

## Водно-паливні мікроемульсії, стабілізовані оксіетильованими аміноамідами кислот ріпакової олії

Г.С. Поп, В.І. Біленька, Л.Ю. Бодачівська

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України,  
Україна, 02094 Київ, вул. Мурманська, 1; тел./факс: (044) 573-25-52

Створено однофазні прозорі мікроемульсійні водно-паливні системи за об'ємної частки води 5–20 % із використанням оксіетильованих аміноамідів кислот ріпакової олії. Досліджено їх фізико-хімічні властивості залежно від концентрації ПАР, типу вуглеводневого розчинника, вмісту водної фази і розчинів електролітів. Показано, що колоїдно-розчинна водна фаза підвищує температуру спалаху палив, поліпшує їх горіння завдяки додатковому подрібненню крапель, мінімізує шкідливі викиди оксидів NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub> твердих часточок, вуглеводнів, а також поліпшує вогнестійкість систем.

Загальноприйнятим є визначення нанохімії як науки, що займається розробкою нових способів синтезу і технологій отримання наноб'єктів, вивченням їхніх властивостей, застосуванням у різних галузях. Типовим прикладом нанорозмірних організованих систем є мікроемульсії, які розглядають як колоїдні мікрогетерогенні чи ультрадисперсні системи із взаємонерозчинних водної й олійної фаз, зв'язаних у квазіоднорідну систему молекулами колоїдних поверхнево-активних речовин (ПАР). Товщина поверхневого шару зіставна з розміром міцелярних агрегатів ПАР, а за наявності в середовищі електролітів – із товщиною дифузійної частини подвійного електричного шару. Основною перевагою наносистем порівняно з емульсійними є збільшення дисперсності від 15–25 мкм до 10–100 нм і підвищення ролі поверхневих сил, що надає дисперсним системам принципово нових властивостей [1]. Насамперед це наднизький міжфазовий натяг на поверхні поділу водної й вуглеводневої фаз (10<sup>-5</sup> мН/м для йонних ПАР, 10<sup>-4</sup> мН/м – для нейоногенних ПАР); висока сольобілізаційна ємність, завдяки якій мікроемульсії здатні розчиняти великі кількості як гідрофобних, так і гідрофільних речовин; можливість регулювання в'язкості систем і полярності мікрооточення сольобілізованих субстратів у широкому діапазоні; термодинамічна стійкість.

Одним із найважливіших напрямів прямого використання унікальних властивостей мікроемульсій є створення мікроемульсійного палива. Нині розроблено багато мікроемульсійних паливних систем [2–5]. Усі вони, як правило, включають дизпаливо (бензин) воду і ПАР, а в окремих випадках і низькомолекулярні спирти – метанол, ізопропанол, бутанол та ін. Незважаючи на наявність широкої інформації, склад оптимальних композицій водно-паливних систем, технологія їх отримання є власністю фірм і не розголошуються.

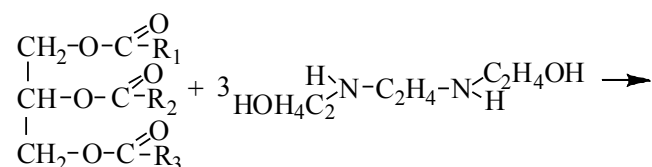
Здебільшого при одержанні мікроемульсій для ста-

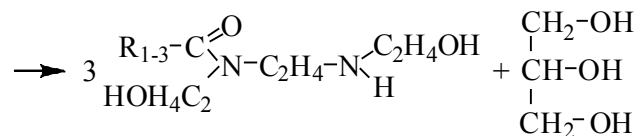
білізації водної та вуглеводневої фаз застосовують синтетичні емульгатори, які отримують з нафтохімічної сировини. Їх вплив на довкілля й живі організми в цілому не лише шкідливий, а й недостатньо з'ясований. Крім того, аерозоль-ОТ (АОТ), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) або діалкіл(C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>)диметиламоній хлорид, хоча й забезпечують високу розчинність води у мікроемульсійному паливі, під час згоряння утворюють значні кількості небажаних кисневмісних сполук [6]. Зокрема, в разі використання систем на основі АОТ виділяються газоподібні оксиди сірки, ЦТАБ і діалкілдиметиламоній хлориду – оксиди азоту. Біосинтетичні ПАР, утворені взаємодією жирних кислот соєвої олії й такими азотистими основами, як моноетаноламін, діетаноламін, моноізопропаноламін, триетиламін мало-ефективні, оскільки паливні мікроемульсії на їх основі містять не більш як 5 % води і з підвищенням температури їх колоїдна розчинність погіршується [7].

Метою цієї роботи був пошук токсикологічно й екологічно сприятливих ПАР, які б забезпечували високі емульгуючу і стабілізуючу властивості сольобілізованих систем типу вода в олії і створення на їх основі термостабільних водно-паливних мікроемульсій.

### Матеріали і методи дослідження

З-поміж синтезованих в ІБОНХ НАН України ПАР, у процесі численних досліджень їх розчинності та колоїдно-хімічних властивостей для виготовлення водно-паливних систем обрано олеодін – продукт конденсації кислот ріпакової олії з N,N'-bis(2-гідроксіетил)етилендіаміном, взятих у мольному співвідношенні 1:3,3, за такою схемою:





де  $R_1$ – $R_3$  – алкільні залишки насичених і моно/поліненасичених вищих карбонових кислот із масовими частками, %:  $C_{14:0} = 0,2$ ;  $C_{16:0} = 4,5$ ;  $C_{16:1} = 0,3$ ;  $C_{18:0} = 1,5$ ;  $C_{18:1} = 56,2$ ;  $C_{18:2} = 19,6$ ;  $C_{18:3} = 10,3$ ;  $C_{20:0} = 1,5$ ;  $C_{20:1} = 3,8$ ;  $C_{22:0} = 0,4$ ;  $C_{22:1} = 1,7$ .

Синтезований олеодін – мастилоподібна маса жовтувато-коричневого кольору з густиною  $915 \text{ кг/м}^3$  і температурою застигання  $-7^\circ\text{C}$ . За кімнатної температури ( $20$ – $25^\circ\text{C}$ ) добре розчиняється у вуглеводнях, а з водою утворює дисперсії молочного кольору. Методами елементного аналізу, ІЧ-, ПМР та мас-спектроскопії встановлено, що активною основою олеодіну є  $N,N'$ -біс(2-гідроксіетил)етиленмоноаміди жирних кислот (75,0 %) – переважно олеїнової, лінолевої, ліноленової і гондоїнової кислот із двома гідроксигрупами. Інша частина включає гліцерин (25,0 %).

Мікроемульсійні палива готували диспергуванням водної фази у вуглеводневу розчині ПАР заданої концентрації до отримання прозорої термодинамічно стійкої системи. Для доведення ефективності утворених мікроемульсій як палива досліджували їх фізико-хімічні властивості: кінематичну в'язкість (ГОСТ 33-2000), температуру спалаху (ГОСТ 6356-75), температуру застигання, термостабільність. Останню визначали витримуванням систем у запаяних скляних ампулах (для запобігання випаровуванню) у термостатованій сушильній шафі протягом 3 діб при  $80^\circ\text{C}$ .

### Результати досліджень та їх обговорення

Головною відмінністю мікроемульсійних палив від їх вуглеводневих аналогів є зниження температури горіння, що сприяє мінімальному утворенню оксидів азоту, вуглецю, а також вуглецевих відкладень [8] у зв'язку з наявністю у складі мікроемульсії водної фази. Колоїдно-розчинна водна фаза, замкнена у капсулах-краплях і утримувана силами поверхневого натягу, закипає в межах  $200$ – $250^\circ\text{C}$ . Частина внутрішньої енергії перегрітої краплі йде на випаровування води, реш-

та – перетворюється на кінетичну енергію, яка передається до зовнішньої поверхні краплі. Остання приблизно у 20 разів більша за енергію поверхневого натягу, тому створює всі передумови для мікробибуху – раптового руйнування крапель палива через закипання мікрокрапель води й утворення навколо них парових бульбашок. Схематично мікробибух, згідно з працею [9], ілюструє рис. 1.

Унаслідок мікробибуху, з одного боку, пришвидшується процес горіння палива через ефективне перемішування дрібних часточок води (бульбашок), палива й повітря, з іншого – поверхні нагрівання очищуються від застарілих сажових відкладень після вибуху на них мікроемульсійних крапель [9]. Мікробибух відбувається лише тоді, коли температура зародкоутворення бульбашок в емульсії нижча за температуру кипіння палива, причому чим крупніші часточки дисперсної фази, тим більша вибухова сила кожної сформованої бульбашки. За низького вмісту води, краплі емульсії займаються гірше й виявляють слабку тенденцію до мікробибуху. Тому для забезпечення ефективного горіння в кожному виді палива мають бути оптимальні розміри дисперсної фази, які насамперед визначаються природою і концентрацією ПАР.

До складу олеодіну входять гідрофільні гідроксіетильні залишки й гідрофобні вуглеводневі ланцюги, тому він добре змочується як водною, так і вуглеводневою фазами, а в процесі концентрування на міжфазній поверхні забезпечує емульгування й стабілізацію крапель дисперсної фази. Готувати мікроемульсійні системи на його основі легко і швидко, при цьому формуються як мікроемульсії типів I – III за класифікацією Вінзора, так і однофазні системи, що належать до типу IV. Найвагомішою особливістю останніх є те, що вони перебувають у стані термодинамічної рівноваги і характеризуються інтенсивною динамікою внутрішньої структури. Мікроемульгування супроводжується різким збільшенням площі поверхні поділу між взаємно нерозчинними рідинами, що повністю компенсується підвищенням ентропії диспергування чи зменшенням міжфазового натягу. З урахуванням цих особливостей на противагу відомим ПАР [6, 7], які потребують додання стабілізуючих низькомолекулярних

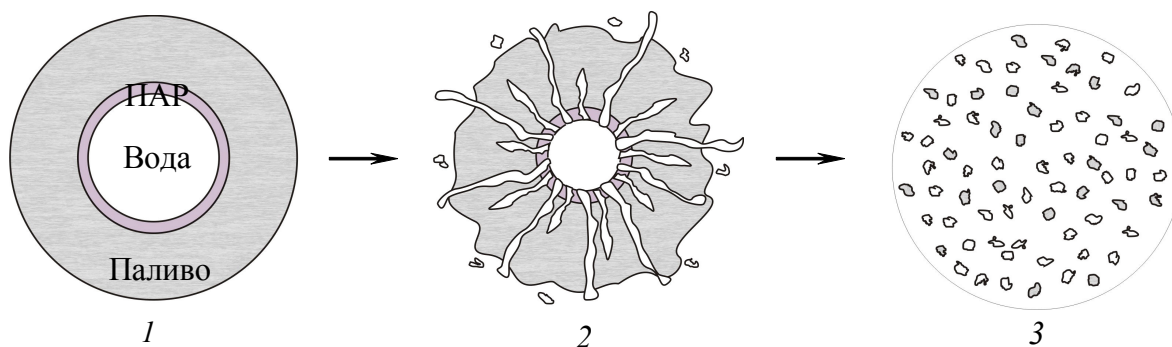
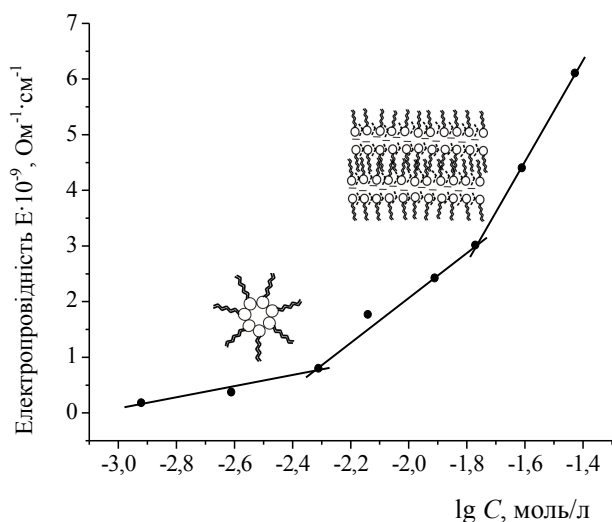


Рис. 1. Динаміка процесу горіння палива: 1 – емульсійна крапля палива; 2 – мікробибух краплі; 3 – водно-паливно-повітряна суміш



**Рис. 2.** Залежність електропровідності вуглеводневих розчинів гептан/олеодін від концентрації ПАР і фазові переходи міцелярних структур

спиртів (метанол, етанол, ізопропанол, бутанол, октанол) [10, 11], олеодін має високу емульгуючу здатність (до 80 %  $H_2O$  за об'ємом). Підвищені стабілізуючі й гідрофобізуючі властивості зумовлені наявністю у його складі разом із  $N,N'$ -біс(2-гідроксіетил)-етиленмоноамідами вищих жирних кислот гліцерину, який власне і є співПАР і сприяє зниженню міжфазового натягу до ультранизьких значень.

Оптимальну концентрацію олеодіну підбирали за критичною концентрацією міцелоутворення (ККМ). На напівлогарифмічній концентраційній залежності електропровідності чітко відстежуються дві ділянки агрегації, що відповідають  $ККМ_1$  і  $ККМ_2$  (рис. 2). Очевидно,  $ККМ_1$  за 0,0045 моль/л (мас. частка 0,18 %) вказує на

#### Склад і властивості водно-паливних мікроемульсій

Номер зразка	Об'ємна частка в мікроемульсії, %			Тривалість приготування мікроемульсії, хв	Властивість мікроемульсії			
	ПАР	Водна фаза	Дизельне паливо		В'язкість за 20 °С, мм <sup>2</sup> /с	$T_{сталаху}$ , °С	Стабільність за температури	
							< 0 °С	> 0 °С
1	0,00	2,5	97,50	40	3,63	58	-9,0	>80
2	0,25	5,0	97,25	35	3,81	61	-6,3	>80
3	0,50	5,0	94,50	33	4,12	63	-7,2	>80
4	0,70	7,0	92,30	24	4,20	65	-6,6	>80
5	0,70	9,0	90,30	28	4,38	69	-5,8	>80
6	0,70	12,0	87,30	35	4,45	71	-5,1	>80
7	0,70	15,0	84,30	45	4,80	77	-4,6	>80
8	0,70	20,0	79,30	58	5,33	84	-3,8	>80
9	0,70	25,0	74,30	85	12,21	89	-2,3	60
10	3,00	9,0	88,00	30	4,67	75	-8,5	>80
11	3,00	15,0	82,00	40	5,42	79	-6,3	>80
12	3,00	20,0	77,00	52	6,05	81	-5,2	>80
13	0,70	12,0	87,30*	45	2,18	57	-2,6	65
14	0,70	12,0	87,30**	25	62,51	90	12,3	>80

\* Бензин АИ-95. \*\* Мазут (за 50 °С).

формування монодисперсної системи зі сферичними асоціатами завбільшки 5–10 нм, згідно з даними динамічного світлорозсіювання, які з підвищенням концентрації ПАР до 0,017 моль/л (мас. частка 0,7 %)  $ККМ_2$  трансформуються у циліндричні чи дископодібні двошарові міцели розміром 15–60 нм з високою упорядкованістю внаслідок об'єднання низки міцелярних угруповань. Визначено, що прозорі, однофазні композиції утворюються в результаті надтонкого диспергування крапель водної фази з наступною їх сольобілізацією в усьому об'ємі. Залежно від вмісту ПАР, кількості водної фази, співвідношення водної й вуглеводневої фаз, типу вуглеводневого розчинника властивості паливних мікроемульсій відрізняються (таблиця).

Згідно з наведеними даними (зразок 1), за відсутності ПАР сольобілізація невеликої кількості водної фази природними оксигенатами дизельного палива надто повільна – мікроемульгування водної фази триває 40 хв і більше. За цих умов вода диспергується лише внаслідок інтенсивного механічного перемішування з утворенням в кінцевому підсумку стійких прозорих розчинів. Додавання до вуглеводня 0,25 % олеодіну не лише вдвічі підвищує концентрацію сольобілізованої води, а й полегшує її диспергування, скорочує тривалість приготування мікроемульсії (зразок 2). Збільшення концентрації ПАР і вмісту води у 2 рази (зразок 3) майже не змінює тривалості колоїдного розчинення водної фази, проте в околі  $ККМ_2$  не через розбухання сферичних міцел, а внаслідок їх трансформування у двошарові біцели (рис. 2), колоїдна розчинність зростає за істотного скорочення тривалості приготування (зразки 3, 4). І якщо на цій ділянці швидкість сольобілізації становить 0,5 % за об'ємом, то швидкість подальшого додавання до 20 % води (зразки 5–8) залишається практично сталою і дорівнює 0,37 % за

об'ємом. Отримані мікроемульсійні системи є однофазними, оптично прозорими, термодинамічно стійкими. Внаслідок тонкого диспергування внутрішньої фази вони не змінюються під час зберігання впродовж року і за зовнішнім виглядом настільки подібні до вихідного дизельного палива, на основі якого вони виготовлені, що візуально їх розрізнити неможливо. Водночас концентровані водно-паливні мікроемульсії (об. частка води 20 %) через збільшення розміру мікрокрапель внутрішньої фази до 1 мкм вже обмежено стійкі в часі, наприклад, на основі дизпалива – до 3 міс., мазуту – до 1 року. У таких системах поступово зменшується і потужність двигуна, хоча октанове і цетанове числа палив, наприклад бензину, збільшуються на 5 одиниць [10], що зумовлено зниженням температури горіння паливно-повітряної суміші [12].

Є чимало припущень щодо механізму дії води на антидетонаційні властивості модельних сумішей палив і товарних бензинів. Вважають, що вода за певних концентрацій гальмує розвиток ланцюгових реакцій передполуменового окиснення вуглеводнів, ймовірно, через утворення між пероксидними радикалами та гідроксильною групою води водневих зв'язків. Природно, що при цьому активність радикалів різко знижується, що, в свою чергу, підвищує детонаційну стійкість паливних сумішей.

У разі додавання понад 20 % води (зразок 9), незважаючи на тривалий час перемішування (85 хв), утворюються грубодисперсні емульсійні системи зворотного типу, різко збільшується в'язкість і втрачається здатність до запалювання відкритим полум'ям за кімнатної температури.

Відомо [1], що концентровані солнобілізовані системи формуються за високих концентрацій ПАР. Проте в наших дослідженнях це не підтверджено. За вмісту олеодіну у вуглеводневій фазі 3,0 % тривалість мікроемульгування скорочувалась всього на 2–6 хв. (зразки 10–12). Ймовірно, це зумовлено формуванням аміноамідами незвичайної міцелярної структури. За таких умов, як і у варіанті з вмістом води понад 20 %, утворювалась емульсійна система з підвищеною стійкістю через локалізацію навколо крапель дисперсної фази поліадсорбційних шарів. Істинно мікроемульсійні системи формувались лише в результаті потужного перемішування з отриманням дрібнодисперсних агрегатів із вузьким інтервалом розмірів (80–120) нм крапель дисперсної фази.

Простеживши залежність мікроемульгування від природи вуглеводневого середовища, за легкістю і швидкістю приготування їх можна розташувати у ряд: мазут > дизельне паливо > бензин (зразки 6, 13, 14 відповідно). Це закономірно, оскільки мазут містить найбільшу кількість смол, асфальтенів, карбенів, карбоїдів та інших сполук, що сприяють солюбілізації й стабілізації глобул води, тоді як бензин є виключно вуглеводневою сумішшю.

Доведено, що всі мікроемульсії, крім високов'язкої емульсії (зразок 9), стійкі не лише у термобаричних умовах приготування, а й при температурах, вищих 80 °С, чого не можна сказати про температури, нижчі від 0 °С. Тобто розроблені водно-паливні мікроемульсії потрібно використовувати за плюсових температур. Переколивим доказом цього є істотне підвищення температури їх спалаху пропорційно збільшенню вмісту води з інтенсивністю 0,71 °С/% води за об'ємом, що забезпечує високу пожегобезпечність при роботі з ними. Водночас дещо зростає і в'язкість паливних мікроемульсій, проте за об'ємної частки води 20 % вони не перевищують допустимих норм для дизельного палива.

Подібні закономірності ми виявили і для мікроемульсійних систем із розчинами мінеральних солей, які посилюють адсорбцію ПАР на поверхні поділу фаз, і тим самим сприяють утворенню компактнішого й міцнішого адсорбційного шару. При цьому температура замерзання мікроемульсій знижується до –18 °С, що є позитивним для використання палив за умов із помірних зимових температур. Разом із цим, наявність у паливах будь-яких солей, зокрема кальцію і магнію, небажана, оскільки під час нагрівання вони відкладаються і спрацьовують як активний абразив на поршневій групі автомобіля, засмічують форсунки і всю паливну систему.

Отже, створені мікроемульсійні паливні системи можуть слугувати повноцінними заміниками нафтопродуктів – рідких вуглеводневих палив (бензин, гас, дизельне паливо, мазут), які ресурсно обмежені й екологічно небезпечні. Колоїдно-розчинна водна фаза підвищує температуру спалаху палив, поліпшує їх горіння, мінімізує шкідливі викиди оксидів NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, твердих часточок, вуглеводнів, також підвищує їх вогнестійкість, що особливо важливо для військової техніки і транспортних засобів спеціального призначення.

1. Шпак А.П., *Коллоидно-химические основы нанонауки*, Под ред. акад., проф. З.Р. Ульберг, 2005.
2. Ding Zhaoyun, Hao Aiyou, Wang Zhongni, *Fuel*, 2007, (86), 597–602.
3. Rivas Hercilio, Gutierrez Xiomara, Gonzalez Manuel A., *Pat. 7276093 USA*, Publ. 02.10.2007.
4. Strey Reinhard, Axel Nawrath, Thomas Sottmann, *Pat. 1656436 Німеччина*, Publ. 17.05.2006.
5. Marelli Ernesto, *Pat. 6997964 USA*, Publ. 14.02.2006.
6. Andheria A.P., Bhagwat S. J., *Colloid Interface Sci.*, 1995, (171), 211–217.
7. Schon Steven G., Hazbun Edward A., *Pat. 5004479 USA*, Publ. 02.04.1991.
8. Lif Anna, Olsson Sara, *Pat. 2008307699 USA*, Publ. 18.12.2008.

9. Иванов В.М., Радовицкий И. В., Ценев В.А., *Химия и технология топлив и масел*, 1980, (6), 18–20.

10. Michio I, Maria S., Edward H., *Pat.* 20020178650 USA, Publ. 5.12.2002.

11. Steinmann Henry W., Sparta Trail, *Pat.* 6017368 USA, Publ. 25.01.2000.

12. Гуннерман Р.В., *Пат.* 2134715 РФ, Опубл. 20.08.1999.

Надійшла до редакції 02.11.2011 р.

## Водно-топливные микроэмульсии, стабилизированные оксиэтилированными аминоамидами кислот рапсового масла

*Г.С. Поп, В.И. Беленькая, Л.Ю. Бодачевская*

*Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины,  
Украина, 02094 Киев, ул. Мурманская, 1; тел./факс: (044) 573-25-52*

Созданы однофазные прозрачные микроэмульсионные водно-топливные системы с объемной долей воды 5–20 % при использовании оксиэтилированных аминоамидов кислот рапсового масла. Исследованы их физико-химические свойства в зависимости от концентрации ПАВ, типа углеводородного растворителя, содержания водной фазы и растворов электролитов. Показано, что коллоидно-растворимая водная фаза повышает температуру вспышки топлив, улучшает их горение благодаря дополнительному измельчению капель, минимизирует выбросы вредных оксидов NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, твердых частичек, углеводородов, улучшает огнестойкость систем.

## Water and fuel microemulsions stabilized with oxyethylated amineamides of rapeseed oil acids

*G.S. Pop, V.I. Bilenka, L.Ju. Bodachivska*

*Institute of Bioorganic Chemistry and Petrochemistry, NAS of Ukraine,  
1, Murmanska Str., Kyiv 02094, Ukraine, Tel./Fax: (044) 573-25-52*

Single-phase transparent microemulsion water and fuel systems with 5–20 % water content have been synthesised using oxyethylated amineamides of rapeseed oil acids. Their physicochemical properties have been studied depending on surfactant concentration, type of hydrocarbon solvent, content of aqueous phase and electrolyte solutions. It has been shown that the colloid-soluble aqueous phase increases flash point of fuels, improves combustion through additional fragmentation of drops, minimizes emissions of harmful oxides NO<sub>x</sub>, CO, SO<sub>x</sub>, particulates, hydrocarbons and increases fire resistance of the systems.