest na zarejestrowanych widmach 3D (rysunek 8). Można zaobserwować zanik pasm około 1272 oraz 1254 cm⁻¹ i powstawanie pasma 1260 cm⁻¹.



Rys. 6. Widmo IR próbki MZM1 (niebieskie – przed reakcją, czerwone – po reakcji)

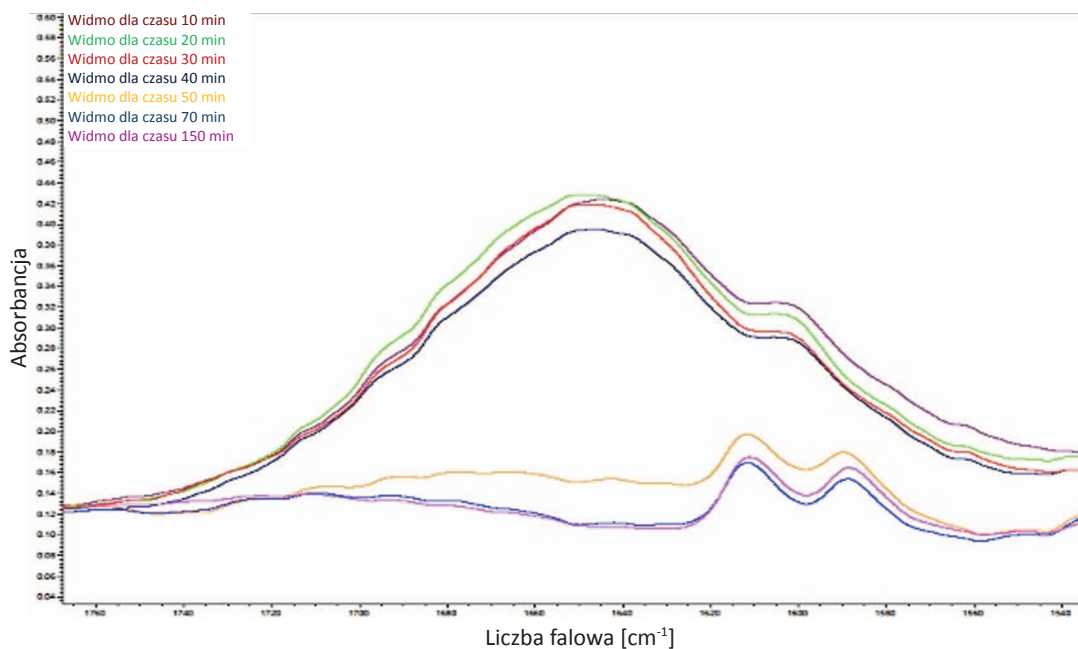


Rys. 7. Widmo IR próbki ZM1 (niebieskie – przed reakcją, czerwone – po reakcji)



Rys. 8. Widmo 3D próbki ZM1 ukazujące postęp reakcji poprzez tworzenie i zanikanie pasma w rejonie 1290÷1210 cm^{-1}

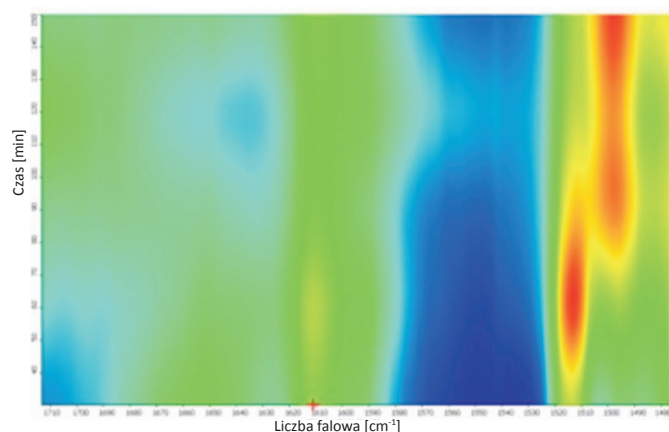
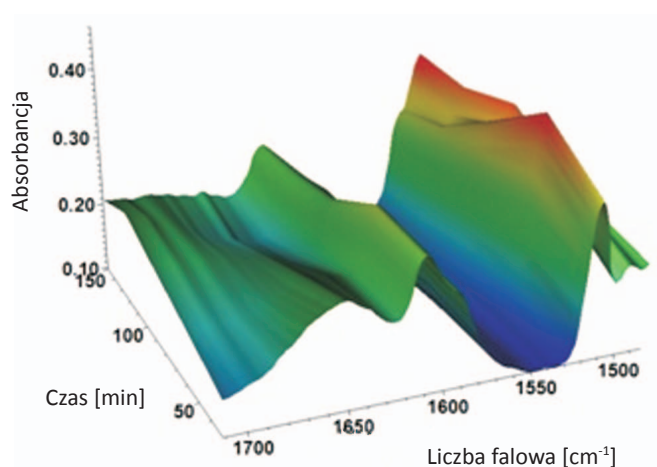
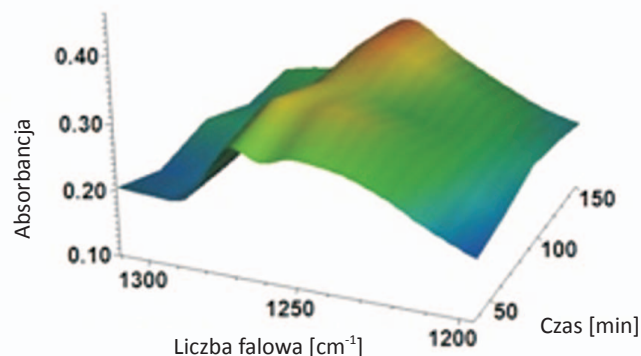
Na zarejestrowanych widmach IR widoczne jest stopniowe usunięcie z układu reakcyjnego wody, zarówno wprowadzonej wraz z formaldehydem, jak i powstającej w czasie reakcji. Na rysunku 9 przedstawiono widma zarejestrowane w czasie od 10 do 150 minuty trwania procesu (woda do układu została wprowadzona w 9 minucie). Widoczne jest silne pasmo ok. 1645 cm^{-1} , w ciągu następnych ok. 10 minut obserwuje się niewielki wzrost jego intensywności i przesunięcie do ok. 1650 cm^{-1} , co wskazuje na wydzielenie się wody w wyniku reakcji. Stopniowy spadek intensywności pasma ok. 1650 cm^{-1} do 40 minuty odpowiada czasowi rozgrzania mieszaniny reakcyjnej do temperatury wrzenia (rozpoczęcia azeotropo-



Rys. 9. Widmo IR obrazujące stopniowe usunięcie wody z układu reakcyjnego

wego usuwania wody). Widmo dla czasu 50 min wskazuje na prawie całkowite usunięcie wody, a widma w zakresie $1740\div 1550\text{ cm}^{-1}$ od 70 minuty do końca testu nie wskazują na dalsze wydzielanie się wody w reakcji.

W przypadku badania reakcji ZM4S pomiar prowadzono w ciągu 150 minut, przy czym – formaldehyd wkroplono do mieszaniny reakcyjnej ogrzanej do 50°C , bezpośrednio przed rejestracją widma w 30 minucie. Mieszaninę ogrzewano do 130°C pomiędzy 60 a 90 minutą eksperymentu. Profil zmian w zakresie 1700 do 1480 cm^{-1} przedstawiono na rysunkach 10 i 11. Można z nich wnioskować, że wydzielanie wody kończy się po około 90 minutach reakcji (co odpowiada ok. 120 minucie eksperymentu). W podobnym przedziale czasowym obserwuje się zmiany w obszarze pasm aromatycznych. Mapa zmian obserwowanych w zakresie $1300\div 1200\text{ cm}^{-1}$ została przedstawiona na rysunku 12.

Rys. 10. Widmo IR 2D próbki ZM4 w zakresie $1710\div 1470\text{ cm}^{-1}$ Rys. 11. Widmo IR 3D próbki ZM4S w zakresie $1700\div 1480\text{ cm}^{-1}$ Rys. 12. Widmo IR 3D próbki ZM4S w zakresie $1300\div 1200\text{ cm}^{-1}$

Badanie właściwości powierzchniowo czynnych otrzymanych dodatków

W celu określenia właściwości powierzchniowo czynnych otrzymanych substancji detergentowych przeprowadzono pomiar napięcia międzyfazowego paliwa bazowego i paliwa uszlachetnionego zsyntetyzowanymi dodatkami.

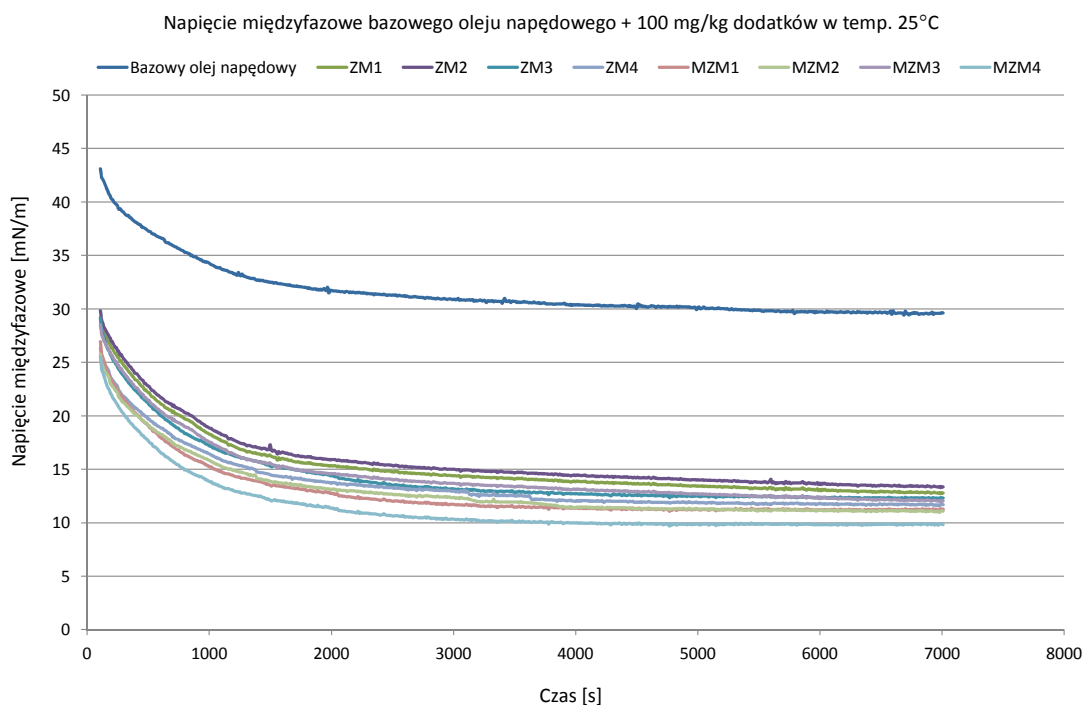
Ze względu na to, że osiągnięcie stanu równowagi układu woda–olej napędowy z dodatkiem substancji detergentowych trwałoby nawet do kilkudziesięciu godzin i dla każdej z badanych substancji byłby to innym czasem, przyjęto, że wszystkie pomiary zostaną zakończone po upływie 7000 sekund, a wyniki osiągnięte po tym czasie będą porównywane. Wszystkie pomiary przeprowadzono, wykorzystując bazowe paliwo uszlachetnione 100 mg/kg detergentów. W tabelicy 3 umieszczono otrzymane wyniki pomiarów napięcia międzyfazowego badanych układów, natomiast na rysunku 13 przedstawiono wykres przebiegu zmian tego napięcia w czasie badania.

Uzyskane wyniki pomiarów świadczą o tym, że otrzymane detergenty mają bardzo zbliżone do siebie właściwości

Tablica 3. Wartości napięcia międzyfazowego badanych układów po 7000 s

Próbka	Napięcie międzyfazowe po 7000 s [mN/m]	Odchylenie standardowe z ostatnich 5 pomiarów
Paliwo bazowe	29,62	0,031
ZM1	12,75	0,043
ZM2	13,35	0,046
ZM3	12,30	0,035
ZM4	11,70	0,099
MZM1	11,28	0,048
MZM2	11,10	0,058
MZM3	12,03	0,037
MZM4	9,82	0,055

powierzchniowo czynne, co w tym przypadku oznacza, że ich struktury są do siebie podobne lub identyczne.



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.

Cząstki detergentów uzyskanych w sposób konwencjonalny są zdecydowanie większe niż te, które otrzymano w reaktorze mikrofalowym. Wynika to prawdopodobnie

z faktu, że wysoka temperatura może prowadzić do tworzenia się oligomerów [9], które są większe od pojedynczych cząsteczek detergentu.

Doskonale to widać w przypadku próbki MZM4 otrzymanej w reaktorze mikrofalowym. Po wygrzaniu próbki w piecu, w temperaturze 150°C przez 5 godzin, wielkość cząstek wzrasta około dwudziestokrotnie.

Tablica 4. Średnia wielkość cząstek i stopień polidispersyjności badanych substancji

Próbka	Wielkość cząstek [nm]	Stopień polidispersyjności
4-dodecylofenol + PEHA	143,2 2224,0	0,867
ZM1	1543,0	0,840
ZM2	1186,0	0,819
ZM3	1327,0	0,400
ZM4	1155,0	0,831
MZM1	119,7	0,246
MZM2	104,3	0,336
MZM3	127,7	0,283
MZM4	93,6	0,867
MZM4 po wygrzewaniu w 150°C	2314,0	0,318

Ocena kompatybilności paliwa uszlachetnionego zsyntetyzowanymi dodatkami metodą ITN 9.97

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

Eksperyment ten prowadzono w temperaturze pokojowej. Ocenę badanych próbek przeprowadzono metodą ITN 9.97. Ocenie podlegała klarowność uszlachetnionego paliwa w skali

od 1 do 8 (gdzie 1 – próbka klarowna) oraz obecność osadów w skali od A do H (gdzie A – 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 5. Wyniki oceny stabilności metodą ITN 9.97

Próbka	Dzień							
	1	2	3	4	7	8	9	10
ZM1	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A
ZM2	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2A
ZM3	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
ZM4	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2A	2A
MZM1	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
MZM2	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A
MZM3	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A	1A
MZM4	1A	1A	1A	1A	1A	1A	2A	2A

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań widać, że produkty syntez prowadzonych w sposób konwencjonalny różnią się od rezultatów syntez wykonywanych w polu promieniowania mikrofalowego. Niestety zastosowane metody analityczne nie pozwoliły na określenie tych różnic ze stuprocentową

pewnością. Można jedynie wnioskować, na podstawie badania wielkości cząstek otrzymanych substancji, że w procesach prowadzonych w sposób klasyczny powstają oligomery o większych cząstkach niż produkty otrzymywane w reaktorze mikrofalowym.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2014, nr 1, s. 27–36

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej pt.: *Ocena możliwości syntezy substancji powierzchniowo czynnych w polu promieniowania mikrofalowego*. Praca INiG na zlecenie MNiSW; nr archiwalny: DK-4100-53/13, nr zlecenia: 0053/TC/13.

Literatura

- [1] Caddick S., Fitzmaurice R.: *Microwave enhanced synthesis*. Tetrahedron 2009, vol. 65, pp. 3325–3355.
- [2] Cieslar K.: *Kuchenka mikrofalowa – czy może być niebezpieczna?* Foton 2005, nr 89, s. 56–59.
- [3] Cummings T. F., Shelton J. R.: *Mannich Reaction Mechanisms*. J. Org. Chem. 1960, vol. 25 (3), pp. 419–423.
- [4] Deshayes S. et al.: *Microwave activation in phase transfer catalysis*. Tetrahedron 1999, vol. 55, pp. 10851–10870.
- [5] Gedye R. et al.: *The Use of Microwave Ovens for Rapid Organic Synthesis*. Tetrahedron Letters 1986, vol. 27, pp. 279–282.
- [6] Giguere R. J., Bray T. L., Duncan S. M., Majetich G.: *Application of Commercial Microwave Ovens to Organic Synthesis*. Tetrahedron Letters 1986, vol. 27, pp. 4945–4948.
- [7] Grubel J., Machnicka A.: *Oddziaływanie dezintegracji mikrofalowej na osad czynny*. Proceedings of EC Opole 2011, vol. 5, no. 1, pp. 217–222.
- [8] Hessel V., Cortese B., de Croon M. H. J. M.: *Novel process windows – Concept, proposition and evaluation methodology, and intensified superheated processing*. Chemical Engineering Science 2011, vol. 66, pp. 1426–1448.
- [9] Ionescu M.: *Chemistry and Technology of Polyols for Polyurethanes 2005*. Rapra Technology, Shawbury
- [10] Kabalka G. W., Zhou L.-L., Wang L., Pagni R. M.: *A microwave-enhanced, solventless Mannich condensation of terminal alkynes and secondary amines with para-formaldehyde on cuprous iodide doped alumina*. Tetrahedron 2006, vol. 62, pp. 857–867.
- [11] Kappe C. O., Stadler A.: *Methods and Principles in Medicinal Chemistry: Microwaves in Organic and Medicinal Chemistry*. John Wiley & Sons 2006.
- [12] Klan P., Hajek M., Cirkova V.: *The electrodeless discharge lamp: a prospective tool for photochemistry: Part 3. The microwave photochemistry reactor*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2001, vol. 140, pp. 185–189.
- [13] Miller F. P., Vandome A. F., McBrewster J.: *Mannich Base 2010*. Alphascript Publishing.
- [14] Patent CN102746840 *Mannich base acidifying corrosion inhibitor and a preparation method thereof*.
- [15] Patent EP0182940 *Mannich base oil additives*.
- [16] Patent US20020020106 *Amino alkylphenol emulsifiers for an aqueous hydrocarbon fuel*.
- [17] Patent US20030014910 *Fuel compositions for direct injection gasoline engine containing Mannich detergents*.
- [18] Patent US20060196107 *Cyclic Mannich products*.
- [19] Patent US20070245621 *Additives for minimizing injector fouling and valve deposits and their uses*.
- [20] Patent US2013256602 *A mannich-base inhibitor for decalcification, a preparation method and application thereof*.
- [21] Rehman W., Amanullah M., Hassan Z.: *The Biologically Potent Mannich Bases 2010*. VDM Publishing.
- [22] Saifuddin N., Chua K. H.: *Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oils: Optimization transesterification process using microwave irradiation*. Malaysian J. Chem. 2004, no. 6, pp. 77–82.
- [23] Sriram D., Yogeewari P., Reddy S. P.: *Synthesis of pyrazinamide Mannich bases and its antitubercular properties*. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters 2006, vol. 16, pp. 2113–2116.
- [24] Stepień Z.: *Przyczyny i skutki tworzenia wewnętrznych osadów we wtryskiwaczach silnikowych układów wysokociśnieniowego wtrysku paliwa*. Nafta-Gaz 2013, nr 3, 256–262.
- [25] Upadhyay S. K., Pingali S. R. K., Jursic B. S.: *Comparison of microwave-assisted and conventional preparations of cyclic imides*. Tetrahedron Letters. 2010, vol. 51, pp. 2215–2217.



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