

Michał Krasodomski, Wojciech Krasodomski, Leszek Ziemiański

Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Nanotechnologia a przemysł naftowy

W pracy przedstawiono zarys historii rozwoju badań nanocząstek (o rozmiarach od 1 do 100 nm). Wskazano, że podstawą wielu niezwykłych właściwości tych substancji są efekty kwantowe, których oddziaływanie jest wzmacniane przez odpowiednie uporządkowanie materiału atomowego. Na podstawie analizy doniesień literaturowych omówiono kierunki rozwoju nanotechnologii, stwierdzając, że obecnie największe zainteresowanie technikami operacji w obszarze nano wykazują firmy produkujące pamięci elektroniczne i procesory, ponieważ pozwalają one wytworzyć urządzenia o znacznie większych możliwościach obliczeniowych. Drugą dziedziną, wykorzystującą raczej mechaniczne cechy nanocząstek, jest tworzenie nowych materiałów konstrukcyjnych (kompozytów), a trzecią są badania związane z biologią i medycyną. Przykładem może tu być wykorzystanie nanocząsteczek srebra, jako silnego i trwałego biocydu. Badania w obszarze produktów naftowych są stosunkowo mało rozwinięte i mniej spektakularne. Przykładowo, wpływ nanocząstek na przewodnictwo cieplne wykorzystano przy produkcji cieczy chłodzących – nanofluidów; obniżanie współczynnika tarcia przez nanocząsteczki boru umożliwiło uzyskanie proekologicznych dodatków do olejów smarowych, zastępujących toksyczne produkty zawierające fosfor i siarkę; zwiększanie przewodnictwa elektrycznego cieczy węglowodorowych przez nanorurki węglowe zabezpiecza benzynę przed możliwością zapłonu przez wyładowanie ładunku statycznego. Przeprowadzone rozeznanie wskazuje, że pole badawcze w zakresie wykorzystania nanoproductów w przemyśle naftowym oraz w procesach wytwarzania paliw alternatywnych jest perspektywiczne. Istnieją możliwości połączenia wiedzy Instytutu z możliwościami, jakie oferuje nanotechnologia w zakresie badań dodatków, katalizy, czy modyfikacji asfaltów. Na tym etapie najbardziej celowe wydaje się zbadanie przydatności obecnych na rynku nanoproductów; do poprawy, czy modyfikacji właściwości produktów naftowych.

Nanotechnology and the petroleum industry

The short R&D history of nanoparticles (1 up to 100 nm dimensions), and its using had been discussed. It had been pointed out that the unusual properties of nanoparticles and products based on there are caused by quantum effects, stimulated by the atomic structure arrangement. Based on the analysis of scientific and technical publications the development trends of nanotechnologies had been presented and it was clearly pointed out that the companies manufacturing electronic memories and processors are most interested in nanotechnologies, as methods of atom manipulation, allow considerable increase of memory capacity and higher transistors packing in processors, increasing greatly computing capabilities. In the second area of application are new construction materials, where unusual mechanical properties of nanoparticles, especially in mixtures with other materials – so called composites, are of importance. Third are applications in biology and medicine. New medicines had been developed and other agents, e.g. biocides (silver nanoparticles). In petroleum and petrochemical industry the application of nanoparticles and composites are rather limited yet, but the potential seems to be promising. The influence of nanoparticles on thermal conductivity was used to improve properties of cooling liquids – nanofluids; reduction of friction coefficient by boron nanoparticles allowed production of environmental friendly oil additives, without toxic components contained phosphorus and sulfur. Increase of electric conductivity of hydrocarbon liquids by addition of carbon nanotubes is very promising in many applications; especially in preventing explosions caused by static electricity. Nanotechnology creates perspectives for new R&D space e.g. obtaining new additives, catalysts for produce of biofuels, special bitumen compositions and many other materials. As the first step of investigations should be recommended the application tests of nanoproducts, present on the market, targeting the improvement of petroleum products properties. The number of publications and patent applications ref. to basic problems related to nanoparticles applied in hydrocarbon products are limited what creates the challenge.

Wstęp

Nanotechnologia jest obecnie bardzo modnym pojęciem, które co prawda pojawiło się stosunkowo niedawno [1, 2], lecz należy pamiętać, że niektóre produkty, dziś określane mianem nanomateriałów, znano wiele wieków temu. Typowym przykładem nanotechnologii jest wykorzystanie nanocząstek złota do barwienia szkła i ceramiki, znane już co najmniej od

X wieku. Innym produktem, którego rozmiary cząstek koloidalnych odpowiadają pojęciu nanotechnologii, jest znany wszystkim majonez.

Substancje, które można zaliczyć do nanomateriałów są stale obecne wokół nas. Nici pajęczce, o ogromnej wytrzymałości, struktury występujące na powierzchni liścia lotosu, nadające mu hydrofobowość, a nawet trans-

portujące tlen cząstki hemoglobiny (~5 nm) – to typowi przedstawiciele tej klasy substancji.

Ogólnie rzecz biorąc, nanotechnologia jest to dziedzina wiedzy o właściwościach i przemianach materii w nanoskali, pozwalająca tworzyć nowe, unikalne materiały i produkty. Obejmuje ona zrozumienie zasad tworzenia i sterowania substancjami o przybliżonych wymiarach cząsteczki od 1 do 100 nanometrów, których unikalne właściwości umożliwiają ich nowe zastosowania.

Właściwości materiałów w nanoskali wyraźnie różnią się od obserwowanych w skali makro. Niektóre z takich materiałów lepiej przewodzą prąd elektryczny czy ciepło, inne są bardziej wytrzymałe. Znane są również takie, które wykazują określone właściwości magnetyczne lub w większym stopniu odbijają światło, albo też zmieniają barwę podczas rozciągania. Ważną cechą użytkową materiałów nanostrukturalnych jest ich bardziej rozwinięta powierzchnia, niż ma to miejsce w przypadku materiałów konwencjonalnych; co z kolei przekłada się na podwyższenie ich zdolności sorpcyjnych.

Ropa naftowa, której badaniami i wykorzystaniem zajmował się w ciągu swego istnienia – wydzielony z Instytutu Naftowego przed pięćdziesięciu laty – Instytut Technologii Nafty, a które obecnie kontynuowane są przez Pion Technologii Nafty w Instytucie Nafty i Gazu, stanowi ważny surowiec strategiczny, będący źródłem paliw silnikowych, środków smarowych, asfaltów drogowych i wielu innych produktów, bez których trudno pomyśleć o nowoczesnej gospodarce.

Na tym tle rodzi się pytanie, czy nanotechnologia może wnieść nowe spojrzenie na rozwiązywanie technologicznych problemów przerobu ropy naftowej? Czy może zaoferować techniki wskazujące nowe kierunki wykorzystania tego cennego surowca przemysłowego? Wreszcie, czy produkty nanotechnologii mogą poprawić określone właściwości przetworów naftowych i wpłynąć na ich optymalne wykorzystanie?

Bardziej szczegółowy przegląd rozwoju badań w zakresie nanotechnologii, zarówno od strony teoretycznej, jak i praktycznej, a także omówienie wykorzystywanych narzędzi badawczych przedstawiono w naszej wcześniejszej pracy [3].

W opublikowanej przez Dyрекcję Generalną ds. Badań Naukowych Komisji Europejskiej pracy „*Nanotechnologia – Innowacja dla świata przyszłości*” [4], Nicholas Hartley (p.o. dyrektora jednostki „Technologie przemysłowe” Dyrekcja Generalna ds. Badań Naukowych) stwierdził, że celem tego opracowania jest ukazanie istoty nanotechnologii i potencjalnych korzyści, jakie ma ona do zaoferowania Europejczykom. Zwrócił on uwagę m.in. na to, że lepsza koordynacja krajowych programów badawczych i inwestycji powinna spowodować, aby Europa dysponowała odpowiednimi zespołami badawczymi, mogącymi konkurować na szczeblu międzynarodowym, oraz że niezbędna jest współpraca pomiędzy organizacjami badawczymi reprezentującymi sektor publiczny i prywatny w całej Europie.

Należy tu dodać, że w Polsce (we Wrocławiu i Krakowie) odbyły się już dwie konferencje naukowe poświęcone nanotechnologii [5-8], a we wrześniu 2008 r., również w Krakowie, miało miejsce kolejne wydarzenie związane z nanotechnologią. Była to 22 konferencja *European Colloid and Interface Society*, zorganizowana przez: Instytut Katalizy i Chemii Powierzchni PAN, Uniwersytet Jagielloński i Fundację PRO CHEMIA [9].

Dotychczas głównymi kierunkami rozwoju badań w obszarze nanotechnologii są: elektronika, medycyna i biotechnologia oraz inżynieria materiałowa; głównie związana z tworzeniem kompozytów zawierających nanomateriały.

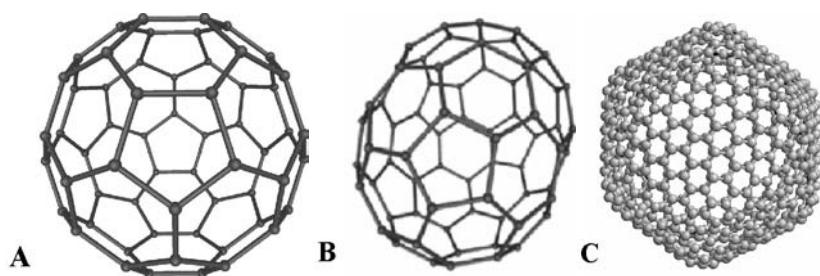
Celem przedstawianego opracowania jest zarysowanie obszaru badawczego związanego z nanostrukturami węgla i omówienie możliwości ich wykorzystania do modyfikacji przetworów naftowych.

Nanostruktury węglowe

1985 r. – Odkrycie fullerenów [10] (*Fullerene – Bucky balls*)

Robert F. Curl Jr., Harold W. Kroto i Richard E. Smalley – to grupa badaczy, która w 1985 r. [11] dokonała odkrycia fullerenów. W 1993 r. opatentowano metodę ich wytwarzania w łuku elektrycznym [12]. Waga tych badań została potwierdzona przez przyznanie im w 1996 roku nagrody Nobla.

Nazwa fullereny pochodzi od Buckminstera Fullera, architekta, który zaprojektował kopułę geodezyjną; stąd w literaturze anglojęzycznej spotyka się określenia „*buckminsterfullerene*”, lub „*bucky balls*”. Substancje te mają kształt sferyczny, często wydłużony i są utworzone z sześć- i pewnej liczby pięciocząłonowych pierścieni węglowych. Pierwszy wydzielony związek C₆₀ zawierał 20 pierścieni sześciocząłonowych oraz



Rys. 1. Typy fullerenów: A – fulleren C60, B – fulleren C70, C – fulleren C540

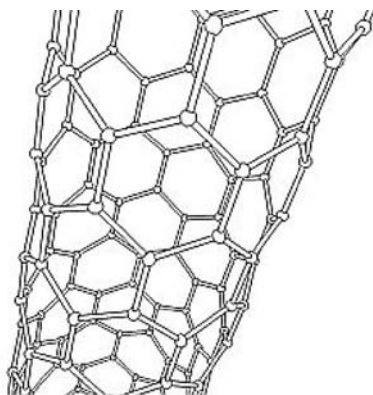
12 pięciocłonowych i jest podobny do piłki. Obecnie znane są różne struktury fullerenowe, często z dołączonymi grupami funkcyjnymi. Trudno przecenić obszar możliwych zastosowań tego rodzaju substancji [13].

Podczas badań stwierdzono podwyższoną reaktywność fullerenów w przyłączaniu aktywnych grup do ich powierzchni, jednak nie wykazują one właściwości aromatycznych, ponieważ elektrony w sześciocłonowych pierścieniach praktycznie nie są zdelokalizowane. W kulistych fullerenach o n atomach węgla jest n elektronów π , a jak wiadomo, stabilne orbitale elektronowe atomów tworzą struktury zawierające 2, 8, 18, 32, 50, 72 itd. elektronów. Fullerenów o takich liczbach atomów węgla brak.

Fullereny są rozpuszczalne w wielu rozpuszczalnikach, przede wszystkim w węglowodorach aromatycznych, które fulleren C60 barwi na kolor ciemnopurpurowy, a C70 – na czerwonawobrazowy. Fullereny są jedyną znaną odmianą alotropową węgla rozpuszczalną w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach.

1991 r. – Odkrycie nanorurek węglowych (CNT – Carbon Nanotubes)

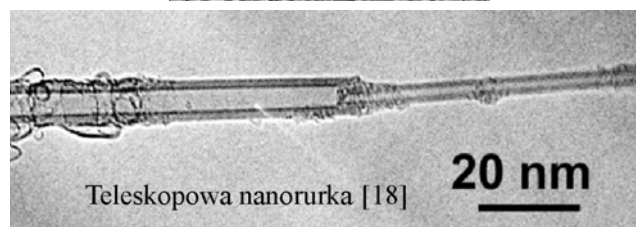
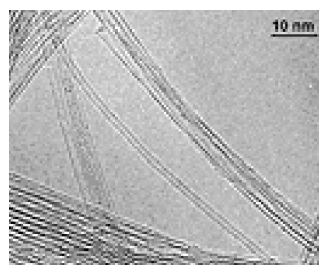
Substancje te zostały po raz pierwszy wydzielone i scharakteryzowane przez japońskiego badacza Sumio Iijima w 1991 roku [14]. Zauważył on, że podczas palenia się łuku elektrycznego w atmosferze argonu, oprócz znanego już fullerenu C60, na katodzie tworzą się igły nieznanego materiału, którym były nanorurki węglowe, przypominające zwiniętą warstwę grafitu. W zależności od sposobu takiego zwinięcia, określanego jako „wektor chiralny”, nanorurki węglowe są przewodnikami lub półprzewodnikami prądu elektrycznego. Jak już



Rys. 2. Nanorurka węglowa

wspomniano, nanorurki węglowe można traktować jak zwinięte, cylindryczne powierzchnie grafenu, których zakończeniami są kopuły zbudowane z pierścieni węglowych, sześci- i pięciocłonowych. Ogólnie rzecz biorąc [15, 16], nanorurki można podzielić na dwie grupy. Pierwsza to nanorurki jednowarstwowe (SWNT – *Single-Walled*

Carbon Nanotubes), zbudowane z jednej warstwy grafenu, zwiniętego w rurkę o średnicy rzędu nanometra. SWNT wykazują interesujące właściwości elektryczne i z tego względu uważa się je jako perspektywiczne materiały do konstrukcji układów elektronicznych. Drugim rodzajem nanorurek są rurki wielowarstwowe (MWNT – *Multi-Walled Carbon Nanotubes*), zawierające wiele zwiniętych warstw grafenu. Tego rodzaju materiały łatwiej ulegają modyfikacji powierzchni, a unikalna zdolność do niemal beztarciowego ślizgania się wewnętrznych nanorurek w zewnętrznej warstwie cylindra grafenowego stwarza możliwość utworzenia nanorotorów [np. 17, 18].

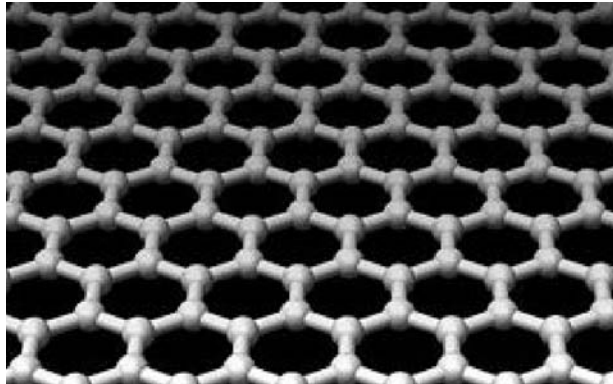


Rys. 3. Obraz nanorurek z mikroskopu elektronowego

Nanorurki węglowe są materiałem o niezwyklej właściwościach. Ich wytrzymałość na rozciąganie jest niemal sześciokrotnie wyższa niż hartowanej stali, przy sześciokrotnie niższej gęstości. Wykazują właściwości przewodników lub półprzewodników, w zależności od rodzaju symetrii struktury powierzchni (chiralności), w określonych warunkach posiadają cechy nadprzewodników, są także idealnymi przewodnikami ciepła. Trudno zatem się dziwić, że nanorurki są obecnie przedmiotem wielkiego zainteresowania badaczy. Więcej informacji na ten temat można uzyskać w wielu monografiach, na przykład [19-24].

2004 r. – Odkrycie grafenu (*Graphene*)

Odkrycia dokonała grupa fizyków z Manchester University, którą kierowali Andre Geim i Kostya Novoselov [10].



Rys. 4. Struktura grafenu

Unikalne właściwości grafenu – jakimi są niezwykła wytrzymałość i sztywność, a także doskonałe przewodnictwo elektryczne – związane są z jego bezdefektową budową. Najbardziej interesujący jest fakt, że w materiale tym elektrony poruszają się ze znacznie większą prędkością niż w innych przewodnikach, a do opisu ich zachowania należy stosować zasady mechaniki relatywistycznej. Mimo tego, że proszek grafenowy jest już dostępny, nadal bardzo trudno uzyskać dwuwymiarowy grafen warstwowy.

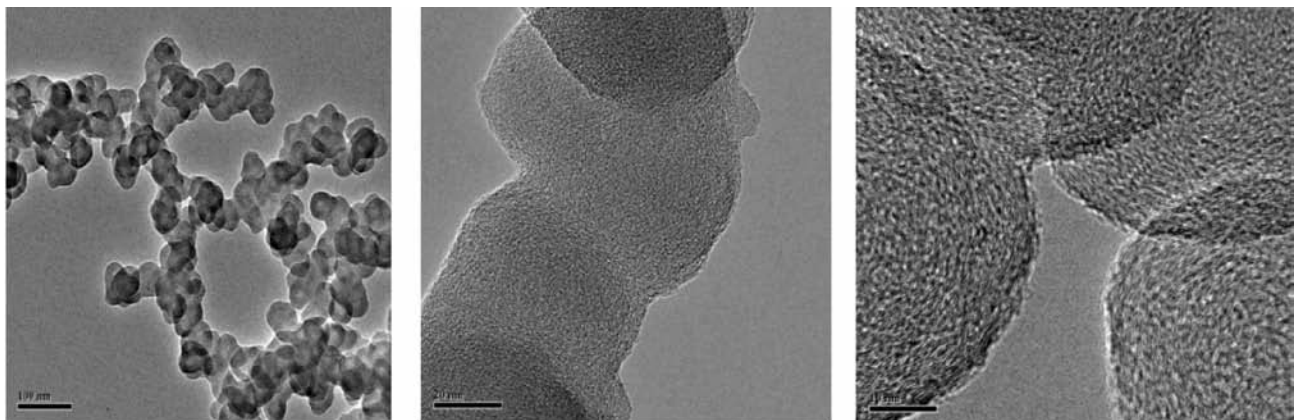
2007 r. – Łańcuchy nanosfer (*CNSC – Carbon nanosphere chains*) [25, 26]

Strukturę tych niezwykłych nanocząstek, nazywanych również nanocząstkami typu „cebulek” – „onion types”, czy nanoperłami „carbon nanopearls”, pokazano na rysunku 5.

Materiały CNSC zawierają wielopowłokowe (podobne do cebuli) kule o średnicach około 60 nm, tworzące przypadkowe łańcuchy o mikronowej długości. Są one wytwarzane techniką modyfikowanego chemicznie osadzania próżniowego i wykazują szereg interesujących właściwości, między innymi są elastyczne i dobrze przewodzą prąd elektryczny. CNSC praktycznie nie wykazują właściwości katalitycznych, są hydrofobowe i mają niską gęstość.

Wstępne badania wykazały, że są one krystalicznymi strukturami grafitowymi o kształcie sferycznym, połączonymi w łańcuchy. Morfologicznie mieszczą się pomiędzy strukturami cylindrycznymi, a sferycznymi.

Można stwierdzić, że obecnie w nanoskali zostały uzyskane struktury złożone zarówno z atomów metali, jak i niemetalu. Ze względu na obszar naszych zainteresowań, poniżej bardziej szczegółowo omówiono struktury tworzone na bazie atomów węgla, a także inne substancje, wykazujące zdolność poprawiania określonych właściwości użytkowych przetworów naftowych, czy przydatnych w przeróbce ropy naftowej.



Rys. 5. Struktura CNSC – obraz w wysokorozdzielczym transmisyjnym mikroskopie elektronowym (trzy różne powiększenia)

Nanotechnologia w przetworach naftowych i cieczach eksploatacyjnych

Nanofluidy

Podczas prac nad wysokowydajnymi cieczami chłodzącymi, w 2002 roku pracownicy firmy Argonne [27] zauważyli, że dodatek niewielkiej ilości cząstek stałych do cieczy chłodzącej gwałtownie zwiększa

jej przewodnictwo cieplne. Istotą sprawy był rozmiar cząsteczek, nie większy niż kilkadziesiąt nanometrów. W efekcie powstała nowa klasa cieczy przewodzących ciepło – nanofluidy. Procesy przemysłowe [28] zwykle wymagają dostarczania lub odbioru energii w formie ciepła, przy czym pożądane są elastyczne procesy

transferu energii, mogące zapewniać zarówno grzanie mieszaniny reakcyjnej, jak i jej odpowiednio wydajne chłodzenie. Jest to również istotne ze względów bezpieczeństwa. Nośniki ciepła są wykorzystywane w przedziale temperatur od -50°C do 400°C . Tak szeroki zakres temperatur obejmuje różne rodzaje cieczy: wodę, glikole, poliglikole, oleje naftowe, alkiłaty, ciecze krzemoorganiczne i fluorowęglowodory, jednakże stosunkowo niskie wartości przewodnictwa cieplnego (np. dla oleju silnikowego $\sim 0,2 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, a dla wody $\sim 0,613 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), znacznie ograniczają ich efektywność. Nanorurki węglowe wykazują wielokrotnie wyższe przewodnictwo cieplne, zwykle w zakresie od 1800 do $2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. Przyczyna tego zjawiska nie jest jeszcze całkowicie wyjaśniona. Zaobserwowano, że zmniejszenie rozmiaru zawieszonych cząstek stałych zwiększa przewodnictwo cieplne dyspersji. Stwierdzono również, że im bardziej kształt cząsteczki odbiega od kulistego, tym zawiesina wykazuje lepsze właściwości nośnika ciepła; co znakomicie odpowiada zarówno rozmiarom, jak i kształtowi nanorurek węglowych.

Uzyskanie tego rodzaju trwałych zawiesin stanowi poważne wyzwanie, nie tylko z powodu konieczności doboru najlepszych metod dyspergowania nanorurek węglowych, lecz także konieczności zabezpieczenia ich przed aglomeracją. Autorzy zwrócili uwagę na rolę sił Van der Waalsa w oddziaływaniach nanorurek, które mogą powodować utworzenie splotów, składających się z 10 do 100 nanorurek o bardziej stabilnej energetycznie konfiguracji (rysunek 6). Dalsza aglomeracja może prowadzić do utworzenia sznurów (*multiropes*), składających się z dwóch do siedmiu splotów.



Rys. 6. Splot nanorurek węglowych (*nanorope*) [29]

Ważna jest możliwość dzielenia takich splotów na frakcje, różniące się rozmiarami. Możliwość rozszczepiania się takich splotów jest tak istotna, ponieważ tworzące się przy tym pojedyncze nanorurki są mniejszymi cząsteczkami i mogą lepiej przenosić ciepło przechodząc przez system filtracyjny, służący do usuwania zanieczyszczeń. Dla zmniejszenia rozmiarów splotów można stosować metody mechaniczne (ściananie), lecz

bardziej perspektywiczną metodą jest modyfikacja powierzchni nanorurek. Wykorzystuje się tu grupy funkcyjne, które mogą stanowić pomost pomiędzy nanorurkami węglowymi, a cząstkami nośnika ciepła. W pracy opisano wyniki wprowadzenia różnych grup funkcyjnych. Wskazano, że fluorowanie jest dobrym etapem pośrednim funkcjonalizacji nanorurek. Badano połączenia zawierające struktury karboksylanowe, aminowe i estrowe, a także stwierdzono ich przydatność w uzyskiwaniu fluidów wodno-glikolowych. Nanorurki węglowe utleniane nadtlenkami dyspergowano w PAO, w obecności bezpopiołowych dyspergatorów bursztynimidowych i alkiloamin. Uzyskano również ich dyspersje w handlowym oleju silnikowym. Obecność $\sim 1\%$ SWNT w takim oleju powoduje wzrost jego przewodnictwa cieplnego o ponad 45%, a jeśli podobna ilość wielościennych nanorurek węglowych zostanie wprowadzona do PAO, przewodnictwo cieplne dyspersji wzrasta o 175%. Istotnym problemem w stosowaniu tego rodzaju fluidów jest aglomeracja nanorurek, która powoduje szybki spadek przewodności termicznej cieczy.

Badania termograwimetryczne wykazały, że zastosowanie nanorurek węglowych w istotny sposób podwyższa temperaturę degradacji oleju, co można wyjaśnić tym, że nanorurki węglowe są efektywnymi akceptorami wolnych rodników.

Dodatki smarne

Obniżanie zawartości siarki w paliwach silnikowych i olejach smarowych doprowadziło z jednej strony do efektów korzystnych dla środowiska, z drugiej zaś skutkowało zwiększającym się zużyciem trących elementów silników; zarówno w układzie paliwowym, jak i w systemie smarowania silnika. Dla poprawy właściwości tarcowych paliw i olejów zastosowano zatem dodatki zawierające bor [30, 31, 32] (nanocząstki kwasu boroowego) – bezpieczne dla środowiska i niedrogie.

Obok różnych form struktur węglowych (fullereny czy nanorurki), szczególne zainteresowanie budzą struktury typu „cebulek” węglowych (*carbon onions*) [33], ponieważ są one perspektywnym materiałem do zastosowań tribologicznych. Cząstki te mają kształt sferyczny i są bierne chemicznie. Zastosowane jako dodatki do syntetycznych olejów bazowych, wykazują doskonałe właściwości przeciuzużyciowe i obniżające tarcie. Autorzy wskazali, że – w zależności od sposobu uzyskiwania „cebulek” węglowych – zmieniają się ich właściwości. Na powierzchni nanocząsteczki

o strukturze grafitu może pojawiać się, lub nie, powłoka diamentoidowa. Nanocząsteczki, u których nie została wytworzona taka powłoka, wykazują lepsze właściwości przeciwzużyciowe.

Wielościennie nanorurki węglowe (MWNT) również wykazują interesujące właściwości reologiczne [34]. Materiał ten po oczyszczeniu i poddaniu działaniu kwasu stearyniowego wykorzystano do przygotowania środków smarowych. Tak zmodyfikowane nanorurki wykazały efektywne działanie (zmniejszające tarcie) i poprawiały właściwości przeciwzużyciowe środków smarowych. Współczynnik tarcia obniża się o około 10%, a zużycie w porównaniu do oleju bazowego obniża się o 30-40%, gdy stężenie modyfikowanych MWNT wynosi 0,45%.

Bardzo interesującym materiałem są łańcuchy nanosfer (*Carbon NanoSphere Chains*) [25, 35]. Wstępne ich badania w olejach silnikowych wykazały, że cechują się one właściwościami podobnymi do kulek w łożyskach tocznych, a ponieważ są materiałem węglowym – nawet najwyższe temperatury występujące w silnikach nie obniżają ich trwałości. Badania przeprowadzone w Southwest Research Institute potwierdziły istotny wzrost smarności olejów przy zastosowaniu 1% tych materiałów, a obecnie prowadzone są badania nad stosowaniem tego rodzaju substancji w paliwach (olej napędowy, także o obniżonej zawartości siarki, biodiesel).

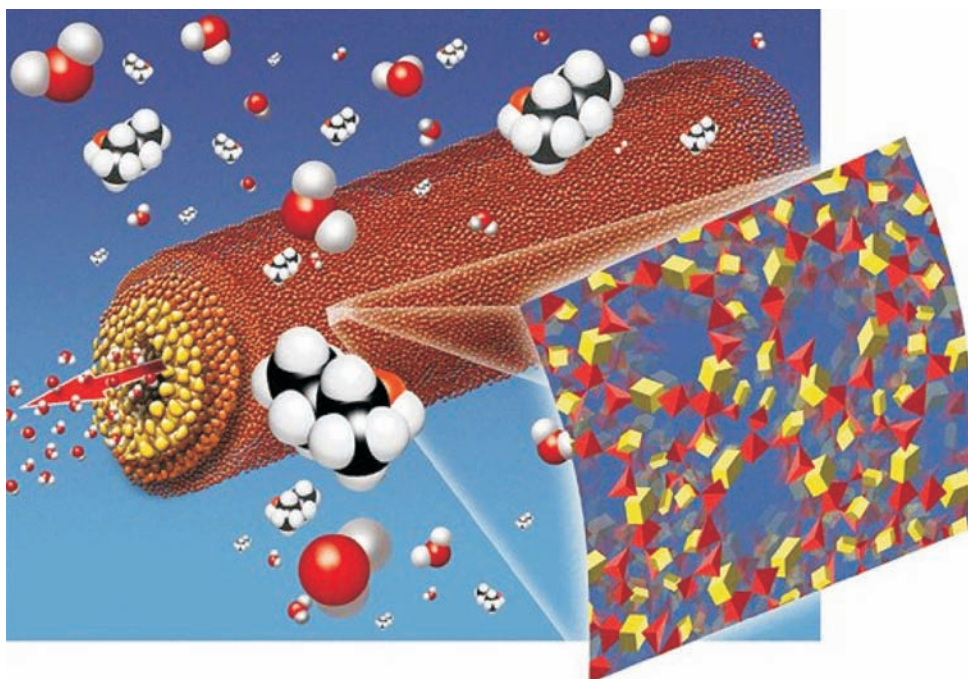
Wytwarzanie biopaliw

Wprowadzanie do obrotu paliw z surowców odnawialnych, w przypadku oleju napędowego, kojarzy się z estrami metylowymi kwasów tłuszczowych – FAME. Ich produkcja wymaga przeprowadzenia reakcji transestryfikacji metanolem olejów roślinnych, do której stosowane są kwasowe lub zasadowe katalizatory, które następnie z otrzymanego paliwa muszą być usunięte. Naukowcy z firmy Oak Ridge National Laboratory's Nanoscience Center, Sheng Dai i Chengdu Liang, wy-

tworzyli [36] na bazie stałego kwasu nanokatalizator, mogący być umieszczonym wewnątrz wykorzystywanej kolumny, przez którą przepływa biopaliwo – zastępując inne materiały katalityczne.

Kolejnym ciekawym osiągnięciem technologicznym, stosowanym w produkcji biopaliw, jest uzyskanie sita molekularnego wytrzymałego na wysokie temperatury [37]. Jest to nowy typ membrany, która może pracować przez długi czas w temperaturze 150°C i jest wykorzystywana do usuwania wody z rozpuszczalników i biopaliw. Uzyskany materiał należy do nanomateriałów hybrydowych, będących kombinacją polimeru i ceramiki. Zaproponowana metoda usuwania wody jest znacznie tańsza od stosowanej w tym celu destylacji. Istotę działania urządzenia pokazano na rysunku 7.

Obecnie wykorzystuje się jednakowe surowce do produkcji paliw i żywności (zboża, ziemiaki czy rośliny oleiste). Paliwa nowej generacji będą wytwarzane przez rozkład lignocelulozy. Szczegółowe informacje w tym zakresie podano w opracowaniu Uniwersytetu w Massachusetts [38]. Stwierdzono tam między innymi, że ciekłe alkanany można wytwarzać bezpośrednio z glicerolu, w zintegrowanym procesie, łączącym konwersję katalityczną z syntezą Fischera-Tropscha. Początkowo stężony roztwór glicerolu (np. 80%) przechodzi przez katalizator zawierający nanocząstki PtRh naniesione na węgiel (temperatura 548 K, ciśnienie



Rys. 7. Zasada działania urządzenia usuwającego wodę

Cylinder jest nośnikiem membrany hybrydowej, której grubość wynosi około 100 nm, a jej powierzchnię przedstawiono na powiększonym wycinku, na którym widać łączone struktury organiczne i pory. Przez membranę przenikają tylko molekuly wody i są one usuwane (strzałka w lewo).

1-17 barów). Produkt z tej reakcji, przy tym samym ciśnieniu i temperaturze, jest kontaktowany z katalizatorem zawierającym nanocząsteczki Ru na tlenku tytanu, w efekcie czego powstają ciekłe alkanany.

Katalizatory obniżające emisję z silników

Firma Nanostellar Inc., pracująca w obszarze nanokatalizatorów, zaproponowała zastosowanie nanocząstek złota w katalizatorze zmniejszającym emisję węglowodorów z silników Diesla [39]. Według informacji firmowych, zastosowanie katalizatora utleniania Nanostellar NS Gold™ z nanocząstkami złota w pojazdach z nisko- i wysokoobciążonymi silnikami Diesla obniża emisję NO_x o więcej niż 40%, w odniesieniu do istniejących katalizatorów platynowych, przy porównywalnych kosztach. Niezależne testy tego katalizatora wykazały, że o 15 do 20% wzrasta również jego zdolność utleniania węglowodorów, przy równoważnym koszcie metalu szlachetnego.

Problem obniżenia emisji substancji toksycznych z silników Diesla jest również przedmiotem zainteresowania firmy Oxonica Energy [40]. Dodatek ENVIROX™ jest rekomendowany jako katalizator spalania paliwa (FBC – *Fuel Born Catalyst*). Jego aktywnym składnikiem jest tlenek ceru, a właściwie nanocząstki tego tlenku, o średnicach od 5 do 25 nm. Opracowany dodatek budzi jednak pewne wątpliwości EPA [41, 42, 43], która jest zdania, że nanocząsteczki tlenku ceru, wprowadzane wraz z gazami wydechowymi do środowiska, mogą być groźne dla zdrowia. Jakkolwiek toksyczność tlenku ceru jest porównywalna z toksycznością soli kuchennej, to jednak w formie emitowanych z silnika nanocząstek może stwarzać ona poważne zagrożenie, zwłaszcza gdy cząsteczki są wdychane. EPA uważa, że mimo iż spalane paliwa z dodatkiem ENVIROX emitują mniej sadzy, to jednak mogą one tworzyć nowy rodzaj cząsteczek, niebezpiecznych dla człowieka.

Oczyszczanie wody z wycieków ropy

Bardzo interesujące są wyniki badań prowadzonych na Uniwersytecie w Rice (Houston), opisane w *Environment News Service* [44]. Właściwości sorpcyjne nanocząstek w kształcie pałeczek, złożonych z węgla i metalu, powodują, że mogą one zbierać kropelki oleju zawieszony w wodzie i gromadzić je w większych aglomeratach-pułapkach. Dodatkowo zauważono, że promieniowanie nadfioletowe i pole magnetyczne mogą być użyte do zmiany charakteru tych nanocząsteczek

i uwolnienia zawartości takiej pułapki. Takie wielosegmentowe nanodruty są tworzone przez połączenie dwóch nanomateriałów o różnych właściwościach. Materiałem wyjściowym są puste nanorurki węglowe. Na szczycie takiej rurki dodaje się krótki segment ze złota (w ten sposób można dodawać inne segmenty do nanorurek, na przykład nikiel lub inne materiały). Złoty koniec nanopaleczki wykazuje właściwości hydrofilowe, a węglowy – hydrofobowe. Po wprowadzeniu takich nanopaleczek do zawiesiny oleju w wodzie, ciecz przybiera barwę żółtą, a hydrofobowa część węglowa nanopaleczki jest skierowana do wnętrza kropli. W zawieszynie wody w oleju proces ten przebiega odwrotnie; złote końcówki nanopaleczek są skierowane do wnętrza kropli wody i roztwór przybiera ciemną barwę. Należy zauważyć, że przy zamianie rodzaju emulsji następuje uwalnianie substancji zawartej we wnętrzu miceli.

Francesco Stellacci, profesor materiałoznawstwa i inżynierii z MIT (Massachusetts Institute of Technology) [45], wraz ze współpracownikami wytworzył z nanorurek z połączeń manganu nanomateriał, który może efektywnie oczyszczać wodę z ropy naftowej i innych zanieczyszczeń węglowodorowych. Ilość zaadsorbowanej ropy 20-krotnie przekracza masę materiału. Wydzieloną ropę można poddać normalnej przeróbce, ponieważ wspomniane nanowłókna są odporne na wysoką temperaturę, dzięki czemu ropę uwalnia się przez ogrzewanie, a nanomateriał można wykorzystywać wielokrotnie. Oprócz walki z zanieczyszczeniami naftowymi, wytworzony materiał pozwala na oczyszczanie wody z substancji hydrofobowych. Jest przy tym stosunkowo tani, ponieważ nanowłókna, z których jest wykonywany, można pozyskać w większych ilościach niż inne nanomateriały. Włókna tworzące materiał chłonny mają dużą ilość drobnych porów, pozwalających dobrze adsorbować ciecz, a ich hydrofobowe pokrycie nie pozwala wodzie przenikać przez membranę, lecz przepuszcza ciecze hydrofobowe.

Monitorowanie zmian jakości oleju silnikowego

Wielościennie nanorurki węglowe znalazły zastosowanie w czujnikach śledzących zmiany jakości oleju silnikowego [46]. Odpowiedni czujnik został wykonany metodą drukowania. Pasta zawierająca nanorurki węglowe (CNT – *Carbon Nanotube*) została nadrukowana pomiędzy dwoma równoległymi elektrodami liniowymi. Powstały układ umożliwia: pomiar zmian przewodnictwa oleju silnikowego (związanych z czasem

jego eksploatacji), ocenę zmian jego całkowitej liczby kwasowej, a także ocenę czasu użyteczności oleju. Zastosowanie takiego rodzaju czujnika pozwala też na monitorowanie zmian właściwości oleju silnikowego w czasie realnej pracy.

Ważniejsze patenty – zastosowanie w produktach petrochemicznych

1. US Patents 6 419 717, 6 828 282: *Zastosowanie nanorurek węglowych w paliwach.*

Zastosowanie nanorurek węglowych w paliwach ma na celu: poprawę szybkości ich spalania, podwyższenie właściwości przeciwstukowych benzyn, poprawę przewodnictwa elektrycznego oraz niekiedy podwyższenie lepkości. Nanocząstki węgla, ze względu na zdolność do wylapywania wolnych rodników, mogą służyć zarówno jako dodatki przeciwstukowe w benzynach, jak i w charakterze dodatków podnoszących liczbę cetanową w olejach napędowych. Służą one również jako przyspieszacze procesu spalania i zdecydowanie obniżają zadymienie spalin. Dodatek odpowiedniej ilości nanocząstek węgla poprawia też przewodnictwo elektryczne paliw – co redukuje niebezpieczeństwo gromadzenia się ładunków elektrostatycznych, mogących stać się przyczyną pożarów. Stwierdzono, że nanocząstki węglowe przeciwdziałają negatywnym aspektom obecności w paliwach metali, które katalizują procesy utleniania.

2. US Patent 5 611 824: *Paliwa do silników odrzutowych zawierające fullereny.*

Skład paliw do silników turboodrzutowych jest dobierany pod względem zapewnienia maksymalnej energii uzyskiwanej z ich spalania. Zgodnie z przedstawionym patentem, uzyskanie paliwa o większej wartości opałowej polega na dodaniu do paliwa odrzutowego lub raketowego pewnej ilości fullerenów (lub ich pochodnych) o wysokim ciężarze właściwym, w ilości od 25 do 50% (m/m) oraz dodatku podwyższającego lepkość mieszaniny, takiego jak etyloceluloza. Zastosowano fullereny C70 i C60. Istotą wynalazku jest wprowadzanie do paliwa węgla o wysokim ciężarze właściwym, który odparowuje lub sublimuje znacznie szybciej niż cząsteczki zwykłego węgla, ponieważ fullereny i ich

pochodne są stosunkowo lotne. Wielkość cząsteczek fullerenów można dobierać tak, aby poprawić ich rozpuszczalność lub zdyspergowanie w mediach węglowodorowych, a także optymalizować szybkość ich spalania, czy podatność na utlenianie. Stosowano pochodne fullerenów z dołączonymi grupami funkcyjnymi, ułatwiającymi proces spalania (utleniania), takimi jak np.: nadtlenkowa, nadchlorowa, czy azotanowa.

3. US Patent 5 258 048: *Kompozycja paliwowa zawierająca fullereny.*

Podobnie jak w przypadku rozwiązania opisywanego powyżej, dodatek fullerenów C60 i C70 do benzyn silnikowych w stosunku 9:1 umożliwia uzyskanie pożądanej liczby oktanowej i poprawia ich smarność; czyniąc je szczególnie przydatne dla silników dwusuwowych. Tak uzyskana benzyna wykazuje szczególnie dobre właściwości przeciwzużyciowe. Równocześnie zaobserwowano zdecydowaną poprawę procesu spalania paliwa i obniżenie emisji szkodliwych składników spalin.

4. US Patent 5 454 961: *Pochodne fullerenów jako dodatki poprawiające właściwości niskotemperaturowe.*

Pochodne fullerenów mogą być również stosowane jako dodatki poprawiające właściwości niskotemperaturowe naturalnych i syntetycznych paliw węglowodorowych, olejów smarowych, rop naftowych, ciężkich paliw pozostałościowych, olejów opałowych i paliw destylatowych, jak również znajdują zastosowanie w procesach odparafinowania olejów bazowych, stosowanych do wytwarzania olejów silnikowych. Działanie znanych dodatków niskotemperaturowych polega na takim oddziaływaniu na strukturę powstających kryształów parafin, aby zablokować ich wzrost; przy tak małych rozmiarach, aby nie doprowadzać do zatykania filtrów paliwa lub przewodów paliwowych. W przypadku fullerenów, szczególnie efektywne okazały się aminowe pochodne fullerenów, zawierające co najmniej jeden podstawnik alkilowy, o stosunkowo długim łańcuchu. Są to alkilowe pochodne połączeń fullerenów z aniliną, addukty fenylo-fullerenów oraz produkty reakcji estrów alkilowych fullerenów.

Podsumowanie

Przedstawione powyżej informacje, zarysowujące stan wiedzy w dziedzinie nanotechnologii – z uwzględnieniem zastosowań interesujących Instytut – wykazało, że istnieją obszary badań, które mogą zostać wykorzystane w pracach Instytutu. Do grupy takich zagadnień należą badania w obszarach wpływu nanostruktur węglowych na właściwości użytkowe paliw i środków smarowych.

W Instytucie od wielu lat prowadzone są badania dodatków uszlachetniających. Wiele z tego rodzaju związków stanowią produkty zawierające cząstki, których rozmiary mieszczą się w obszarze zainteresowań nanotechnologii. Można tu wymienić substancje o niestechiometrycznej zawartości metali (detergenty nadzasadowe – wapniowe i magnezowe, z różnymi nośnikami fragmentu nieorganicznego – kwasy sulfonowe, karboksylowe, fenole i siarkowane fenole, czy nieklasyczne sole innych metali). Szeroko stosowane są również dodatki polimeryczne typu modyfikatorów lepkości, czy substancji zmieniających właściwości powierzchniowe na granicy faz, np. dodatki przeciwpienne – ułatwiające rozdział i wydzielanie wody, czy też zapobiegające wytrącanie się stałych węglowodorów. Wiedza, o zależnościach struktury dyspersji w środowisku węglowodorowym (o określonym składzie chemicz-

nym) od budowy chemicznej dyspergowanych cząstek polimerycznych i możliwość świadomego sterowania ich morfologią, umożliwi bardziej skuteczne poszukiwanie nowych rozwiązań problemów technologicznych i środowiskowych.

Interesującym zagadnieniem może być możliwość poprawy parametrów jakościowych asfaltów, przez wprowadzanie substancji o ściśle kontrolowanych rozmiarach zdyspergowanych cząstek, o różnym charakterze chemicznym. Istotną jest tu możliwość kontroli dyspersji w osnowie asfaltowej i powiązanie jej struktury z właściwościami otrzymywanych asfaltów użytkowych.

Nie mniej interesującymi są problemy związane z wpływem struktury smarów na ich właściwości użytkowe, w tym trwałość i morfologię tworzonego układu wielofazowego i jego właściwości smarne.

Kolejnym problemem jest poznanie nanostruktury katalizatorów, zwłaszcza stosowanych do wytwarzania alternatywnych paliw silnikowych drugiej generacji z wykorzystaniem dostępnych surowców odpadowych. Znajomość nanostruktury powierzchni katalizatora, przy wykorzystaniu wiedzy Instytutu w obszarze badania katalizatorów, może ułatwić opracowanie własnych, konkurencyjnych technologii uzyskiwania paliw silnikowych z surowców odnawialnych.

Literatura

- [1] Quantum Sphere, *What is nanotechnology*; www.qsinano.com
- [2] The Projekt on Emerging Nanotechnologies. *Learn about Nanotechnology*; www.nanotechproject.org
- [3] Krasodomski M., Krasodomski W., Ziemiański L.: *Możliwości wykorzystania produktów nanotechnologii w przemyśle naftowym i petrochemicznym*. Prace INiG nr 156, 2008.
- [4] Komisja europejska: *Nanotechnologia – Innowacja dla świata przyszłości*. Dyrekcja Generalna ds. Badań Naukowych „Nanonauka i Nanotechnologia”, 2007, EUR 21152PL.
- [5] Politechnika Wroclawska, 1st Polish Conference on Nanotechnology, 6-28.04.2007; <http://www.nanoforum.org>
- [6] I Krajowa Konferencja Nanotechnologii; www.wemif.net; zpp; www_old/nano; www.nano_konf.pwr.wroc.pl
- [7] Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical sciences, vol. 55, no. 2, 2007.
- [8] II Krajowa Konferencja Nanotechnologii; <http://confer.uj.edu.pl/nano> 2008
- [9] 22nd Conference of European Colloid and Interface Society. Materiały konferencyjne; www.ecis2008.pl
- [10] Foresight Nanotech Institute, *A Short History of Nanotechnology*; www.foresight.org
- [11] Encyclopedia Britannica; www.britannica.com/EBchecked/topic/323819/Sir-Harold-W-Kroto
- [12] US Patent 5227038, *Electric arc process for making fullerenes*.
- [13] Sigma Aldrich; Nanomaterials Tutorial; www.sigmaaldrich.com
- [14] NEC Laboratories, Carbon nanotubes; www.nec.co.jp
- [15] Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Avouris Ph. (Eds.): *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties and Applications*. Topice In Applied Physics v. 80, 2001.
- [16] Harris P.J.F.: *Carbon Nanotubes and Related Structures*. New Materials for the Twenty-first Century. Cambridge University Press, 2003.
- [17] Science, 28 July 2000, vol. 289, nr 5479, s. 505; www.sciencemag.org
- [18] Cumings J., Zettl A.: *Low-Friction Nanoscale Linear Bearing Realized from Multiwall Carbon Nanotubes*. Science, vol. 289, s. 602-604, 28 July 2000; www.sciencemag.org

- [19] Meyyappan M. (Ed.): *Carbon Nanotubes*. Science and Applications, CRC Press, 2004.
- [20] Saito R. Dresselhaus G.: *Physical Properties of Carbon Nanotubes*. Imperial College Press, 1, 2004.
- [21] Adams T. (kompilacja); Physical properties of Carbon Nanotubes; www.pa.msu.edu
- [22] Reich S., Thomsen Ch., Maultzsch J.: *Carbon Nanotubes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2004.
- [23] O'Connell M.J. (Ed.): *Carbon Nanotubes: Properties and Applications*. Taylor and Francis, 2006.
- [24] Susumo Saito, Zettl A. (Eds.): *Carbon Nanotubes: Quantum Cylinders of Graphene*. vol. 3. Contemporary concepts of Condensed Matter Science. Elsevier Science, 2008.
- [25] Shanov V., Schulz M., Yun Yeo-Heung: *Developing a new Grade of CTIC Carbon Nanosphere Chains and Processing this Material in Nanocomposites*. University of Cincinnati, 2007; www.cleantechnano.com
- [26] Shanov V.N., Gyeongrak Choi, Gunjan Maheshwari, Gautam Seth, Sachit Chopra, Ge Li, TeoHeung Yun, Jandro Abot, Schltz M.J.: *An Initial Investigation of Structural Nanoskin Based on Carbon Nanosphere Chains*. 2007; www.cleantechnano.com
- [27] Argonne National Laboratory: *Nanofluids Could Help Open Door to Advanced Truck Designs*. Trans Forum 2002, vol. 3, nr 4, s. 5; www.transportation.anl.gov
- [28] Marquis N., Chibante F.: *Improving the Heat Transfer of Nanofluids and Nanolubricants with Carbon Nanotubes*. JOM, 57 (121), pp. 32-43, 2005; www.tms.org
- [29] Fotografia wykonana w Cambridge University; www.superconductors.org
- [30] Argonne National Laboratory: *A New Nanolubrication Technology May Solve Problems Caused by Low-Sulfur Diesel Fuels and Oils*. Trans Forum, vol. 7, nr 2, s. 3, 2007.
- [31] U.S. Patent No. 6,783,561: *Method to Improve Lubricity of Low Sulfur Diesel and Gasoline Fuels*.
- [32] U.S. Patent No. US2005/0009712: *Methods to Improve Lubricity of Fuels and Lubricants*.
- [33] Joly-Pottuz L., Matsumoto N., Kinoshita H., Vacher B., Belin M., Montagnac G., Martin J.M., Ohmae N.: *Diamond-derived carbon onions as lubricant additives*. Tribology International 41 (2), 69-78, Feb. 2008; http://cel.isiknowledge.com
- [34] Chen Chuan-Sheng, Chen Xiao-hua, Hu Jing, Zhang Hua, Li Wen-hua, Xu Long-shan, Yang Zhi: *Effect of multi-walled carbon nanotubes on tribological properties of lubricant*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China; http://scholar.ilib.cn
- [35] Lacey P., Westbrook S.R.: *Fuel Lubricity Additive Evaluation*. Southwest Research Institute; www.swri.org
- [36] Oak Ridge National Laboratory; Nanofiltered Diesel, 22 May 2007, www.nanoforum.org
- [37] University of Twente: *Nanosieve saves energy in biofuel production*. 14 February 2008, www.utwente.nl
- [38] University of Massachusetts: *A Research Roadmap for making Lignocellulosic biofuels*. 2007; www.ecs.umass.edu
- [39] Nanostellar, Inc., Nanostellar Introduces Gold in Oxidation Catalyst That Can Reduce Diesel Hydrocarbon Emissions by as Much as 40 Percent More Than Commercial Catalysts; www.nanostellar.com
- [40] Oxonica Energy; www.oxonica.com
- [41] Fairley P.: *Cleaning Up Combustion?* Technology Review, 28 August 2006; www.technologyreview.com
- [42] National Institute of Environmental Health Sciences; Chemical Information Profile for Ceric Oxide; http://ntp.niehs.nih.gov
- [43] US EPA Nanotechnology White Paper; EPA 100/B-07/001, February 2007, http://es.epa.gov/ncer/nano/publications
- [44] Environment News Service (ENS); Designer nanobots could help clean polluted groundwater and oil spills, published, 3 Jun. 2008; www.environmental-expert.com
- [45] Nanowire-mesh Paper Towel for Oil Spills Absorb 20 Times Its Weight in Oil; Science Daily, 2 June 2008; www.sciencedaily.com
- [46] Seung-II Moon, Kyeong-Kap Paek, Yun-Hi Lee, Jai-Kyeong Kim, Soo-Won Kim, Byeong-Kwon Ju: *Multiwalled Carbon Nanotube Sensor for Monitoring Engine Oil Degradation*. Electrochem. Solid-State Lett., Volume 9, Issue 8, pp. H78-H80, 2006; http://scitation.aip.org

Recenzent: dr hab. inż. Maria Ciechanowska



Doc. dr Michał KRASODOMSKI – główny analityk w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG, specjalista w dziedzinie chemii organicznej i badań identyfikacyjnych.



Dr Wojciech KRASODOMSKI – lider Kierunku Badania Identyfikacyjne w Zakładzie Analiz Naftowych Pionu Technologii Nafty INiG. Zajmuje się badaniami eksperckimi.



Dr Leszek ZIEMIAŃSKI – absolwent Wydziału Matematyczno-Fizyko-Chemicznego Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie. W 1992 roku uzyskał tytuł doktora nauk chemicznych. Specjalizacji zawodowa: chemia organiczna, dodatki do paliw i produktów naftowych, synteza chemiczna i petrochemia. Autor wielu publikacji naukowych, patentów, zgłoszeń patentowych.