FIATAL MŰSZAKIAK TUDOMÁNYOS ÜLÉSSZAKA XIX.

Kolozsvár, 2014. március 20–21.

KŐOLAJIPARI CÉLOKRA ELŐÁLLÍTOTT TENZIDEK HLB ÉRTÉKÉNEK VIZSGÁLATA

INVESTIGATION OF HLB VALUE OF SURFACTANTS APPLIED APPLICATION IN PETROLEUM INDUSTRY

NAGY Roland⁽¹⁾, SALLAI Rubina⁽¹⁾, BARTHA László⁽¹⁾,
VÁGÓ Árpád⁽²⁾

(1) Pannon Egyetem, Mérnöki Kar, MOL-Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék,
8200 Magyarország, Veszprém, Egyetem u. 10. Telefon: +36-88-624-412,
nroland@almos.uni-pannon.hu

(2) MOL Nyrt, 1117 Budapest Október huszonharmadika u. 18.,

Abstract

The base of the Enhanced Oil Recovery (EOR) is the use of highly efficient surfactants. The HLB value was used for the selection of surfactants with corresponding properties that characterizes the ratio of the polar and non-polar groups of surfactants. In our work HLB values of fatty acid derivatives was determined at the Department of MOL Hydrocarbon- and Coal Processing. New instrumental method of analysis was developed, and the results were compared to the calculated HLB values of the surfactants. It was found that the HLB values by the newly applied cyclohexane - dioxane solvent mix compared to traditionally used benzene / dioxane mixture are closer to the literature values. Thus the new solvent system can be used also in the practical application.

Keywords: nonionic surfactant, HLB, method development

Összefoglalás

A harmadlagos kőolaj-kitermelés (EOR) alapvető feltétele a nagy hatékonyságú emulgeálószer alkalmazása [1.]. A megfelelő tulajdonságú emulgeálószer kiválasztásához gyakran felhasználják a HLB értéket, amely a tenzid poláris és apoláris csoportjainak arányát jellemzi [2.]. Munkánk során a MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék által kifejlesztett és előállított zsírsav-észter alapú tenzidek HLB értékeit határoztuk meg a korábban alkalmazott, valamint az általunk kifejlesztett új műszeres analitikai módszerrel, és az eredményeket összehasonlítottuk a tenzidek irodalmi adatai alapján számított HLB értékeivel. Azt találtuk, hogy az újonnan bevezetett ciklohexán/dioxán oldószerkeleggyel meghatározott HLB értékek a korábban alkalmazott oldószerkeleggyel szemben az szakirodalmi értékeket jobban közelítik, így az új oldószerkeleggy előnyösen alkalmazható a gyakorlati alkalmazásban.

Kulcsszavak: nemionos tenzid, HLB, módszerfejlesztés

1. Bevezetés

A biológiailag könnyen lebomló, növényi olaj alapú nemionos felületaktív anyagok alkalmazása egyre szélesebb körű. A kőolajiparban a harmadlagos kőolajkitermelés (EOR) jelentősége számottevő mértékben nő, amely folyamat alapja a nagy hatékonyságú emulgeálószer alkalmazása [1.]. A megfelelő tulajdonságú tenzid kiválasztásához gyakorlati segítséget nyújt a HLB érték (Hydrophile Lipophile Balance), amely a tenzid poláris és

apoláris csoportjainak arányáról nyújt felvilágosítást.

A vizsgálatok során tenzidek HLB értékének kísérleti meghatározási módszerét a munkavédelmi szempontból kedvezőbb oldószerek alkalmazásával fejlesztettük tovább. A különböző módon nyert HLB értékeket összehasonlítottuk. Ennek során az új, kevésbé toxikus oldószereleggyel és a korszerű száloptikás spektrofotométer segítségével meghatározott HLB értékeket — a hagyományos szakirodalmi előírás szerinti módszerrel meghatározott értékekkel vetettük össze.

2. Felhasznált anyagok

2.1 Alkalmazott oldószerek

1. táblázat. Alkalmazott oldószerek

BENZOL	CIKLOHEXÁN	DIOXÁN
<ul style="list-style-type: none"> - erősen mérgező - karcionogén - öröklődő genetikai károsodást okozhat 	<ul style="list-style-type: none"> - szemet irritálhatja - a vízi élővilágra veszélyes 	<ul style="list-style-type: none"> - bőr, szem és légzőszerv irritációt okozhat - hosszabb idő alatt feltehetően karcinogén hatású

2.2 Vizsgált tenzidek

A vizsgálat során felhasznált kísérleti tenzidek jellemzőit az 2. táblázat tartalmazza.

2. táblázat. Vizsgált tenzidek oldhatósági eredményei

	TE-1	TE-2	TE-3	TE-4	TE-5	TE-6	TE-7
<i>Észter típus</i>	Zsírsav-poliol észter	Olajsav-poliol észter	Növény-olaj-poliol észter	Zsírsav-alkanoil-amin észter	Glicerín-monooleát észter	Zsírsav-poliol észter	Zsírsav-poliol észter
<i>Vízoldhatóság</i>	55 %	16 %	10 %	82 %	42 %	69 %	74 %

Tenzid 1%-os desztillált vizes oldatának transzmittancia értéke (Referenciák: 100 % desztillált víz, 0% nincs fényáteresztés)

3. Mérőműszerek

3. táblázat. Spektrofotométer adatai

<i>AvaSpec 2048 Standars száloptikás spektrofotométer</i>	
<i>Optikai szint:</i>	<i>Szimmetrikus Czerny-Turner, 75 mm gyújtótávolság</i>
<i>Hullámhossz tartomány:</i>	<i>200-1100 nm</i>
<i>Felbontás:</i>	<i>0,4-20 nm</i>
<i>Detektor:</i>	<i>CCD lineáris, 2048 pixel</i>
<i>Jel/Zaj:</i>	<i>200:1</i>
<i>Integrációs idő:</i>	<i>2 ms - 60 s</i>

4.táblázat. Fényforrás adatai

<i>AvaLight-DHcCompactDeuteriumHalogen fényforrás</i>	
<i>Hullámhossz tartomány:</i>	<i>200-2500 nm</i>
<i>Stabilitás:</i>	<i>< 1 mAU</i>
<i>Optikai teljesítmény (a szálban):</i>	<i>7 μWatt</i>
<i>Hőmérséklet tartomány:</i>	<i>5 °C - 35 °C</i>

A zavarosság mérésére spektrofotométert, fényforrást és az eredmények relatív értékelésére számítógépet alkalmaztuk (3., 4. táblázat; 1., 2. ábra), valamint klasszikus titráló elemzést bürettával és mágneses keverővel (3. ábra).

1. ábra. AvaSpec 2048 Standards száloptikás spektrofotométer

2. ábra. AvaLight-DHc Compact Deuterium Halogen fényforrás

4. Mérési módszer

A továbbfejlesztett HLB mérési módszer során a hagyományosan használt benzol/dioxán oldószerkelet helyett a ciklohexán/dioxán oldószerkeletet használtunk, így a benzol, mint karcinogén és mutagén anyag használata elkerülhető. A pontatlan vizuális érzékelés helyett a végpont-jelzésre korszerű száloptikás spektrofotométert alkalmaztunk. A zavarosodási végpontra bevezettük a Relatív Oldhatósági Mutatót, azaz a ROM értéket (3. ábra).

3. ábra. ROM érték meghatározása

Elvégeztük a továbbfejlesztett kísérleti mérési módszert az egyes tenzidminták esetén. Az eredmények alapján felvettük a fogyás-transzmittancia görbét. A görbe ekvivalencia pontjánál leolvastuk a ROM értéket. Az 1. egyenlettel kiszámítottuk a HLB értéket (HLB_{Ch/Di}) (3. ábra).

$$HLB = \frac{ROM - 2,5458}{0,6107} \quad (1)$$

5. Eredmények értékelése

A HLB értékek összehasonlítása szempontjából kiszámítottuk a csoportértékeken alapuló Davies módszer szerint a szakirodalmi HLB értékeket (HLB_{irodalmi}) [1.]. Ezután meghatároztuk a hagyományos kísérleti módszer szerint a tenzidminta sorozat HLB értékeit (HLB_{Be/Di}), az eredmények alapján pedig a különböző módszerrel meghatározott HLB értékeket összehasonlítottuk egymással (4. ábra, 5. táblázat).

5. táblázat. Különböző HLB értékek

	TE-1	TE-2	TE-3	TE-4	TE-5	TE-6	TE-7
HLB _{Ch/Di}	14	6,5	7,3	14,5	10,2	13,1	14,5
HLB _{irodalmi}	13,8	6,5	7	15,7	10,3	13,4	13,8
HLB _{Be/Di}	15,3	5,6	4,6	13,5	9	12,4	12,6

6. Korreláció analízis

A tenzidek 1%-os oldatainak vízben való oldhatóságát száloptikás spektrofotométerrel mért adatok alapján megállapítottuk, hogy a HLB érték növekedésével nőtt a tenzid vízben való oldhatósága (5. ábra).

4. ábra. Különböző HLB értékek

5. ábra. Korreláció analízis az oldhatósági jellemzők között

7. Következtetések

Munkánk során saját fejlesztésű és szintetizálású nemionos tenzideket vizsgáltunk, melyeket elsősorban kőolajipari célokra állítottunk elő. Megvizsgáltuk a tenzidek HLB értékének kísérleti meghatározási módszerét, és a mérgező oldószert kiváltva, illetve műszeres végpontjelzést alkalmazva továbbfejlesztettük azt.

Tanulmányoztuk a különböző módszerekkel kapott HLB értékeket, és bebizonyítottuk, hogy az általunk kifejlesztett új meghatározási mód pontos értékeket szolgáltat, ezáltal előnyösen alkalmazható az analitikai gyakorlatban. A tenzidek vízben való oldatósága és HLB értékek között a gyakorlatban felhasználható lineáris kapcsolatot találtunk.

Irodalom

- [1] Philip Haw: *The HLB System, A time saving guide to surfactant*; Presentation to the Midwest chapter of the Society of Cosmetic Chemists, 2004, 3-24. oldal és 36-37 oldal
- [2] Laurier L. Schramm: *Emulsions, Fundamentals and applications in the petroleum industry*, American Chemical Society, Washington DC, 1992, 26-41 oldal