

DOKTORI (PhD) ÉRTEKEZÉS

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN
FELHASZNÁLHATÓ NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS
TENZIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

DOI: 10.18136/PE.2015.574

**Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és
Anyagtudományok Doktori Iskolája keretében.**

KÉSZÍTETTE:

NAGY ROLAND

OKLEVELES VEGYÉSZMÉRNÖK

OKLEVELES KUTATÓ-FEJLESZTŐ SZAKMÉRNÖK

TÉMAVEZETŐ:

DR. BARTHA LÁSZLÓ

PROFESSOR EMERITUS

PANNON EGYETEM

MÉRNÖKI KAR

VEGYÉSZMÉRNÖKI ÉS FOLYAMATMÉRNÖKI INTÉZET

MOL - ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

VESZPRÉM

2015

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN FELHASZNÁLHATÓ
NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS TENZIDEK
ELŐÁLLÍTÁSA ÉS VIZSGÁLATA**

Értekezés doktori (PhD) fokozat elnyerése érdekében

Írta:

Nagy Roland

Készült a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki Tudományok és Anyagtudományok
Doktori Iskola iskolája keretében

Témavezető: Dr. Bartha László, professor emeritus

Elfogadásra javaslom (igen / nem)

A jelölt a doktori szigorlaton%-ot ért el,

Az értekezést bírálóként elfogadásra javaslom:

Bíráló neve: igen /nem

.....
(aláírás)

Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

***Bíráló neve:) igen /nem

.....
(aláírás)

A jelölt az értekezés nyilvános vitáján%-ot ért el.

Veszprém,

.....

a Bíráló Bizottság elnöke

A doktori (PhD) oklevél minősítése.....

.....
Az EDHT elnöke

KÖSZÖNETNYILVÁNÍTÁS

„... nagy és sokat ígérő kapu nyílt ott előttem, de az ellenfél is sok” (1Korinthus 16:9)

A kutatómunka megoszthatja az emberek véleményét, így nemcsak támogatók, hanem ellenlábások is jelen voltak/vannak munkám során. Mégis, szeretnék köszönetet mondani azoknak, akik folyamatos érdeklődésükkel, biztatásukkal segítettek felvállalni a kihívásokat és átlendülni a holtponatokon.

Ezúton is szeretném kifejezni köszönetemet témavezetőmnek, dr. Bartha László egyetemi tanár, professor emeritus úrnak, aki az elmúlt években hasznos szakmai útmutatásaival, építő jellegű kritikáival, bizalmával és nem utolsósorban türelmével rengeteg segítséget nyújtott a kutatómunka és a dolgozat elkészítése során. Hálás vagyok dr. Miskolczi Norbertnek, aki hosszú évekkel ezelőtt elindított a kutató munka rögös, de érdekes és sok kihívást tartogató útján. Hálás vagyok dr. Varga Csillának, aki a kutató munkámhoz szükséges feltételek biztosításához jelentősen hozzájárult.

Köszönet illeti az Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszéken oktató és dolgozó kollégáimat, közülük dr. Deák Gyulát, Martona Zsuzsát, dr. Angyal András, Lepsényi Istvánt, Lukácsiné Németh Ilonát és Winkler Györgyöt emelném ki, akik javaslataikkal és munkájukkal kiemelten hozzájárultak a kísérletek elvégzéséhez és a dolgozat megírásához.

Köszönet illeti a Műszaki Kémiai Kutató Intézetben dolgozó kollégákat, közülük dr. Tóth Juditot és Dudás Józsefet emelném ki, akik javaslataikkal és munkájukkal kiemelten hozzájárultak a kísérletek elvégzéséhez és a dolgozat megírásához.

Köszönöm a Tanszék jelenlegi és volt graduális és posztgraduális hallgatóinak, kiemelten Elekes Andreának, Kothencz Rékának és Sallai Rubinának, akik meghatározó segítséget nyújtottak dolgozatom elkészítéséhez.

Kiemelten köszönettel tartozom a MOL Nyrt. Termelés Technológia csoportjának, aki bizalmuk jeleként munkatársuk lehetek. Külön köszönöm Ördög Tibornak felém kifejezett bizalmát és mellém állását. Köszönöm dr. Puskás Sándornak az általa vezetett

kutatási témában való részvétel lehetőségét és az ehhez fűződő támogatását is. És végül, de egyáltalán nem utolsósorban hálás szívvel köszönöm Vágó Árpád segítségét, aki messzemenően támogatta PhD munkámat és hatalmas ipari tapasztalatával segítette fejlődésemet.

Köszönettel tartozom a MOL-LUB Kft. munkatársainak, Nagy Gábornak és Aguilárné Vas Erzsébetnek, akik a tenzidekhez fűződő elemzéseket végeztek és hasznos szakmai tanácsokkal is elláttak.

Szeretném megköszönni Családomnak, hogy az elmúlt években is mindig mellettem álltak és mindenben támogattak.

*Ama nemes harcot megharcoltam, futásomat elvégeztem, a hitet megtartottam, végül eltételezt nekem az igazság koronája, amelyet megad nekem az Úr, az igaz bíró azon a napon; de nemcsak nekem, hanem mindazoknak is, akik várva várják az ő megjelenését.
(2 Tim 4:7-9)*

Soli deo gloria!

TARTALOMJEGYZÉK

1. BEVEZETÉS.....	1
2. IRODALMI HÁTTÉR	3
2.1. A tenzidek alkalmazásának szerepe és módja a kőolajtermelésben.....	3
2.1.1. Kőolaj kitermelési eljárások	4
2.1.2. A tenzidek felhasználásán alapuló kémiai EOR módszerek.....	7
2.2. Kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmazható tenzidek.....	20
2.2.1. A kőolajok polimeres-tenzides kitermeléséhez felhasznált tenzidek tulajdonságai és szerkezeti jellemzői.....	20
2.2.2. Növényolaj alapú nemionos tenzidek előállítása.....	26
2.3. Tenzidek vizsgálatára alkalmas vizsgálati módszerek.....	31
2.3.1. Hatásvizsgálati módszerek.....	32
2.4. Szakirodalmi adatok értékelése.....	36
3. MÓDSZERFEJLESZTÉSEK EREDMÉNYEI.....	38
3.1 Nemionos tenzidek összetételének vizsgálata gélkromatográfiás módszerrel.	39
3.2 Vízben való oldhatóság meghatározása	41
3.3 HLB és ROM érték meghatározása.....	45
3.4 Olajkimosó hatás vékonyréteg kromatográfiás meghatározása	47
3.5 Reológiai tulajdonságok vizsgálata.....	48
3.6 Részecskeméret és méreteloszlás vizsgálata.....	50

4. TENZIDEK ÉS KOMPOZÍCIÓIK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI	52
4.1 Repezsírsav-dietanolamin reakciótermék összetételének vizsgálata	53
4.2 Fizikai kémiai jellemzők meghatározása	57
4.3 Speciális kőolajipari vizsgálatok.....	60
4.4 A tenzidkompozíciók jellemzői	61
4.4.1 Speciális kőolajipari vizsgálatok	61
4.4.2 A polimer-tenzid kölcsönhatás vizsgálata	67
4.5 Polimer-tenzid kompozícióik előszelekciójának komplex hatásvizsgálati módszere	73
4.5.1 Tenzidek jellemzése összesített értéksszámmal	78
5. ÖSSZEFOGLALÁS	82
6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK.....	85
7. NEW SCIENTIFIC RESULTS	88
A kutatási eredmények ipari hasznosítása.....	91
FELHASZNÁLT IRODALOM.....	92
MELLÉKLET.....	105
M1. Mérőműszerek.....	105
M2. Összetétel-vizsgálati eredmények	111
M3. Vállalati laboratóriumban alkalmazott mérések.....	133
M4. Oldhatósági vizsgálatok	134
M5. Megbízhatósági vizsgálatok eredményei	136
M6. Részecskeméret analízis eredményei	139

**KŐOLAJOK HARMADLAGOS KITERMELÉSÉBEN FELHASZNÁLHATÓ
NÖVÉNYOLAJ ALAPÚ NEMIONOS TENZIDEK ELŐÁLLÍTÁSA ÉS
VIZSGÁLATA**

NAGY ROLAND

MOL - ÁSVÁNYOLAJ- ÉS SZÉNTECHNOLÓGIAI INTÉZETI TANSZÉK

KIVONAT

A szerző kémiai harmadlagos kőolajkitermelés során felhasználható növényolaj alapú nemionos tenzidek felhasználásával készült tenzidkompozíciókat állított elő. A tenzidkompozíciók jellemzésére alkalmas módszerek fejlesztése során hatásvizsgálati módszereket dolgozott ki vagy fejlesztett tovább.

A kísérleti tenzidkompozíciók egyik alkotójának, a nemionos tenzid összetételének meghatározására nagynyomású gélkromatográfias módszert dolgozott ki. A kísérleti nemionos tenzidek HLB számának meghatározására alkalmas módszert továbbfejlesztette.

Tanulmányozta a harmadlagos kőolajkitermelés során alkalmazandó folyásmódosító polimer és a kiválasztott tenzidkompozíció között kialakuló kölcsönhatást. E jelenség kimutatására reológiai tulajdonságokat határozott meg és részecskeméret eloszlást mért.

A kísérleti munka során az új szelekciós módszerekkel elvégzett vizsgálatok eredményét tanulmányozta és az egyes tulajdonságok közötti kapcsolatot derítette fel. A tenzidkompozíciókra komplex értékelő módszert dolgozott ki.

Kulcsszavak: kémiai harmadlagos kőolajkitermelés, nemionos tenzid, tenzidkompozíció, módszerfejlesztés, kölcsönhatás

SYNTHESES AND INVESTIGATION OF NONIONIC SURFACTANTS BASED ON VEGETABLE OIL FOR ENHANCED OIL RECOVERY

ROLAND NAGY

**UNIVERSITY OF PANNONIA
DEPARTMENT OF MOL - HYDROCARBON AND COAL PROCESSING**

ABSTRACT

Surfactants mixtures of nonionic surfactants based on vegetable oil for chemical enhanced oil recovery have been synthesized. In the development of methods for characterization of surfactant mixtures new screening tests have been developed.

The composition of the the nonionic component of experimental surfactant mixtures was determined by gel permeation chromatography method. New method for the determination of HLB value of the experimental non-ionic surfactants was also developed.

The interaction between the flow-modifier type polymer and surfactant mixtures was studied. Rheological properties and size distribution for demonstrating the effect of additive interactions were determined.

In the experimental work the results obtained by the new screening methods were studied. The relationship between the surface active properties was find out. Complex screening test for CEOR surfactant mixtures was prepared.

Keywords: chemical enhanced oil recovery (CEOR), non-ionic surfactant, surfactant mixtures, method development, interaction

**HERSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON NICHTIONISCHEN
TENSIDEN MIT PFLANZENÖL-BASIS FÜR TERTIÄRE
ERDÖLAUSFÖRDERUNG**

ROLAND NAGY

PANNONISCHE UNIVERSITÄT VESZPRÉM

LEHRSTUHL FÜR MOL-MINERALÖL- UND KOHLENVERARBEITUNG

AUSZUG

Der Autor hat nichtionische Tenside mit Pflanzenöl für tertiäre Erdölausförderung hergestellt. Er hat manche Methode für Charakterisierung von Tensidkompositionen entwickelt und weiter entwickelt. Er hat eine gelchromatographische Methode für die Bestimmung der Zusammensetzung aus den Tensidkompositionen ausgearbeitet. Er hat eine Methode für Bestimmung der HLB Werte der nichtionischen Tenside entwickelt.

Der Autor hat die Wechselwirkung unter flussmodifizierenden Polimern und Tensidkompositionen studiert. Er hat reologische Eigenschaften zum Nachweis dieser Erscheinung bestimmt und Verteilung der Partikelgröße gemessen.

Die Ergebnisse mit neuer Selektionsmethode wurden in den Experimentarbeiten untersucht. Er hat das Verhältnis unter einzelnen Eigenschaften aufgeklärt. Er hat eine komplexe Bewertungsmethode für die Tensidkompositionen ausgearbeitet.

Schlüsselwörter: chemische tertiäre Erdölausförderung, nichtionische Tenside, Tensidkomposition, Methodenentwicklung, Wechselwirkung

RÖVIDÍTÉSEK JEGYZÉKE

AP	Alkáli-polimeres elárasztás
ARF	Algyői réteg folyadék
AS	Alkáli-tenzides elárasztás
ASP	Alkáli-polimeres-tenzides elárasztás
CAC	Kritikus aggregációs koncentráció
CE	Összesített értékszám
CEOR	Kémiai harmadlagos kőolajkitermelés
CMC	Kritikus micellaképződési koncentráció
EH	Emulgeáló hatás
EOR	Harmadlagos kőolajkitermelés
DEA	Dietanol-amin
FAME	Zsírsav-metil-észter
GPC	Gélkromatográfia
HLB	Hidrofil-lipofil egyensúly (mely a felületaktív molekula oleofil és hidrofil csoportok tömegarányát fejezi ki, dimenziómentes)
HPAM	Hidrolizált poliakril-amid
HPLC	Nagy hatékonyságú folyadékkromatográfia
IFT	Határfelületi feszültség
IOR	Javított művelési eljárás
PA	Poliakrilát
PAM	Poliakril-amid
PSP	Polimer telítettségi pont
RME	Repcezsírsav-metilészter
ROM	Relatív oldhatósági mutató
RSD	Relatív standard deviáció
RSN	Relatív oldhatósági szám
VRK	Vékonyréteg kromatográfia

1. BEVEZETÉS

Az utóbbi évtizedekben a háztartásvegyipar és a kozmetikai ipar rohamos fejlődésével párhuzamosan a tenzidekkel kapcsolatos kutatások egyre nagyobb jelentőségűvé váltak [1.]. A különböző célokra kifejlesztett tenzidek felhasználásával készült emulziókat és egyéb diszperz rendszereket nemcsak az előbbi két ipar alkalmazza, hanem az emulziós típusú motorhajtó- és tüzelőanyagok, a hűtő-kenő folyadékok, valamint a harmadlagos kőolajkitermelés (EOR) segédanyagaiként a kőolajipar is [2.]. Tekintettel arra, hogy az említett iparágakban elég éles a verseny, így ezen szakterületek kutatásai általában titkosak vagy csak részben publikálják az eltért eredményeket. Ezek a körülmények az ilyen területeken végzett kutatást-fejlesztést nehezítik, a költségeket pedig növelik.

A kőolajipari emulgeátorokkal szembeni követelményeket az alkalmazott terület többletől eltérő sajátosságai szabják meg. Környezetvédelmi szempontból azonban az újonnan előállított tenzideknek is megfelelőnek kell lenniük, bárhol is alkalmazzák őket. A környezetvédelmi előírások szigorítása miatt ma már a környezetbarát, biológiailag gyorsan lebomló növényolaj alapú nemionos tenzideket a kőolajiparban is egyre több területen alkalmazzák. Előnyeik mellett jelentős hátrányuk, hogy az alapanyagaikként felhasznált növényolajok, vagy az azokból nyert zsírsavak, illetve észterek sokkomponensűek, így a tenzidek összetétele is nagymértékben függ a változó összetételű alapanyaguktól, a növényolajtól és annak gyártási technológiájától [3.]. Továbbá a növényolaj minőségének ingadozása nagy, mivel függ az időjárástól és a termelési technológiától is stb. Egy ilyen alapanyagra épülő tenzid előállítási technológia tehát nem nélkülözheti a gyártáshoz felhasználható alapanyagok és a belőlük származó végtermékek összetétele és a fő komponenseinek felületaktív hatásai közötti összefüggések ismeretét. A szakirodalmi adatok azonban ilyen tekintetben nagyon hiányosak, és a gyakorlati feladatok megfelelő színvonalú megoldását nem teszik lehetővé.

A MOL Kutatás Termelés Divíziójának több mint 10 éve kutatási-fejlesztési témája a Polimer-tenzides elárasztási kísérlet Algyő mezőben. Ennek keretében különböző felületaktív és folyási tulajdonságokat módosító hatású folyadékokat (tenzid oldatot,

polimer oldatot, vizet) sajtolnak be a besajtoló kutakon. Ennek hatására a tenzidoldat csökkenti az olaj és a rétegvíz közötti határfelületi feszültséget (IFT), az olajjal emulziót képez és lehetővé válik a kőolajtároló rétegekben maradt és hagyományos eljárásokkal mobilizálhatatlan kőolajnak a pórusokon átáramoltatásával a termelőkúton keresztül történő kitermelése [2.].

Az elmúlt évtizedben a MOL Nyrt. a Pannon Egyetem (PE), a Miskolci Egyetem (ME) és a Szegedi Tudományegyetem (SZTE) együttműködésükkel hatékony polimer-tenzid kompozíciókat fejlesztettek ki, amelyek algyői rétegvízben oldott, új eljárásokkal szintetizált anionos és nemionos tenzidekből és kereskedelmi forgalomban kapható folyásmódosító polimerből állnak.

PhD munkám során célom a tenzid kombinációk hatékony szelekcióját támogató, olyan hatásvizsgálati módszer kidolgozása volt, amely alkalmazásával az összetétel és a tenzid tulajdonságok közötti összefüggések feltárása révén a nemionos tenzidek és kompozícióik összetétel optimalizálásához szükséges ismeretek eddiginél gyorsabb megszerzése is lehetővé válik.

2. IRODALMI HÁTTÉR

2.1. A tenzidek alkalmazásának szerepe és módja a kőolajtermelésben

A kőolajkitermelés hagyományos elsődleges és a másodlagos művelési technológiáinak használata után az olajmezők kezdeti készletének mintegy 40-60 %-a még a telepben maradt. A jelenlegi ismeretek szerint e készletnek egy részét még kitermelhetjük az ún. kihazatal-növelő (EOR) művelési módok egyikével [4.].

Az elmúlt néhány évtizedben jelentős kutatásokat végeztek a kőolajtermelés fokozásával kapcsolatban, főleg olyan kőolajtelepek esetében, ahol a kitermelési hatások a földtani készletre vonatkoztatva meglepően kicsi, átlagosan 30–35% volt. Ez ilyen telepeknél azt jelenti, hogy minden kitermelt 1 t kőolaj bizonyítottan 1-2 t tárolóban visszamaradó olajjal egyenértékű. A kitermelési hatások a térfogati elárasztási hatások és a mikroszkopikus kiszorítási hatások szorzataként definiálható. Ami az egyes hatások-tényezőket illeti, laboratóriumi vizsgálatok és üzemi tapasztalatok egyaránt arra utalnak, hogy azok közel egyenlő arányban felelősek a kihazatali hatások alakításáért. Ezek szerint, a fáziscsere folyamán az áramlás a teljes tárolótérfogat közel 60 %-át érinti és az áramlással érintett tárolótérben lévő kőolajnak is csak kb. 60 %-át sikerül mobilizálni a kiszorítófázissal, azaz a vízzel. Ezek az értékek tehát a másodlagos eljárások (vízelárasztás) befejező szakaszára érvényes adatok, amikor is a tárolóban érdemleges beavatkozás sem a fluidumok mozgékonyságába, sem a többfázisú rendszer felületi tulajdonságaiba nem történik. Amennyiben a fenti közelítést helyesnek fogadjuk el, úgy az 1850-től napjainkig felszínre hozott 120–130 Gt kőolajat alapul véve egyenként ugyanennyire becsülhetjük a térfogati elárasztási, illetve a mikroszkopikus kiszorítási hatások potenciálját a világon. Ez összességében 250–260 Gt földtani készletet tesz ki, aminek egy része az IOR/EOR módszerekkel (termikus, gázbesajtolásos, kémiai eljárásokkal) a jövőben még kitermelhető lenne, tehát már ma is ismert készletet jelent az emberiség számára. A kitermelési hatások növelése mintegy száz éve foglalkoztatja a kutatókat. Az első szabadalmakat a mikroszkopikus kiszorítási hatások növelésére a XX. század húszas éveiben adták be az USA-ban. Elméleti és gyakorlati vonatkozásban azonban a kutatások csak mintegy ötven évvel ezelőtt gyorsultak fel [5-6.].

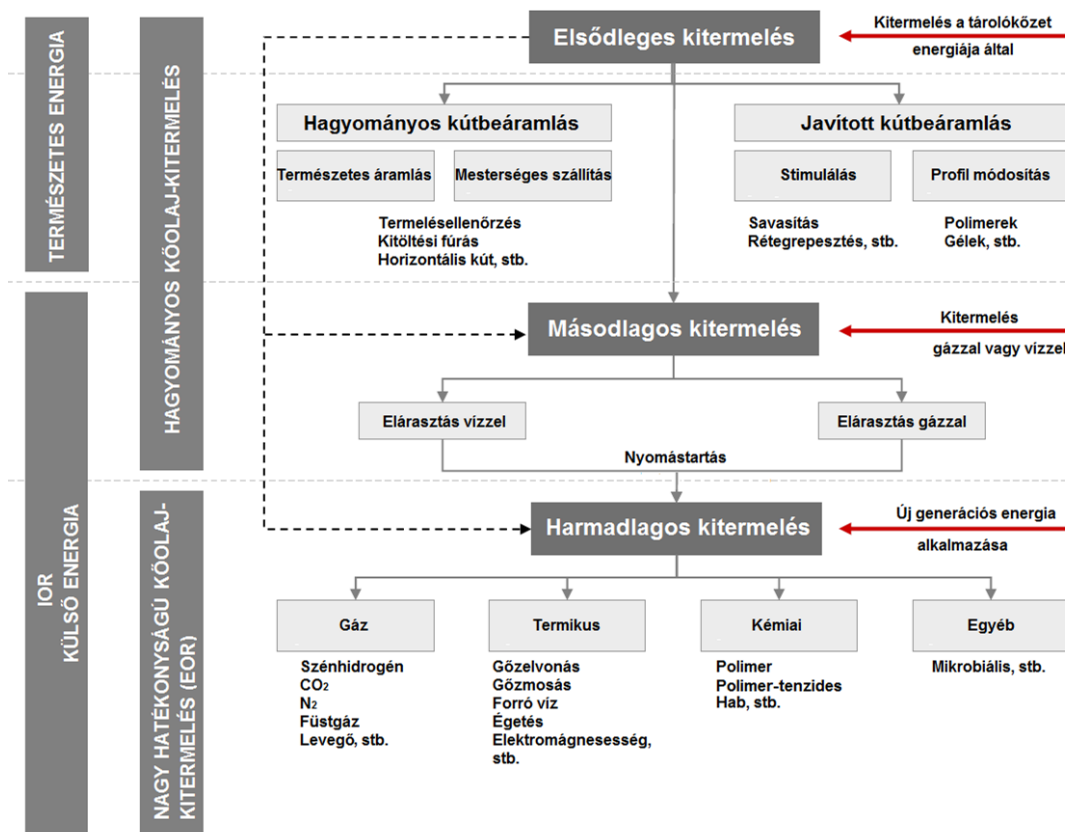
A későbbiekben pedig számos módszert kidolgoztak annak érdekében, hogy az eljárás minél hatékonyabb és gazdaságosabb legyen. A újabb szabadalmak nagy része általában a harmadlagos kőolaj-kitermelésnél alkalmazott felületaktív anyagok kémiaiájával kapcsolatos témájú, beleértve a kőolaj-víz közötti felületi feszültség csökkentését, illetve az olajvisszanyerés határfokának növelését [6-10.].

Azt, hogy melyik kitermelési eljárást alkalmazzuk az adott olajtelepben, műszaki és gazdasági elemzés eredményeként döntenek el. Könnyen belátható, hogy adott olajmezőnél az olajtermelési, művelési módszerek költségessége a természetes energia pótlásának (oldott gáz nyomásenergiáinak növelése, a gázszívő kiterjedésével előálló gázkiszorítás, a kapcsolódó vizes rétegből beáramló víz kiszorítása) alkalmazásától, a vízkiszorításos művelésen át, a kitermelési módokig sorrendben egyre nagyobb lett. A 2.1. ábrán az olajtelepek művelésének osztályozása látható [11.].

2.1.1. Kőolaj kitermelési eljárások

Az elsődleges kitermelés esetén a földgáz vagy a kőolaj a bőséges rétegenergia hatására jön a felszínre, ekkor felszálló kútról beszélünk. A felszálló termelés periódusa után mechanikus termelő berendezés alkalmazható, azaz szivattyú vagy mélyszivattyú, amelynek során vákuumot képezve szivattyúzzák ki a nyersolajat.

Amikor a külső energia bevitele már nem ad megfelelő kitermelési hatásfokot, célszerű másodlagos kitermelést alkalmazni. Ekkor a felhajtóerőt különböző anyagok besajtolásával növelik ún. szeparációs kutakkal: szén-dioxid vagy földgáz telepbe való visszanyomásával, illetve víz besajtolásával az olajtest alá. A technikát nyomásfenntartásnak hívják (pressure maintenance). Ilyenkor a befektetett energia ugyanis stimulálja, azaz megmozgatja az olajat [5.].



2.1. ábra: Olajtelepek művelésének osztályozása [11.]

A vázolt művelési módok sorrendjében egyelőre a kezdeti készletnek csak kisebb hányadán alkalmazzuk az EOR módszereket (**Enhanced Oil Recovery**), amelyek esetén már egyértelműen növekszik az alkalmazás bonyolultsága és csökken a hatásossága, de ugyanakkor az előző művelés alatt szerzett, összességében termelési adatoknak nevezett adatok, azaz az információk köre ebben a folyamatban már lényegesen kibővült, ami az újabb alkalmazások eredményeinek megbízhatóságát növelhetik [12-13.].

Az elmúlt évtizedben folytatott intenzív K+F tevékenység eredményeként a szénhidrogén-termelés kihozatali hatásfokának eddigi viszonylag alacsony értékét tehát elméleti megközelítésben annak tulajdoníthatjuk, hogy a réteg természetes, vagy részben pótolta energiája nem elegendő a tároló teljes pórusterére vonatkozó termodinamikai potenciálgát (aktiválási energia) leküzdésére. Az új és hatékony termelési eljárások fejlesztésének dilemmája éppen arra vezethető vissza, hogy a

rezervoármechanikai és termodinamikai feltételek egyszerre gyakran nem teljesíthetők. Ugyanis amíg a térfogati elárasztási hatások javítása (mozgékonyág- és profilszabályozás) a termodinamikai potenciálgát növelésével jár, addig a mikroszkopikus kiszorítási hatások növelése a termodinamikai potenciálgát csökkentése útján valósítható meg. Ebből viszont következik, hogy ez utóbbi esetben csak a kémiai alapokon nyugvó termelési eljárások alkalmazása vezethet a kívánt eredményre. Összességében tehát az várható, hogy a jövőben az interdiszciplináris kutatás-fejlesztésnek, a tárolómérnöki és vegyészmérnöki ismeretek alkotó alkalmazásának az eddigieknél nagyobb, meghatározó szerepet kell kapnia a szénhidrogén-termelésben. A közelítő számítások alapján meghatározták, hogy a kőolaj esetében a globális ellátottság biztosítása a XXI. század végéig elméletileg akkor lehetséges, ha a kitermelési hatásokot megduplázzák, az említett 33–36%-ról átlagosan 65–67%-ra növelnék. A kedvező adottságú tárolókban a korszerű rétegnyitási módszerekkel már ma is elérhető az 50–55%-os kitermelési hatások, de a kívánatos érték elérése mai ismereteink szerint gazdaságilag rentábilisen és műszakilag is nem megvalósítható. Az intenzív eljárások, rétegserkentések jelentősége amiatt is nő, hogy a termelést fokozatosan ki kell terjeszteni a tömör, kis áteresztőképességgel és porozitással rendelkező telepekre, mezőkre is [5-6.].

A kitermelés-növelő művelési módok széles skálája ismert és nagyrészt kidolgozott, amelyekkel a tárolórétegbeli kiindulási adottságokat olyan irányba változtatják, hogy a kőolaj egy jelentősebb hányada mozgékonyabb legyen és a termelő kutakhoz könnyen továbbíthatóvá váljon. Közülük részletesen azonban csak a polimeres-tenzides elárasztást ismertetem. Bár ez az eljárás a legdrágább, de feltételezhetően a leghatékonyabb is a harmadlagos kitermelési módszerek közül [13.].

2.1.2. A tenzidek felhasználásán alapuló kémiai EOR módszerek

Az elmúlt évtizedben jelentős és intenzív kutatás irányult a másodlagos és harmadlagos kőolajkitermelési eljárásokra. A K+F tevékenység élénkülése annak ellenére történt, hogy már 1920-as évektől létezik szabadalom tenzides, polimeres-tenzides és alkáli-polimeres-tenzides kitermelésre vonatkozóan.

A létező szakirodalmi közlemények elsősorban a tenzides kőolajkitermelési módszer kémiai hátterével foglalkoznak, áttekintést adnak a kőolaj és az áramló közeg közötti határfelületi feszültség csökkentésének szerepéről, a kitermelési hatásfokról, a maradékolaj mobilizálásáról. Általános tapasztalatként értékelhető, hogy a kitermeléshez alkalmazott tenzidösszetétel és a technológiai rendszer optimumának becslése alkalmával mindig figyelembe kell venni a gazdasági és a speciális mező körülményeket [14-15.].

2.1.2.1. Az EOR célra alkalmazott polimer-tenzides kizorító folyadékok komponensei

Jamaloei által közölt áttekintő cikk ezen a K+F területen a 1990-2008-ig publikált jelentősebb eredményekről számolt be [15.]. Az irodalmi feldolgozásából kitűnik, hogy a felületaktív anyagok kémiai szerkezeteit a kezdetektől folyamatosan fejlesztik. Loza bemutatott egy ikerionos szerkezetű tenzid felhasználásával működő kőolajkihozatali eljárást, majd később egy olyan szulfonát származék kifejlesztéséről írt, amely először egy aromás gyűrű szulfonálásával és ezt követően egy alkohollal történő reakció során alkilezéssel állítható elő [16.].

Schramm egy új EOR folyamat kifejlesztését ismertette, amelynek alkalmazása során habbal történik a kőolajkitermelés. Hab formában történik a felületaktív anyag lejuttatása a kőolajtárolóba, ahol a hab az olajat részlegesen oldja, ami által az olaj mobilizálhatósága is jelentősen javul [17.].

Balzer egy széles hőmérséklet tartományban is működő (extrém hőmérséklet fluktuációt is elviselő) tenzidkompozíciót fejlesztett ki EOR célokra. A tenzidkompozíció egyik komponense zsírsav-szorbit észter. Ez példa arra, hogy a

zsírsav-szorbit észter típust nagy hőmérsékleti körülmények között is alkalmazhatónak találták [18.].

Current legalább két tenzidet tartalmazó kompozíció alkalmazását javasolta, amelyek közül egyik egy anionos, a többi pedig egy vagy több nemionos tenzid elegye lehet. A komponensek arányának megválasztása úgy kell történjen, hogy a kőolajtározóban kialakuló emulzió viszkozitásának csökkentése is megvalósuljon. További célként a tenzidkompozíciót alkotó tenzidek között szinergizmus kialakulását jelölte meg [19.]. Di Lullo és munkatársai 0,1 – 5% közötti koncentrációban nemionos tenzidet ajánlottak EOR célokra [20.].

YeSung és SungNan anionos tenzidként alkil-benzolszulfonsav és szekunder-alkán-benzolszulfonsav származékokat alkalmaztak. Az anionos tenzid mellett nemionos tenzidet vagy oldószert illetve oldószereket használtak, amelyekkel ultra alacsony ($<10^{-2}$ mN/m) határfelületi feszültséget lehetett elérni [21.].

Berger szintén hivatkozott kotenzid, illetve alkohol alkalmazására. Ehhez kis molekulatömegű alkoholokat vagy ezek észter származékait ajánlotta [22.]. Shpakoff és Raney alifás anionos tenzid és egy alifás nemionos tenzid keverék előnyös alkalmazhatóságát említette [23.].

A következő *2.1. táblázatban* a szakirodalomban ismertetett főbb tenzidoldat típusokat foglaltam össze.

2.1. táblázat: 1990-től napjainkig ismertett főbb kiszorító kompozíció típusok összesítése (kémiai EOR) [15.]

Feltaláló	EOR módszer	Felületaktív anyag	Kotenzid	Adalék	Polimer jelölése	A kitermelési módszer jellemzői
Maddox (1990)	Tenzides-polimeres elárasztás	Szulfonát	Opcionális	Szolubilizációt segítő oldószer	-	Módosított szulfonátos rendszer, nagy sótartalom
Balzer (1990)	Tenzides-polimeres elárasztás	Szorbit észter és etoxilált származék	monoalkohol, vagy polialkohol vagy alkil-észter	-	Flocon 4800 (xantán gumi)	Hőmérséklet ingadozás optimalizálására kifejlesztve
Prukop (1992)	Tenzides-elárasztás	Alkoxilált nemionos és ionos tenzid	-	-	-	Nehéz olaj kitermelésére
Current (1992)	Tenzides-elárasztás	1 anionos és 1 nemionos tenzid	-	-	-	Mobilitás növelésére
DiLullo (1992)	Tenzides-elárasztás	Szerves szulfonát ammónium só vagy alkáli só	-	-	-	Nagy viszkozitású olaj mobilitásának növelése
Keys (1999)	Tenzides-elárasztás	Katinos, anionos, amfoter és nemionos tenzidek önmagukban, vagy kompozíciókban	-	-	-	Szolubilizáció növelése
Yesung és Sungnan (2000)	Alkáli-tenzides-polimeres elárasztás	Anionos tenzidek keveréke	Nemionos tenzid	Nátrium-hidroxid	-	Optimalás
Berger (2006)	Tenzides-elárasztás	Szulfonátok, illetve származékaik	Etilén-glikol, Monobutiléter	Nátrium-hidroxid, vagy nátrium-karbonát	Opcionális	Vizes fázis besajtolása
Shpakoff és Raney (2007)	Tenzides-elárasztás	Alifás anionos tenzid	Alifás vegyület	-	Alcoflood	Optimalás

Az újabb szakirodalmi közleményekben általánosnak tekinthető az a feltétel, hogy a kiszorító tenzidoldat és az olaj közötti határfelületi feszültségnek a mérések eredményei szerint megfelelően alacsonynak kell lennie, majd ezt követően a kiszorítási kísérletek következhetnek megfelelő tulajdonságú közeteken.

A Chevron cég közleményében [25.] ismertett módszer szerint szintén tenzides-polimeres oldatot injektálnak a tárolóba. Az oldat egy olyan tenzid-polimer keverék,

amely legalább egy tenzidből és polimerből, és legalább egy oldószerből vagy kotenzidből (chaser) áll és szükséges, hogy a tenzid-polimer elegy tisztán oldódjon vízben és stabil legyen. A „chaser” alkalmazására azért van szükség, mert annak felhasználása növeli a szénhidrogén kitermelés hozamát, valamint az előbb említett vizes oldat stabilitásait is növeli. Ezt a komponenst az előkísérletek alapján meghatározott mennyiségben alkalmazzák, és típusa etilén-glikol-butil-éter, alkalmazási koncentrációja pedig 0,25-1,5 w%. Az ismertetett módszer szerint az áramlást szabályozó polimer lehet poliszacharid, poliakrilamid illetve részlegesen hidrolizált poliakrilamid.

A szerzők az alkalmazott felületaktív anyagokat elsődleges, illetve másodlagos tenzideknek nevezik. Az elsődleges tenzid alkil-aromás jellegű tenzid, a másodlagos tenzid pedig alifás szulfonát származék lehet (2.2. táblázat).

További bővítést jelent az is, hogy az elsődleges tenzidként a toluol, illetve a xilol származékait vagy ezek keverékét említik, mint előnyös tulajdonságú anionos tenzideket. Az alkil lánc tekintetében pedig a C₁₂-C₄₀ tartományú olefin felhasználását javasolják a tenzid szintéziséhez. Aromás alapanyagforrásként számos lehetőséget említettek, így erre a célra azt találták előnyösnek, amely magas orto-xilol tartalommal bír. Olefinforrásként pedig alfa-olefint, lineáris alfa-olefint, vagy izomerizált alfa-olefint használtak. A másodlagos tenzid típus szintéziséhez izomerizált láncszerkezetű alfa olefint javasolnak, amelynek szénatomszáma a C₂₀-C₂₄ tartomány. Az ismertetett eljárások jelenleg főleg alkáli és tenzides elárasztást tartalmaznak [30.].

2.2. táblázat: A tenzidkompozíció modelljük összetétele [30.]

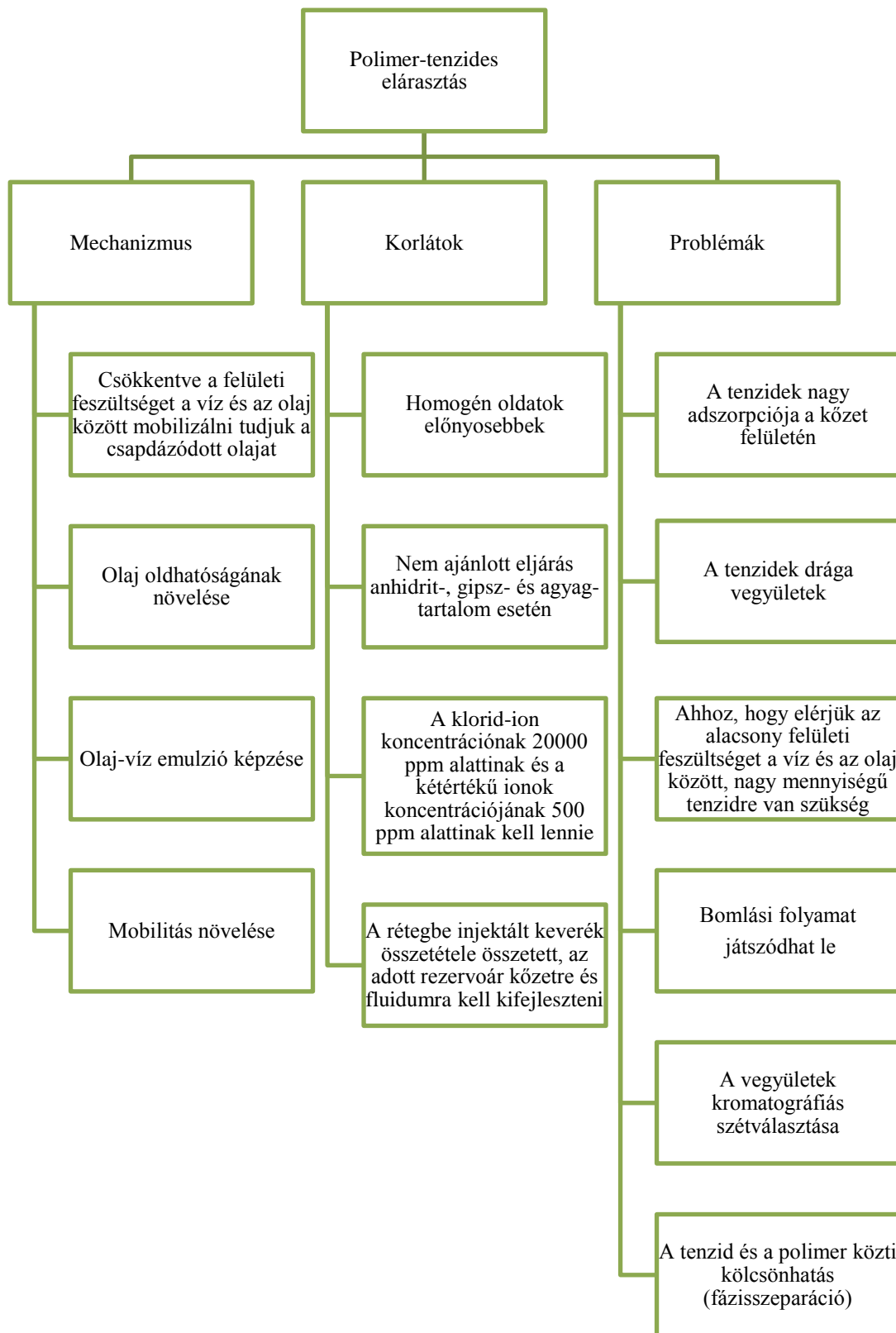
Komponens	Vegyület	Koncentráció
Elsődleges tenzid	ld fenn	1,5 w%
Másodlagos tenzid	ld fenn	0,5 w%
Oldószer	etilén-glikol-n-butil-mono-éter	3 w%
Lúgos komponens	Na-karbonát	0,85 w%
Polimer	AN 125	0,15 w%

2008-tól napjainkig felkutatható és leginkább felhasználható információt Hirasaki és munkatársai által készített tanulmány adja, amelynek tömör összegzése a következő [26-29.]. A polimer-tenzides elárasztás során egy olyan kémiai keveréket injektálnak rétegbe, ami a következő komponensekből áll: víz, tenzid, kotenzid (ami lehet alkohol vagy más tenzid), elektrolitok (sók), amelyekhez még szénhidrogén (olaj) keverése is lehetséges. Az elárasztás a tenzidek kémiai összetétele és beinjektált mennyisége szerint változhat, például nagy tenzidkoncentráció esetén a dugó mérete a réteg pórustérfogatának 5-15%-a között változik, alacsony tenzidkoncentrációnál 15-50%-a között. A tenzid dugó után polimert tartalmazó vizet sajtolnak a rétegbe, amelynek koncentrációja 500-2000 mg/l. Technológiától függően a polimeroldat mennyisége körülbelül 50%-a a pórustérfogatnak.

Ahhoz, hogy a kitermelés sikeres legyen a következő követelményeknek kell teljesülni:

- A tenzid dugó felületi feszültsége ultra-alacsony tartományban legyen (0,001-0,01 mN/m), amely csak így tudja mobilizálni az olajat a kőzetben.
- A felületi feszültségnek a mozgófázisban is ultra-alacsony tartományban kell lennie, mert így megakadályozza az olaj csapdázódását a kapilláris erők hatására.
- A tenzid hosszú távon stabil legyen az adott rezervoár körülmények között (hőmérséklet, rétegvíz sótartalma stb.).

Az 2.2. ábrán mutatom be az általam összefoglalt a mechanizmusokat, korlátokat és problémákat, amelyek a polimer-tenzides elárasztás során felmerülhetnek.

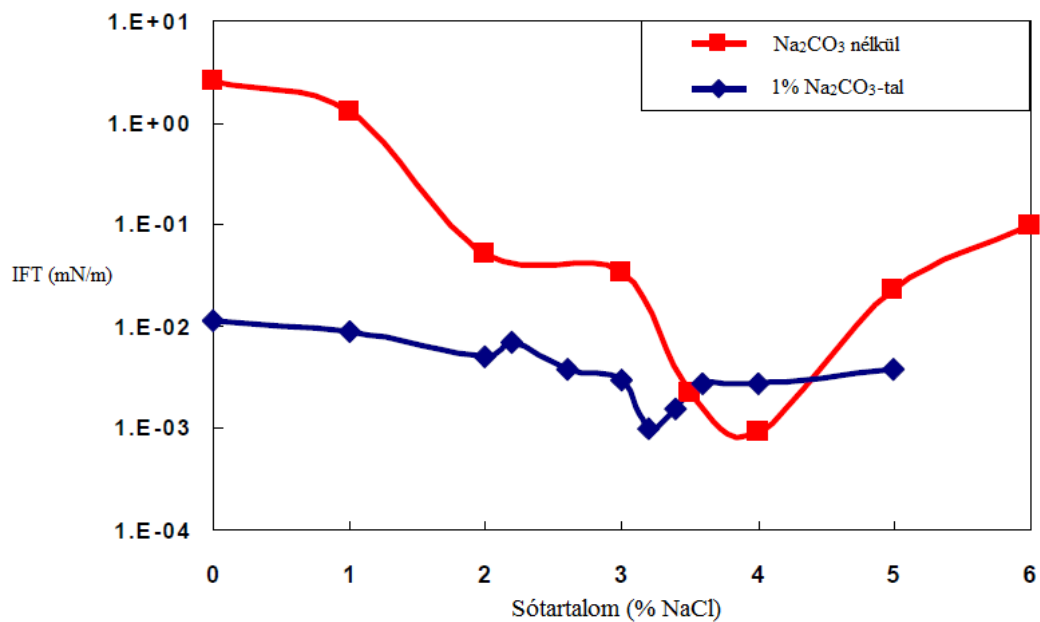


2.2. ábra: A polimer-tenzides elárasztás mechanizmusai, korlátai és problémái [30.]

A lúgos elárasztással (ASP) kapcsolatban az 1980-as években végzett kísérletek során megállapították, hogy a felületaktív anyagokhoz hozzáadott lúgok jelentősen lecsökkenthetik az elárasztáshoz szükséges tenzidek mennyiségét. A technológia lúgos/polimeres/tenzides (ASP) elárasztás néven vált ismertté, de lehetséges lúgos/polimeres (AP) és lúgos/tenzides (AS) technológia is. A lúgos elárasztás a következő lépésekből áll: (1) előinjektálás a rezervoár előkészítésének érdekében, (2) elsődleges dugó (lúgos vegyszerek), (3) polimeres dugó.

Az anionos tenzidek adszorpciója kalciton és dolomiton nátrium-karbonáttal csökkenthető. A felületaktív anyagok képesek megváltoztatni a karbonátos kőzetek nedvesíthetőségét, ami a határfelületi feszültség (IFT) csökkentésével lehetővé teszi az olaj kitermelését [30.].

A lúgos/tenzides elárasztás során lúgot (nátrium-hidroxidot, nátrium-szilikátot vagy nátrium-karbonátot) és szintetikus felületaktív anyagot injektálnak a rétegbe. A lúg a kőolajban lévő nafténsavakkal szappanokat hoz létre és az így kialakult szappan/tenzid arány meghatározza a minimális IFT melletti optimális sótartalmat. Ezek ismeretében olyan stratégiát dolgozhatunk ki, ami maximalizálja a kőolajkitermelést minimális tenzid felhasználás mellett és lehetővé teszi a polimer hozzáadását is fázisszeperáció nélkül. A szappan jelenlétének egyik további előnye, hogy igen alacsony határfelületi feszültség mellett olajban gazdag kolloid diszperziót hoz létre (2.3. ábra).

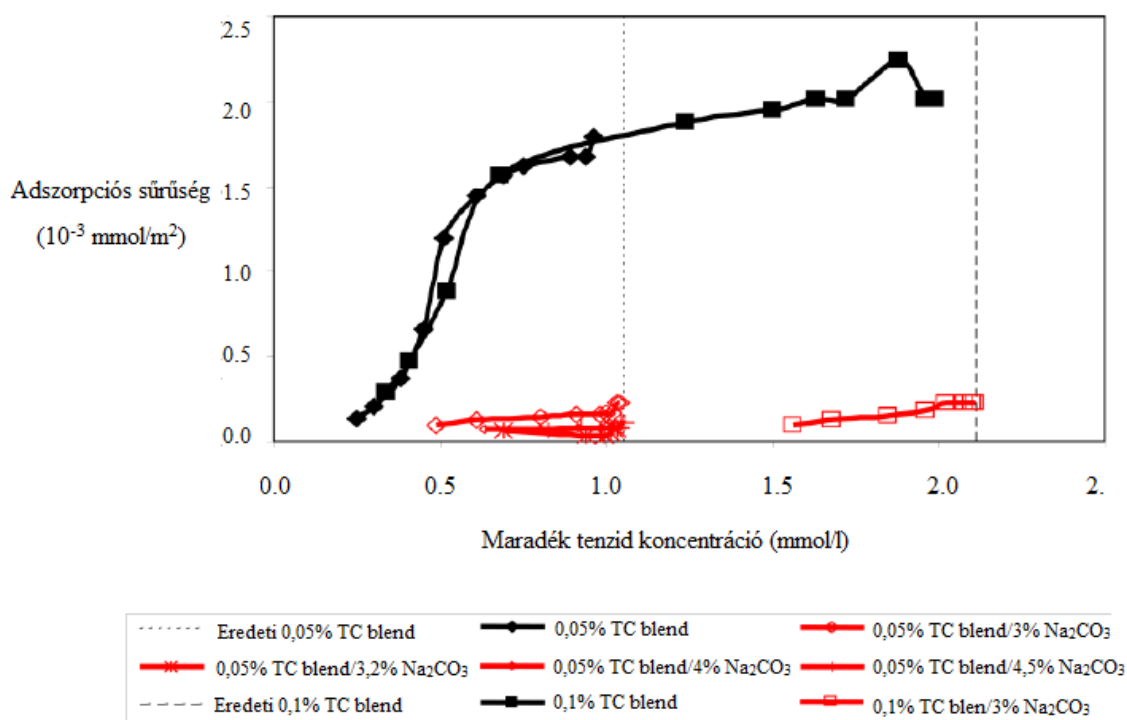


2.3. ábra: A határfelületi feszültség változása Na₂CO₃ nélkül és Na₂CO₃ jelenlétében

Az eredmények alapján megállapították, hogy alkoholra, mint koszolvensre van szükség ahhoz, hogy olyan mikroemulziót hozzunk létre, amelyben a gélszerű és polimerben gazdag fázisok válnak el a tenzidoldattól. Az alkohol alkalmazására egy példa, ha két különböző tenzidet keverték össze: egy elágazó láncú alkoxilezett-szulfátot és egy dupla láncvégi elágazású olefin-szulfonátot. A beinjektált tenzid hatását optimálissá tehetjük in-situ létrehozott szappannal, ami általában a tenzidnél erősebb hidrofób karakterű, azonban néhány kőolaj savszáma nem elegendően nagy ehhez a módszerhez.

Hab is alkalmazható a mobilitás szabályozására, ami hatékony olajkihozattal eredményezhet a homoktömbökben és a réteges homok kőzetekben egyaránt.

A 2.4. ábrán egy tenzidkeverék statikus adszorpcióját láthatjuk dolomit kőzeten bemutatva.



2.4.ábra: A TC tenzid blend statikus adszorpciója dolomiton

A kísérletekben a dinamikus adszorpció mértéke 68%-kal csökkent Berea kőzeten és homokkővön NaHCO₃ jelenlétében. Az anionos tenzidek statikus és dinamikus adszorpciója kalciton és dolomiton egy nagyságrenddel csökkent nátrium-karbonát hatására, azonban nátrium-hidroxid hatására csak jelentéktelen mértékben [30].

Az utóbbi időben megjelent fejlesztések összegzése tehát a következő:

1. A felületaktív anyagok adszorpciója a kőzeten jelentős mértékben csökkenthető bázikus vegyületek, mint például nátrium-karbonát hozzáadásával. A kisebb adszorpció kisebb tenzidkoncentráció alkalmazását teszi lehetővé.
2. A felületaktív anyagok szerkezetének változtatásával kiválaszthatjuk az adott alkalmazásnak megfelelőt.
 - a. Az elágazó alkohol-alkoxilát-szulfátok és szulfonátok a kétértékű ionoknak ellenállnak. Az etoxilezés növeli, a propoxilezés pedig csökkenti az optimális sótartalmat, viszont mindkét esetben a hőmérséklet növekedésével a sótartalom nő.

- b. Az alkoxilált glicidil-éter-szulfonát drágább, mint a szulfát, viszont magasabb hőmérsékleten stabilabb.
3. Az N67-7PO-szulfát (propoxilált-szulfát) és IOS-1518 (olefin-szulfonát) vizes oldata lúggal keverve vagy egyfázisú keveréket vagy a kőolajjal mikroemulziót alkot gélképződés nélkül.
 4. A lúg által létrehozott in-situ szappanképződés megváltoztatja a beinjektált tenzid viselkedését.
 5. A tenzid/polimer fázisszeparációja és a mikroemulzió csapdázódása elkerülhető, ha a sótartalmat az optimum alatt tartjuk.
 6. A lúg által létrehozott in-situ szappanképződés ultra-alacsony felületi feszültséget hozhat létre a rétegben.
 7. Az anionos tenzidek és a nátrium-karbonát megváltoztathatja a nedvesíthetőséget homokkő-, és karbonát-képződmények esetén is.
 8. Habot a lúgos/tenzides folyamatok során alkalmazhatnak polimer helyett.
 9. A hab hatékonyan mossa ki a kőolajat a rétegek közül.

Kémiai elárasztás (polimer-tenzides elárasztás) során az alábbi trendek alakultak ki:

- Az olaj-víz határfelületi feszültségét lehetőleg ultra-alacsony értékre kell csökkenteni (0,01-0,001 mN/cm) kis tenzidkoncentráció (<0,1 m/m%) mellett.
- Csak olcsó felületaktív anyagok alkalmazása gazdaságos.
- Olyan felületaktív anyagok előállítása, amelyek főleg folyékony szénhidrogénnel érintkezve aktívak.
- A kőzet felületén történő adszorpció által eredményezett tenzidvesztés minimálisra csökkentésére kell törekedni.
- Egyfázisú (homogén) befecskendezendő oldatok készítése.
- Kémiai elárasztás szimulálására alkalmas szoftver fejlesztése, amely alkalmas az EOR folyamatok tervezésére és a teljesítmény előrejelzésére.
- Új lúgos komponensek fejlesztése és alkalmazása.
- A felületaktív anyagok kiválasztására, laboratóriumi vizsgálatára irányuló fejlesztések.

A manapság rendelkezésre álló tenzidek molekulatömege általában nagyobb, mint a korábban használtaké és sokkal több elágazást tartalmaznak, ami jelentősen csökkenti a homokkővön és karbonátokon történő adszorpciót. Ezen kívül pedig az új tenzidek hatékonysága háromszor nagyobb a kitermelt kőolajhoz szükséges tenzid mennyiségére vonatkoztatva.

A tenzides elárasztás az utóbbi időben jelentős mértékben fejlődött és sok eddig felmerült problémára sikerült megoldást találni, amellyel a kitermeléshez szükséges tenzid mennyiségét nagymértékben sikerült csökkenteni.

Összefoglalva tehát az 1980-as évektől intenzívebbé vált kísérletek során megállapították, hogy a felületaktív anyagokhoz hozzáadott lúgok jelentősen csökkentették az elárasztáshoz szükséges tenzidek mennyiségét. Az anionos tenzidek adszorpciója kalciton és dolomiton nátrium-karbonáttal csökkenthető. A tenzid/polimer fáziszevárációja és a mikroemulzió csapdázódása elkerülhető, ha a sótartalmat az optimum alatt tartjuk.

2.1.2.2. Polimeres tenzides elárasztás folyamatai és befolyásoló körülmények

A polimert és tenzideket tartalmazó vizes oldattal történő elárasztás a vízzel végzett kiszorítás továbbfejlesztett módszerének tekinthető. Az utóbbi évtizedben az egyik elterjedten alkalmazott olajtelep művelési móddá vált, hiszen a kiszorító víz nagy mennyiségben csaknem mindenhol rendelkezésre áll. A tisztán vízkiszorítás olajkihozatali tényezője viszont nem eléggé nagy. Egyrészt a víz mozgékonyága telepállapoton általában nagyobb a telepolajénál, másrészt a víz-olaj határfelületi feszültsége is nagy, ezért az olaj kiszorításának mechanizmusában a felületi erő (a kapillárisnyomás-gradiens) is gátolja az olaj áramlását. A víz mozgékonyágának csökkentése célszerűen a viszkozitásának növelésével történhet, ami különböző polimerek vízben történő oldásával érhető el. A víz-olaj határfelületi feszültség csökkentését pedig tenzidek (felületaktív anyagok) vizes oldatainak alkalmazásával lehet megoldani.

Jamaloei kiemelkedően fontosnak tartja, hogy az új megoldások kidolgozása során jelenleg az új és relatíve gazdaságos felületaktív anyagok és más kiegészítő hatású vegyületek fejlesztése legyen a cél, amelyek megfelelő határfelületi feszültségcsökkentő tulajdonsággal rendelkeznek [15.].

Az eddigi ismeretek szerint [32.] a hatékony tenzid-dugós olajkiszorítás mechanizmusa a következő: a hagyományos módszerekkel letermelt mezőben az elvizesedett tárolóréteg pórusos közegében visszamaradó olaj mikrocseppek, füzérré alakult mikrocseppekből álló rövid szálak, érintetlen foltok és a tárolókőzet pórusfalának felületére tapadt film formájában található. Az olaj alapvetően több ok miatt maradt ilyen formákban vissza. A kiszorítás mechanikai energiája nem volt képes legyőzni a póruszűkületek visszatartó hatását, amíg a víz/olaj határfelületi feszültsége 0,1 m N/m-nél nagyobb volt, a másik ok pedig az, hogy a kőzetszűkületek falfelületének egy része még a víznedves kőzetknél is olajnedves maradt. Ezeknek az érintetlen olajfoltoknak a visszamaradása főleg az áramlás irányú kőzet-heterogenitás következménye.

A kiszorításra használt tenzid oldatokban a felületaktív molekulák stabilitása függ a hőmérséklettől is. Közülük az anionos vegyületek stabilabbak, mint a nemionosak. Így

például az etoxilált zsíralkoholokat tartalmazó tenzidek 50 °C feletti hőmérsékleten elbomlanak. Anionos és nemionos felületaktív anyagot tartalmazó víz-olaj rendszerben a hőmérséklet növekedésével a határfelületi feszültség nő, ami a disszociáció fok megváltozása következtében a molekulán belüli hidrofíli-lipofíli csoportarányok (HLB) módosulásával, valamint a micellák részleges bomlásával és a vízben való oldhatóság növekedésével magyarázható [2.].

A rétegvizekben leggyakoribb kalcium- és magnéziumionok hatására az anionos felületaktív anyagok oldhatóságának koncentrációfüggése megváltozhat. A kalciumionok hatása nagyobb, mint a magnéziumionoké. Ezek a kationok a szulfonátokkal kémiai kölcsönhatásba lépnek, ami miatt lipofilitásuk nő, a micellákba épülhetnek, az olajba átoldódhatnak, emulziót képezhetnek, vagy kicsapódhatnak. Az anionos felületaktív anyagok kétvegyértékű kationokra vonatkozó érzékenysége függ a mono- és poliszulfonátok arányától. A kőolajsulfonátok ezen érzékenysége etoxilezett szulfonátokkal jelentős mértékben csökkenthető. Az etoxilált zsíralkoholokból előállított felületaktív anyagok a két- és több vegyértékű kationokra nem érzékenyek.

A pórusos közeg a diszperz részecskék kiszűrődéséhez kedvező környezetet jelent. Ez egyaránt érintheti a már említett csapadékokat, a csak részben oldódó felületaktív monomereket, valamint azt a makroemulziót, amely a felületaktív vegyületek által mobilizált olajból jön létre. A kiszűrődés miatt az áteresztőképesség csökken és kedvezőtlen mobilitási viszonyok alakulhatnak ki. A rétegvízben oldott mikroemulziók stabilitása poliakril-amidokkal növelhető, de ezek is kiszűrődésre hajlamosak. Az emulziók komponenseinek részleges kiszűrődését a hatóanyagokba kevert alkohol gátolja, mivel ez a koszolvens a koaleszcencia-sebességet csökkenti. A csapadékképződés elleni védekezés viszonylag hatékony módja a hatóanyag összetételének előnyös módosítása.

A polimer-tenzides kiszorítási eljárásokat általában a következő besajtolási eljárás szerint végzik. A gyakorlati tenzid-dugós olajkiszorítás során a tenzid oldatokat szekvenciálisan sajtolják a tárolórétegbe, ennek sorrendje a közetkondicionáló-dugó, a ható dugó, a mobilitást szabályozó dugó és végül egy édesvíz-dugó, majd ezt követően az egész rendszert mozgó rétegvíz folyamatos besajtolása következik.

Elődugó. Általában 0-100 %-a a pórustérfogatnak megfelelő mennyiségű és megfelelő sótartalmú dugó. Besajtolásának fő célja, hogy csökkentse a felületaktív anyag veszteséget, retenciót és a kétértékű kationok kicsapódását.

Ható-dugó. Általában a pórustérfogat 5-60 %-ának felel meg, és ez 1-20 tf% koncentrációban tartalmazza azokat a vegyszereket, amelyek az olajkihozatalt növelik. Elsősorban a felületaktív anyagot (tenzidet), valamint kiegészítő komponensekként a koszulfonátokat, alkoholokat, olaj prekuzort, polimereket, biocideket és oxigénmentesítőket.

Mobilitást szabályzó dugó. Rendszerint vízben oldódó polimert is tartalmazó víz-dugó, amely a ható-dugót követi és fő szerepe, hogy egy padban (mobilizált rétegben) tartsa az előtte lévő elődugót és a hatódugót mindaddig, míg azok a termelő kút el nem érik. A polimeroldatok tulajdonságait részletesebben a következő fejezetben ismertetem.

Édesvíz-dugó. Ez hivatott betartani a sókoncentrációt a mobilitás szabályzó dugó frontjának eleje és a hátsó front között. Így a koncentráció csökkenéssel mérséklődik a kedvezőtlen mobilitási arány a mozgó víz és a mozgékonyabb szabályzó polimeres oldat között.

Mozgó víz besajtolása. A megfelelő sótartalmú víz folyamatos besajtolásával mozgatják az egész kiszorító dugó-rendszert a termelő kútkhoz [32.].

2.2. Kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmazható tenzidek

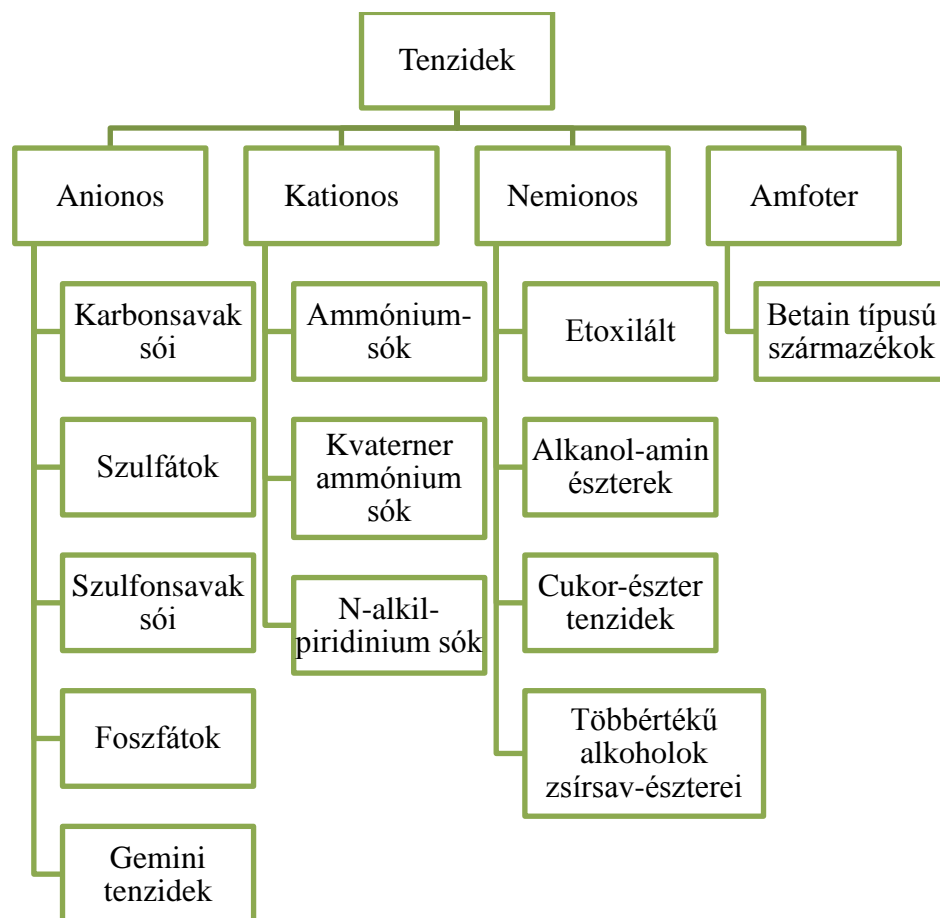
2.2.1. A kőolajok polimeres-tenzides kitermeléséhez felhasznált tenzidek tulajdonságai és szerkezeti jellemzői

A tenzidek a vegyi anyagok olyan speciális csoportját alkotják, amelyeknél a molekula két, térben elkülönülő részből áll: az egyik része vízben oldódik, a molekula másik része pedig olajban oldható. Ebből következik, hogy a határfelületeken (pl. víz/olaj vagy víz/levegő) feldúsulva fejtik ki hatásukat. Csökkentik a határfelületi feszültséget, a vízben oldódó tenzidek pedig csökkentik a víz felületi feszültségét. További jellegzetes tulajdonságuk, hogy egy meghatározott koncentrációnál kolloid

méretű asszociátumokat, ún. micellákat képeznek. A kolloid méretű micellák jelenlétével magyarázható, hogy számos, vízben nem oldódó anyag tenzid jelenlétében "vízoldhatóvá" válik [33.,34.].

A tenzidek a kőolajat kiszorító folyadékok legfontosabb komponensei, alkalmazhatóságukat műszaki és gazdasági követelmények együttesen határozzák meg. Műszakilag legfontosabb tulajdonság, hogy az alkalmazott tenzid igen kis határfelületi feszültséget biztosítson az olaj-víz fázisok határán [35.]. További fontos követelmény, hogy a gazdaságos felhasználhatósághoz elegendően olcsó legyen és a tároló réteg közetein a szorpciós veszteség kicsi legyen. Az ipari alkalmazás nagy tömegben igényel tenzideket, ezért a tenzidugós olajkiszorítás alkalmazásánál csakis iparilag nagy gyártási kapacitással előállítható termékek jöhetnek szóba [2., 31.].

Az iparilag gyártható tenzidek kémiai szempontú csoportosítását a 2.5. ábra szemlélteti.



2.5. ábra Tenzidek csoportosítása ionosság szempontjából [36.]

1998-ban az USA mintegy 707000 hordó olajat termelt ki naponta (BOPD) EOR segítségével, ami körülbelül 12%-a volt az USA akkori teljes kőolajtermelésének. A hő segítségével (főleg gőz és meleg víz) termelt 7%-nyi kőolaj körülbelül 393000 hordó/nap, a szén-dioxidot használó technológiák mintegy 3%-nyi, 196000 hordó/nap, illetve a nitrogént használó EOR technológiák 32000 hordó/nap mennyiségű termelői teljesítményt tettek ki. A világon jelenleg ezek a módszerek együttesen adják a kőolajkitermelés 99%-át, tehát kevesebb, mint 1% kőolaj származik a kémiai és a mikrobiális harmadlagos kitermelésből, mivel ez még mindig kutatási fázisban van. Ennek ellenére az EOR egyre nagyobb figyelmet kap, mivel ezt tartják a jövőbeli üzemanyag ellátás kulcsának [37.].

Az Oil & Gas Journal évente megjelenő felmérése szerint a teljes kőolajtermelésnek Kanadában 25%-a, az USA-ban 10%-a EOR technológiákból származik és ez csak nő minden évben. Egyre több EOR technológiát használnak, hogy a kőzetekben lévő kőolajat kimossák különböző folyadékok beinjektálásával, de vannak olyan módszerek is, amelyeket ipari méretekben még nem tudtak megvalósítani, mint például a mikrobiális EOR módszer [38.].

Khine Yi Mya és társai nagy molekulatömegű poliakrilamid (PAM), nemionos tenzid és Triton X-100 (TX-100) vizes oldatát vizsgálták fényszórási és viszkozimetriás mérésekkel. Emellett polimer és tenzid kétkomponensű keverékét is tanulmányozták. A termer rendszerben az oldat viszkozitását és transzlációs diffúziós együtthatóját határozták meg 30°C-on úgy, hogy (a) mérték a tenzidkoncentrációt fix PAM koncentráció mellett, (b) a PAM koncentrációt mérték fix tenzid koncentráció mellett és (c) a poliakrilamid molekulatömegét. A felületaktív anyag koncentrációját öt nagyságrend között változtatták, az átlagos diffúziós koefficiens kis mértékben csökkent először, majd emelkedni kezdett egy adott értékig, ami a micellaképződést jelezte. A CMC környékén a polimer és a tenzid közötti kölcsönhatás a lánc megnagyobbodásához vezetett, de meglepő módon a viszkozitás csökkent.

A PAM-ot és kis koncentrációban Triton X-100 tenzidet tartalmazó oldatok esetében a pH és a viszkozitás független volt a tenzid koncentrációjától. Ez azt mutatja, hogy nem alakult ki kölcsönhatás a PAM és a Triton X-100 vegyületek között [39.].

Adam K. Flaaten és kollégái kémiai elárasztásra használt alternatív vegyi anyagok előállításával, alkalmazásával és laboratóriumi tesztelésével foglalkoztak. A vizes oldatok és mikroemulzióban való viselkedésük vizsgálata gyors, olcsó és hatékony módja a megfelelő összetétel kiválasztásának és az elárasztási kísérletek árának minimálisra csökkentésének. A mikroemulzió fázisviselkedését különféle tenzidkombinációkkal végezték el, például koszolvenszek és lúgok hozzáadásával. Az elágazó alkohol-propoxi-szulfát és az olefin-szulfonátok nagy hatékonyságúnak bizonyultak a tesztek alapján, akkor is amikor lúgokkal keverték össze őket. A legjobb kémiai összetételű oldatokkal elárasztási kísérleteket végeztek, amelyekből következtetni tudtak az olajkihozatal mennyiségére. Mind a négy kiválasztott kompozíció közel 100%-os kihozatalt mutatott rendkívül alacsony tenzidadszorpció mellett. A gyakorlatban a lúgokat lágy vízzel kellett összekeverni, de a kutatások kiterjedtek kemény, nagy sótartalmú víz vizsgálatára is. Azt találták, hogy a nátrium-karbonát mellett nátrium-metaborát alkalmazása lehetővé teszi a kemény víz használatát is [40.].

A polimeres elárasztás az egyik leghatékonyabb módszer a harmadlagos kitermelések közül, amelyhez leggyakrabban hidrolizált poliakrilamidot (HPAM) is alkalmaznak, amelynek viszont gyenge a termikus stabilitása és sótűrő képessége, ami magas hőmérsékletű és sótartalmú tározókban problémát okozhat. Dinwei Zhu és kollégái olyan viszkoelasztikus tenzidet használtak, amely javítja a HPAM hő-, és sótűrő-képességét, ez az erucil-dimetil-amidobetain (EDAB). A HPAM/EDAB elegyet rétegvízben vizsgálták és figyelték a reológiai tulajdonságait az elárasztási kísérletek során, magas hőmérsékleten (85°C) és magas sótartalom (teljes sótartalom: 32868 mg/l, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$: 873 mg/l) mellett. Azt állapították meg, hogy a HPAM/EDAB elegy sokkal nagyobb hőstabilitást és sókkal szembeni ellenállást mutatott, mint a HPAM önmagában. Az elárasztási kísérletek azt mutatták, hogy az olajkihozataluk is megfelelő volt, amelyből lehetett következtetni a HPAM és EDAB szinergikus kölcsönhatására [41.].

Mohammad Yunus Khan és kollégái a vízdoldható polimerek és anionos tenzidek közti kölcsönhatást tanulmányozták felületi feszültség és vezetőképesség mérés segítségével. Tenzidként nátrium-dodecil-szulfát és nátrium-dodecil-benzol-szulfonát,

és polimerként poliakrilamid, részlegesen hidrolizált poli-akrilamid és xantán gumi elegyét vizsgálták. A tenzid és a polimer közti kölcsönhatás főleg a tenzid és a polimer koncentrációjától függött. A kritikus aggregációs koncentráció (CAC) felett kezdett kialakulni a kölcsönhatás és a polimer telítettségi pont (PSP) felett pedig már nem változott az oldat felületi feszültsége és a vezetőképessége. A vizsgálatok alapján az is elmondható, hogy a lúgok (NaOH) és sók (Na₂CO₃, NaCl) jelentős hatással vannak a polimer és tenzid közti kölcsönhatásra [42.].

Samanta és munkatársai beszámoltak arról, hogy a határfelületi feszültség csökkentés a CEOR egyik alapja és az alkalmazott polimer és tenzidek között pozitív kölcsönhatás kell, hogy legyen. Vizsgálataik során polimeres tenzidoldatok IFT-jét tanulmányozták, valamint különböző besajtolási protokoll mellett kiszorítási modell kísérleteket is elvégeztek. A vizsgálataik során azt találták, hogy az alkalmazott tenzid igen kis mennyiségben is csökkentette az IFT értékét. 0,5 pórusterfogató tenzidoldat 20%-kal növelte a kőolajkihozatait (kezdeti olajkészletre vonatkoztatva) [43.].

Nasr El Din és munkatársai alkáli vegyületek koncentrációjának hatását vizsgálták. Az e témában megjelent közleményekhez hasonlóan IFT mérés volt az egyik legfontosabb minősítő vizsgálatuk, melyet reológiai tulajdonságok mérésével egészítették ki. A vizsgált kompozíciókkal kiszorítási tesztet is végeztek. Azt találták, hogy a viszkozitást csökkenti az alkáli vegyületek koncentrációjának növelése. A IFT értékeket is csökkentette az alkáli vegyületek koncentrációjának növelése. A többletolaj kihozatait viszont kimagaslóan növelte az alkáli vegyületekkel kombinált dugó alkalmazása. Az eredmények alapján a maradékolaj kitermelésében két fontos tényezőt emeltek ki: az alacsony IFT-t és a nedvesítőképeség megváltoztatását [44.].

Berger és munkatársai új típusú, alkil-aril szulfonsavat és származékait alkalmazták ASP típusú kiszorításhoz. Ennek a vegyületnek egyik kiemelkedően pozitív tulajdonsága az ultra-alacsony IFT érték (10^{-2} mN/m alatti), amely relatíve kis koncentrációban (0,05%) alkalmazva is megmutatkozik. A tenzid további előnyeként állapították meg, hogy az oldott sókkal szembeni toleranciája szintén kiváló volt [45.].

A Texasi Egyetem kutatói egy komplex laboratóriumi vizsgálatot vezettek be. Ezt a szisztematikus vizsgálatsorozatot alkalmasnak találták a kémiai elárasztásos

technológiák kialakítására. A módszer vizes fázis és mikroemulziós fázis vizsgálatára gyors és olcsó, szemben a drága kiszorítási teszttel. Szekunder-alkán szulfonsavat és olefin-szulfonsavat, valamint ezek kombinációit tesztelték és közel alkalikus közegben 100% olajkitermelést mutatott igen alacsony tenzidkoncentrációval. Legfőbb szelekciós módszerük a határfelületi feszültség mérése volt. Az előnyös tulajdonságú tenziddel kiszorítási vizsgálatokat végeztek. Nátrium-metaborát és nátrium-karbonát keverékét alkalmazva a nagy sótartalmú rétegvízben is hatékonyak bizonyult [46.].

Wu és munkatársai elágazó szénlácú alkohol-propoxilát-szulfátok alkalmazhatóságát vizsgálták a többletolaj termelésre. Ez a tenzid típus a rétegvízzel és a kőolajjal mikroemulziót képzett és oldatának ultra alacsony felületi feszültsége volt. E tanulmányban is a kezdeti szelekciós lépésként az IFT mérését használták. A következő szelekciós lépés a sótűrés, majd ezt követően a tenzid koncentrációjának csökkentése volt. Negyedik szelekciós lépésben a kőolaj minőségének érzékenységét vizsgálták, amelyet adszorpciós teszt követett. A végső szelekciós vizsgálat a kiszorítási vizsgálat volt, amelyben már csak a szelektált kompozíciók vettek részt. A vizsgálatok során azt találták, hogy 0,1 w% tenzid koncentrációt alkalmazva az IFT értéke 0,01 mN/m-nek adódott és a sótűrést javította a propoxi-csoportok száma. Kaoliniten végzett adszorpciós vizsgálatok során megállapították, hogy a propoxi csoportok számának növelése csökkentette a tenzid-adszorpciót. A kiszorítási teszt során 0,2 tömeg% tenzidkoncentrációt alkalmazva a vízzel történő kiszorítás után megmaradt olaj mennyiségének a fele kitermelhető volt [47.].

Az olajkitermelésben számos helyen alkalmaznak polimert. Harmadlagos kőolajkitermelés esetén a polimer elsődleges célja a viszkozitás növelése. A másodlagos kőolajkitermelést követően ugyanis a termelvény víztartalma egyre magasabb, míg az olajtartalma egyre kisebb. Az egyik leghatékonyabb beavatkozási lehetőség ebben az esetben a kúttalp körüli zónában a vízre és olajra vonatkozó permeabilitási viszonyok az olaj javára történő megváltoztatása. Ez lényegében a víz mobilitásának a csökkentése esetén következik be [33., 48., 49.].

A parciálisan hidrolizált poliakril-amid EOR célokra a leggyakrabban alkalmazott folyásmódosító polimer. Ennek ellenére a szakirodalmi közlemények meglehetősen kevés információt tartalmaznak a polimer és a polimer-tenzid szerkezetére vonatkozóan.

A poliakril-amid önmagában is rendkívül hidrófil: a savamid csoport igen poláris. Önmagában a térbeli elhelyezkedése miatt nem tud H-hidakat létesíteni, ezért a vízzel teszi azt. 4-5 w%-os oldata igen viszkózus, de nem alaktartó [50.].

Goddard és munkatársai számos polimer-tenzid kölcsönhatást vizsgáltak, azonban a PAM nincs köztük. Véleményük szerint a polimer a tenzid elegyet csak a viszkozitás tekintetében befolyásolja [51.]. Ball és Pitts kimutatták, hogy nagy permeabilitású formációban a különösen nagy molekulatömegű HPAM bizonyult eredményesnek [52., 53.].

Munkám során elsősorban a növényi olaj alapú észter típusú nemionos tenzidekkel foglalkoztam, ezért ezt a típust részletesebben is ismertetem.

2.2.2. Növényolaj alapú nemionos tenzidek előállítása

A növényolajok természetes trigliceridek, telített és telítetlen zsírsavak semleges glicerín-észterei. A fő zsírsav komponenseik a telített- (laurin- palmitin- és sztearinsav) és a mono-telítetlen zsírsavak (pl. olajsav, oxisavak). Az összetételükben előfordul a linolsav és a linolénsav is, de ezek stabilitási szempontból nem előnyösek a többszörös telítetlen kötésük nagyobb reakcióképessége miatt [54.].

A semleges gliceridekben eddig mintegy 70 különböző karbonsavat tudtak kimutatni, amelyek mind egyenes láncúak és túlnyomórészt páros szénatomszámúak. Az állatvilágra a keményebb zsírok, míg a növényvilágra az olajok jellemzőbbek, de éles határt nem lehet vonni közöttük [55.].

A zsírsav-észtereket az emberiség régóta elterjedten alkalmazza a legkülönbözőbb célokra, mivel könnyen előállíthatók, és az alapanyagok könnyen beszerezhetők. Sokoldalú felhasználásukat az teszi lehetővé, hogy egyféle zsírsavból is sokféle különböző szerkezetű észter-típus állítható elő [56-60.].

Munkám során a nemionos, észterkötést tartalmazó emulgeátorok előállításával és vizsgálatával foglalkoztam. Ilyen vegyületek például a zsírsav-poli(glikol-észter)-ek, amelyek előállítására alapvetően két lehetőség van.

- Zsírsavak direkt észterezése.
- Zsírsav-gliceridek átészterezése.

Emulgeátorok direkt észterezéssel való előállítására egyik, az ipari gyakorlatban is alkalmazott módszere a tizennyolc szénatomszámú egyszeresen telítetlen olajsav, (elain) elegy észterezése polietilén-glikollal (pl. PEG-300-zal). Katalizátorként kénsavat, vagy szervesetlen lúgot alkalmaznak, és a reakciót 120°C-on játszátják le, valamint oldószerként toluolt adnak a reakcióelegyhez, hogy így az egyensúly az észterképződés irányába tolódjon el. A telítetlen kötések számának növekedése a jódszám növekedésével jellemezhető. A reakció befejeződése után az oldószert kiforralják a reakcióelegyből [61.,62.].

A növényolaj alapú emulgeátorok előállítására más lehetőség is kínálkozik, ez a zsírsav-észterek átészterezése különböző molekulatömegű alkoholos –OH csoportot tartalmazó vegyületekkel mint például, poli-alkilén-glikollokkal. Ehhez figyelembe kell venni, hogy a más-más növényolajok különféle szénatomszámú és telítetlen tartalmú zsírsavakat tartalmaznak, így a reakciótermékek kémiai összetétele is ezeknek megfelelően alakul. A következő 2.3. táblázat a két leggyakoribb növényolaj, a napraforgóolaj és a repceolaj telített, telítetlen és többszörösen telítetlen alkotóinak átlagos százalékos összetételét mutatja be.

2.3. táblázat: A repce- és napraforgóolaj alkotóinak %-os összetétele

Olaj/alkotórész	Palmitinsav [%]	Sztearinsav [%]	Olajsav [%]	Linolsav [%]	Linolénsav [%]
Repceolaj	2-4	1-2	60	20	8
Napraforgóolaj	4-9	3-6	14-35	50-75	0,1

A zsírsav-észterek tulajdonságai is az őket felépítő zsírsavak és alkoholok struktúrájától függnnek, pl. az alifás lánc hosszától és a telítetlen kötések számától. Az oxidációs stabilitás viszont fordított arányban áll a jódszám változásával, tehát a telített

savak nagyobb oxidációs stabilitással rendelkeznek, mint például az olajsav. A telített zsírsavak észtereinek dermedéspontja viszont a zsírsav lineáris struktúrája miatt nagy, míg a telítetlen zsírsavak észtereiéé kicsi. Így a telítettek fizikai módszerekkel (kifagyasztás) elválaszthatók a telítetlen zsírsavaktól.

Mivel a katalizátorok aktivitása mind az észterezési, mind pedig az átészterezési reakciónál döntő szerepet játszik a termék minőségének alakulásában, a következő táblázatban, az ipari gyakorlatban általánosan alkalmazott észterező és átészterező katalizátorokat foglaltam össze néhány olyan sajátossággal kiegészítve, ami megkönnyítheti kiválasztásukat [63-65.].

2.4. táblázat: Észterező és átészterező katalizátorok.

Katalizátor	Előny	Hátrány
Kénsav	<ul style="list-style-type: none"> - nagy katalitikus aktivitás - alacsony ár - könnyű eltávolítani semlegesítés után. 	<ul style="list-style-type: none"> - korróziós problémákat okoz - a kettős kötésekkel való reakció lehetősége - átészterezésnél alkalmazása bonyolult művelet - a termék színe sötét
Sósav	<ul style="list-style-type: none"> - nagyon alacsony ár - könnyű eltávolíthatóság a reakció-elegyből 	<ul style="list-style-type: none"> - korróziós problémákat okoz - csak gáz halmazállapotú HCl alkoholos oldatként használható - az átészterezésnél alkalmazása bonyolult művelet
Nátrium-hidroxid	<ul style="list-style-type: none"> - magas katalitikus aktivitás - alacsony ár - könnyű eltávolítani semlegesítés után 	<ul style="list-style-type: none"> - csak átészterezési reakciókra - elszappanosítási mellékreakciók játszódnak le
Kálium-hidroxid	<ul style="list-style-type: none"> - nagyon jó katalitikus aktivitás - mérsékelt ár - könnyű eltávolítani semlegesítés után - jó oldhatóság 	<ul style="list-style-type: none"> - csak átészterezési reakciókra - mérsékelt elszappanosítási mellékreakciók játszódnak le
Na-metoxid	<ul style="list-style-type: none"> - nagyon magas katalitikus aktivitás - hozzáférhető poralakban, vagy 30%-os metanos oldatként - könnyű eltávolítani semlegesítés után 	<ul style="list-style-type: none"> - csak átészterezési reakciókra - elszappanosítási mellékreakció nedvesség jelenlétében - $T > 120^{\circ}\text{C}$-nál mellékreakciók lehetségesek
Cink-klorid	<ul style="list-style-type: none"> - Jó katalitikus aktivitás mind az észterezési, mind pedig az átészterezési reakcióknál. 	<ul style="list-style-type: none"> - magas ár - bonyolult eltávolítás a reakció-elegyből - nagyon higroszkópos
Cink-por	<ul style="list-style-type: none"> - jó katalitikus aktivitás a direkt észterezésben - mérsékelt ár - szűrővel könnyen eltávolítható - újrafelhasználható - a végtermék színe kedvező 	<ul style="list-style-type: none"> - inaktív átészterezésnél - csak 160°C feletti hőmérsékletnél aktív
Ón-oxid	<ul style="list-style-type: none"> - jó katalitikus aktivitás észterezésnél $T > 160^{\circ}\text{C}$-nál - átészterezésnél $T > 200^{\circ}\text{C}$-nál - újrafelhasználható - könnyen eltávolítható a reakció-elegyből - a végtermék színe nagyon kedvező 	<ul style="list-style-type: none"> - magas ár - csak $T > 160^{\circ}\text{C}$-nál aktív

A természetes triglicerideknek van néhány olyan hátrányos tulajdonságuk, amely határt szab a gyakorlati felhasználásuknak. Ilyen tulajdonságok például a kis oxidációs stabilitás, a nagy olvadáspont és az, hogy viszonylag könnyen hidrolizálhatók.

A keletkezett telítetlen vegyületek viszonylag enyhe körülmények között gyökös vagy ionos mechanizmusú reakciók révén polimerizálódhatnak, aminek következtében növekszik az olaj viszkozitása, majd ez később oldhatatlan gyantás melléktermékek kiválásához vezethet. A folyamat korlátozható, ha a glicerint egy másik polihidrát alkoholra cseréljük. A természetes zsírsavakból előállított szintetikus észterek nem használhatók nagyon magas hőmérsékleten, de kevésbé extrém körülmények között pl. kétütemű motorok kenőolajaként, vagy kozmetikai termékekénél jól alkalmazhatók [66.,67.].

A kémiai EOR egyik válfaját tehát a zsírsavszármazékok alkalmazásán alapuló polimer-tenzides elárasztás képviseli [68.].

A kutatások során kiderült, hogy tenzidadszorpciós folyamatok pontos ismerete elengedhetetlen, hiszen a tárolórétegbe történő besajtolás során az aktív hatóanyag a közeten történő áramoltatás ideje alatt megkötődik a közetszemcsék felületén és a pórusaiban is, így előfordulhat, hogy mire eljut a célhelyre a hatóanyag koncentrációja a megkötődés miatt olyan szintre csökken, hogy a várt hatást már nem tudja kifejteni. Emiatt az egyes hatóanyagok közetfelületen történő veszteségének mennyiségi ismerete a besajtolási protokoll kidolgozásához nélkülözhetetlen. A kereskedelmi forgalomban kapható tenzidek négy alaptípusának nem mindegyike alkalmazható a kőolaj kihozatal növelésének céljára. A négy tenzidcsoport jellemzése a kémiai EOR alkalmazhatóság szempontjából a következő.

- ✓ *Amfoter tenzidek*: ezt a típust az EOR jelenlegi gyakorlatában egyáltalán nem alkalmazzák.
- ✓ *Anionos tenzidek*: elterjedtek, mert ellenállók a retenciával szemben és viszonylag olcsón előállíthatók.
- ✓ *Kationos tenzidek*: kevésbé alkalmazottak, mert negatívan töltött felületeken nagy mennyiségben adszorbeálódnak.

- ✓ *Nemionos tenzidek*: a tenzidek ezen osztályát kiterjedten alkalmazzák a kémiai elárasztásban leginkább, mint az alkalmazott tenzidkeverék egyik alkotója. Sókkal szemben nagyobb ellenállást mutatnak, mint az anionos tenzidek és általában olcsóbbak is azoknál.

Az EOR eljárás során általában az előbb felsorolt tenzidtípusok (többnyire anionos és nemionos tenzidek) keverékeit alkalmazzák, hogy azok előnyös hatásait – amelyek esetenként szinergikusan is hathatnak – maximálisan kihasználják. Nincs univerzális tenzidkeverék, a tárolóközetre és a nyersolajra egyaránt illeszteni, illetve specifikálni kell azt.

A tenzidek több típusa megfelelhet az EOR hatóanyagok műszaki követelményeinek, amint azt Iglauer és munkatársai is bemutatták [69.]. El-Batanoney és munkatársai [70.] 1999-ben megjelent közleménye leírja, hogyan választottak ki egy nemionos-anionos tenzidkeverék komponenseit, koncentrációját és arányát, amit optimalizáltak egy adott nyersolajra.

Munkájuk eredményeként kísérleti magmintán 0,0004 mN/m-re sikerült csökkenteni az IFT-t és 60%-os kitermelési hatásfokot értek el. Z. Jeirani 2013-as cikkében [71.] tenzidkeverék helyett különböző sókat tartalmazó vízben oldott pálmamagolajat használt. Az elegykomponensek kölcsönhatásba lépve egymással micellákat alkottak, és meglepően alacsony 0,0002 mN/m IFT-t, valamint 71,8%-os kőolaj-kitermelési hatékonyságot eredményeztek.

2.3. Tenzidek vizsgálatára alkalmas vizsgálati módszerek

A korszerű tenzidek kifejlesztéséhez igényes analitikai és hatásvizsgálati módszerek szükségesek, ezért az előállított kísérleti tenzidek összetételét, hatásait és egyéb tulajdonságait olyan analitikai eszközökkel vizsgálják, amelyek egyaránt alkalmasak lehetnek az alapanyagok, a gyártásközi termékek, valamint a végtermékek minőségi vizsgálatára. Általánosan használható univerzális módszeregyüttes nem ismeretes, ezért a legjobbnak a felhasználás céljának is megfelelően kiválasztott egyedi módszerek kombinációi bizonyultak [72.,73.].

A szerkezet-azonosításra és minőségi jellemzésére alkalmazott szokásos szabványos és nem szabványosított analitikai módszerek a következők:

A. Nemionos tenzidek összetétel-analízise:

- gélkromatográfiás módszerrel
- NMR-tömegspektrometriás módszerrel
- HPLC-tömegspektrometriás módszerrel

B. Nemionos tenzidek fizikai, kémiai jellemzőinek meghatározása:

- savszám
- elszappanosítási szám
- vízben való oldhatóság
- ROM érték, HLB érték

C. Tenzidkompozíciók hatásvizsgálata:

- olajkimosó hatás (saját fejlesztésű vékonyréteg kromatográfiás vizsgálat, VRK)
- vízben való oldhatóság vizsgálata
- emulgeáló hatás vizsgálata
- emulgeáló hatás vizsgálata rétegekörülmények mellett
- kiszorítási vizsgálatok

D. Tenzidkompozíciók stabilitásvizsgálata

- mechanikai stabilitás
- kémiai stabilitás
- biológiai stabilitás

A felsorolt módszercsoportok közül főleg a gélkromatográfias összetétel meghatározással és a hatásvizsgálati módszerek továbbfejlesztésével foglalkoztam, így ezek szakirodalmi előzményeit is a következő fejezetben tárgyalom.

2.3.1. Hatásvizsgálati módszerek

Az EOR célú tenzidek felhasználási tulajdonságainak jellemzésére az adott felhasználás körülményeit figyelembe véve szükséges egyéb nem szabványosított vizsgálati módszerek alkalmazása.

a) *Relatív Oldhatósági Szám meghatározása*

A felületaktív anyagokkal foglalkozó iparágak széles körben alkalmazzák a Relatív Oldhatósági Számot (Relative Solubility Number, RSN) vagy vízszámot az összetétel meghatározására, minőségellenőrzésre és termékszelekcióra. Az emulziós kutatásokban a RSN fontos mutató a stabilizátorok és emulgeátorok kiválasztásához [74.].

A sztenderd RSN érték empirikusan a tartós zavarossághoz szükséges desztillált víz milliliterbeli térfogata benzol/dioxán oldatban, ami 1 g tenzidmintát és 30 ml oldószerkeletet tartalmaz. Ez megmutatja egy tenzid relatív oldhatóságát vízben, illetve olajban. Magasabb számértékek nagyobb vízoldhatóságot, alacsonyabbak nagyobb olajoldhatóságot jeleznek. $RSN < 13$ esetén az anyag gyakorlatilag vízoldhatatlan. 13 és 17 közötti RSN esetén az anyag kis koncentrációban vízben oldható, nagy koncentrációban pedig gélt formál. A $RSN > 17$ vízben számottevően oldható anyagokat jelöl [75.].

A hidrofil-lipofil egyensúly (HLB) értéke az 1950-es évek óta elfogadott specifikus paraméter, amely megmutatja egy nemionos felületaktív anyag hidrofil és hidrofób

csoporthai közötti affinitási egyensúlyát. A RSN és a HLB definícióit tekintve belátható, hogy a két mutatószám hasonló tulajdonságokat mér. Például magasabb RSN vagy HLB magasabb tenzid oldhatóságot idéz elő vízben. A HLB értékét kísérletileg vagy az egyes tenzidekre specifikus számításokat igénylő egyenletsorozatokkal lehet meghatározni. Utóbbi korlátai a limitált alkalmazhatóság és a komplikált adatgyűjtés. Mindezek miatt mind az iparban, mind a kutatásban a választott módszer az RSN mérése az oldhatóság jellemzésére, azonban kevés szakirodalmi adat áll rendelkezésre a pontos mérési eljárásra. Ismert, hogy a leggyakoribb RSN oldószer a benzol/dioxán elegy, azonban arányuk eltér alkalmazási területenként, ellentmondásokat idézve elő az egyes bejelentett RSN adatok között. Továbbá mindkét anyag erősen toxikus. Így kívánatos egy kevésbé mérgező komponenseket alkalmazó RSN mérő eljárás kidolgozása. Az RSN alapelemeinek tökéletesített értelmezése a pontosabb jellemzést és még hatékonyabb alkalmazást biztosítja [76-80.].

Jiangying Wu és munkatársai a kanadai CANMET Energy Technology Centertől egy új oldószerkelet alkalmazását vizsgálták négy tenzidcsaládon [35]. A kevésbé toxikus toluol és etilén-glikol-dimetil-éter (EGDE) elegyével végzett laboratóriumi kísérletek útján megállapították különböző tenzidosztályok RSN és HLB értékét. Eredményeik alapján felállították a kapcsolatot a két mutató között, továbbá felderítették a tenzidek molekuláris szerkezete és az RSN értéke közötti összefüggést.

Első lépésként megkeresték azt a toluol EGDE-beli koncentrációját, ahol az adott összetételű eleggyel mért RSN értékek a sztenderd oldószerrel mért értékkel a leginkább korreláltak. Az optimális összetétel 2,6 V/V% toluol, 97,4 V/V% EGDE, amit ezután sztenderd mérőoldatnak használtak. Ezután a RSN és HLB érték kapcsolatának felállításánál rájöttek arra, hogy a tömegkoncentráció helyett moláris koncentráció alkalmazásával lineáris kapcsolat állítható fel még a nagy molekulatömeg-tartományú tenzidcsaládok RSN és HLB értékei között is. A két mutató közötti kapcsolatteremtésre egy empirikus összefüggést állítottak fel (2.1. egyenlet)

$$\text{HLB} = A \times \text{RSN} + B \quad (2.1)$$

ahol az A, B konstansokat – mint az egyes tenzidcsaládokat jellemző specifikus paramétereket – meghatározták.

Mindemellett egy általános regressziós modellt állítottak fel a nemionos tenzidek RSN értékének becslésére a tenzideket felépítő szerkezeti elemek alapján: szénatomszám a hidrofób részben, C–O kötés száma és OH csoportok száma.

Továbbá bebizonyították, hogy a tenzidkoncentráció hatással van a mért RSN értékekre, ennek mértéke a tenzid tulajdonságaitól függ. A nagy RSN-ű (>20) anyagoknál a RSN értéke a koncentrációval arányosan nőtt. A kis értékűeknél pedig (RSN<20) a kis koncentráció-tartományban élesen csökken a RSN értéke a tenzidkoncentráció növelésével, majd további növelésnél a RSN csekély mértékben nőtt.

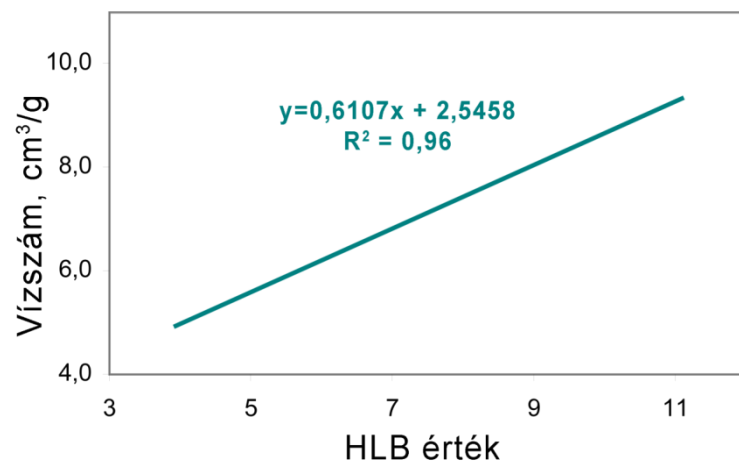
Végül korábbi tapasztalatok alapján, alátámasztották, hogy valóban elenyésző hatással bír a titráló víz sótartalma a RSN meghatározásánál [74.].

b) A HLB érték kísérleti meghatározása

A vizsgálat a felületaktív vegyületek hidrophil-lipofil jellegének meghatározására szolgál, a módszert Greenwald, Brown és Fineman dolgozta ki [78.]. Ez a módszer felvilágosítást adhat az emulgeálószer hatékonyságának mértékéről és arról, hogy mekkora a tenzid e módszerrel becsült HLB-értéke, azaz a tenzidben a hidrophil vagy lipofil csoportok dominálnak-e. A HLB-szám és a vízszám (vagy RSN) között a szakirodalmi adatok szerint egyenes arányosság áll fenn.

A vizsgálatához a minta adott mennyiségét benzol-dioxán elegyben kell feloldani, majd ezt desztillált vízzel addig titrálni, amíg maradandó zavarosodás nem észlelhető. A titrálás végpontját jelző zavarosodáshoz szükséges desztillált víz cm³-einek száma adja a vizsgált anyag vízszámát.

Az alábbi, 2.6. ábrán látható, a zsírsav-polietilénlikol-észter típusú emulgeátorokra számított, a HLB és mért vízszám értékeire illesztett korrelációs egyenest alkalmaztuk kísérleti termékeink HLB értékének becslésére.



2.6. ábra: A HLB és vízszám közötti összefüggés napraforgóolaj-észterek esetén [75.]

2.4. Szakirodalmi adatok értékelése

A világ kőolajfelhasználás iránti igényének növekedése az előrejelzések szerint, az alternatív energiaforrások bevonásának törekvései ellenére is, még évtizedekig nélkülözhetetlenné teszi az EOR, közöttük az ASP módszerek növekvő mértékű alkalmazását a kitermelésben. A széleskörű bevezetés eredményességének, a költségessége mellett, egyik fő gátját a felhasználásra jellemző, tárolórétegbeli fizikai és kémiai paraméterek és az anyagok kifejlesztése során a szelekcióra alkalmazott erősen leegyszerűsített minősítő modellvizsgálatok körülményei közötti markáns különbségek jelentik.

A szakirodalmi közlemények alapján egyértelműen megállapítottam, hogy a kémiai harmadlagos kőolajkitermelési célokra kifejlesztendő új tenzidek fő szűrővizsgálata az IFT mérése, és néhány egyéb fizikai vagy kémiai jellemző meghatározása a gyorsabb és gazdaságosabb kutatáshoz már nem elegendő, így újabb minősítési, illetve szelekciós vizsgálatok kifejlesztésére van szükség.

A közlemények értékelése alapján valószínűsítettem, hogy a korábban alkalmazott és az újabb vizsgálati módszerekkel nyert eredmények nem függetlenek egymástól és leginkább csak együttesen alkalmazva adhatnak hasznos információt a felhasználhatóságról, mert a vizsgált jellemzők egyenként csak részinformációt tartalmaznak a hatásosságuk értékelésére.

Feltételeztem, hogy a kémiai EOR célú tenzidek szelekciójára fizikai-kémiai, kőolajipari és reológiai vizsgálati módszerek megfelelő kombinációját kellene alkalmazni. Valószínűsítettem azt is, hogy a tenzidkompozíciók sikeres szelekciója csak abban az esetben lehetséges, ha mindhárom típusú módszerrel mért hatásjellemzők esetében kielégítő értékszámok mutathatók ki. Az új EOR célú tenzidek hazai kifejlesztési költségeinek csökkentése céljából tehát a saját fejlesztésű tenzidek minősítésére alkalmas vizsgálati módszerek kidolgozása is szükségessé vált.

A közlemények áttekintése után az körvonalazódott, hogy számos egyedi tenzid és tenzidkompozíciók jellemzésére alkalmas módszer kidolgozására egyaránt szükség lesz. Mivel a felhasználás körülményei eltérnek a korábbi laboratóriumi modellvizsgálatok

során alkalmazottakétól, így a telepi körülményeket jobban megközelítő paraméterek mellett is szükségesnek tűnt kísérleteket végezni. Feltételeztem, hogy az egyes módszerek között kapcsolat felderítése előnyösen hathat a tenzidek szelekciójának folyamatára.

Szakirodalmi közlemények sora számolt be polimer-tenzid kölcsönhatás vizsgálatokról, azonban ezek döntő többsége az IFT mérésen alapult. Kiegészítő vizsgálatokról értékesnek tekinthető információt a szakirodalmi közleményekben nem találtam. Szükségesnek láttam a kölcsönhatást jelző tulajdonságok vizsgálati módszereit bővíteni és ennek alapján az eddiginél részletesebb és pontosabb kölcsönhatás vizsgálatot kidolgozni.

PhD témám feladatainak megoldása során céloim növényolaj alapú nemionos tenzidek előállítása és vizsgálata volt, amelynek során több környezetbarát vegyületcsalád szintézisének fejlesztésével foglalkoztam. Céloim volt ezen nemionos tenzidek összetétel-vizsgálatára adaptált módszer alkalmazási lehetőségének vizsgálata. A tenzidek vizsgálatára önállóan és tenzidkompozíciókban is használható szabványos és saját fejlesztésű szelekciós módszereket kívántam kidolgozni. A megfelelő összetétel (főként a hatóanyag-tartalom) ugyanis szintén meghatározó fontosságú paraméter lehet a felületaktív anyagok további, adalékkémiai területeken történő hasznosításakor.

Irodalmazás lezárva: 2014. október

3. MÓDSZERFEJLESZTÉSEK EREDMÉNYEI

A magyarországi szénhidrogén-kitermelő és feldolgozó vállalat, a MOL Nyrt. a minél hatékonyabb kőolaj-kitermelési módokra irányuló kutatásokat és a fejlesztést támogatja. A MOL Nyrt. Kutatás-Termelés Divíziójának (KTD) egyik projektjének keretein belül a Pannon Egyetem Vegyészmérnöki és Folyamatmérnöki Intézetének MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszékén 12 éve intenzív kutatás folyik új EOR célú tenzidek kifejlesztése céljából.

Az EOR célra előállított egyedi, nemionos tenzidek és kompozícióik összetételének, fizikai és kémiai tulajdonságainak, valamint hatásainak vizsgálatára hagyományosan szabványosított és nem szabványosított módszereket alkalmaztak.

A szakirodalmi részben bemutatott ismeretek és az újabb tudományos közlemények szerint az EOR célokra alkalmazandó tenzidek, illetve tenzidelegyek felhasználási tulajdonságainak minősítését főleg a határfelületi feszültség mérésére, illetve a kőolaj laboratóriumi kiszorítási modell vizsgálatának eredményeire alapozzák. A kutatásaink során azonban bizonyossá vált, hogy az utóbbi igen időigényes és költséges vizsgálat, a határfelületi feszültség mérése pedig önmagában nem ad elegendő információt a hatékony és sikeres szelekció elvégzéséhez. Ezért a tulajdonságok szélesebb körének meghatározására és a kísérleti kompozíciók nagy számának hatékony szelekciójára alapozott kutatómunka keretében új módszereket kellett bevezetni. Kutatómunkám egy nagy, több kutatóhelyen folyó, a tenzidek és kompozícióik összetétel optimalizálására irányuló analitikai, kémiai, fizikai, kolloidkémiai, határfelületi kémiai, fizikai és kémiai stabilitási és kiszorítási modellvizsgálatok széles körét tartalmazó K+F projekt részfeladatainak csak egy kisebb részét jelentette. Ebben a fejezetben már csak az általam továbbfejlesztett, illetve újonnan kidolgozott módszereket ismertetem.

3.1 Nemionos tenzidek összetételének vizsgálata gélkromatográfiai módszerrel

Korábbi kutatások során kimutatták, hogy az általam vizsgált tenzidtípusok adalékként felhasználhatók lehetnek emulziós motorhajtó- és fűtőanyagok előállítására, illetve kőolajok harmadlagos kitermelésére. Szerkezeti azonosításuk és a komponens arányaik kielégítő pontosságú meghatározása azonban a megfelelő elválasztási módszerek hiányában nehézségekbe ütközött.

Célom elsősorban az volt, hogy tanulmányozzam a különböző, korszerű módszerek és berendezések (HPLC, GPC) alkalmazási lehetőségeit a kísérleti tenzidek korábbinál megbízhatóbb analitikai jellemzésére. Továbbá azt is fontosnak tartottam, hogy választ adjak arra, hogy a korábban nem, vagy csak korlátozottan publikált analitikai eljárások alkalmasak-e az ilyen típusú felületaktív anyagok eddiginél pontosabb jellemzésére, amihez a következő kérdések megválaszolására volt szükség:

- a. Alkalmas-e a GPC módszer, illetve a rendelkezésre álló készülék a tenzidek gélkromatográfiai vizsgálatára?
- b. A mérési eljárás érzékenysége lehetővé teszi-e a tenzidek előállítási technológiai paraméter-változtatásának hatására bekövetkező összetétel-változások kimutatását? Azaz, a technológiai folyamat jellemzésére, illetve követésére felhasználhatók-e a módszerrel meghatározott molekulatömegek, eloszlások és összetételek adatai?
- c. Az alkalmazott készülékekkel mért jellemzők kapcsolatba hozhatók-e további tenzid jellemzőkkel, mint például az olajkimosó hatással vagy az emulgeáló hatással, illetve milyen viszonyban vannak a klasszikus kémiai analízis eredményeivel?

Tekintettel arra, hogy a saját fejlesztésű tenzidek többkomponensűek, illetve az azonosításukhoz standard nem állt rendelkezésemre, szükségesnek láttam, hogy úgynevezett referenciatenzideket állítsak elő.

A referencia termékek előállításához felhasználtam azokat a tapasztalatokat, amelyeket a különböző paraméterek mellett végrehajtott szintézis folyamatának nyomon követésére végzett ellenőrző vizsgálatok során szereztem. Szükségessé vált tehát, hogy ugyanezen alapanyagokból saját referencia anyagokat szintetizáljak a végtermék komponenseinek azonosítására. Ezt a szélsőséges mólarány tartományban történt szintézisek sorozatával kívántam megvalósítani. Ezek kromatogramjain jól érzékelhető volt, a különböző alapanyag komponensek széles tartományú mólarány-változtatásának hatása a reakciótermék összetételére. Az egyéb fizikai és kémiai paraméterek ismeretében pedig feltételeztem, hogy a reakciótermékek minősítéséhez számíthatók lesznek olyan becsült koncentráció értékek, amelyek alkalmasak a GPC módszerrel meghatározott fő komponensek elegybeli arányainak mennyiségi jellemzésére [82-83.].

Az előállított FAME-DEA reakciótermék összetételének meghatározására tehát a géلكromatográfias módszert választottam [84-87.]. Ennek jellemzője, hogy a GPC oszlopok molekulatömeg alapján választanak el, és a növekvő retenciós idő csökkenő molekulatömeget jelent. Így a komponensek azonosítása során a legkisebb retenciós idejű csúcshoz a legnagyobb molekulatömegű vegyületet rendeltem, majd haladtam a csökkenő molekulatömeg felé.

A módszerfejlesztésem során a géلكromatográfias oldószer kiválasztását követően a vizsgálandó minta koncentrációját és a mérés körülményeit (hőmérséklet, áramlási sebesség) határoztam meg, melyhez korábbi vizsgálatok során nyert tapasztalataimat használtam fel [88.].

Az adatok értékelése során azt tapasztaltam, hogy az egyes jellemző csúcsok (a csúcsmaximumhoz tartozó idő) valamennyi kromatogramon azonos retenciós időnél jelentek meg, ami azt jelenti, hogy minden minta ugyanakkora molekulatömegű komponenseket tartalmazott.

A végtermékek többsége a célterméken kívül valamilyen koncentrációban nagy valószínűséggel tartalmaztak át nem alakult kiindulási anyagokat is. A reakciótermék komponensek azonosítására a saját előállítású referencia termékek kromatogramjait alkalmaztam. A mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek

eredményeit az *M5 jelű melléklet* tartalmazza. A sorozatmérések szerint a módszer során meghatározható komponensek tömegszázalékos ismételtetésének RSD értéke 5% alattinak adódott [89.].

3.2 Vízben való oldhatóság meghatározása

A tenzidmolekulák amfipatikus jellegéből adódóan egyik kiemelt fontosságú tulajdonságuknak a vízben vagy olajban való oldhatóságuk tekinthető. Ezt a jellemzőt a felhasználási cél és terület kiválasztásához szintén szükséges volt meghatározni. Ha ugyanis a tenzidkompozíció nem oldódik megfelelő mértékben a rétegvízben, akkor a tárolórétegbe való besajtolásakor kiszűrődhet és megkötődhet a közet pórusaiban, ami rontja a kitermelés határfokát [90.].

Az átalakulatlan alapanyagok jelenléte, illetve a keletkező melléktermékek szintén befolyásolják a tenzid oldhatóságát, tehát ezt a tényezőt elengedhetetlen figyelembe venni az oldhatósággal összefüggő felhasználási tulajdonságok vizsgálatakor. A szakirodalmi adatok azonban a publikált módszerekkel kapott eredmények használhatósága tekintetében nagyon hiányosak, és a gyakorlati feladatok mai igényeknek megfelelő színvonalú megoldását nem teszik lehetővé [91-93.]. Emiatt korábbi laboratóriumi tapasztalatok felhasználásával szükségessé vált az oldhatóság mértékének jellemzésére az eddiginél alkalmasabb vizsgálati módszert kidolgozni, amelynek eredményeként a méréseket a következő eljárás szerint végeztem. A módszerfejlesztési munkám elsősorban abból állt, hogy megvizsgáljam, hogy alkalmas-e a műszer a tenzidoldatok zavarosságának a jellemzésére. Ehhez szükséges volt a tenzidoldatok transzmittanciáját megvizsgálni, viszonylag széles koncentráció tartományban. A módszerfejlesztés során meg kellett határozni, hogy melyik hullámhosszon végezzem a méréseket.

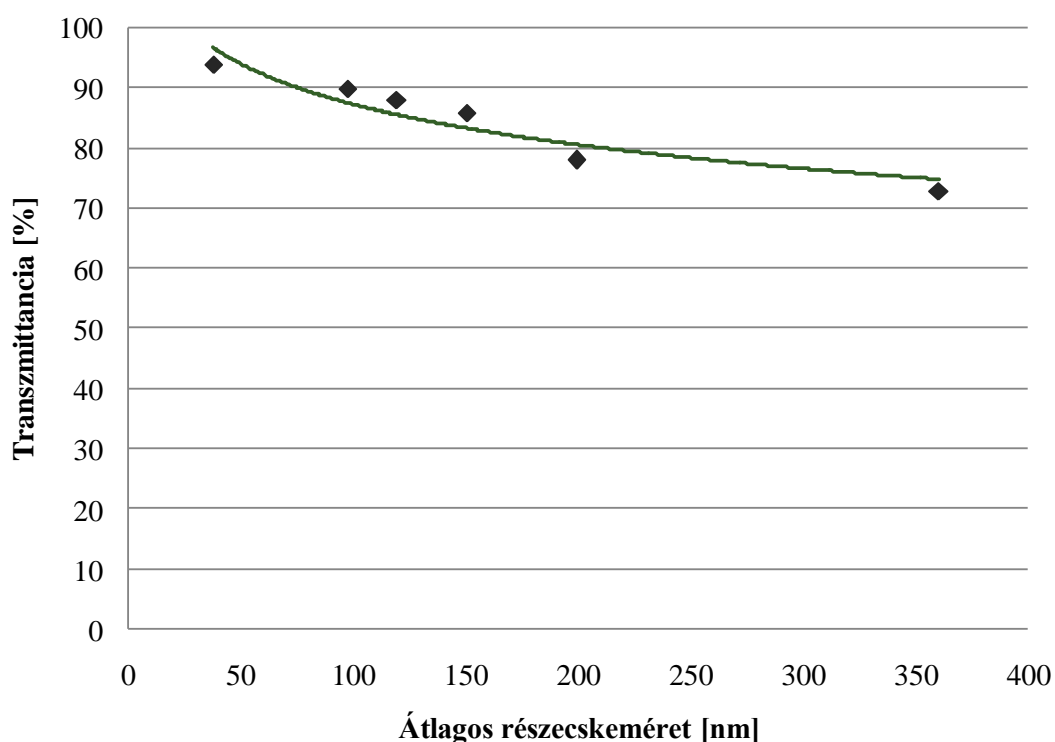
A kidolgozott módszer szerint ennek a jellemzőnek a kísérleti meghatározása során a vizsgálandó anyagot egyedi tenzidek esetén desztillált vízben, kompozíciók esetén modell vízben (ARF) 1%-os mennyiségben feloldottam. Ezután az előkészített mintát

spektofotométerrel 500 nm hullámhossz értéknél szobahőmérsékleten AvaSpec típusú spektofotométer segítségével fotometráltam.

A vizsgálandó minta zavarosságát egyedi tenzidek esetén desztillált vízhez, kompozíciók esetén ARF-hez (100% transzmittancia) és a zárt fényúthoz (0%) hasonlítottam. A vízben való részleges oldhatóság mértéke az elvégzett mérésorozatok adatai szerint jól jellemezhető lett a spektofotométerrel mért transzmittancia százalékos értékével.

Az egyre nagyobb tenzidkoncentráció miatt nőtt a folyadékban az oldhatatlan, fényabszorpciót okozó tenzidrészecskék száma, ezzel szemben nemlineáris módon csökkent a kialakuló emulzió fényáteresztő képessége. Ugyanakkor közismert, hogy a fényáteresztő képességet a diszpergált részecskék vagy a belőlük kialakuló micellák mérete és az ezzel összefüggő fényszórása is befolyásolja. Ezért a diszpergált oldhatatlan részecskék fényáteresztő képességet befolyásoló hatását a részecskeméret-transzmittancia összefüggés vizsgálata alapján is tanulmányoztam.

Megvizsgáltam a vízben különböző részecskemérettel teljesen oldott állapotúnak tekinthető tenzidek fényáteresztő képességét. Azt találtam, hogy a vizsgált tartományban az oldott állapotú tenzid növekvő átlagos részecskemérete a tenzid oldat transzmittanciájának csak enyhén csökkenő trendjét eredményezte. Az enyhén csökkenő tendencia a *3.1. ábrán* látható, amely alapján az általunk kidolgozott módszert alkalmasnak ítéltük a tenzidek vízben való oldhatóságának az oldatuk transzmittancia adatainak alapján történő összehasonlítására. Ugyanis a vizsgált koncentráció tartományban az oldat fényelnyelő képessége kevésbé függött az oldott részecskék méretétől, mint az oldhatatlan részecskék méretétől és koncentrációjától. Így a transzmittancia értékének jelentős csökkenéséből sokkal inkább lehet következtetni az oldhatatlanná vált részecskék koncentrációjára és méretére, amelyek együttesen okozták a transzmittancia nagymértékű csökkenését (*3.2. ábra*).

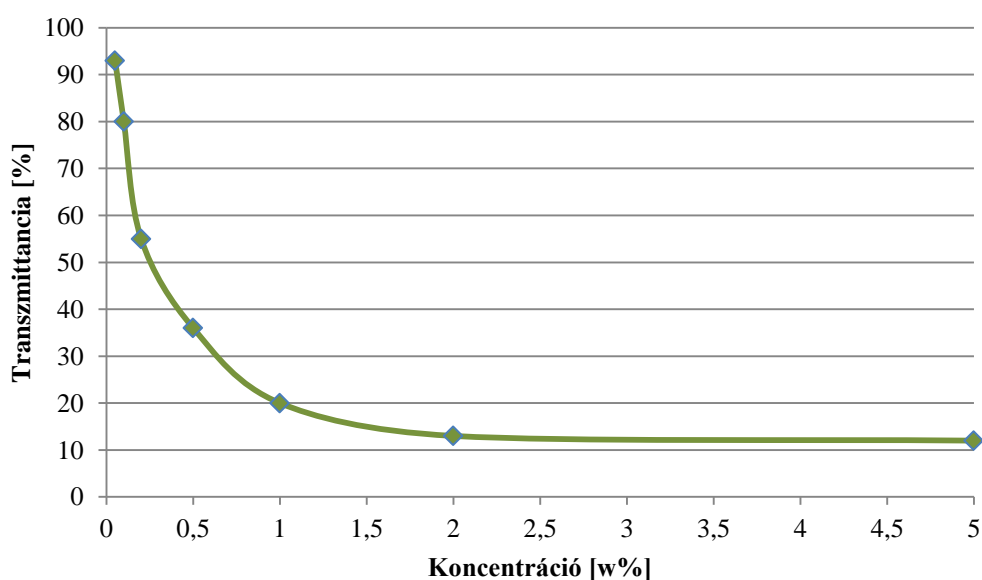


3.1. ábra: Transzmittancia – átlagos részecskeméret kapcsolata

A 3.2. ábrát értékelve megállapítottam, hogy a koncentráció csökkenése esetén a tenzidek vízben való oldhatósága növekedett. A jellemző alkalmazási koncentrációjuknál (0,6 %) a vízben való oldhatóságuk mértéke 50 % felettinek adódott. Tekintettel azonban arra, hogy a nemionos tenzidek kőolajipari alkalmazása rendszerint tenzidkeverékek alkalmazásaként történik, a kapott oldhatósági adatokat csak összehasonlító értékelésre tartottam megfelelőnek.

Ahhoz, hogy a kidolgozott módszert alkalmazni tudjam, egy összehasonlításra alkalmasnak talált mérőszámot is definiáltam, amely alatti transzmittancia érték esetén a tenzid vízben való oldhatósága alkalmazástechnikai tapasztalatok szerint már nem elegendő. Mérőszámként az ARF folyadék (100%) transzmittanciájának az 50 %-os értékéhez tartozó koncentrációt választottam, amely az 3.2. ábra alapján állapítható meg. Az 50 %-os határérték megválasztása egyéb alkalmazástechnikai kísérletek tapasztalatai alapján történt. A tenzidek oldatokban történő felhasználása esetén gyakran lényeges, hogy transzparens legyen a vizes oldat. A tenzidmentes referencia víz 50 %-os transzmittanciájához tartozónál kisebb koncentrációnál ugyanis a fényabszorpciót

már főleg csak az oldott állapotú tenzid koncentrációja és kevésbé az emulziókban lévő oldhatatlan részecskék száma és mérete határozza meg. Az 50 % feletti fényáteresztőképességű oldatok ugyanis csak enyhén opálos, transzparens külleműek és zavarosságot okozó, azaz az oldható micellák átlagos méreténél nagyobb részecskéket csak jelentéktelen koncentrációban tartalmaznak. Ugyanakkor az 50%-os transzmittancia alatti tartományban a fényáteresztő képesség markáns csökkenését az egyre nagyobb arányban oldhatatlanná váló tenzid részecskék okozzák. Így a mért transzmittancia alapján meghatározható a gyakorlati alkalmazás számára értékes, megfelelő tenzid oldhatóságot biztosító koncentráció felső határa.



3.2. ábra: RE-1 jelű nemionos tenzid vízben való oldhatósága

A 0,1 tömeg%-os oldatok transzmittancia eredményei alapján a mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek eredményeit az *M5 jelű melléklet* szemlélteti.

A módszerfejlesztési munkám során a saját fejlesztésű és szintetizálású, azonos kémiai típusú, nemionos tenzidek vizes oldatait vizsgáltam, amelyeket elsősorban kőolajipari célokra állítottam elő. Megvizsgáltam a rendelkezésre álló műszernek a tenzidek jellemzésére való alkalmazhatóságát. A tapasztalatok alapján kidolgozott mérési módszer a tenzidek vízben való oldhatóságának összehasonlító értékelésére

megbízhatónak bizonyult.

Összefoglalva megállapítottam, hogy a vizsgált anyagok esetében és az alkalmazott koncentráció-tartományban a száloptikás spektrofotometriás analitikai módszer előnyösen alkalmazható tenzidek vízben való oldhatóságának összehasonlítására és becslésére is.

A vízben való oldhatóságnak kiemelt fontossága van a magas hőmérsékleten végzett vizsgálatok alkalmával, hiszen információt kaphatunk a tenzidek esetleges hidrolízisének mértékéről, illetve a hidrolízissel szembeni stabilitásuk jellemzésére. A sorozatmérések szerint a módszerrel meghatározható komponensek tömegszázalékos ismételhetségi RSD értéke 5% alattinak adódott

3.3 HLB és ROM érték meghatározása

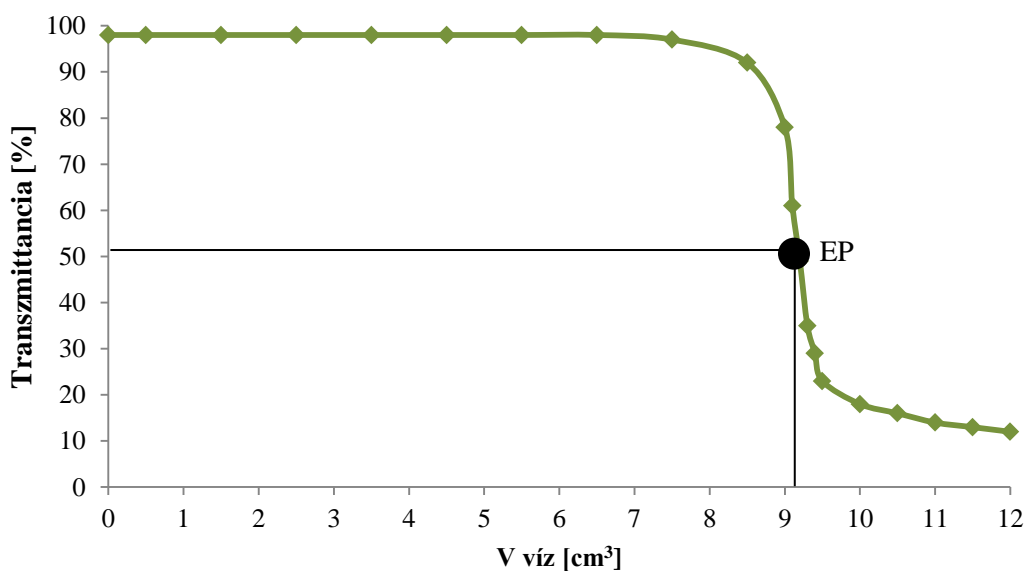
A tenzidkompozíciókban a nemionos tenzidek elsődleges feladata a tárolóközet rétegeiben a megfelelő oldó- és diszpergálóhatás kifejtése, amellyel az előnyös viszkozitású O/V típusú emulziók előállíthatók. Arról, hogy az adott emulgeátorral milyen típusú emulzió állítható elő, részben a HLB érték ad felvilágosítást. Mérése tehát az adott célra legmegfelelőbb emulgeálószer kiválasztásához nyújt gyakorlati segítséget.

A szakirodalomban ismertetett [74., 79.] módszer továbbfejlesztésénél az volt a célom, hogy egy új vízszám mérési módszert dolgozzak ki, aminek alkalmazása során elkerülhető az erősen mérgező benzol használata. Emellett a módszerfejlesztés során fontos szempont volt az is, hogy a rendelkezésre álló korábbi mérésekből származó HLB értékeket az irodalmi adatokkal összehasonlítva nem találtam közöttük kellő hasonlóságot vagy összefüggést. Mindezek szükségessé tették egy új oldószer elegy kifejlesztését, és egy új, pontosabb titrálási végpont detektálási módszer kidolgozását, amelyekkel kiküszöbölhetők ezek a hiányosságok.

A kutatásaim során Becher és munkatársai által javasolt eljárás [75., 94.] alapján határoztam meg a HLB értéket, amelyet alkalmaztam a dolgozatban vizsgált minták esetén is. Széleskörű elővizsgálatok eredményeként bevezettem, az eredeti módszerhez

használt benzol oldószer helyett ciklohexánt alkalmaztam, és a nehezen érzékelhető vizuális végpontjelzést fotometriás detektálással váltottam fel. Az általam kidolgozott új mérési eljárás kivitelezése során a vizsgálandó anyagból 1g-ot kell bemérni analitikai mérlegen, majd azt 30 cm³ előzőleg elkészített ciklohexán-dioxán (4% ciklohexán tartalom) elegyben feloldani. Ezután az így előkészített mintát desztillált vízzel kell titrálni, és spektrofotométer segítségével folyamatosan mérni kell a transzmittancia értékeket. A desztillált vizet addig kell adagolni a tenzidoldatba, amíg az nem válik tartósan zavarossá, és a transzmittancia értékek a további víz adagolására sem csökkennek radikálisan.

A mérési adatok kiértékelésénél a rögzített pillanatnyi transzmittancia értékeket kell ábrázolni a titráló desztillált víz térfogatok (cm³-ben) függvényében. Az így kapott görbe ekvivalencia pontja az a térfogat, ami tulajdonképpen megfelel a vizsgált tenzid ROM értékének, amelyből a bemérés ismeretében számítható a tenzid HLB értéke.



3.3. ábra: E-2 jelű nemionos tenzid titrálási görbéje

A mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek eredményeit az M5 jelű melléklet szemlélteti. A sorozatméréseim alapján a párhuzamos vizsgálatok közötti különbség nem haladta meg az átlagértékre vonatkoztatott $\pm 2\%$ -ot.

3.4 Olajkimosó hatás vékonyréteg kromatográfiás meghatározása

Szakirodalmi közlemények az olyan komplex felületaktív hatást jellemző módszert nem közöltek, mellyel a kőolaj pórusos felületről történő lemosásának mértékét jellemezni lehetne [95-97.]. Ezért fejlesztettük ki a szerves kémiai analízisben régóta alkalmazott vékonyréteg kromatográfiás módszer alapjain nyugvó olajkimosó hatás vizsgálati módszerét. Ezáltal tapasztalataink alapján az egyes nemionos tenzidek és az előállított tenzidkompozíciók ilyen irányú hatása is jellemezhető.

A korábban kidolgozott módszer szerint a mérést modellként használt fehérvárcsurgói homok felvitelével előállított rétegelt lapokkal végezték. A kapott kutatási adatok és alkalmazástechnikai hatásvizsgálatok adatai között nem találtak értékelhető összefüggést. Ezért a tapasztalatok figyelembevételével továbbfejlesztettem ezt a módszert. A MOL Nyrt. rendelkezésünkre bocsátott algyői kőzetmag őrleményt, amelyet osztályozás után használtam fel a kromatográfiás vékonyrétegek előállítására. Ezen kívül pedig a korábbi szintetikus modell víz alkalmazását valódi, algyői rétegvízzel helyettesítettem, ezzel is közelítve az ipari felhasználásra jellemző valós réteghelyesítő körülményeket.

A vizsgálati eljárás előkészítéseként először a vékonyréteget kell előállítani. Tiszta, száraz üveglapot az előzőleg 4-5 percig erőteljesen összerázott (algyői) kőzetőrleményt tartalmazó, könnyen párologó oldószert tartalmazó szuszpenzióba kell mártani, amelyre a szuszpenzió laboratóriumi környezeti hőmérsékleten 20 perc alatt rászárad. Ezután az üveglap aljától 2 cm-re fel kell cseppenteni 4 μ l algyői kőolajat, amely a szobahőmérsékletű levegőn 30 percig szárad.

Ezután az általam javasolt eljárással készült rétegeket az egyedi tenzidek és kompozíciók esetén is a tenzidkeveréket tartalmazó ARF oldatból 15 cm³-t henger alakú vizsgálcsőbe mértem, az üveglapot behelyeztem, majd a kémcsövet alufóliával lezártam. 80°C-os szárítószekrényben, 3 óra időtartamú futtatás után a lemezt kivettem

a mérőhengerből és mm egységben meghatároztam a cseppentés helye és az olajfolt széle közötti távolságot.

A mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek eredményeit az *M5 jelű melléklet* szemlélteti. A párhuzamos mérések közötti különbségek nem haladták meg az átlagértékre vonatkoztatott ± 10 %-ot.

3.5 Reológiai tulajdonságok vizsgálata

Szakirodalom adatai alapján a kialakult emulziók viszkozitásának vizsgálatára leggyakrabban rotációs viszkozimétert alkalmaznak [100-101.]. Mivel gyorsan ülepedő emulziók viszkozitásának mérésére a hagyományos rotációs reométerek alkalmatlannak bizonyultak, ezért a Tanszéken rendelkezésre álló Brookfield viszkoziméterrel új vizsgálati módszert dolgoztam ki. A célom az volt, hogy a létrejövő kőolaj-víz emulzió - amely színénél fogva vizuálisan nehezen vizsgálható – jellemzésére az eddiginél megbízhatóbb, a szubjektív vizuális módszert helyettesítő módszer álljon rendelkezésre.

A Brookfield DV-III digitális programozható reoviszkoziméter működési elve, hogy az adott fordulatszám, a vizsgálandó anyag viszkozitása által meghatározott mértékű rugókitérést méri és ebből, a műszer és a mérőgeometriák paramétereinek felhasználásával számítja a viszkozitást, a nyírósebességet és nyírófeszültséget [102.].

A készülék előnye más viszkoziméterekkel szemben, az hogy alkalmas viszonylag gyors folyamatok követésére is, gyors mérést tesz lehetővé és a mérés időtartama néhány perc.

A vizsgálatok során termosztálással biztosítottam a tárolóban jelen lévőhöz hasonló mérési hőmérsékletet. A méréseket Brookfield típusú rotációs viszkoziméterrel végeztem, amellyel a kőolaj- és a tenzidoldat elegyéből készített ülepedő emulziók viszkozitás-változásai mérhetőek a nyugalomban lévő folyadékoszlop magasságának függvényében. A készülék által regisztrált adatokon kívül a vizuálisan meghatározott fázishatárok magasságát is feljegyeztem.

Méréseim során tanulmányozni kívántam a kialakult emulziók fázisainak, a kőolajok, a rétegvíz az anionos-, illetve nemionos emulgeátorok minőségének, valamint ezek komponensarányának a dinamikai viszkozításra gyakorolt hatását.

Méréseim alapján megállapítottam, hogy az O/V fázisok nagyságának eddiginél pontosabb meghatározása vált lehetővé. Továbbá lehetőség nyílt arra, hogy az olajos fázisok átlagos dinamikai viszkozításával, illetve a maximális dinamikai viszkozításával jellemezni lehessen a kialakult középső fázist. A mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek eredményeit az *M5 jelű melléklet* szemlélteti. A sorozatmérések szerint a módszer során meghatározható folyadékmagassághoz tartozó dinamikai viszkozítás értékek ismételtetésének RSD értéke 10% alattinak adódott.

3.6 Részecskeméret és méreteloszlás vizsgálata

A polimer-tenzides oldat reológiai tulajdonságainak jellemzése a fluidum mozgathatóságának biztosítása érdekében elengedhetetlen. Korábbi reológiai méréseink eredményei arra utaltak, hogy az alkalmazott tenzidkeverék vizes oldatának dinamikai viszkozitása a folyásmódosító polimer hozzáadásával tovább növekedett és a növekmény nagyobb lett, mint amekkorával a polimer és a tenzidkeverék viszkozitásnövelő hatásának additivitásából kellett volna adódnia. A szakirodalmi közlemények jelentős része viszont csak additív viszkozitásváltozásról tesz említést [103-105.]. Ez alapján feltételeztem, hogy az általam előállított kolloid rendszerben egy új szerkezet alakult ki, amelyben figyelembe véve a kedvező hatásvizsgálati eredményeket a polimer és a tenzid molekulák közötti pozitív kölcsönhatást, szinergiát valószínűsítettem. Ez a szinergia a viszkozitásnövekedés alapján a kolloid állapotú részecskék méretváltozásával kapcsolatos [106-109.]. A kolloid rendszerek reológiai tulajdonságának vizsgálatát gyakran egészítik ki részecskeméret analízissel, amely segítségével a kialakult micellák jellemezhetők. Ezért a vizsgált tenzidoldatok viszkozitás növekedési okainak a kutatási programot ezen a területen használt új módszerként, a kolloid részecskék méretének és méreteloszlásának vizsgálatával egészítettem ki. [110-115.].

A tenzidoldatok részecskeméretét a Brown-mozgás elvén működő, dinamikus fényszórás mérésén alapuló készülékkel vizsgáltam. A dinamikus fényszórás érzékelésén alapuló módszer a részecskék és makromolekulák mérésére szolgál, jellemzően a szubmikron tartományban ($1\mu\text{m}$ alatt). Méréseimet a Pannon Egyetem MÜKKI-ben rendelkezésre álló, a Malvern cég Zetasizer típusú készülékével végeztem, amely $0,3\text{ nm}$ - $10\mu\text{m}$ között képes mérni. A módszerfejlesztés során a mintaelőkészítés módját (homogén polimeres-tenzidoldat előállítása), illetve a mérési paraméterek (koncentráció, hőmérséklet) meghatározását végeztem el.

A mérési adatok feldolgozásával nyert adatok alapján új tulajdonságokként értékeltem a vizsgált tenzidoldatok részecskeméret-eloszlás görbéit, illetve olyan adatokat, mint az átlagos hidrodinamikai átmérőket és az eloszlásgörbék szélességét. A mérési adatok megbízhatósági vizsgálatait is elvégeztem, amelynek eredményeit az *M5*

jelű melléklet szemlélteti. A sorozatmérések szerint a módszer során meghatározható komponensek átlagos hidrodinamikai átmérőjének ismételtetésének RSD értéke 10% alattinak adódott

4. TENZIDEK ÉS KOMPOZÍCIÓIK ELŐÁLLÍTÁSÁNAK ÉS VIZSGÁLATÁNAK EREDMÉNYEI

PhD kutatómunkám során egyik célom a kísérleti tenzidkompozíciók EOR célú technológiában való alkalmazhatóságának eddiginél hatékonyabb értékelésére alkalmas, előbbiekben tárgyalt vizsgálati módszerek kidolgozása volt. Másik célomként viszont azt kívántam megállapítani, hogy az új szelekciós módszerekkel végzett mérésekkel fel lehet-e tárni új ismereteket arról, hogy a tenzidkompozíciók összetétele miként befolyásolja az egyes felhasználási hatásjellemzőket, amelynek alapján a kompozíciók összetétele az EOR technológia szempontjából optimálható.

A vizsgálataim során először a Tanszéken kifejlesztett és a részvételemmel előállított növényolaj alapú nemionos tenzidek összetételét, majd ezután felhasználási tulajdonságaikat határoztam meg (EM-tenzidek).

Az egyedi nemionos tenzidek következő típusaival végeztem vizsgálatokat:

- ✓ zsírsav-alkanol-amin reakciótermék;
- ✓ zsírsav-polialkilén-glikol észter.

Ezt követően egy korábbi széleskörű hatásvizsgálat sorozat adatai alapján előállítottam a B-jelű, K- és KP-jelű, SM-jelű és ST-jelű kompozíciókat, amelyekbe a nemionos tenzidek mellé 70, 60, illetve 50 tömeg% arányban három különböző típusú anionos tenzidet (AEM tenzidek) kevertem, amelyek a következők voltak:

- ✓ dodecil-benzol-szulfonsav származék (AEM-1);
- ✓ két különböző típusú szekunder-alkán-szulfonsav származék (AEM -2, AEM -3).

A kísérleti kompozíciókban felhasznált különböző anionos tenzidek, illetve a három nemionos tenzid összetételi arányának vizsgálata annak feltárására szolgált, hogy a tenzidelegy különböző molekulaszervezetű komponenseinek koncentráció-arányai milyen hatást gyakorolnak a hatásvizsgálati jellemzőkre. Ennek alapján kívántam megállapítani, hogy az egyedi tenzidek mely párosításban és milyen arányaikban

mutatkoznak a legelőnyösebbnek a felhasználási tulajdonságok szempontjából [116-119.].

Az előállított tenzidkompozíciók vizsgálatát a tématerület gyakorlati tapasztalatai alapján kialakult módszer szerint úgy végeztem, hogy algyői rétegvizes 1 g/dm^3 koncentrációjú kereskedelmi forgalomban lévő poliakrilát típusú viszkozitánsnövelő polimer oldatában (továbbiakban ARF) a kísérleti tenzidkompozíciókat 15 g/dm^3 koncentrációban oldottam fel, és vizsgáltam a továbbfejlesztett módszerekkel. Az így elkészített oldatok felhasználásával a kőolajtárolóba besajtolandó polimert és tenzid elegyet tartalmazó kizsűrítő vizes oldatok modelljének tulajdonságait kívántam tanulmányozni.

4.1 Repcezsírsav-dietanolamin reakciótermék összetételének vizsgálata

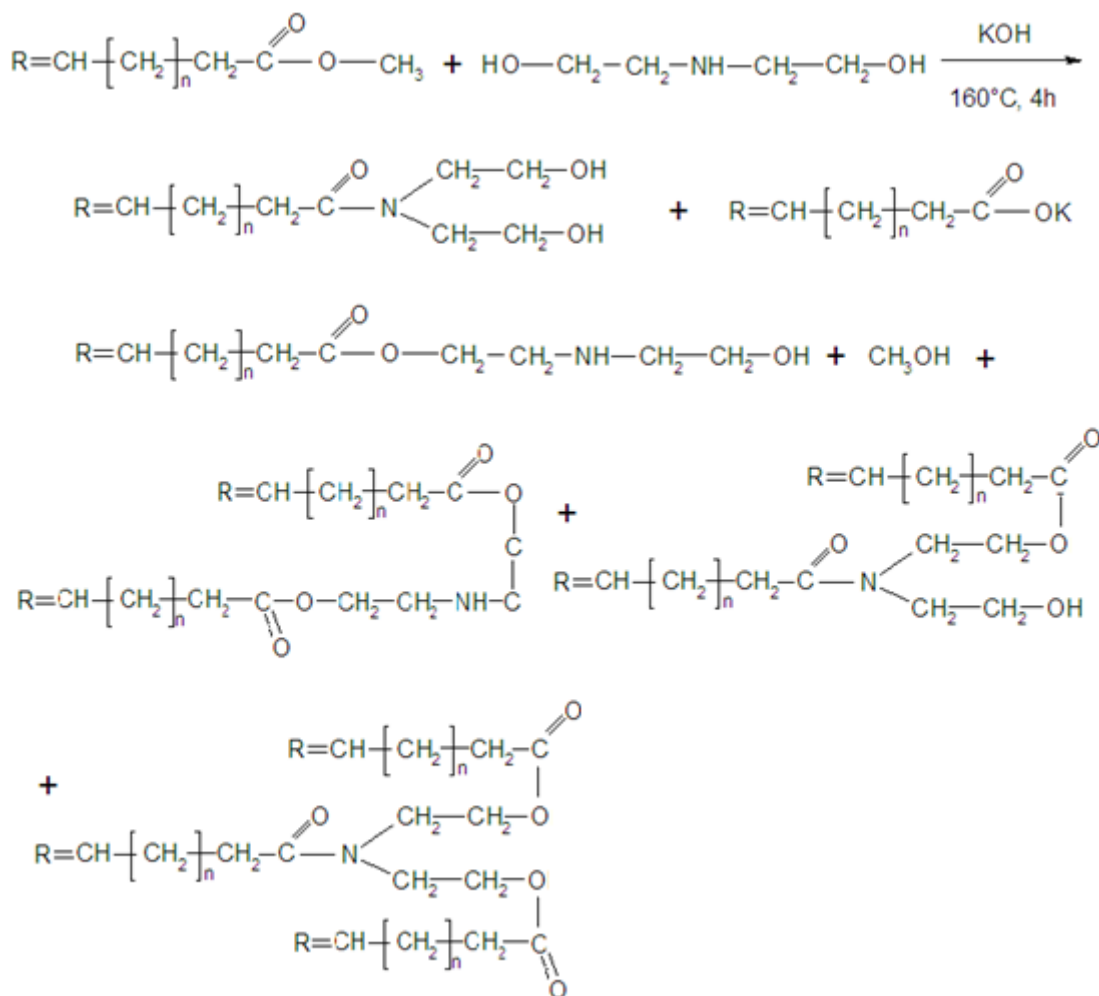
A tenzidszintézist követően általában számos jellemző tulajdonságot szükséges vizsgálni, hiszen csak az összetétel és a hatásvizsgálati eredmények összevetése alapján lehet optimalni a tenzidszintézis technológiai paramétereit.

Egyedi tenzidek összetételének és előállítási paramétereinek optimalását segítő, általam továbbfejlesztett analitikai módszerek alkalmazási előnyeit a repcezsírsav-metilészter (RME) dietanolaminnal reagáltatott termékeinek példáján keresztül ismertetem.

Kísérleti munkám kezdeti szakaszában szakirodalomból ismert bázikus katalizátorral végzett homogén katalitikus eljárással repcezsírsav-metilészter-DEA reakciótermékek sorozatát állítottam elő [120-121.].

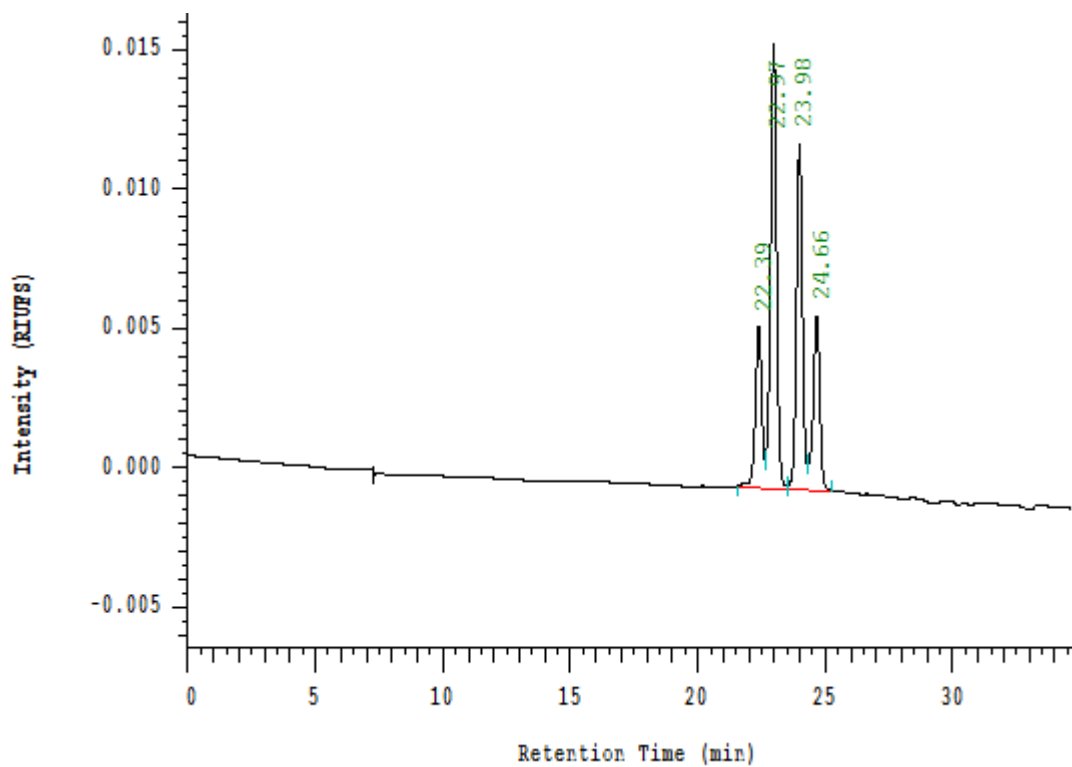
A *4.1. ábra* bemutatja az ipari méretekben szintetizált, és kereskedelmi forgalomban lévő repcezsírsav-metilészter és a dietanolamin reakciótermék alapú tenzid előállításának reakcióegyenletét. A különböző reagens-mólarányokkal végzett szintézist követően a végtermék, az át nem alakult alapanyagokon kívül tartalmazhatott amidot, észter-amidot, katalizátor mellékterméket, monoésztert, diésztert, amelyek közül mindegyik vegyület rendelkezik kisebb vagy nagyobb felületaktív hatással. A

végtermékben lévő fő komponensek koncentráció arányai jelentős mértékben befolyásolják a termék felhasználási tulajdonságait. Így az összetétel meghatározása elkerülhetetlenül szükséges feladat volt.

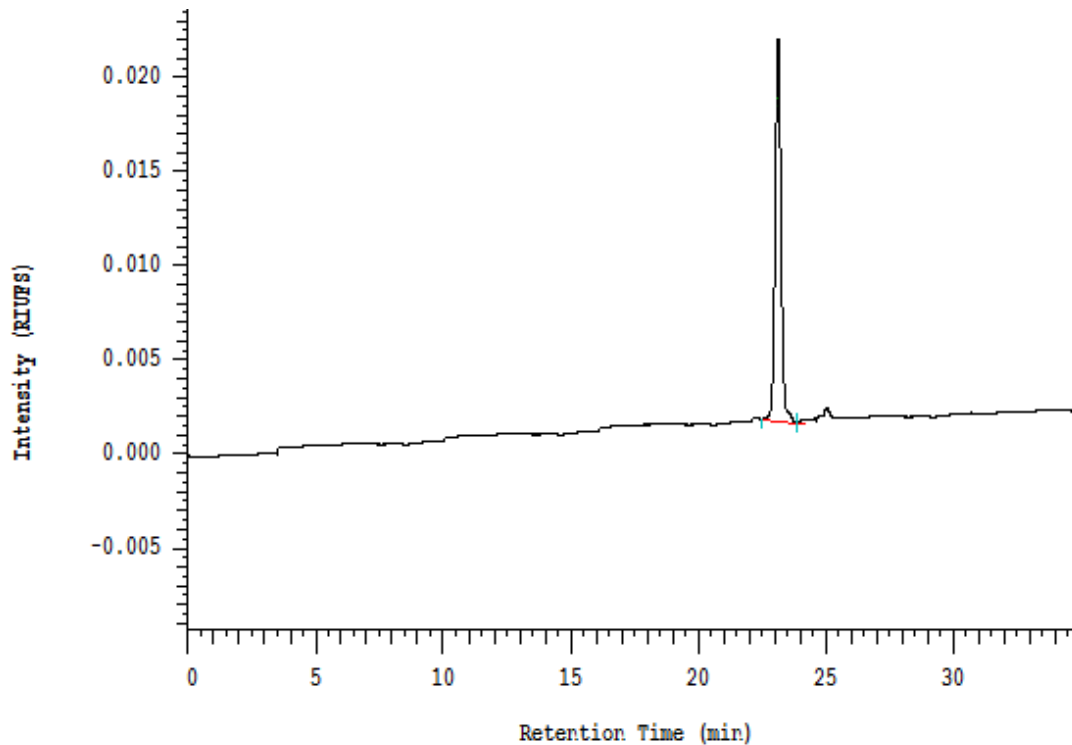


4.1. ábra: RME-DEA reakciótermék előállításának folyamata

A 4.2. ábrán látható az EM-4 jelű nemionos tenzid gélkromatogramja. Az adatokból jól érzékelhető, hogy az EM-4 jelű tenzid előállítása esetén a RME volt nagy feleslegben és ennek megfelelően a monoszubsztituált termék keletkezésének volt a legkisebb a valószínűsége. Továbbá a reakció lejátszódása után is maradt vissza még a reakcióelegyben reagálatlan RME. Az EM-5 jelű tenzid előállításánál pedig a DEA volt nagy feleslegben alkalmazva, így – a várakozásnak megfelelően – a monoszubsztituált termék keletkezése volt a domináns, és csaknem az összes RME átésztereződött.



4.2. ábra: RME-DEA reakciótermék (EM-4) gélkromatogramja



4.3. ábra: RME-DEA reakciótermék (EM-5) gélkromatogramja

A gélkromatogramon szereplő retenciós időhöz tartozó vegyületeket a 4.1. táblázatban foglaltam össze.

4.1. táblázat: A vizsgált, 4 komponensű tenzid (EM-4 jelű) összetétele (GPC)

Vegyület	Retenciós idő (min)
Repezsírsav-dietanaolamin-diészter és észter-amid	22,39
Főtermék (DEA-monoszubsztrát)	22,97
Repezsírsav-metilészter	23,98
Dietanolamin	24,66

Az alkalmazott módszerek fejezetben bemutatott gélkromatográfias módszerrel meghatároztam a kísérleti nemionos tenzidek összetételét. A minőségi értékelés után elvégeztem az azonosított komponensek mennyiségi összehasonlítására alkalmas analízisét, amit a kromatográfias csúcsok integrálása útján hajtottam végre [122-123.].

Főtermékek: repezsírsav-dietanolamin-monoészter, repezsírsav-dietanolamid

Melléktermékek: repezsírsav-dietanolamid-észter, repezsírsav-DEA-diészter, DEA-amid-diészter

Reagálatlan komponensek: RME, metanol, DEA

A csúcsok alatti területek alapján a tenzidkomponensek terület%-ban kifejezett összetételeit a 4.2. táblázatban foglaltam össze. A területszázalékokat a komponensek tömegszázalékos értékeinek összehasonlító becslésére alkalmaztam. Így a vizsgált kísérleti tenzidek komponens-arányainak a felületaktív tulajdonságokat befolyásoló hatásai kvantitatív adatok alapján is érzékelhetővé vált.

4.2. táblázat: A laboratóriumban és félüzemben szintetizált repezsírsav-DEA alapú tenzidek összetétele

Szintetizált tenzid jele	Csúcs alatti területhányad, %		
	EM-1	EM-2	EM-3
Repezsírsav-dietanaolamin-diészter és észter-amid	11,6	12,5	4,1
Főtermék (DEA-monoszubsztrát)	82,0	87,2	88,7
Repezsírsav-metilészter	-	-	3
Dietanolamin	3,6	0,3	4,2

4.2. táblázat folytatása: A laboratóriumban és félüzemben szintetizált repcezsírsav-DEA alapú tenzidek összetétele

Szintetizált tenzid jele	Csúcs alatti területhányad, %			
	EM-4	EM-5	EM-6	EM-7
Repcezsírsav-dietanolamin-diészter és észter-amid	38,9	-	2,5	12,2
Főtermék (DEA-monoszubsztrát)	39,7	97,8	97	86,4
Repcezsírsav-metilészter	17,7	-	-	-
Dietanolamin	-	2,2	0,5	0,7

A 4.2. táblázat értékeiből kitűnt, hogy a termékekben az EM-4 jelűt kivéve az át nem alakult RME alapanyag koncentrációja általában igen csekély, $3\pm 2\%$ közötti volt.

Az adatok alátámasztották, hogy nagy, 80% feletti alkanolamin-monozsírsav-észtereket-, vagy amidokat állítottam elő a tenzidszintézis során tehát a kedvező felületaktív hatású mono- származékok koncentrációja lett a legnagyobb részarányú. Korábbi kutatások során megállapították, hogy a 80% feletti monoészter- és/vagy amid tartalmú nemionos tenzidek minősültek hatékonyak az EOR szempontjából.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a DEA : RME mólarány növelésével nőtt az RME-DEA reakciótermék monoészter, illetve amid-tartalma is. Az összetétel ilyen irányú változtatása azért volt célom, mert a korábbi hatásvizsgálatok eredményei szerint ezek a mono-származékok voltak a meghatározó komponensek. Ugyanakkor az említett sorozatban a reagálatlan DEA relatív mennyisége is nőtt, ami nem csak a tenzid vízben való oldhatóságát, hanem a tenzidszintézis költségét is növeli. Így a mólarányok helyes megválasztása csak e két szempont szerinti optimalás eredményeként lehetséges [124-128.].

4.2 Fizikai kémiai jellemzők meghatározása

Az RME-DEA reakciótermék fizikai és kémiai tulajdonságainak vizsgálatait az oldhatósági tulajdonságok jellemzésével kezdtem meg. A mérési adatokat a 4.3. táblázat tartalmazza.

4.3. táblázat: A laboratóriumban és félüzemben szintetizált repcezsírsav-DEA alapú tenzidek oldhatósági jellemzői

Szintetizált tenzid jele	Transzmittancia, %		
	Oldhatóság vízben, % (25°C)	Oldhatóság vízben, % (80°C)	Oldhatóság olajban, % (25°C)
EM-1	50 áttetsző	86 transzparens	95 fényes
EM-2	55 áttetsző	75 transzparens	94 fényes
EM-3	53 áttetsző	76 transzparens	88 opálos
EM-4	62 transzparens	83 transzparens	94 fényes
EM-5	57 áttetsző	63 transzparens	86 opálos
EM-6	52 áttetsző	64 transzparens	87 opálos
EM-7	57 áttetsző	73 transzparens s	90 opálos

A mérési adatok alapján megállapítottam, hogy a RME-DEA reakciótermék vizes oldatának zavarossága 50 % alattinak adódott. A tenzidoldat zavarosságát 100-transzmittancia összefüggéssel jellemeztem. A 3 órán keresztül történő 80°C-os tárolás után a vizes oldatok zavarossága jelentősen csökkent, a transzmittancia ugyanis 60% felé növekedett, tehát transzparens oldatot kaptam.

A méréseink során modell anyagként az általunk korábban előállított, saját fejlesztésű, repcezsírsav-metilészter (RME) alapú nemionos tenzidek egyik mintasorozatát használtam fel. Az összetételükben túlnyomórészt zsírsav-monoszármazékot, észtert vagy amidot tartalmazó tenzidek jellemzőit az 4.4. táblázat tartalmazza.

4.4. táblázat: A laboratóriumban és félüzemben szintetizált repcezsírsav-DEA alapú tenzidek fizikai kémiai jellemzői

	EM-1	EM-2	EM-3	EM-4	EM-5	EM-6	EM-7
KV, mm ² /s	19,20	18,27	18,62	20,58	19,30	20,90	20,70
Savszám, mg KOH/g	5,4	4,6	4,6	4,2	1,7	2,7	2,3
Elszappanosítási szám, mgKOH/g	116,8	138,1	139,2	134,2	141,4	134,2	138,7
HLB*	29,4	14,8	17,3	18	16	18,3	18,7
Külső megjelenés	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes	fényes
HLB (C/D)**	10,4	8,9	9,8	10,2	8,3	8,7	8,2
HLB szám ***	10,3	9,7	8,4	9,6	8,3	9,6	9,0
delta HLB****	0,1	-0,8	0,6	0,6	0,03	-0,9	-0,8

*A klasszikus vízszám meghatározásán alapuló módszerrel mért adatok.

** C/D=Ciklohexán/Dioxán elegy felhasználásával végzett módszer

*** számítással meghatározott HLB érték

**** $HLB_{szám} - HLB_{C/D}$

A mérési adatokból kitűnik, hogy a kísérleti tenzidek HLB értéke szokatlanul nagy. Ez abból adódott, hogy ezen tenzidek kémiai szerkezete és oldhatósága is lényegesen különbözik attól a zsírsav-polietilén-glikol-észter szerkezetű tenzid-sorozattól, amelyre a HLB értékek számítási módszerét és értékelési skáláját eredetileg meghatározták.

Ezért volt szükség a meglévő HLB meghatározására irányuló módszer továbbfejlesztésére. Az új, kísérleti módszerrel meghatározott HLB érték lényegesen kisebbnek adódott. Ezután meghatároztam az elméleti HLB értéket is, amely segítségével a ΔHLB értéket kiszámítottam.

Az eredmények alapján megállapítottam, hogy a numerikus úton, illetve a kísérleti módon meghatározott HLB közötti különbség jelentősen csökkent. Tehát az új módszer a vizsgált tenzidek számított HLB értékét a benzol-dioxán elegyben mérteknél jobban közelíti. Az összehasonlításból jól látszik, hogy az általam kidolgozott új mérési módszerrel mért adatok a szakirodalmi értékeket is jobban közelítik.

A bemutatott módszer használatát növényolaj, zsírsav alapú polietilén-glikol észter alapú tenzidek vizsgálatára is kiterjesztettem. A vizsgálatok eredményét a M4 jelű melléklet tartalmazza, amelyek alapján megállapítottam, hogy az új módszer az eddig alkalmazott módszernél lényegesen jobban megközelíti a számított módszerrel meghatározott értékeket. Így a fejlesztés segítségével sikerült a kísérleti tenzidek oldhatóságára jellemző HLB értékeket a korábbinál nagyobb pontossággal meghatározni [129-134.].

4.3 Speciális kőolajipari vizsgálatok

Ezeket a vizsgálati módszereket kifejezetten kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmazható tenzidek, illetve kompozícióik vizsgálatára fejlesztettem ki. A kémiai EOR alapelvéből következik, hogy a kőzet felületéről történő kőolaj leoldás, illetve leszorítás a meghatározó részfolyamatokhoz tartoznak. Emellett pedig a jó emulgeáló képesség is szükséges jellemző, amely kedvező viszkozitású O/V típusú emulziót eredményezhet. A kiválasztott tenzid sorozat mérési adatait a 4.5. táblázat tartalmazza.

4.5. táblázat: A laboratóriumban és félüzemben szintetizált repcezsírsav-DEA alapú tenzidek olajkimosó és emulgeáló hatásának (EH) jellemzői

	VRK, 80°C, 3 óra, mm	EH, 80°C, 1 óra, középső fázis, tf%
EM-1	16,5	10
EM-2	20	52,5
EM-3	17	0
EM-4	18	0
EM-5	25	0
EM-6	20	0
EM-7	26	22,5

A mérési adatok alapján megállapítottam, hogy a vizsgált egyedi tenzidek olajkimosó hatása is jelentős. Tehát hatékony anionos tenziddel együtt alkalmazva még tovább növelt hatékonyság volt várható. A tenzidek többségének az emulgeáló-kapacitása viszont igen kicsinek adódott (középső fázis v/v% < 75%). A korábbi vizsgálataink tapasztalatai alapján azonban kiderült, hogy önmagukban a nemionos és az anionos

tenzidek sem tudnak stabil emulziót képezni. Tehát az így mért EH értékeket csak az egyedi tenzidek egymás közötti összehasonlítására tekintetem alkalmasak.

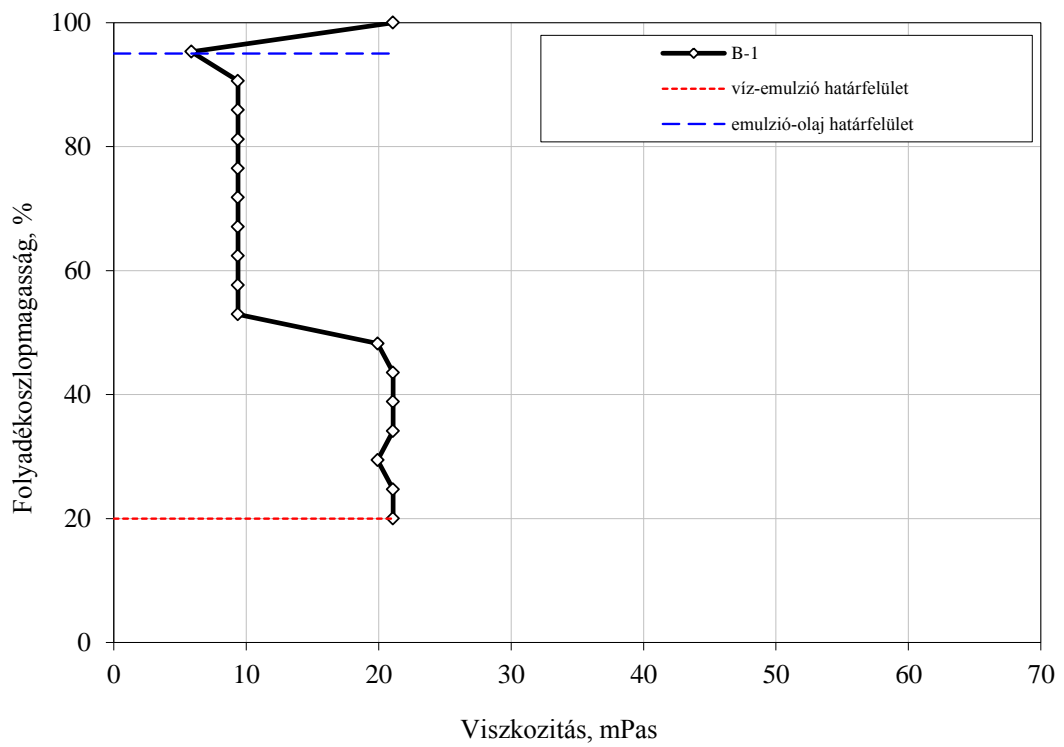
4.4 A tenzidkompozíciók jellemzői

4.4.1 Speciális kőolajipari vizsgálatok

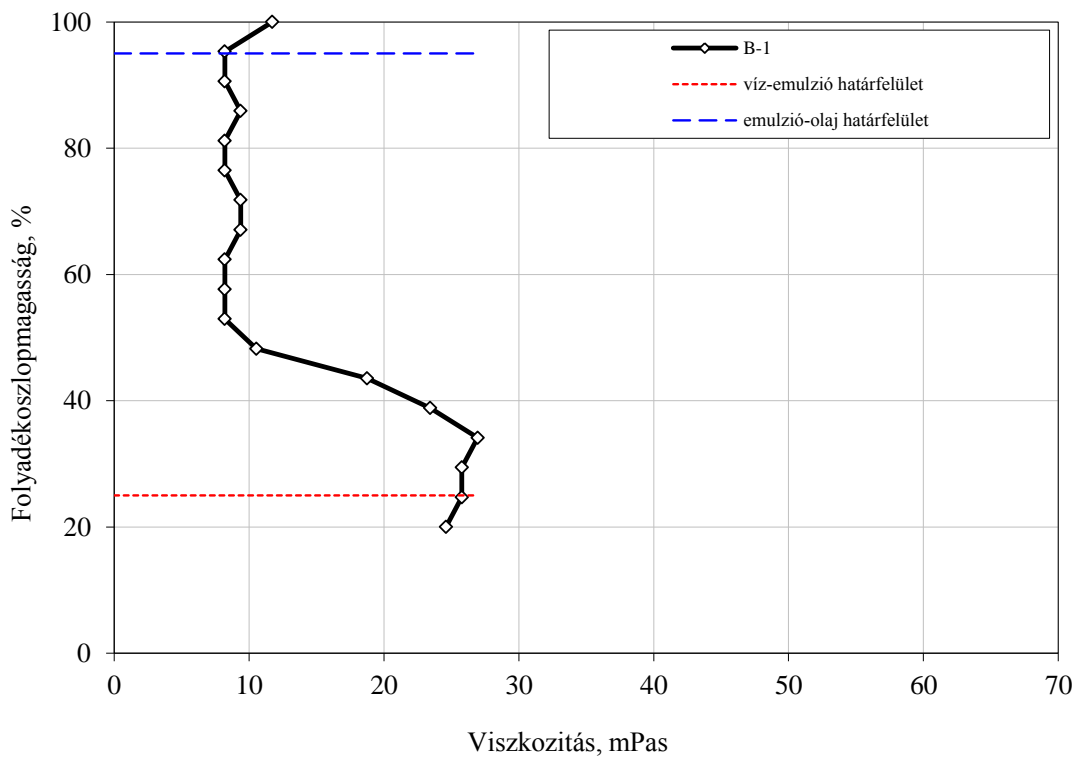
4.4.1.1 Kőolaj-víz emulziók reológiai tulajdonságainak vizsgálata

A folyás- és viszkozitás görbék rendszerint sok reológiai információt hordoznak, de a vizsgált emulziók esetében nem lehetett ilyen görbéket felvenni, mivel a T-alakú mérőgeometria sugárirányát tekintve a nyírási deformáció minden pontban változik. A henger alakú mérőtesttel viszont az ülepedő emulziók fázisösszetételének függőleges irányú megoszlása miatt ezt a jellemzőt nem lehet mérni. Az ülepedő kőolaj-víz emulziókban kialakuló heterogén összetételű fázisok viszkozitás változásainak vizsgálatára az alábbiak szerint rögzítettem a körülményeket. A méréseket csak alulról felfelé mozgatott mérőfejjel végeztem, mivel fentről lefelé haladó forgó mérőtest keverő, ezáltal zavaró hatása már jelentősnek bizonyult. A méréseket az osszerázás pillanatában illetve 60 perc eltelte után végeztem el. Az ábrán megjelölt fázishatárok a vizuálisan meghatározott fázishatárt jelentik. A vizsgált tenzidkompozíciókat és a folyásmódosító polimert is tartalmazó rétegvíz-kőolaj emulziók dinamikai viszkozitását a folyadékoszlop magasság függvényében a 4.4-4.11. ábrák tartalmazzák.

B-1 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a folyadékoszlop magasságának függvényében 80°C-on, ALG-892 jelű kőolajjal.

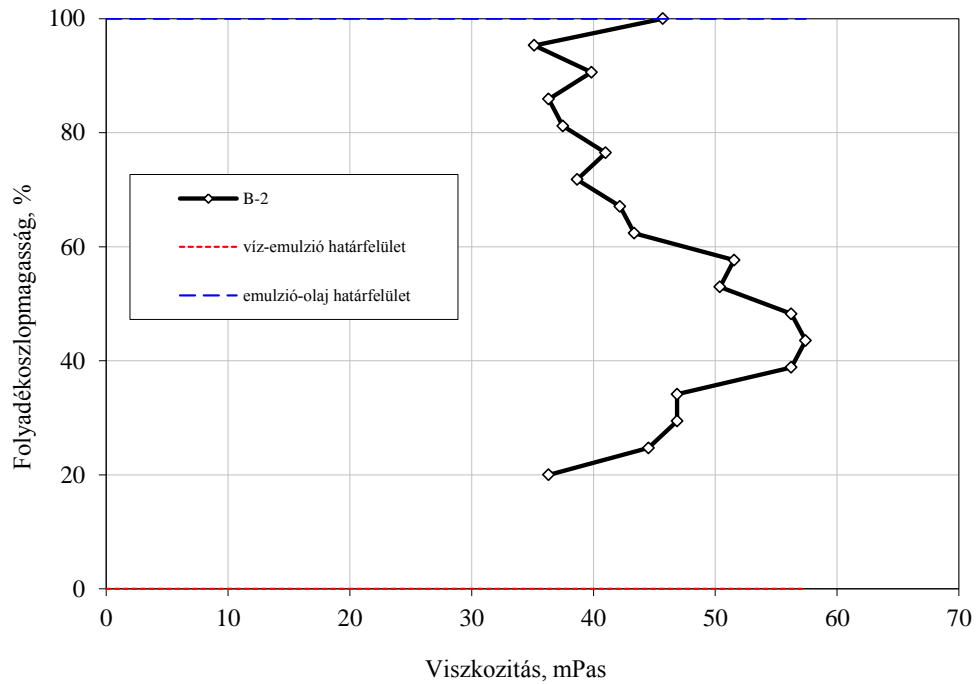


4.4 ábra: B-1 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 0. perc

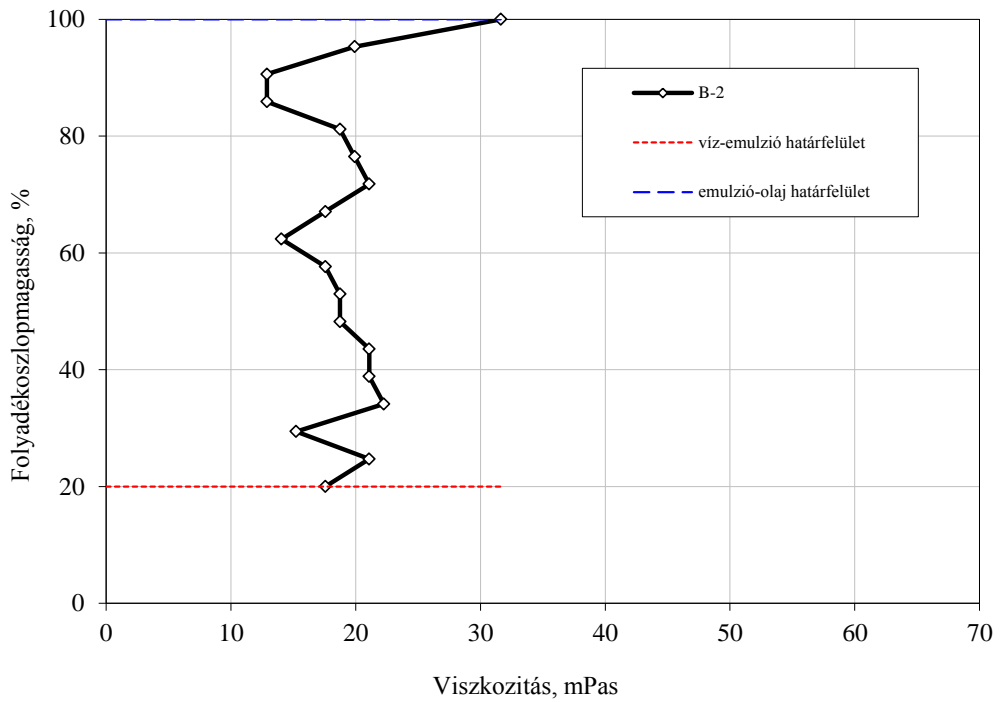


4.5. ábra: B-1 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 60. perc

B-2 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a folyadékoszlop magasságának függvényében 80°C-on.

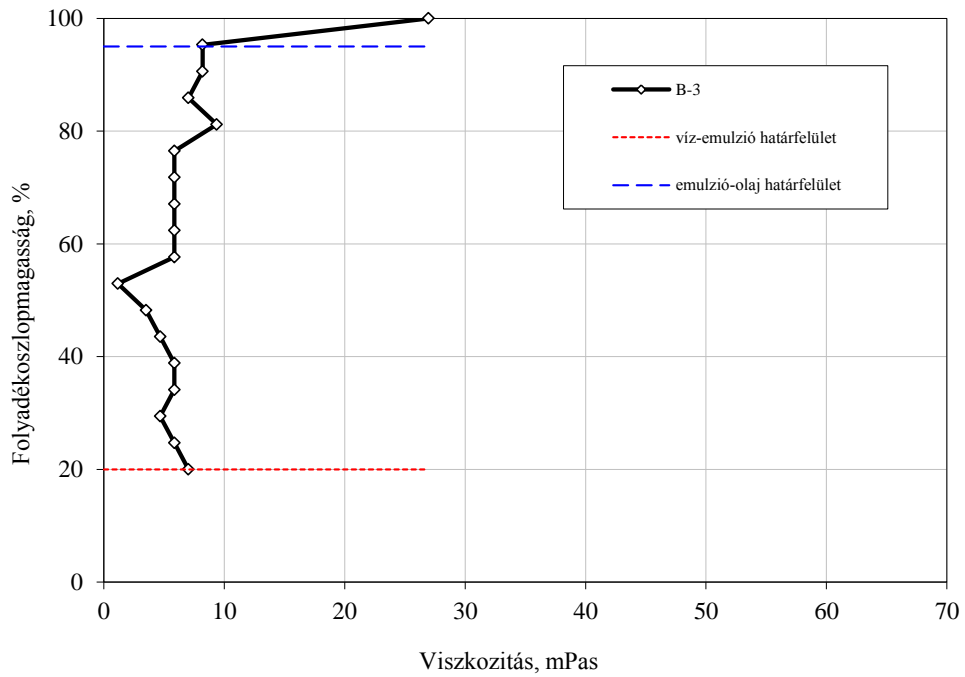


4.6. ábra: B-2 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 0. perc

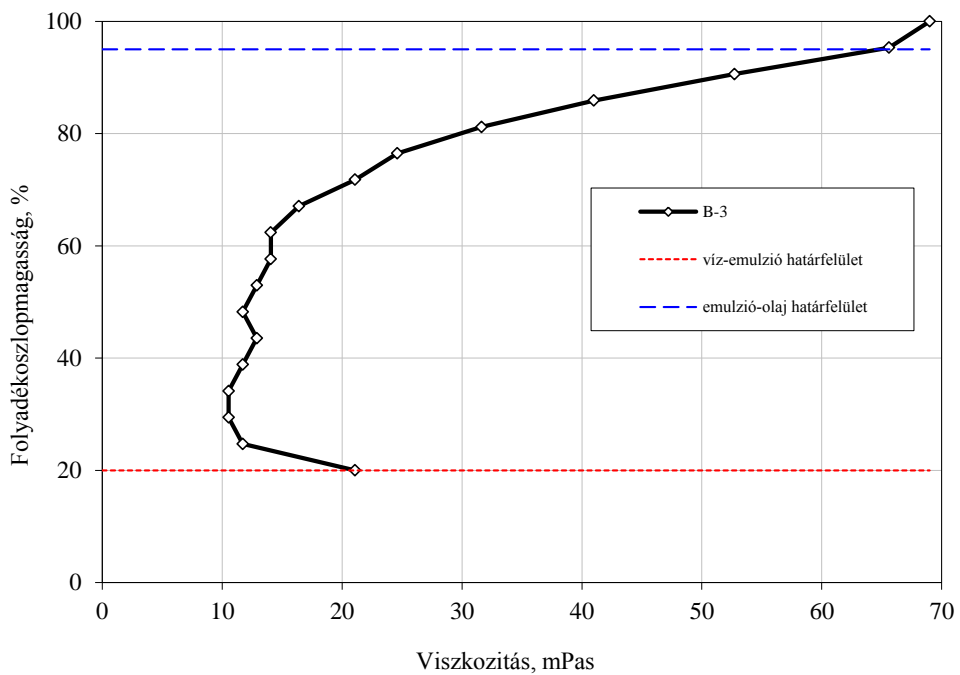


4.7. ábra: B-2 jelű tenzidkompozíciót és polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 60 perc

B-3 jelű tenzidkompozíciót és folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a folyadékoszlop magasságának függvényében 80°C-on.

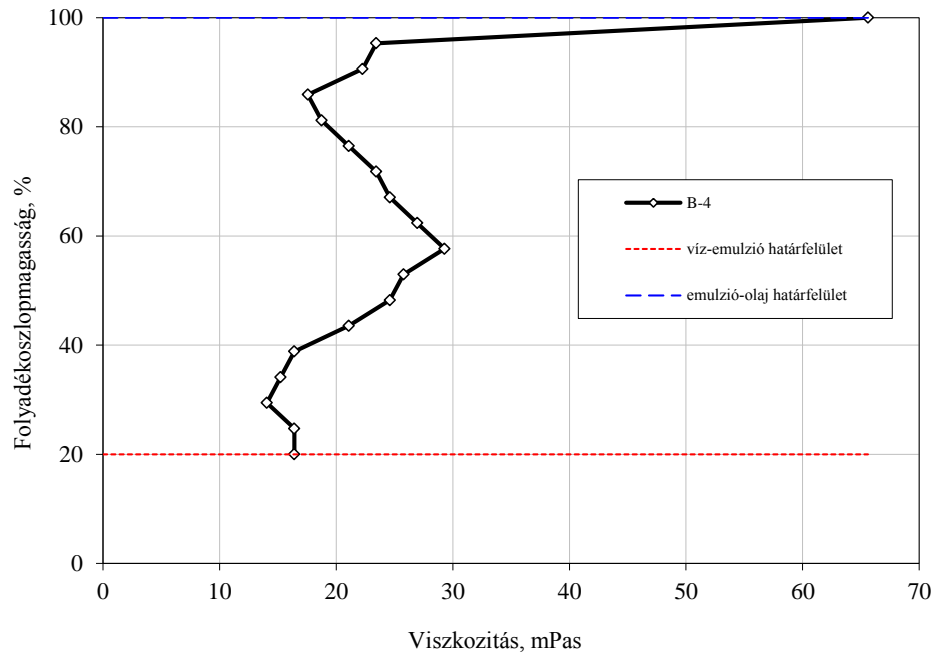


4.8. ábra: B-3 jelű tenzidkompozíciót polimert tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 0. perc

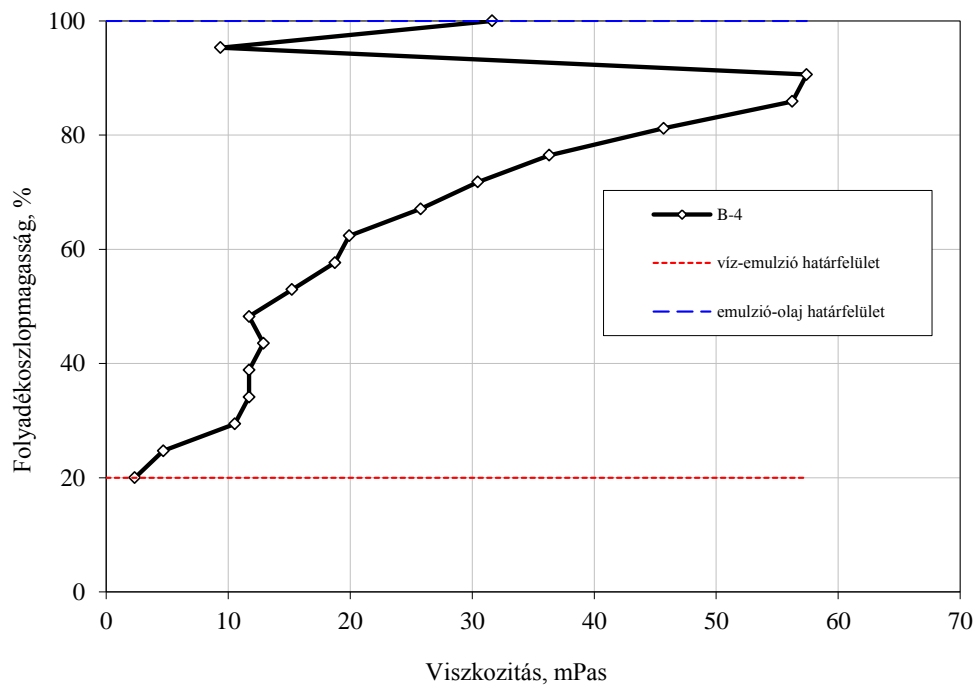


4.9. ábra: B-3 jelű tenzidkompozíciót polimert is tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 60. perc

B-4 jelű tenzidkompozíciót és polimert tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a folyadékoszlop magasságának függvényében 80°C-on.



4.10. ábra: B-4 jelű tenzidkompozíciót és polimert tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 0. perc



4.11. ábra: B-4 jelű tenzidkompozíciót és polimert tartalmazó tenzidoldat-kőolaj emulzió viszkozitása a magasság függvényében 60. perc

Méréseim alapján megállapítottam, hogy a vizuálisan észlelhető fázishatár és a valódi fázishatár egyik esetben sem egyezett meg. A vizsgálataim során a kialakult többfázisú rendszer viszkozitásának meghatározása fontos információval bír a fluidum mozgathatóságának értékeléséhez. A mérések adatainak értékelését a következők szerint végeztem.

A B-1 jelű folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidkompozíció vizes oldatának kőolajjal alkotott emulziója egy gyorsan ülepedő emulziónak bizonyult, amely már az összerázás pillanatában szétválást mutatott. A 4.5. ábrán ez az ülepedési folyamat tovább folytatódott. A B-2 jelű folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidkompozíció vizes oldatainak az algyői kőolajjal alkotott nagy viszkozitású emulziójának viszkozitása az ülepedés hatására kisebb értékű lett. A B-3 jelű folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidkompozíció vizes oldatának a kőolajjal alkotott emulziója viszont már az összerázás pillanatában kis viszkozitású emulziót adott. A 4.5. ábrán, az ülepedés után az emulzió szétvált és az olajos fázis határ közelében az átmeneti fázis jól kimutatható volt. A B-4 jelű folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidkompozíció vizes oldatának a kőolajjal alkotott emulziója hasonló viselkedést mutatott a B-3 jelűvel azzal a különbséggel, hogy a B-4 jelű emulzió stabil emulziós állapotú maradt.

Összefoglalva a kőolaj tenzides kiszorítási technológiájának kutatásához az emulziók vázolt vizsgálati módszerét az ülepített emulziók fázisviszkozitásainak mérésével egészítettem ki. A vizsgált emulziók esetén megállapítottam, hogy a vizuálisan meghatározott és a valós fázishatár helye az esetek többségében nem egyezik. A bemutatott módszert alkalmasnak találtam a valódi fázishatárok és átmeneti fázisok részarányának megállapítására, a kiválasztott mérési körülményeket a reprodukálhatóság követelményeit figyelembe véve határoztam meg. Kimutattam, hogy az így kidolgozott módszer alkalmas az összetétel-változás (tenzidek arányai) és az emulziókészítési, illetve tárolási paraméterek hatásainak érzékeny érzékelésére és relatív összehasonlítására. [135-139.].

Gyakorlati szempontból a kialakuló olajos-, emulziós- és vizes fázisok illetve a fázishatárok viszkozitás adatai mind kőolaj-kitermelési szempontból mind pedig az alkalmazott tenzidek, azaz a vegyületfejlesztés szempontjából hasznosak és az EOR folyamatok megértéséhez jelentenek információt [140-142.].

4.4.2 A polimer-tenzid kölcsönhatás vizsgálata

Az alkalmazott polimer és tenzidkeverék közötti kölcsönhatás vizsgálatának célját már a 3.6. fejezetben ismertettem. A folyásmódosító polimer és a tenzidkompozíció közötti kölcsönhatás kimutatására reológiai illetve részecskeméret vizsgálatok alkalmasak. A reológiai vizsgálatokat későbbi fejezetben tárgyalom.

A részecskeméret analízist a Pannon Egyetem Műszaki Kémiai Kutató Intézetében végeztem a rendelkezésre álló Malvern típusú Nano Zetasizer készülékkel.

A mérés alapelve, hogy a Brown-mozgás miatt hő hatására a szuszpendált részecskék és az oldószer molekulák ütköznek. Ha a részecskéket lézerrel világítjuk meg, akkor a szórt fény intenzitása arányos a részecske méretével; a kisebb részecskék messzebb tudnak haladni és gyorsabban mozognak. Ezekből az intenzitás-ingadozásokból kapjuk a Brown-mozgás sebességét és így a Stokes-Einstein összefüggés alapján a részecskeméretet. A Stokes-Einstein összefüggés értelmében a translációs diffúziós együttható és a részecskeméret között fordított arányosság áll fenn. Az így meghatározott méret a hidrodinamikai átmérő (D_0), amely nem azonos a geometriai mérettel, a következő összefüggéssel számítható:

$$D_0 = \frac{kT}{3\pi\eta d} \quad (2)$$

ahol k : Boltzmann-állandó

T : hőmérséklet

η : közeg dinamikai viszkozitása

d : részecske átmérője

Ezzel a módszerrel kapott részecskeátmérő megegyezik azzal a gömbátmérővel, amely ugyanilyen translációs diffúziós együtthatóval rendelkezik. A translációs diffúziós együttható nemcsak a „mag” méretétől függ, hanem olyan tulajdonságoktól is, mint a koncentráció különbség vagy az ion típusa a közegben. Ez azt jelenti, hogy az így kapott méret nagyobb lesz, mint amit például az elektronmikroszkóppal mérnénk, ahol a részecskét kiszakítjuk az eredeti közegéből. Fontos megjegyezni, hogy a

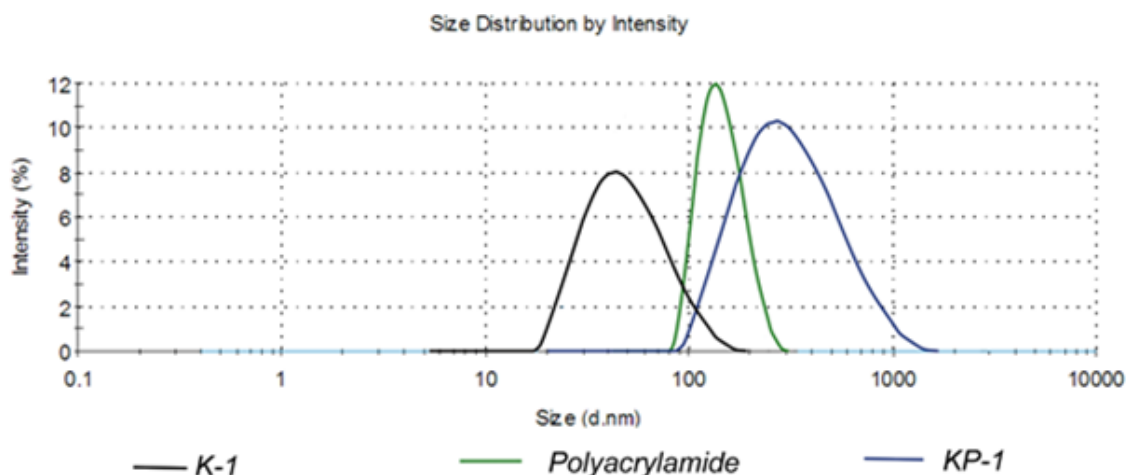
dinamikus fényszórásnál az intenzitással súlyozott (átlagos) részecskeméret-eloszlást kapjuk, ami azt jelenti, hogy főként a nagyobb részecskék jelenléte határozza meg az eredményt [143-145.].



4.12. ábra: Malvern Zetasizer készülék

A részecskeméret analízis során a mérés alapfeltétele, hogy transzparens legyen a vizsgálandó minta. Ezért a polimeres tenzides oldatokat elő kellett készíteni. Tenzidkompozíciók koncentrációja: 5, 10, 15, 20 és 25 g/dm³ és a folyásmódosító polimer koncentrációja 1 g/dm³. A tenzidoldatok homogenizálására ultrahangos keverő készüléket alkalmaztam. A tenzidoldatokat 50, 60, 70 and 80 °C hőmérsékleten 3 órán át termosztáltam.

A 4.13. ábrán az alkalmazott folyásmódosító polimer (PA), az egyik kiválasztott tenzidkompozíció (K-1) és a polimert, valamint tenzidkompozíciót egyaránt tartalmazó oldatokban (KP-1) létrejött micellák részecskeméret eloszlása látható.



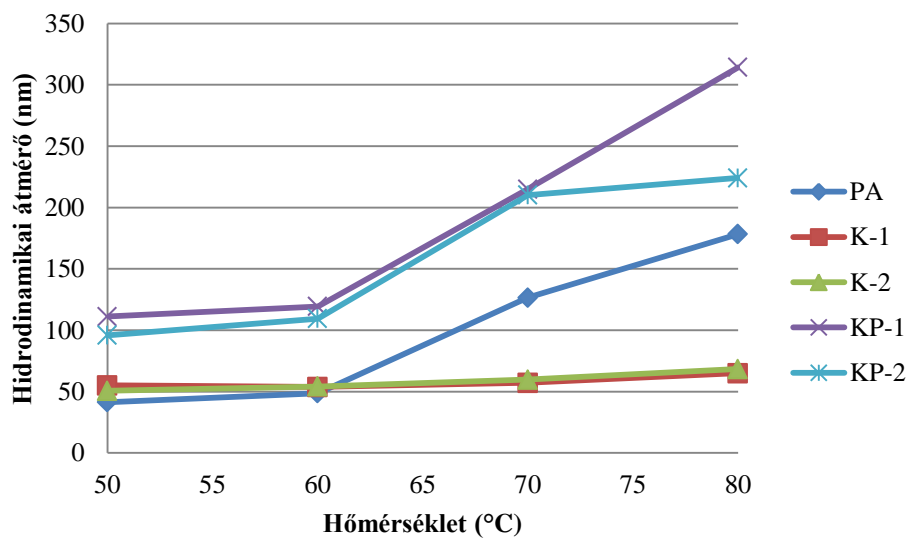
4.13. ábra: Folyásmódosító polimer és a tenzidkompozíció részecskeméret eloszlása [146.]

Az elvégzett mérés alapján megállapítottam, hogy a tenzidkompozíció (K-1) esetén az oldott micellák átlagos részecskemérete 80 nm-nek adódott. A folyásmódosító polimer (PA) nagyobb, 180 nm oldatbeli átlagos hidrodinamikai átmérőjű. A KP-1 jelű polimeres tenzides oldat pedig 300-1000 nm közötti méretű oldott állapotú kolloid részecskéket tartalmazott. Ennek alapján feltételeztem, hogy ezt a részecskeméret növekedést a polimer és a tenzidkompozíció molekulái közötti kölcsönhatás következményeként többszörös kapcsolódással kialakuló óriási micellák keletkezése okozta.

Ezután a polimer-tenzid kölcsönhatást részletesebben megvizsgálva, valamint figyelembe véve azt, hogy alkalmazástechnikai szempontból milyen paraméterek lehetnek fontosak, tanulmányoztam a hőmérséklet, illetve a tenzidkompozíció koncentrációjának a részecskeméret változásának nagyságára kifejtett hatását is. A hőmérséklet hatását időjárástól függetlenül a legfontosabb 50-80°C-ig tartó hőmérséklet tartományban célszerű vizsgálni, mert ez a hőmérséklet-tartomány minden esetben előfordul az ipari felhasználás során. A polimer és a polimeres tenzides oldatok hőmérséklet függésének vizsgálatakor kapott eredményeket a 4.6. táblázat és a 4.14. ábra tartalmazza.

4.6. táblázat: Hőmérséklet hatásának vizsgálata

	Hőmérséklet, °C	50°C	60°C	70°C	80°C
	Hidrodinamikai átmérő, nm				
Polimer	PA	41,3	48,7	126,5	178,3
Tenzid-kompozíció	K-1	55,0	53,7	57,1	64,9
	K-2	50,6	54,1	59,7	68,4
	KP-1	111,1	119,4	215,0	314,2
	KP-2	95,9	109,4	210,2	224,1



4.14. ábra: Hőmérséklet hatásának vizsgálata

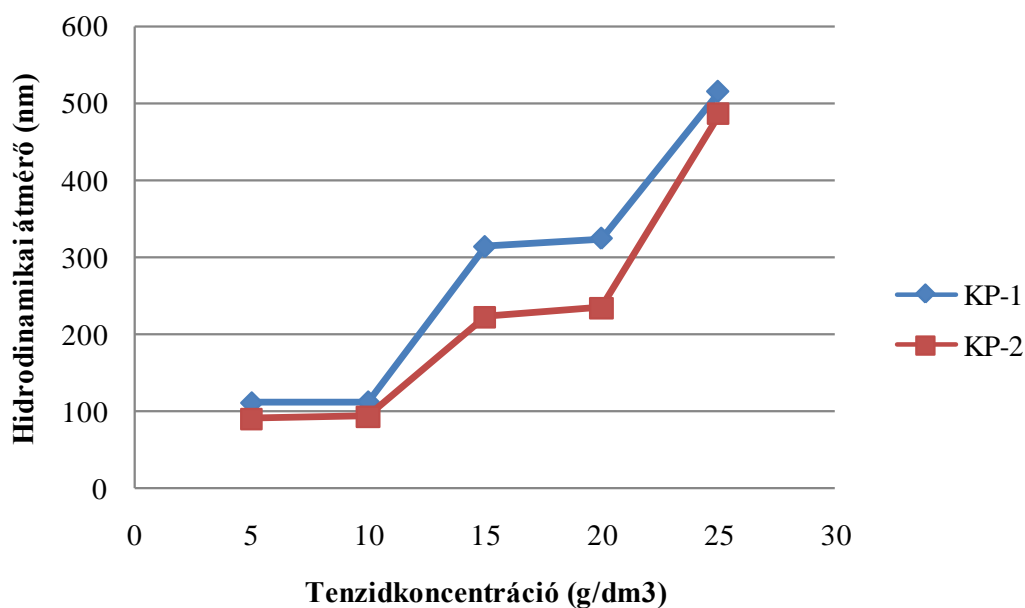
A kiválasztott két kompozíció vizes oldatának és a polimeres vizes oldatának vizsgálatakor megállapítottam, hogy a polimert is tartalmazó oldatokban a magasabb hőmérsékleten nagyobb részecskeméret alakult ki. Az oldott állapotú folyásmódosító polimer az oldat hőmérsékletének növekedésével növekvő átlagos hidrodinamikai átmérőjűre duzzadt. Ennek alapján feltételeztem, hogy a polimer molekulák duzzadása okozta a viszkozitásnövekedést. A polimer-tenzides oldatnál ugyanezt a tendenciát állapítottuk meg, de mintegy 140 nm-rel nagyobb részecskeméret tartományban. A jelenség azzal magyarázható, hogy a polimer a tenziddel vegyes micellát alkotott.

Mivel az ipari felhasználás során a polimer és a tenzidoldat készítése, illetve azok elegyítése változó koncentrációban fog történni, így szükségesnek ítélem a

koncentrációváltozás részecskeméretre gyakorolt hatását is megvizsgálni. A mérési eredményeket a 4.7 táblázat és a 4.15. ábra szemlélteti.

4.7. táblázat: Koncentráció hatásának vizsgálata 80°C-on

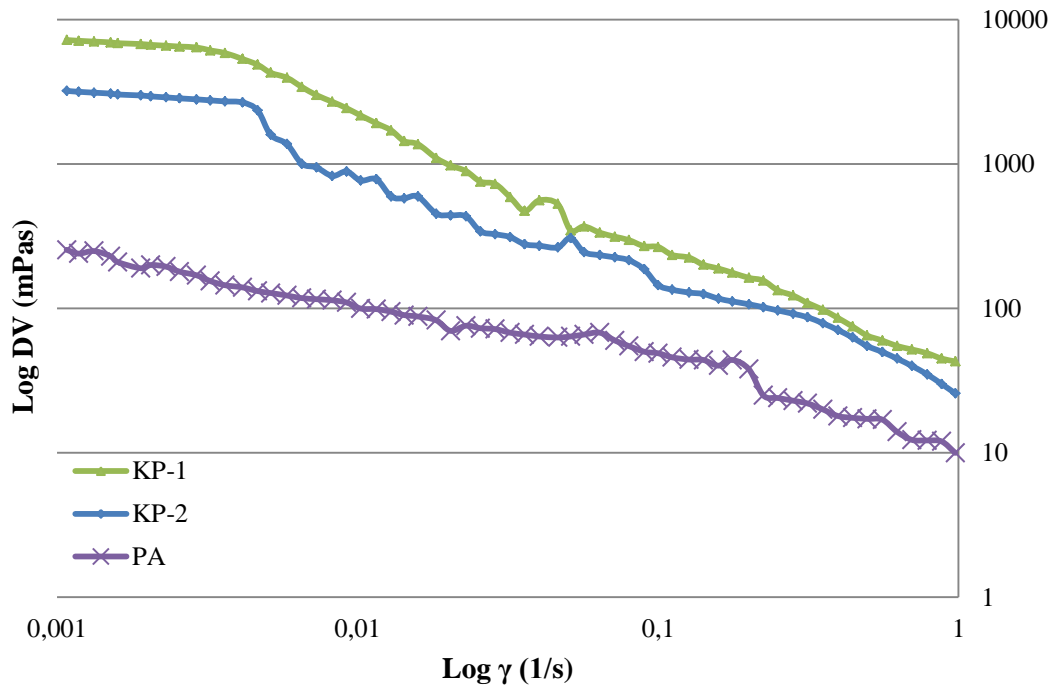
	Koncentráció, g/dm ³	KP-1	KP-2
Hidrodinamikaiátmérő, nm	5	110,9	92,1
Hidrodinamikaiátmérő, nm	10	112,1	94,73
Hidrodinamikaiátmérő, nm	15	314,2	224,1
Hidrodinamikaiátmérő, nm	20	325,1	235,3
Hidrodinamikaiátmérő, nm	25	516,2	486,4



4.15. ábra: Koncentráció hatásának vizsgálata

A koncentráció változás hatásának vizsgálata során megállapítottam, hogy a koncentráció növelése miatt is nagymértékben nőtt a részecskeméret. 10 g/dm³ feletti koncentráció esetén pedig ugrásszerűen tovább növekedett az átlagos micellaméret. 20 g/dm³ feletti koncentrációnál pedig már egy új, sokkal több molekula kapcsolódásával kialakuló szerkezet valószínűsíthető [147-150.].

A kialakult micelláris kolloid nyírási stabilitására jellemző viszkozitásgörbéket a 4.16. ábrán ismertettem.



4.16. ábra: Polimer és polimeres-tenzides oldatok viszkozitásgörbéje

A 4.16. ábrán látható dinamikai viszkozítások tendenciája alapján megállapítottam, hogy a vizsgált folyásmódosító polimert és a polimert és tenzid kompozícióit egyaránt tartalmazó oldatok nem newtoni viselkedést mutattak. A polimeres-tenzid oldatok esetén (KP-1 és KP-2) a görbék meredekség csökkenése intenzívebb volt, mint a folyásmódosító polimer (PA) viszkozítás görbéje esetén. Ez is a korábbi feltételezésem helyességét támasztotta alá, mert a kialakult polimer-tenzid asszociátumok nagyobb mérete könnyebben eshetett szét a nagyobb nyírási sebesség hatására.

Összességében tehát jelentős részecskeméret-növekedést okozó kölcsönhatást állapítottam meg a polimer és az alkalmazott tenzidek között. Emellett a tenzidoldatokban a kialakuló vegyes micella hidrodinamikai átmérőjének jellegzetes növekedését mutattam ki a hőmérséklet, illetve a tenzid koncentrációjának növelése függvényében. A reológiai vizsgálataim során kimutattam, hogy a részecskeméret-dinamikai viszkozítás összefüggés az előbbiekhöz hasonló növekedés trendjét

támasztotta alá. Azonban a kialakuló és átalakuló micellaszerkezetek jellemzőinek alaposabb megismerése mélyebb kolloidkémiai szerkezetvizsgálatokat igényel [151-158.].

4.5 Polimer-tenzid kompozícióik előszelekciójának komplex hatásvizsgálati módszere

Az új EOR célú tenzidek kifejlesztési költségeinek csökkentése céljából a saját fejlesztésű kísérleti termékek előzetes laboratóriumi minősítésére alkalmas vizsgálati módszerek kidolgozása is szükségessé vált. Céлом volt tehát a különböző összetételű tenzidelegyek előzetes minősítésére alkalmas, ún. szelekciós módszerek kiválasztása és alkalmazási lehetőségeinek vizsgálata volt. Emellett az ismertetett módszerekkel a felületaktív tulajdonságok és a tenzidek összetétele közötti összefüggéseket is tanulmányozni kívántam.

A nagylaboratóriumi kőolajkiszorítási teszthez algyői konszolidált magokat használtak fel. A kiszorítási vizsgálat körülményeit a 4.8. táblázatban, míg a mérésekhez felhasznált kőzet fizikai jellemzőit a 4.9. táblázatban ismertettem.

4.8. táblázat: A kiszorítási vizsgálat körülményei

Hőmérséklet	98 °C
Nyomás	20 bar
Algyői rétegvíz viszkozitása, mPas	0,2879 (98°C)
Kőolaj jele	Alg-892, A-2
Kőolaj viszkozitása, mPas	1,6 (98°C)

4.9. táblázat: A kőzet fizikai jellemzői

Kőzet típusa	Algyői konszolidált
Kőzetmag hossza, cm	20-24
Kőzetmag átmérője, cm	3,72-3,82
Porozitás	0,2-0,33
Áteresztőképesség, (mD)10 ⁻³ μm ³	40-120

A kőolajkiszorítási vizsgálat részletes leírását az *M3 jelű melléklet* tartalmazza.

Méréseim során az *4.10. táblázat* szerinti összetételű, két különböző típusú, azaz egy kétkomponensű (SM jelű) és egy háromkomponensű (ST jelű) tenzidkompozíció sorozatot vizsgáltam. A vizsgált kompozíciók mintasorozatát úgy állítottam össze, hogy az egyik nemionos tenzid komponensük kémiai összetételében a felületaktív tulajdonságokat domináns mértékben hordozó zsírsav-monoészter tartalom viszonylag jelentős arányban (88-97%-ban) volt jelen. A kétkomponensű (SM jelű) tenzidkompozíció esetén az anionos mellett lévő nemionos tenzid komponens, valamint a háromkomponensű (ST jelű) tenzidkompozíció esetén az anionos mellett lévő egyik nemionos tenzid komponens zsírsav-monoészter tartalmát tekintettem meghatározónak a felületaktív hatás szempontjából.

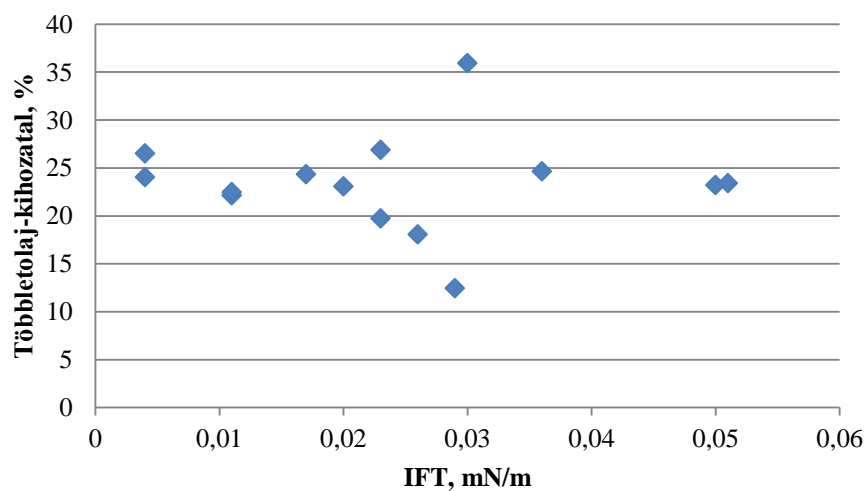
A többéves kutatási munka során világosan megfogalmazódott, hogy a drága és költséges, valamint igen nagy időigényű kőolajkiszorítási vizsgálatok számát le kell csökkenteni. Ezen kívül pedig célom volt a szakirodalmi közlemények alapján fontosnak ítélt szelekciós módszerekkel és az előbbieken bemutatott általam kidolgozott módszerekkel mért adatok kapcsolatát tanulmányozni.

A folyásmódosító polimert és a különböző komponens-összetételű nemionos tenzidet is tartalmazó kompozíciók vizes oldatainak gyakorlati felhasználási hőmérséklete 80-100 °C közötti. Ezért az SM és ST jelű tenzidek hatásvizsgálatait 80°C-on végeztem, a mérési adatokat pedig a *4.10. táblázatban* foglaltam össze.

4.10. táblázat: Tenzid- és polimer elegyeit tartalmazó oldatok vizsgálati adatai

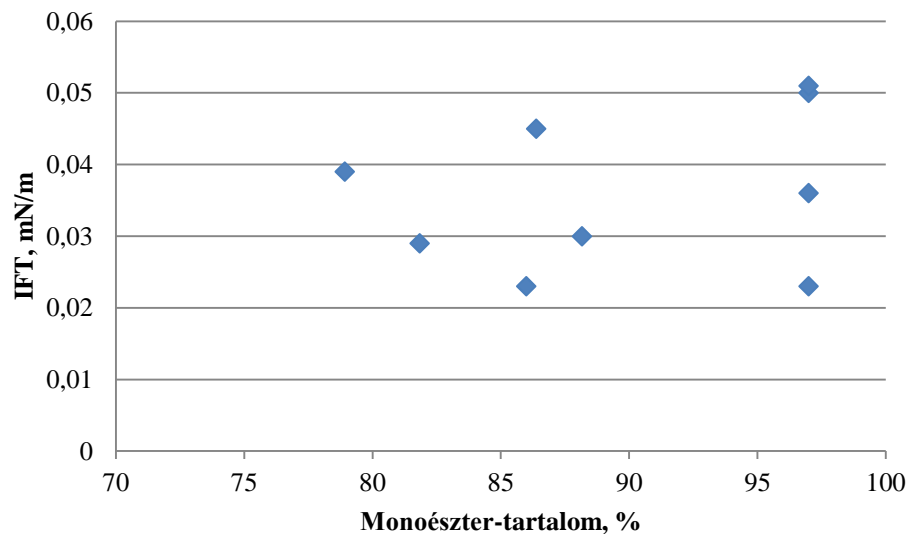
	PENONIONIC I jelű nemionos tenzidkompozíció		IFT, mN/m	EH 1h, 80°C, %	VRK mm	Többletolaj- kihozatal %
	Monoészter, %	Diészter, %				
	SM-1	88,2	4,1	0,03	100	25
SM-2	97,0	2,5	0,05	97,5	20	23,2
SM-3	81,9	16,9	0,029	10	15	12,5
SM-4	86,0	13,4	0,023	10	21	19,7
SM-5	78,9	15,1	0,039	50	16	-
SM-6	86,4	12,2	0,045	12,5	19	-
SM-7	97,0	2,5	0,051	95	14	23,4
SM-8	97,0	2,5	0,036	85	15	24,6
SM-9	97,0	2,5	0,023	40	16	26,9
ST-1	97,0	2,5	0,004	90	16	24,0
ST-2	97,0	2,5	0,026	97,5	9	18,1
ST-3	88,2	4,1	0,011	95	25	22,1
ST-4	88,2	4,1	0,02	97,5	26	23,1
ST-5	88,2	4,1	0,011	92	22	22,5
ST-6	86,4	12,2	0,017	80	14	24,4
ST-7	97,0	2,5	0,004	94	25	26,5

Az adatok első összehasonlítását a szakirodalomban több szerző által preferált IFT és az oldatok készítéséhez felhasznált nemionos tenzid kompozíciók monoészter-tartalma közötti esetleges összefüggés vizsgálata céljából végeztem (4.17. ábra).



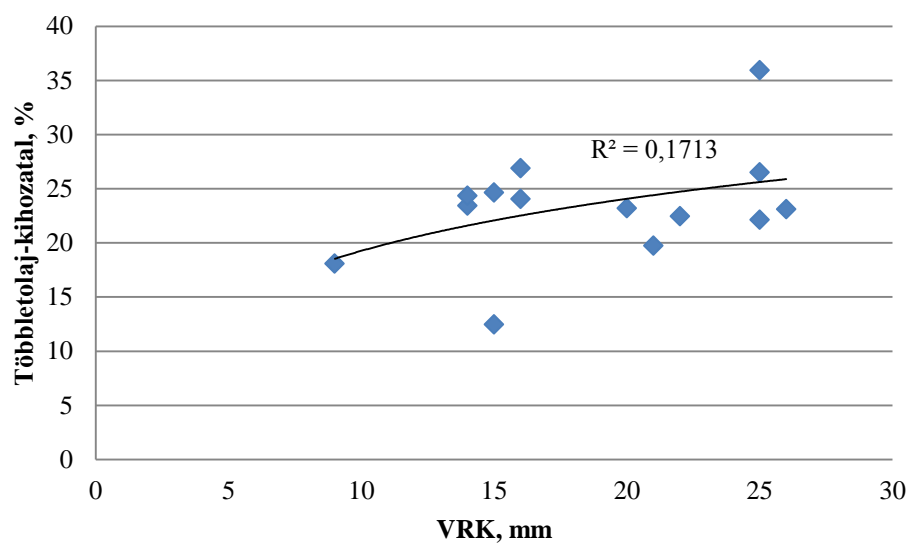
4.17. ábra: A határfelületi feszültség és a többletolaj-kihozatal közötti kapcsolat

A mérési adatok szórása alapján megállapítottam (4.17. ábra), hogy a tenzidkompozíciók határfelületi feszültsége és a kompozíció többletolaj-kihozatala között nincs egyértelmű korreláció annak ellenére, hogy az EOR témájú szakirodalmi közlemények többségében a határfelületi feszültség mérését tartják kulcsfontosságú jellemzőnek a tenzid hatékonyság szempontjából. [15.].



4.18. ábra: A monoészter tartalom és a határfelületi feszültség közötti kapcsolat

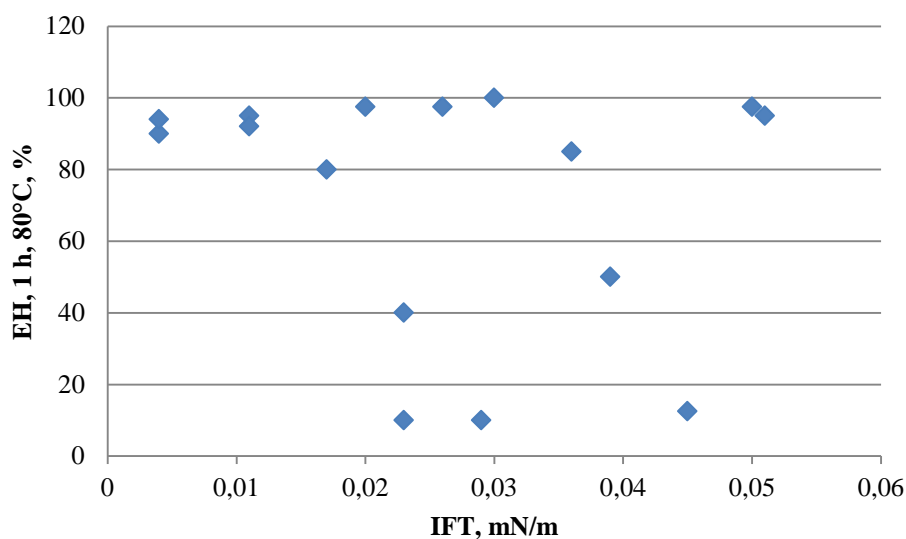
A mérési adatok közötti összefüggések további vizsgálata alapján azt is megállapítottam, hogy a nemionos tenzid összetételében lévő monoészter-tartalom és a kompozíció határfelületi feszültséget csökkentő hatása között sem lehetett egyértelmű korrelációt találni (4.18. ábra). Az adathalmaz, illetve a kőolaj-kiszorítási kísérletek adatai alapján (4.17. ábra) csak azt a következtetést lehetett levonni, hogy a 20% feletti olajkihozatalhoz tartozó IFT értékek túlnyomó többsége 0,06 mN/m alatt volt. Így az IFT 0,06 alatti értékének pozitív hatása a sikeres kémiai EOR technológia szempontjából megalapozottan valószínűsíthető. Ugyanakkor önmagában ez a jellemző nem bizonyult elegendőnek a hatékonyság szempontjából sikeres szelekcióhoz. A továbbiakban tehát az egyéb mért hatásjellemzők és a többletolaj kihozatal közötti összefüggést vizsgáltam (4.19. ábra).



4.19. ábra: A VRK és a többletolaj-kihozatal közötti kapcsolat

A 4.19. ábra alapján megállapítottam, hogy a VRK adatok és többletolaj kihozatal között telítési görbe szerint alakuló tendencia mutatható ki.

Az általános tapasztalatok alapján a laboratóriumi kőolaj-kiszorítási vizsgálati módszer tekinthető az EOR célú tenzidek legfontosabb osztályozási módszerének. Ezért ezen eredmények alapján a VRK módszer alkalmazása, illetve jelentősen olcsóbb és gyorsabb segédeszköz lehetne az EOR tenzidek kiválasztási folyamatában, ugyanakkor a VRK értékek viszonylag kis tartománya viszont bizonytalanná teheti az értékelést. Ezért további jellemzők bevonásával kerestem a szelekciós módszer megbízhatóságának növelési lehetőségét.



4.20. ábra: Az emulgeáló hatás és a határfelületi feszültség közötti kapcsolat az ST-jelű kompozíciók esetén

A vizsgált valamennyi kompozíció IFT értékeik 0,06 alattinak adódtak, így elméletileg ennek a tenzidkompozíció sorozatnak a tagjai is alkalmasak lehetnek többletolaj kihozatalra. A mérési adatok szerint (4.20. ábra) az emulgeáló hatás és felületi feszültség között azonban nem volt egyértelmű tendencia. Az adatokat összevetve a korábban mértekkel megállapítottuk, hogy az alkalmazott módszerek tehát önmagukban nem alkalmasak az EOR célú tenzidek megbízható kiválasztásához [159-161.].

4.5.1 Tenzidek jellemzése összesített értékszámmal

Az előző 4.5. fejezet alapján könnyen belátható, hogy az egyes jellemzők között egyértelmű és szoros korrelációt nem lehetett megállapítani. Ezért azt az utat választottam, hogy egy komplex, több tenzid tulajdonságot is figyelembe vevő módszer kidolgozási lehetőségét is megvizsgáltam.

Az előbbieken bemutatott három felületaktív hatásjellemző felhasználásával és az adatok statisztikai elemzése alapján egy új, a hatékonyságot jellemző összetett értékszámot (CE) definiáltam, mellyel eredményesebben kívántam szelektálni az EOR

célra előállított tenzidkompozíciókat. Az értékszámot definiáló alábbi egyenlettel a tenzidek jellemzésére alkalmazott felületaktív tulajdonságokat vettem figyelembe (3. egyenlet). Az értékszám megadásánál elsődleges szempontom az volt, hogy a kémiai EOR alapelvét figyelembe véve, tehát jó olajlemosó hatással, jó emulgeáló kapacitással és kis határfelületi feszültséggel rendelkezzen a szelektált tenzidkompozíció. Ezeket a szempontokat figyelembe véve definiált egyenlet a következő:

$$CE = \frac{VRK \cdot a \cdot EH}{IFT^{b \cdot c}} \quad (3)$$

ahol: a, b, c konstansok

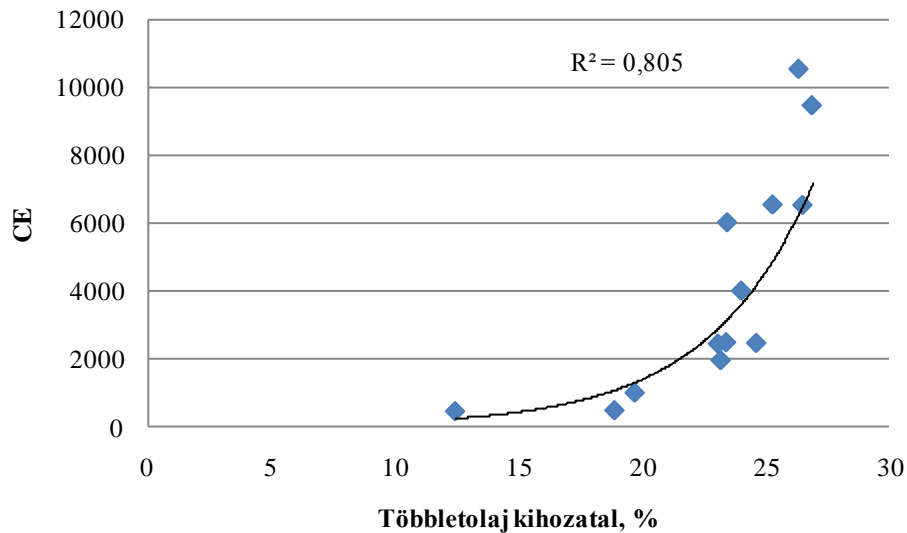
Ezután az értékszámot definiáló egyenletben szereplő konstansok értékeit meghatároztam, mely során figyelembe vettem a mért tenzid tulajdonságok lehetséges, maximális szám értékét is (4. és 5. egyenlet).

$$CE = \frac{VRK \cdot 0,25 \cdot EH}{IFT^2 \cdot 100} \quad (4)$$

$$CE = \frac{0,0025 \cdot VRK \cdot EH}{IFT^2} \quad (5)$$

A CE értékszám és a többletolaj hozam közötti összefüggés (4.21. ábra) alapján megállapítottam, hogy minél magasabb az értékszám, annál nagyobb többletolaj-kihozatalt értünk el a vizsgált tenzidkompozícióval.

Megjegyzem, hogy más típusú tenzidkompozíciónál várhatóan akár más is lehet a CE értékszám olajkihozatal-görbe, ezért ezen adatok alapján még nem lehet egy általánosan elfogadott határértéket megállapítani, amely felett megfelelő hatásúnak becsülhető a vizsgált tenzidkompozíció.



4.21. ábra: A CE érték és a többletolaj-kihozatal közötti kapcsolat az SM és az ST-jelű kompozíciók esetén

Ugyanakkor megállapítottam, hogy a CE érték növekedésével egyértelműen nőtt a kőolaj-kiszorítási hatások. Bár a relatív közepes korrelációs együttható még mindig csak átlagos összefüggést jelent, a több hatásjellemző értékének összesítése mégis az együttható növekedését tette lehetővé. Ezzel a komplex minősítési módszerrel tehát csökkenthető a tenzidek szelekciója során elvégzendő mérések száma, ami időtakarékos és költséghatékonyabb kutatást eredményezhet.

Az eredmények egyben arra is utalnak, hogy az egyes hatásjellemzők nem függetlenek egymástól és az olajkiszorítási hatékonyságuktól. Így az összesítő értékszám továbbfejlesztése során az összefüggés szorosságának fokozása érdekében újabb hatásjellemzők mérésére és beépítésére kívánok kísérletet tenni.

Összefoglalva EOR célú tenzidek minősítésére és szelekciójára alkalmas módszereket mutattam be; amelyben az egyes módszerek között nem minden esetben találtam egyértelmű és szoros korrelációt. Az új, összetett módszer segítségével a tenzidek, illetve tenzidkompozíciók EOR szempontú tenzidek nagylaboratóriumi hatékonysága becsülhető és az egyes felületaktív tulajdonságok között különböző szintű korrelációkat határoztam meg. Az eddigi nagyszámú kísérleti minta vizsgálata alapján a bemutatott komplex minősítési módszer alkalmazása esetén becsléseim szerint kevesebb, mint tizedére csökkenthető a tenzidek szelekciója során alkalmazott

nagynyomású olajkiszorítási modellkísérletek mérésszáma, amely az eddiginél időtakarékosabb és költséghatékonyabb kutatást tesz lehetővé [162-164.].

5. ÖSSZEFOGLALÁS

Kutatási munkám során kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmas tenzidek szelekciós módszereinek kidolgozásával és vizsgálatával foglalkoztam. Az általam kidolgozott vagy továbbfejlesztett módszerekkel és az ismert laboratóriumi módszerekkel különböző összetételű tenzidek, illetve tenzidkompozíciók tulajdonságait vizsgáltam. Doktori értekezésem szakirodalmi részében áttekintettem a kémiai harmadlagos kőolajkitermeléshez alkalmazott tenzidek legfontosabb fejlesztési tendenciáit, bemutattam az erre a célra alkalmazott tenzidek és adalékok legfontosabb típusait, kiemelten tárgyalva a tenzidek vizsgálatára vonatkozó ismereteket.

A szakirodalmi összefoglaló értékelése alapján megállapítottam, hogy a kémiai harmadlagos kőolajkitermelési célokra előállított nemionos tenzidek elsődleges és legfontosabb szűrővizsgálata az IFT mérés, amely azonban önmagában a hatékony laboratóriumi szelekcióhoz nem elegendő. Így a hazai K+F munkához újabb minősítési, illetve szelekciós vizsgálatok kifejlesztésére volt szükség.

A kísérleti munka első részében az általam kidolgozott módszereket ismertettem. Kidolgoztam a repcezsírsav-DEA reakciótermék összetétel vizsgálatára alkalmas műszeres analitikai módszert. A módszerrel meghatározható a lejátszódó reakciók konverziója és a reakciótermékek összetétele.

A tenzidkompozíciók előállítására felhasznált nemionos tenzidek egyik fontos tulajdonságának a HLB (Hidrofil-Lipofil egyensúly) értékének meghatározására alkalmas analitikai módszert továbbfejlesztettem. A korábbi titrimetriás mérési módszert korszerű, a pontosabb végpontjelzésre alkalmas műszeres analitikai mérőműszer használatával egészítettem ki. Megállapítottam, hogy a nemionos tenzidek HLB értékének növekedése során növekszik a nemionos tenzideket is tartalmazó tenzidkompozíciók vízben való oldhatósága. Igazoltam, hogy a mért HLB értékek az empirikus módszerrel meghatározott HLB értékekkel összehasonlítva szorosabb kapcsolatban vannak a szakirodalmi közlések szerinti HLB értékekkel.

A tenzidkompozíciók vizes oldatának részecskeméret illetve részecskeméret-eloszlásának meghatározására alkalmas mérési módszert dolgoztam ki. Megállapítottam, hogy a laboratóriumi kőolajkiszorítási alkalmazástechnikai vizsgálatok szerint kiemelkedő hatásúnak ítélt tenzidkompozíciók részecskeméret-tartománya 40-800 nm közötti. A vizsgált tenzidek és folyásmódosító polimer között kölcsönhatást mutattam ki. Igazoltam, hogy a kialakult polimer-tenzid asszociátum részecskeméret növekedése a polimer és a tenzid közötti erős kölcsönhatást mutatja. Rotációs viszkoziméterrel meghatározott folyásgörbék alapján ugyanezen tendenciát határoztam meg.

Felismertem, hogy a tenzidkompozíciók az alkalmazott folyásmódosító polimerrel eltérő erősségű és stabilitású kölcsönhatásokat alakítottak ki. Kimutattam, hogy a különböző anionos és nemionos tenzidek felhasználásával előállított tenzidkompozíciók és a folyásmódosító polimer között kialakuló kölcsönhatásból adódó viszkozitásnövekedés mértéke nem additív, hanem mintegy ötszörös nagyságú a kis nyírási sebesség tartományában. Megfigyeltem, hogy a vizsgált tenzidkompozíciók részecskemérete hőmérsékletnövelés hatására nem változik jelentős mértékben, a tenzidkompozíció folyásmódosító polimerrel alkotott asszociátumának a mérete azonban jelentősen nőtt. Megfigyeltem, hogy a folyásmódosító polimert is tartalmazó tenzidoldatokban a tenzidkompozíció koncentrációjának növelésével a kialakult asszociátum mérete lépcsőzetesen nőtt. Bebizonyítottam, hogy a polimer-tenzid kölcsönhatás a vizsgált esetekben a reológiai mérésekkel is alátámasztható volt.

A kísérleti munka második szakaszában az új szelekciós módszerekkel elvégzett mérések eredményeit ismertettem. A kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre (polimeres-tenzides elárasztás) alkalmas tenzidkompozíciók új szelekciós vizsgálati módszerét dolgoztam ki. Megállapítottam, hogy a kémiai EOR célú tenzidek szelekciójára fizikai-kémiai, kőolajipari és reológiai vizsgálati módszereket célszerű alkalmazni. Igazoltam, hogy a tenzidkompozíciók sikeres szelekciója csak abban az esetben lehetséges, ha mindhárom típusú módszerrel kielégítő hatékonyságot mutatnak. Kimutattam, hogy az egyes módszerekkel meghatározott értékek egymás közötti kapcsolata az esetek többségében nem mutatható ki.

A Tanszék több mint tíz éve foglalkozik CEOR célú tenzidek kutatás-fejlesztésével. A kifejlesztett tenzideket a MOL Nyrt Termelés Technológia által végzett mezőkísérletek során sikeresen alkalmazták. A jelen dolgozat tárgyát képező módszerfejlesztések és a szelekciós folyamat bemutatása a korábbi együttműködés folytatását jelenti.

6. ÚJ TUDOMÁNYOS EREDMÉNYEK

1. A tenzidkompozíciók előállítására felhasznált nemionos tenzidek egyik fontos tulajdonságának a HLB (Hidrofil-Lipofil egyensúly) értékének meghatározására alkalmas eddigi analitikai módszert továbbfejlesztettem. Ennek során a korábbi titrimetriás mérési módszert korszerű műszeres analitikai mérőműszerrel egészítettem ki.

- a. Igazoltam, hogy a továbbfejlesztett módszerrel meghatározott HLB értékek az empirikus módszerrel meghatározott HLB értékekkel összehasonlítva szorosabb kapcsolatban vannak a szakirodalmi előírások szerint számított HLB értékekkel. Korreláció analízis útján bemutattam, hogy a kísérleti HLB érték az irodalmi értéktől való eltérése kisebb, mint 5%.

2. A folyásmódosító polimert és kísérleti tenzidkompozíciókat tartalmazó vizes oldatban lévő kolloid tenzid micellák méretének, illetve részecskeméret-eloszlásának meghatározására alkalmas dinamikus fényszórás elvén alapuló mérési módszert dolgoztam ki.

- a. Megállapítottam, hogy a laboratóriumi kőolajkiszorítási alkalmazástechnikai vizsgálatok szerint kiemelkedő hatásúnak ítélt tenzidkompozíciók részecskeméret-eloszlása 40-800 nm tartományban helyezkedik el.
- b. A vizsgált tenzidek és folyásmódosító polimer között kölcsönhatást mutattam ki, amit a polimer-tenzid asszociátum részecskeméretének regisztrált növekedésével sikerült alátámasztani.

3. Felismertem, hogy a tenzidkompozíciók az alkalmazott folyásmódosító polimerrel különböző szerkezetű polimer-tenzid asszociátumot képeznek.

- a. Kimutattam, hogy a különböző anionos és nemionos tenzidek felhasználásával előállított tenzidkompozíciók és a folyásmódosító polimerrel létrejött

asszociátumok különböző szerkezetűek. A koncentráció növekedésével gyarapodó részecskeszám asszociációjával 10 g/dm^3 –nél nagyobb koncentráció esetén új micellaszerkezet alakul ki (224nm és 314nm), majd 20 g/dm^3 –nél nagyobb koncentrációknál a növelt méretű micellákból növelt méretű, feltehetően újabb szerkezetű asszociátumok (486nm és 516nm) keletkeznek. Ezt a feltételezést reológiai mérések támasztják alá.

- b. Megfigyeltem, hogy a vizsgált folyásmódosító polimert nem tartalmazó tenzidkompozíciók részecskemérete hőmérséklet növekedés hatására kevesebb, mint 5%-os növekedést mutatnak, míg a tenzidkompozíció a folyásmódosító polimerrel alkotott asszociátumának a mérete jelentősen, mintegy négyszeresére nőtt, amit reológiai mérésekkel is sikerült alátámasztani.

4. Bevezettem a valós tárolóréteg körülményeit közelítő vizsgálati kondíciókat miszerint a modellméréseket algyői kőzetörlemény és rétegvíz felhasználásával és a tároló hőmérsékletéhez közeli hőmérsékleten végezve, a szelekciós módszereket az olajkimosóhatás és az emulgeáló hatás esetében is továbbfejlesztettem.

- a. Kimutattam, hogy a korábban végzett úgynevezett modell körülmények közötti vizsgálatok eredményei eltérnek a valós körülményeket közelítő vizsgálatok eredményeitől.
- b. Megállapítottam, hogy az egyes módszerekkel meghatározott tulajdonságok (IFT (Határfelületi feszültség), EH (Emulgeáló hatás), VRK (Olajkimosó hatás)) a kőolajkiszorítási vizsgálatok eredményeivel közvetlenül nem hozhatók kapcsolatba.

5. Vizsgálati módszert dolgoztam ki a kémiai harmadlagos, polimeres-tenzides elárasztáson alapuló kőolajkitermelésre alkalmas tenzidkompozíciók laboratóriumi minőségi szelekciójára.

- a. Megállapítottam, hogy a kémiai EOR célú tenzidek szelekciójára fizikai-kémiai, kőolajipari és reológiai vizsgálati módszereket együttesen célszerű alkalmazni.

Igazoltam, hogy a tenzidkompozíciók sikeres szelekciója csak abban az esetben lehetséges, ha a kiválasztott kompozíciók mindhárom típusú módszerrel kielégítő hatékonyságot mutatnak.

- b. A kidolgozott módszerekkel meghatározott eredmények megközelítőleg tizedére csökkentették az elvégzendő hatásvizsgálatok számát.
- c. Bevezettem a CEOR célú tenzidkompozíciók előszelekciójára felhasználható egyenletet, amely három mért tulajdonság alapján lehetővé teszi az adott tenzidkompozícióval elérhető kőolajkihozatal becslését.

$$CE = \frac{0,0025 \cdot VRK \cdot EH}{IFT^2} \quad (R^2=0,805)$$

Ahol: CE, dimenziómentes összértékszám
VRK, olajkimosóhatás, mm
EH, emulgeáló hatás, %
IFT, határfelületi feszültség, mN/m

7. NEW SCIENTIFIC RESULTS

1. The author has modified the conventional analytical method for the determination of the HLB (hydrophilic-lipophilic balance) value which is an important property of applied non-ionic surfactants used in surfactant mixtures. The previous titration method was completed with modern instrumental end point detection with the change of the carcinogenic benzene solvent with cyclohexane.

a. It has proved that the HLB values determined with the developed method compared to the empirical HLB values were closely connected with the calculated HLB values according to the literature standards. It was presented by the correlation analysis where the deviation of the experimental HLB value from the calculated HLB value was less than 5%.

2. The author has developed a suitable method to determine the size and size distribution of colloid micelles in aqueous solutions that contained the flow modifier polymer and surfactants mixtures by light scattering.

a. It was found that the size distribution of the efficient surfactants mixtures by crude oil flooding laboratory tests were located in the 40-800 nm range.

b. Interactions between the surfactants and flow modifier polymer were detected, which by a significant increase of particle sizes of the polymer-surfactant associates were confirmed.

3. It was realized that the polymer-surfactant associates of the surfactants mixtures and the flow modifier polymer have different structures.

a. It was demonstrated that the surfactants mixtures that were created from the flow modifier polymer and variety of anionic and nonionic surfactants are different structure. It was proved by the concentration increases with the number of particles. Above the concentration of 10 g/dm^3 micelle structure was formed

(between 224 nm and 314 nm), and at more than 20 g/dm³ concentration by further increased size of the micelles associates (between 486nm and 516 nm) were formed. This hypothesis was supported by the results of rheological measurements.

b. It was observed that the solvated particle size of surfactant mixtures without the flow modifier polymer content have increased with increasing temperatures only less than a 5%, while the size of associates created from the surfactants mixtures and the flow modifier polymer increased about four-fold, that has been supported by the results of rheological measurements as well.

4. In the development of the test methods the approximate real conditions of reservoir conditions were introduced. These were the model measurements with Algyő stone fines and brine and the reservoir temperatures in the new test methods for the determination of oil flushing effect and the emulsifying effect as well.

a. It was demonstrated that the results of the tests carried out by the previously model results significantly differ from that of results obtained by the real conditions approximating tests.

b. It was found that some of the individual properties defined methods (IFT (Interfacial tension), EH (Emulsifying effect), TLC (Oil flushing effect)) with the results of the core flooding test could not be related.

5. A new evaluating system was created by using the results of three different test methods for selection of surfactants for chemical enhanced oil recovery.

a. It was found that for the selection of chemical EOR surfactants one physical-chemical and two other special testing methods should be used together. It was proved that the successful selection of surfactants mixtures could be only possible if the selected compositions show a satisfactory efficiency obtained by all three methods in the case.

b. By the use of the developed methods the number of performed measurement can be approximately one-tenth reduced.

c. A new equation was introduced which may be used for the selection of CEOR surfactants and by the estimation of the additional, available oil recovery based on a summarized rating number (CE) calculated from three measured properties of the experimented surfactants.

$$CE = \frac{0,0025 \cdot VRK \cdot EH}{IFT^2} \quad (R^2=0,805)$$

where: CE, Complex Evaluate number, dimensionless

VRK, Oil Flushing Effect, mm

EH, Emulsifying effect, %

IFT, Interfacial tension, mN/m

A kutatási eredmények ipari hasznosítása

Kutatók és ipari szakemberek közreműködésével harmadlagos kőolaj-kitermelés céljára előállított kísérleti tenzidek laboratóriumi hatásvizsgálati módszerét dolgoztam ki, amely részét képezi a saját fejlesztésű és a kereskedelmi forgalomban kapható tenzidkombinációk előzetes szelekciójának.

Az új, többféle tenzidtulajdonság mérésén alapuló összetett módszer segítségével a tenzidek, illetve tenzidkompozíciók EOR szempontú hatékonysága a kutatás első laboratóriumi fázisában becsülhető. Az egyes felületaktív tulajdonságok együttes értékelésén alapuló komplex minősítési módszer használatával csökken a tenzidek szelekciója során alkalmazott mérések száma, amely időtakarékos és költséghatékonyabb kutatást eredményezett.

Az új előszelekciós módszerrel kiválasztott tenzidkompozíciók szélesebb körű hatásvizsgálatainak eredményei alkalmasnak bizonyultak további ipari méretű kísérletekben való felhasználásra. A kiválasztott tenzideket a jövőben a MOL-Lub Kft gyártja 1000 t nagyságrendű mennyiségben.

FELHASZNÁLT IRODALOM

- [1.] Milton J. Rosen: Surfactants and interfacial phenomena, *John Wiley & Sons I. P.*, 2004.
- [2.] Laurier L. Schramm: Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry, *Cambridge University Press*, 2000.
- [3.] Charlie Scrimgeour: Chemistry of Fatty Acids, *Scottish Crop Research Institute Dundee*, 2005.
- [4.] Lakatos István: A kőolaj és földgáz termelésének perspektívája a XXI. században, *Magyar Tudományos Akadémia*, 2009.
- [5.] Lakatos István: Kőolaj és földgáz termelésének és felhasználásának perspektívája a XXI. században; *Magyar Tudományos Akadémia*; 2012.
- [6.] Lakatos István: Fosszilis természeti erőforrások szerepe a magyar nemzetgazdaságban, *Műszaki Földtudományi Közlemények*, 84, 1, 2013, pp. 7–25.
- [7.] Technica Petroleum Services Ltd, Enhanced Oil Recovery, Suite 2500, 530 – 8th Avenue S.W. Calgary, Alberta, 2001.
- [8.] T. R. French, T. E. Burchfield: Design and Optimization of Alkaline Flooding Formulations, *SPE/DOE 20238*
- [9.] Ahmad Al Adasani, Baojun Bai: Analysis of EOR projects and updated screening criteria; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 79, 10–24, 2011.
- [10.] International Energy Agency: World energy outlook 2012; 2012.
- [11.] Dr. Pápay József: *Development of Petroleum Reservoirs. Theory and Practice*, 2003.
- [12.] Pápay József: Szénhidrogén telepek művelési technológiáinak szinergiája; *Bányászati és Kohászati Lapok, Kőolaj és földgáz*, 3, 1, 2005.
- [13.] Pápay J.: Kőolaj-és földgáztelepek kitermelési eljárásai és azok hatékonysága, *MTA-székfoglaló*, Budapest, 2004. november 23.
- [14.] James J. Sheng: Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice, *Gulf Professional Publishing*, 2010.

- [15.] Benyamin Yadali Jamaloei: Insight into the Chemistry of Surfactant-Based Enhanced Oil Recovery Processes; *Recent Patents on Chemical Engineering*, 2, 1-10, 2009.
- [16.] US 4894173
- [17.] Scramm, L.L., Ayasse, C., Mannhardt, K., Novosad, J.J.: US5060727
- [18.] Balzer, D.: US 4917808 (1990)
- [19.] Current, S.P.: US5110487 (1992)
- [20.] DiLullo, A., Marcotullio, A., Borgarello, E.: US5445179 (1995)
- [21.] Yesung, O., Sungnan, N.: US 20006/022834 (2000)
- [22.] Berger, P.D., Berger, C.H.: US2008/0176772 (2006)
- [23.] Shpakoff, P.G., Raney, K.H.: US 2007/7229950 (2007)
- [24.] Berger, P.D., Berger, C. H., Cao, G., Hsu, O.: US 2008/0176772 (2008)
- [25.] US 7,770,641
- [26.] George J. Hirasaki, Clarence A. Miller, Maura Puerto: Recent Advances in Surfactant EOR, *SPE 115386*, 2011.
- [27.] Levitt, D.B., Jackson, A.C., Heinson, C., Britton, L.N., Malik, T., Varadarajan, D., and Pope, G.A. 2009. Identification and evaluation of high-performance EOR surfactants, *SPE Res. Eval. Eng.*, 12(2), 243-253. (SPE-100089-PA)
- [28.] Liu, S., Li, R.F., Miller, C.A., and Hirasaki, G.J. 2010. Alkaline/Surfactant/Polymer Processes: Wide Range of Conditions for Good Recovery, *SPEJ*, 15, 282-293. (SPE-113936-PA)
- [29.] Puerto, M., Hirasaki, G.J., and Miller, C.A. 2010 Surfactant systems for EOR in high-temperature, high-salinity environments, *SPE-129675 presented at SPE Symposium on Improved Oil Recovery*, Tulsa, 2010
- [30.] Anderson, G.A., Delshad, M., King, C.B., Mohammadi, H, Pope, G.A. 2006. Optimization of Chemical Flooding in a Mixed-Wet Dolomite Reservoir, *SPE 100062 presented at the SPE/DOE IOR Symp.*, Tulsa, OK, 22-26 April 2006
- [31.] Tóth János-Bódi Tibor: EOR módszerek, *Miskolci Egyetemi Kiadó*, 2008.
- [32.] Gesztesi Gy., Tóth J., Török J., Mating B.: Elméleti megfontolások és vizuális megfigyelések a felületaktív anyagok olajkiszorításánál, *OMBKE XXIII. Vándorgyűlés és kiállítás*, Tihany, 1996.

- [33.] Shaw, D. J.: Bevezetés a kolloid- és felületi kémiába, *Műszaki Könyvkiadó*, Budapest, 1986.
- [34.] Drew Myers: Surfactant science and technology, *Wiley-Interscience*, 2006.
- [35.] M. El-Batanoney, Th. Abdel-Moghny, M. Ramzi: The Effect of Mixed Surfactants of Enhancing Oil Recovery, *Journal of Surfactants and Detergents* 2, 201-205, 1999
- [36.] Bernardt P. Binks: Modern aspects of emulsion science, *The royal society of chemistry*, 1998.
- [37.] Xiaodong Zhou, Mingzhe Dong, Brij Maini: The dominant mechanism of enhanced heavy oil recovery by chemical flooding in a two-dimensional physical model; *Fuel* 108, 261–268, 2013.
- [38.] Saleem Qadir Tunio, Abdul Haque Tunio, Naveed Ahmed Ghirano, Ziad Mohamed El Adawy: Comparison of different enhanced oil recovery techniques for better oil productivity, *International Journal of Applied Science and Technology*, 1, 5, 2011.
- [39.] Khine Yi Mya, Alexander M. Jamieson, Anuvat Sirivat: Interactions between the nonionic surfactant and polyacrylamide studied by light scattering and viscometry, *Polymer* 40, 5741-5749, 1999.
- [40.] Adam K. Flaaten, Quoc P. Nguyen, Gary A. Pope, Jieyuan Zhang: A systematic laboratory approach to low-cost, high-performance chemical flooding, *Reservoir Evaluation & Engineering SPE*, 2009 october
- [41.] Dingwei Zhu, Jichao Zhang, Yugui Han, Hongyan Wang, Yujun Feng: Laboratory study on the potential EOR use of HPAM/VES hybrid in high-temperature and high-salinity oil reservoirs, *Journal of Chemistry*, Volume 2013
- [42.] Mohammad Yunus Khan, Abhijit Samanta, Keka Ojha, Ajay Mandal: Interaction between aqueous solutions of polymer and surfactant and its effect on physicochemical properties, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3: 579-585, 2008
- [43.] Abhijit Samanta, Keka Ojha, Ashis Sarkar, Ajay Mandal: Surfactant and surfactant-polymer flooding for enhanced oil recovery, *Advances in Petroleum Exploration and development*, 2, 13-18, 2011

- [44.] H.A. Nasr-El-Din, B.F. Hawkins, K.A. Green: Recovery of residual oil using the alkali/surfactant/polymer process: effect of alkali concentration, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6, 4, 1992, 381–401
- [45.] P. D. Berger, C. H. Lee: Ultra-low Concentration Surfactants for Sandstone and Limestone Floods, SPE-75186-MS, *SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium, 13-17 April, Tulsa, Oklahoma, 2002*
- [46.] Y. Wu, P. Shuler, M. Blanco, Y. Tang, and W.A. Goddard: A Study of Branched Alcohol Propoxylate Sulfate Surfactants for Improved Oil Recovery, SPE-95404-MS, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 9-12 October, Dallas, Texas, 2005*
- [47.] Yiangying Wu, Yuming Xu, Tadeusz Dabros, Hassan Hamza: Development of a method for measurement of relative solubility of nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232, 2004, 229–237
- [48.] H.A. Barnes, J. F. Hutton, K. Walters: Bevezetés a reológiába, *Elsevier* 1989.
- [49.] Alexander Ya. Malkin: Rheology fundamentals, *ChemTec Pub.*, 1994.
- [50.] K.S.Birdi: Surface and colloid chemistry, Principles and applications, *CRC Press Taylor and Francis Group*, 2010.
- [51.] E. D. Goddard and K. P. Ananthapadmanabhan: Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, *CRC Press, Boca Raton, FL*, 1993, pp. 1-427,
- [52.] J. T. Ball, M. S. Pitts: Effect of Varying Polyacrylamide Molecular Weight on Tertiary Oil Recovery From Porous Media of Varying Permeability, SPE-12650-MS, *SPE Enhanced Oil Recovery Symposium, 15-18 April, Tulsa, Oklahoma, 1984*
- [53.] Gan-Zuo Li, Jian-Hai Mu, Ying Li, Shi-Ling Yuan: An experimental study on alkaline:surfactant:polymer flooding systems using nature mixed carboxylate, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173 (2000) 219–229
- [54.] Michael Bockisch: Fats and Oils Handbook, *AOCS Press*, 1998.
- [55.] Z. Jeirani, B. Mohamed Jan, B. Si Ali, I.M. Noor, C.H. See, W. Saphanuchart: Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery, *Industrial Crops and Products* 43 (2013) 6–14

- [56.] S. Gryglewicz, W. Piechocki, G. Gryglewicz: Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats, *Bioresource Technology*, 87,35-39, 2003.
- [57.] X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, P.B.Hertz: Preparation and characterization of bio-diesels from various bio-oils, *Bioresource Technology*, 80, (2001), 53-62
- [58.] M. Bahadir, J. Krahl, B. Ondruschka, B. Ralle: Biodiesel, 2004.
- [59.] Magyar Éva: Emulziós szerkezetű zsírkészítmények funkcionális tulajdonságait meghatározó tényezők, *Olaj, szappan, kozmetika*, 50, 6, 2001.
- [60.] S. Gryglewicz, K. Grabas and G. Gryglewicz: Use of vegetable oil and fatty acid methyl esters in the productions of spherical activated carbons, *Bioresource Technology*, 213-218, December 2000.
- [61.] Bakó Péter, Fogarassy Elemér, Keglevich György: Szerves vegyipari technológiák, *Typotex Kiadó*, 53-62, 2011.
- [62.] L. Yan-Yeung, *Current Opinion in Colloid and Interface Sci.* 7, 267,2002.
- [63.] H. L. Halliday, History of Surfactant from 1980, *Biol Neonate*, 87, 317–322, 2005.
- [64.] F. M. Menger, J. S. Keiper, Gemini Surfactants, *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 1906-1920, 2000.
- [65.] Frank D. Gunstone: Vegetable oils in food technology: Composition, Properties and Uses, *Blackwell Publishing*, 1-17, 2002.
- [66.] <http://soystats.com/international-world-vegetable-oil-consumption/>
- [67.] S. L. Dmytryshyn, A. K. Dalai, S. T. Chaudhari, H. K. Mishra, M.J. Reaney: Synthesis and characterization of vegetable oil derived esters: evaluation for their diesel additive properties, *Bioresource Technology* 92, 55–64, 2004.
- [68.] F. M. Menger, C. A. Littau, Gemini-Surfactants: Synthesis and Properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 113, 1451–1452, 1991.
- [69.] Stefan Iglauer, Yongfu Wu, Patrick Shuler, Yongchun Tang, William A. Goddard III: New surfactant classes for enhanced oil recovery and their tertiary oil recovery potential, *Journal of Petroleum Science and Engineering* 71, 23–29, 2010.

- [70.] M. El-Batanoney, Th. Abdel-Moghghny, M. Ramzi: The Effect of Mixed Surfactants of Enhancing Oil Recovery, *Journal of Surfactants and Detergents* 2, 201-205, 1999.
- [71.] Z. Jeirani, B. Mohamed Jan, B. Si Ali, I.M. Noor, C.H. See, W. Saphanuchart: Formulation, optimization and application of triglyceride microemulsion in enhanced oil recovery, *Industrial Crops and Products* 43, 6–14, 2013.
- [72.] Nagy Roland: Nemionos tenzidek folyadékromatográfiás vizsgálata, Szakdolgozat, *Pannon Egyetem*, 2010.
- [73.] Skoog, D.A.: Principles of Instrumental Analysis, 6th ed.; *Thompson Brooks/Cole*: Belmont, 28, 2006.
- [74.] Yiangying Wu, Yuming Xu, Tadeusz Dabros, Hassan Hamza: Development of a method for measurement of relative solubility of nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 232, 229–237, 2004.
- [75.] Paul Becher: Emulziók, *Műszaki Könyvkiadó*, Bp. 1965.
- [76.] ICI Americas Inc.: The HLB SYSTEM, a time-saving guide to emulsifier selection, *ICI*, 1994.
- [77.] AkzoNobel: HLB and Emulsification, 2008.
- [78.] Philip Haw: The HLB System, A time saving guide to surfactant; Presentation to the Midwest chapter of the *Society of Cosmetic Chemists*, 2004.
- [79.] Michael J. Sadar: Turbidity Science, *Technical Information Series—Booklet* 11, 2003.
- [80.] Paul D.I. Fletcher, Jane S. Morris: Turbidity of oil-in-water microemulsion droplets stabilised by nonionic surfactants, *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 98, 147-154, 1995.
- [81.] W. W. Yau, J. J. Kirkland, D.D.Bly: Modern size-exclusion liquid chromatography, *John Wiley&Sons*, 2007.
- [82.] A. Hensel, M. Rischer, D. Di Stefano, I. Behr, E. Wolf-Heuss: Full chromatographic characterization of nonionic surfactant polyoxyethylene glycerol trioleate, *Pharmaceutica Acta Helvetiae*, 72, 1997.
- [83.] László Elemér, Réczey István: Növényolajok, mint megújuló nyersanyagok felhasználása nem élelmiszer célokra, *Olaj, Szappan, Kozmetika*, 49, 104-109, 2000.

- [84.] Fekete Jenő: Folyadékkromatográfia elmélete és gyakorlata, *Merck*, Budapest, 2006.
- [85.] Fekete Jenő: A folyadékkromatográfia fejlesztési irányzatai, *Merck*, Budapest, 2008.
- [86.] W. W. Yau, Joseph J. Kirkland, D. D. Bly: Modern size exclusion liquid chromatography: Practice of gel permeation and gel filtration chromatography, *Wiley-Interscience*, 2002.
- [87.] L. R. Snyder, J. J. Kirkland, J. L. Glajch: Practical HPLC method development, *John Wiley & Sons I. P.*, 2007.
- [88.] N. Miskolczi, R. Nagy: Hydrocarbons obtained by waste plastic pyrolysis: comparative analysis of decomposition described by different kinetic models, *Fuel Processing Technology, Fuel Processing Technology*, 104, 96-104, 2012
- [89.] Fekete Jenő, Romvári Zsuzsanna, Klebovich Imre, Ürmös Iván: A nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) fejlődése és alkalmazási lehetőségei I.-II., *Magyar Kémikusok Lapja*, 52, 12, 1997.
- [90.] Szántó Ferenc: A kolloidika alapjai, *JATE Press*, 1995.
- [91.] G. F. Longman: The analysis of detergents and detergent products, *John Wiley and Sons Ltd.*, 1975.
- [92.] Knothe, G.: Analytical methods used in the production and fuel quality assessment of biodiesel, *Trans. ASAE*, 44, 193-200, 2001.
- [93.] Qingyi Xu, Mitsutoshi Nakajima, Hiroshi Nabetani, Satoshi Iwamoto, Xinqu Liu: The effects of ethanol content and emulsifying agent concentration on the stability of vegetable oil-ethanol emulsions, *JAACS*, 78, 12, 2001.
- [94.] Holmberg K.: Handbook of applied surface and colloid chemistry Vol.2, *John Wiley and Sons Ltd.*, 2012.
- [95.] T. Babadaglia, A. Al-Bemanib, F. Boukadib, R. Al-Maamarib: A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 48, 37– 52, 2005.
- [96.] E. Pramauro, E. Pelezetti: Surfactants in Analytical Chemistry: Applications of Organized Amphiphilic Media, *Elsevier*, 1996.
- [97.] G. F. Longman: Analysis of Detergents and Detergent Products, *John Wiley & Sons Ltd*, 1975.

- [98.] Prabir Daripa, G. Pas: An optimal viscosity profile in enhanced oil recovery by polymer flooding; *International Journal of Engineering Science* 42, 2029–2039, 2004.
- [99.] Dílson C. Maia Filho, João B.V.S. Ramalho, Gloria M.S. Lucas, Elizabete F. Lucas: Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 405, 73–78, 2012.
- [100.] S. W. Shalaby, C. L. MacCormick and G. B. Butler: Water-soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications, ACS Symposium 467, American Chemical Society, 1991.
- [101.] Thomas S.: Enhanced oil recovery—an overview. *Oil Gas Sci Technol.* 2008. 63. 9–19.
- [102.] Mózes Gy., Vámos E.: Reológia és reometria, *Műszaki Könyvkiadó*, 1968.
- [103.] Gaillard N, Giovannetti B, Favero C. Improved oil recovery using thermally and chemically protected compositions based on co- and terpolymers containing acrylamide. In: *SPE Improved Oil Recovery Symp.* 2010., 1–11, 129756.
- [104.] Levitt DB, Pope GA. Selection and screening of polymers for enhanced-oil recovery. In: *SPE Improved Oil Recovery Symp.* 2008., 1–18, 113845
- [105.] Zhong C, Luo P, Ye Z, Chen H. Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery. *Polym Bull* 2009. 62. 79–89.
- [106.] Rod M. Jones: Particle size analysis by laser diffraction: ISO 13320, standard operating procedures and Mie theory; *American Laboratory*, 2003.
- [107.] http://www.malvern.com/LabEng/technology/laser_diffraction/particle_sizing.htm, letöltés ideje: 2013. november 22.
- [108.] http://www.ogyi.hu/dynamic/GYK2010/2_9_31_6_6.pdf, Részecskeméret analízis lézerdiffrakcióval, letöltés ideje: 2013. november 24.
- [109.] CILAS: Theory From the diffraction pattern to the distribution size
- [110.] http://www.nanocolltech.com/upload/2._dinamikus_fenyszoras_meres_.pdf letöltés ideje: 2013. november 25.
- [111.] Malvern Instruments: A basic guide to particle characterisation, *Malvern*, 2012.
- [112.] http://www.enc.hu/1enciklopedia/fogalmi/fiz_atom/brown-mozgas.htm letöltés ideje: 2013. november 25.

- [113.] Dr. Alain Rawle: Basic principles of particle size analysis, *Malvern Instruments*
- [114.] Zs. Bedö, E. Berecz, I. Lakatos: Mass, size and shape of micelles formed in aqueous solutions of ethoxylated nonyl-phenols, *Colloid and Polymer Science* 265:715-722, 1987.
- [115.] Malvern Instruments, Liquid Systems Overview -Monitoring Particle Size
- [116.] Rampurna P. Gullapali, Bhogi B. Sheth: Influence of an optimized non-ionic emulsifier blend on properties of oil-in-water emulsions, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, Vol.48, Issue 3 1999.
- [117.] Tayfun Babadagli: Evaluation of EOR methods for heavy-oil recovery in naturally fractured reservoirs; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 37, 25– 37, 2003.
- [118.] D.J. Mille, S.-P. von Halasz, M. Schmidff, A. Hoist,G. Pusch: Dual surfactant systems for enhanced oil recovery at high salinities; *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 6, 63-72, 1991.
- [119.] Shaohua Lu, Jun Wu, Ponisseril Somasundaran: Micellar evolution in mixed nonionic/anionic surfactant systems, *Journal of Colloid and Interface Science* 367, 272-279, 1995.
- [120.] Paolo Bondioli, Lubricants and hydraulic fluids, *Oleochemical Manufacture and Application*
- [121.] National Organic Standards Boards Technical Advisory Panel Review Complied by Organic Materials Review Institute for the USDA *National Organic Program: GMO Processing*, 2001
- [122.] Alain Dennis, Noelle Brambati, Bernadette Dessauvages, Syviane Guedj, Claude Ridoux, Nicole Meffre, Claude Autier: Molecular weight determination of hydrolyzed collagens, *Food Hydrocolloids*, 22, 989-994, 2008.
- [123.] Pasch, H. Hyphenated Techniques in Liquid Chromatography of Polymers, *Adv. Polym. Sci.*,150, 1-66, 2000.
- [124.] Sallai R., Nagy R., Bartha L.: Nemionos tenzidek kromatográfiás vizsgálata, *XVIII. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Nagyvárad, Románia, 2012.
- [125.] Sallai R., Nagy R., Bartha L.: Nemionos tenzidek gélkromatográfiás vizsgálata, *Műszaki Kémiai Napok'13*, Veszprém, ISBN 978-615-5044-79-3
- [126.] Katz, Eksteen, Schocnmakers, Miller: Handbook of HPLC, *Wiley & Sons*, 1997.

- [127.] Nagy R., Marton Zs., Bartha L.: Nem-ionos tenzidek komplex kromatográfiás vizsgálata, *Műszaki Kémiai Napok '10*, Veszprém
- [128.] Nagy R., Marton Zs., Bartha L.: Kőolajipari célokra előállított nemionos tenzidek összetételének kromatográfiás vizsgálatának lehetőségei, *XV. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Marosvásárhely, ISSN 1843-6293 2009
- [129.] D. Julian McClements, Stephanie R. Dungan: Light scattering study of solubilization of emulsion droplets by non-ionic surfactant solutions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Eng. Aspects* 104, 127-135, 1995.
- [130.] K. Dopierala, M. Rojewska, K. Prochaska: Surface and micellar properties of the mixtures containing esterquats, *Fluid Phase Equilibria* 325, 35-40, 2012.
- [131.] Nagy R., Bartha L.: Nemionos tenzidek HLB számának meghatározása száloptikás spektrofotométerrel, *XVI. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, Kolozsvár, 2010
- [132.] R. Nagy, L. Barta, Á. Vágó: Investigation of Nonionic Surfactants for Enhanced Oil Recovery, *Interfaces '11*, Sopron
- [133.] Nagy R., Sallai R., Bartha L.: Tenzidek vízben való részleges oldhatóságának jellemzése száloptikás spektrofotométerrel, *Anyagvizsgálók Lapja*, 2012/4, HU ISSN 1787-507
- [134.] Nagy Roland, Sallai Rubina, Bartha László, Vágó Árpád: Kőolajipari célokra előállított tenzidek HLB értékének vizsgálata, *XIX. Fiatal Műszakiak Tudományos Ülésszaka*, 2014.március 21-22., Kolozsvár
- [135.] Masood Azodi, Ali Reza Solaimany Nazar: An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity; *Journal of Petroleum Science and Engineering* 106, 1–8, 2013.
- [136.] Molnár B., Nagy R., Bartha L.: Kőolaj-víz emulziók vizsgálata Brookfield rotációs viszkoziméterrel, *Műszaki Kémiai Napok '12*, Veszprém
- [137.] Nagy R., Sallai R., Bartha L.: Kőolaj-víz emulziók reológiai vizsgálata, *Műszaki Kémiai Napok '13*, Veszprém, ISBN 978-615-5044-79-3
- [138.] Sallai R., Elekes A., Nagy R., Bartha L.: Kőolaj-víz emulziók reológiai vizsgálata Brookfield rotációs viszkoziméterrel, *"Környezetbarát anyagok és technológiák" Konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés*, 2013. július 1-3., Veszprém

- [139.] Nagy Roland, Elekes Andrea, Sallai Rubina, Bartha László, Vágó Árpád: Kémiai harmadlagos kőolaj-kitermelés során előállítható kőolaj-víz emulziók reológiai vizsgálata vizsgálata Brookfield rotációs viszkoziméterrel, *Műszaki Kémiai Napok'14*, Veszprém, 2014
- [140.] Elekes Andrea, Nagy Roland, Dr. Bartha László, Vágó Árpád: Kémiai harmadlagos kőolaj-kitermelés során előállítható kőolaj-víz emulziók reológiai vizsgálata Brookfield rotációs viszkoziméterrel, *XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 2014. november 5-9. Kolozsvár
- [141.] Irina Masalova, Reza Foudazi, A.Ya. Malkin: The rheology of highly concentrated emulsions stabilized with different surfactants; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 375, 76–86, 2011.
- [142.] Madjid Meriem-Benziane, Sabah A. Abdul-Wahab, Mohamed Benaicha, Mansour Belhadri: Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow; *Fuel* 95, 97–107, 2012.
- [143.] Malvern Instruments, Zetasizer Nano application note: Characterisation of polymers using light scattering techniques
- [144.] Harry G. Brittain: Particle size Distribution, Part I; Representation of particle shape, size and distribution, *Pharmaceutical Technology* 2001.
- [145.] Shashank N. Maindarkar, Peter Bongers, Michael A. Henson: Predicting the effects of surfactant coverage on drop size distributions of homogenized emulsions, *Chemical Engineering Science* 89, 102-114, 2013.
- [146.] Nagy R., Bartha L., Tóth J., Vágó Á.: Study on characteristics of micelles formed by surfactants and polymer mixtures for enhanced oil recovery, *6th International Conference on Safety & Environment in Process & Power Industry* - 13-16 April, 2014, Bologna , Italy
- [147.] Nagy R., Bartha L., Tóth J., Vágó Á.: Investigation of size of surfactants for EOR by Malvern Zetasizer, *Challenges and future technologies for the implementation of EOR*, 24.04. 2013. Szolnok
- [148.] Nagy R., Sallai R., Bartha L.: EOR célú tenzidkompozíciók vizes oldatának részecskeméret vizsgálata Malvern Zetasizerrel, *Műszaki Kémiai Napok'13*, Veszprém, ISBN 978-615-5044-79-3

- [149.] Nagy R., Kothencz R., Sallai R., Bartha L., Tóth J., Vágó Á.: EOR célra előállított tenzidek vizes oldatainak részecskeméret vizsgálata, *Műszaki Kémiai Napok'14*, 2014. május 14-16., Veszprém
- [150.] Kothencz R., Nagy R., Dr. Bartha L., Vágó Á.: CEOR célú polimeres tenzid oldatok reológiai vizsgálata, *XX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 2014, Kolozsvár
- [151.] Adrian Hill, Steve Carrington: Understanding the links between rheology and particle parameters, *American Laboratory News*, November/December 2006.
- [152.] Eloi Feitosa, Wyn Brown, Per Hansson: Interactions between the non-ionic surfactant C12E5 and poly (ethylene oxide) studied using dynamic light scattering and fluorescence quenching, *Macromolecules*, 29, 2169-2178, 1996.
- [153.] S. Paula, W. Süs, J. Tuchtenhagen, A. Blume, Thermodynamics of Micelle Formation as a Function of Temperature: A High Sensitivity Titration Calorimetry Study, *J. Phys. Chem.*, 99, 11742–11751, 1995.
- [154.] Anis A. Ansari, M. Kamil, Kabir-ud-Bin: Interaction of oppositely charged polymer-surfactants system based on surface tension measurements, *JPRS Vol2, 1.*, 2013
- [155.] R. Nagy, L. Bartha, J. Tóth, J. Dudás, Á. Vágó: Study on characteristics of micelles formed by surfactants and polymer mixtures for enhanced oil recovery, *10th Conference on Colloid Chemistry*, Budapest
- [156.] Günter Auernhammer: Surface and interfacial forces – from fundamentals to applications, *Springer*, 2008.
- [157.] R. Nagy, R. Sallai, L. Bartha, Á. Vágó: Investigation of solubility of surfactants in water by fiber optic spectrophotometer, *41st International Conference of SSCHE*, 26-30. May 2014., Tatranské Maliare, Slovakia
- [158.] Nagy R., Sallai R., Bartha L., Tóth J., Vágó Á.: Kémiai harmadlagos kőolajkitermelésre felhasználható polimer és tenzidek oldata viszkozitás-hőmérséklet karakterisztikájának vizsgálata, *Pannon Tudományos Nap*, Nagykanizsa, 2014.
- [159.] Cherng-Yuan Lin, Kuo-Hua Wang: The fuel properties of three-phase emulsion as an alternative fuel for diesel engines, *Science Direct Fuel*, 82, 2003.

- [160.] S. Siddiqui, S. Talabani, S. T. Saleh, M. R. Islam, Foam Flow in Low-Permeability Berea Sandstone Cores: a Laboratory Investigation, *J. Petrol. Sci. Eng.*, 36, 133– 148, 2002.
- [161.] Nagy R., Bartha L. , Kiss Gy. : Nemionos tenzidek folyadékkromatográfiás vizsgálata, *Elválasztástudományi Vándorgyűlés*, 2012
- [162.] Nagy R., Sallai R., Bartha L.: Tenzidek vizsgálati módszerei kémiai EOR véltra (EOR technológiákban alkalmazható tenzidek hatásvizsgálati módszereinek továbbfejlesztése), “*Környezetbarát anyagok és technológiák*” Konferencia és 56. Magyar Spektrokémiai Vándorgyűlés, 2013. július 1-3., Veszprém
- [163.] Nagy R., Sallai R., Bartha L., Vágó Á.: Tenzidkompozíciók vizsgálati módszerei kémiai EOR célra, *XIX. Nemzetközi Vegyészkonferencia*, 2013. november 21-24., Nagybánya
- [164.] Nagy R., Sallai R., Bartha L., Vágó Á.: Harmadlagos kőolajkitermelésre alkalmas tenzidek kiválasztási módszerei, *EMMTT - Műszaki Szemle*, 63., 2014.
- [165.] Milan Felix, Karel Bláha: Matematikai statisztika a vegyiparban, *Műszaki könyvkiadó*, 1964.

MELLÉKLET

M1. Mérőműszerek

a. Gélkromatográfias berendezés

Az egyedi tenzidek minőségi és mennyiségi elemzését gélkromatográfias módszerrel végeztem el. A gél oszlopokkal ellátott HPLC berendezést a *m1.1. ábra* szemlélteti.

A mérőműszert a következő elemek építették fel:

- ✓ CE 4100 szivattyú,
- ✓ Biotech 2003 típusú vákuum-gázmentesítő,
- ✓ CE 4200 típusú törésmutató detektor,
- ✓ PL Gel 5 μ m, 300 x 7,5 3 db gél oszlop: 10000 Å, 1000 Å, 100 Å átlagos pórusátmérővel.



m1.1. ábra: CECIL típusú HPLC berendezés

b. Részecskeméret vizsgálata



m1.2.ábra: Zetasizer készülék

A vizes kolloid állapotú emulziókban diszpergált tenzidmicellák és egyéb oldhatatlan folyadék részecskék részecskeméret-eloszlásának meghatározása az emulziók vizsgálatának egyre fontosabb módszere. A diszperz rendszerekben lévő nanorészecskék méretének és alakjának vizsgálatára többféle analitikai módszert alkalmazhatunk, de kolloid oldatokban egyedül a lézer fényszóráson alapuló készülékek képesek meghatározni pontos méreteloszlást. Néhány évvel ezelőtt került forgalomba az első olyan készülék, amely küvettás rendszerben - mint egy UV-látható spektrofotométer – a dinamikus fényszórás módszerét (DLS, Dynamic Light Scattering) felhasználva határozza meg a részecskeméret eloszlást. Ezzel a módszerrel akár egyensúlyi rendszerek is vizsgálhatók, ezzel biztosítva a megfelelő vizsgálati közeget. A készülékkel 1 nm - 5 μm -ig terjedő mérettartományba tartozó részecskék vizsgálhatók. A dinamikus fényszórás módszere azon alapszik, hogy a fényt szóró részecskék a Brown-mozgás miatt folyamatosan változtatják szóró centrumuk orientációját és helyzetét. Minél kisebb a részecske, annál gyorsabb a mozgása, azaz annál nagyobb a translációs diffúziós együtthatója, melyet a szórt fény fluktuációjának analizálásával lehet megállapítani. Az Einstein-Stokes összefüggés értelmében a translációs diffúziós együttható és a részecskeméret között fordított arányosság áll fenn.

$$D_0 = \frac{kT}{3\pi\eta d}$$

ahol k : Boltzmann-állandó

T : hőmérséklet

η : közeg viszkozitása

d : részecske átmérője.

A fenti képletből számított méret a hidrodinamikai átmérő (D_0), mely nem azonos a geometriai mérettel. A szolvát (hidrát) és ionburok ugyanis szintén befolyásolják a részecske mozgását. Ahhoz hogy megfelelően kis részecskék is vizsgálhatók legyenek 4 mW-os He-Ne lézert és ns nagyságrendbe tartozó válaszidejű detektorokat alkalmaznak a méréshez. A mérés során a részecskeméret-eloszlást a visszaszórt fénysugárból az ún. "Non Invasive Back Scattered" (NIBS) technika alkalmazásával határozzák meg.

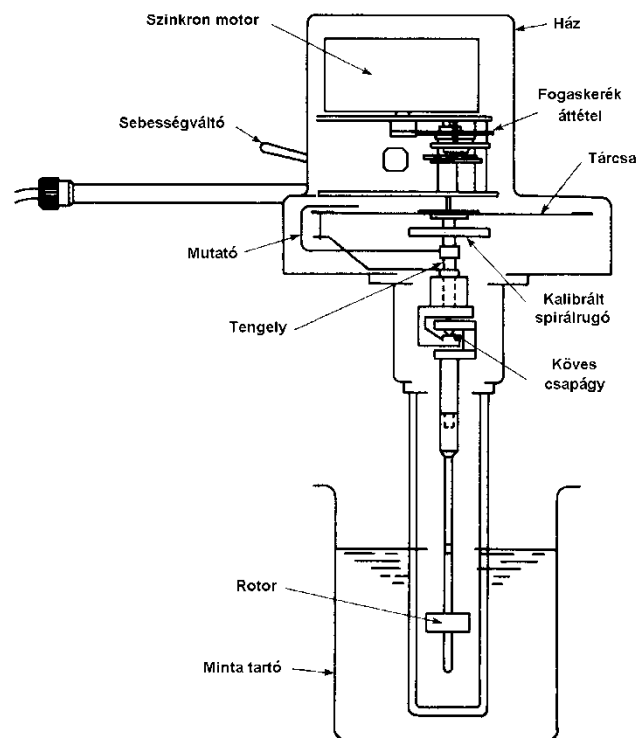
c. Dinamikai viszkozitás meghatározása Brookfield rotációs viszkoziméterrel

A rotációs viszkoziméterek egyik leggyakrabban alkalmazott típusa a Brookfield viszkoziméter (*m1.3. ábra*).



m1.3. ábra: Brookfield-féle rotációs viszkoziméter

Az alapkészülék vázlata a *m1.4. ábrán* látható. Működési elve, hogy a szinkron motor a kiválasztott fordulatszámon, az áttételeken keresztül meghajtja a spirálrugót, ami a vizsgálandó anyag viszkozitásától függő mértékben deformálódik. Ehhez a deformációhoz egy szögelfordulás tartozik. Miután a rugó a vizsgálandó anyag viszkozitásának megfelelő mértékben deformálódott, a motor hajtása következtében az egész rendszer tovább forog. Egy kapcsoló segítségével ezt a forgást megállíthatjuk, majd a készüléken feltüntetett skálán a viszkozitás konkrét értékét leolvashatjuk. A készülék skáláját empirikusan úgy méretezik kalibráció alapján, hogy a mutató közvetlenül cP-ban jelezze a viszkozitást. A készülékhez mérőgeometria sorozat tartozik. A spirálrugó rugóállandójának, valamint az alkalmazott mérőgeometria megválasztásával a készülék mérési tartománya rendkívül nagyra növelhető.

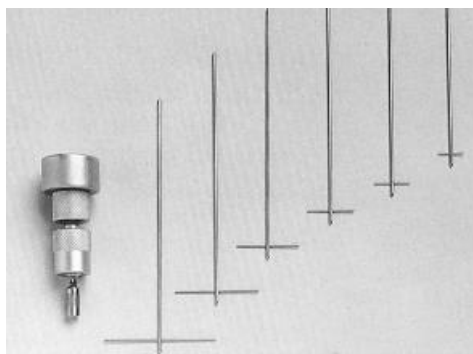


m1.4. ábra: Brookfield viszkoziméter

A készülék előnye más viszkoziméterekkel szemben, hogy gyors mérést tesz lehetővé, a mérés időtartama néhány másodperc. A készülékek nagy fejlődésen mentek keresztül, de a ma kapható digitális és programozható Brookfield reométerek is a régi analóg készülék elvén működnek.

A Brookfield DV-III digitális programozható reoviszkoziméter működési elve, hogy az adott fordulatszámon, a vizsgálandó anyag viszkozitása által meghatározott mértékű rugókitérést méri és ebből, a műszer és a mérőgeometriák paramétereinek felhasználásával számítja a viszkozitást, a nyírósebességet és nyírófeszültséget. A rugó kitérését %-ban kapjuk meg, a 100%-os kitérés kb. 130°-nak felel meg. A készülék ugyanolyan spirálrugót használ, mint az analóg készülék, de egy megfelelő mérőátalakítóval a szögelfordulást digitális jellé alakítja.

A készülékhez többféle mérőgeometria (*m1.5. ábra*) csatlakoztatható, ezek megfelelő megválasztásával nagyon széles viszkozitás tartomány lefedhető (0,001-4000 Pas).



m1.5. ábra. Brookfield Helipath mérőfejek

A témakörben kutató szakemberekkel 2006-ban újra értékeltük a tenzidek és kompozícióik addigi hatásvizsgálati módszereinek alkalmazhatóságát és megbízhatóságát. Az értékelés alapján szükségesnek ítéltük, hogy a tenzidek eddigi atmoszférikus nyomáson mért emulgeáló hatékonyságát a valóságos körülményeket jobban közelítő hőmérséklet (90-120°C) és nyomás-tartományokban (5-15 bar között) is végezzük el. Mivel alkalmas készüléket a műszerpiacon nem tudtunk beszerezni, így egy nyomásálló, látóüveggel ellátott mérőcellát a Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutató Intézet (a következőkben AKKI) munkatársaival közösen

megterveztünk, amit az AKKI számunkra legyártott. A berendezés alkalmazására a funkció-próbákat követően a következők szerinti mérési eljárást dolgoztuk ki.

M2. Összetétel-vizsgálati eredmények

a) *Infravörös spektroszkópiás mérések*

A minőségi analízist infravörös spektroszkópiás vizsgálatokkal is kiegészítettem. Méréseimet *TENSOR 27* típusú FT-Infravörös spektrométerrel végeztem (*m2.1. ábra*). Az FT-Infravörös spektrométer irányítását, és az adatok feldolgozását *Opus 5.5* szoftver segítségével végeztem. A *TENSOR 27* egy olyan kompakt FT-IR-MIR spektrométer, amely egyaránt alkalmas folyadék, illetve szilárd minták kvalitatív és kvantitatív analízisére. Az összetartozó mérések (méréscsoport) előtt felvettem a referenciaspektrumot (háttér-spektrum), és csak ezután végeztem el a méréseket.



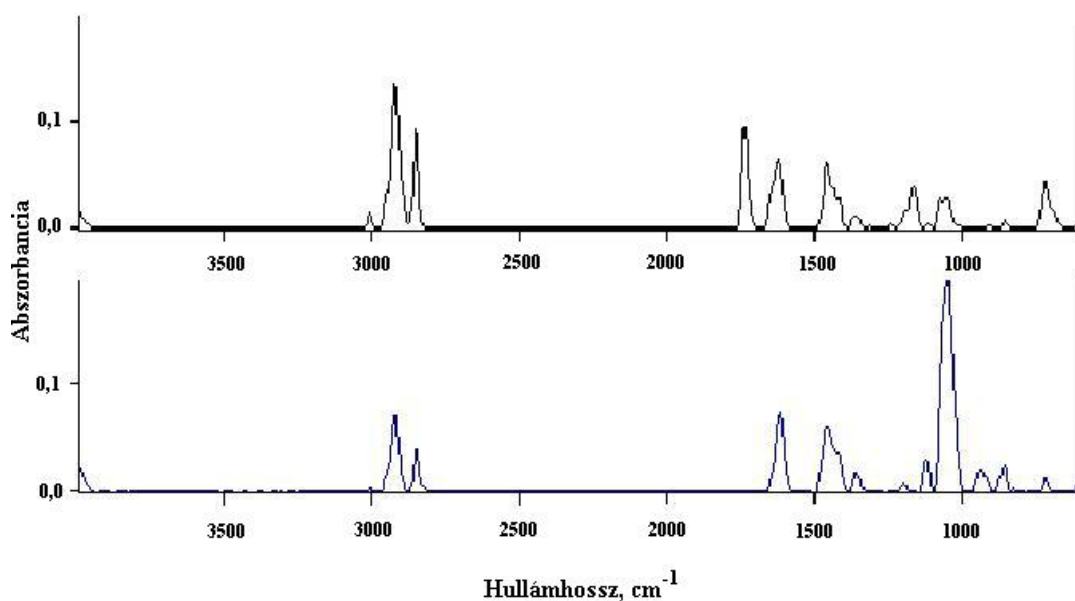
m2.1. ábra: A TENSOR 27 típusú FT-IR-MIR spektrométer ATR egységgel

A mérések során alkalmazott készülék paramétereit az *m2.1. táblázat* tartalmazza.

m2.1. táblázat: Az alkalmazott FT-IR rendszer főbb jellemzői

Jellemző	Érték
Hullámszám-tartomány	400-4000 cm ⁻¹
Felbontás	4 cm ⁻¹
Fényforrás	SiC Globar-égő
Fényosztó	KBr
Detektor	RT-DLaTGS típusú, „A” vezérlőerősítővel
IR típus	MIR
Optikai szűrő	nyitott
Lencsenyílás	6mm
Pásztázás sebessége	10 kHz
Minta-jel erősítése	automatikus
Háttér-jel erősítése	automatikus
Holtidő a beállítás megváltozása után	5 sec
Holtidő a mérés előtt	0 sec
Adatgyűjtés módja	kétoldali, előre-hátra irányuló
Fázis/periódus felbontás	16; Fázis/periódus interferogram pontok: 3555
Fázis-korrekción módja	Mertz

Az interferométer irányítását HeNe lézer végzi. Hullámhossza 633 nm. Alacsony zajsztű, nagy érzékenységű az alkalmazott DLaTGS (Deutero L- α -Alanin Triglicin-Szulfát) detektor, KBr ablakkal. Megbízható, gyors analízist lehet végezni vele, részben a nagy érzékenységének köszönhetően.



m2.2. ábra: A EM-4 és a EM-5 jelű referenciavegyületek FT-IR felvételei

Az FT-IR vizsgálathoz felvettem a kiválasztott tenzidminták 4000-400 cm^{-1} hullámszám-tartományba eső infravörös spektrumait (m2.2. ábra). A spektrumok alapján – és az irodalmi adatok alapján - megállapítottam, hogy EM-4 jelű tenzid esetén 3000 cm^{-1} -nél az amin vegyértékrezgéseinek (ν_{NH_2}) sávja eredményezi a kis intenzitású csúcsot. Mivel a EM-4 jelű tenzid kis DEA aránnyal készült, így ennél a hullámhossznál a terméket detektáltam. (monoszubsztituált DEA). A következő sávresz a 2800 és 3000 cm^{-1} hullámhossztartomány. A metilcsoport aszimmetrikus vegyértékrezgéseinek (ν_{asCH_3}) sávja az irodalmi adatok alapján $2962 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ -nél, szimmetrikus párja (ν_{sCH_3}) $2872 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ -nél található, melyek közül a 2872 cm^{-1} -nél lévő sáv egyenes láncú paraffinok esetében intenzívebbé válik. Mivel metil- és metilencsoport minden egyes mintában megtalálható, ezért azok vegyértékrezgései minden esetben éles sávokat adtak. A metilencsoport aszimmetrikus vegyértékrezgési (ν_{asCH_2}) sávja $2926 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ -nél található, és jellemző módon annak intenzitása mintegy fele a megfelelő ν_{asCH_3} sávénak. A két (szimmetrikus és aszimmetrikus) sáv pár összeolvadásának két oka lehet: vagy az, hogy nagy közöttük az intenzitás-differencia, vagy pedig a bonyolult molekulaszervezet. Ez az EM-5-es jelű tenzidben is megtalálható. A következő csúcst 1750 cm^{-1} -nél található, mely a karbonilvegyületekre jellemző rezgés.

Az 1700 és 1800 cm^{-1} között jelentkező IR sáv szintén az észterkötés lehetőségét

vetheti fel. A konjugálatlan észterek esetében ez a rezgéstípus ugyanis 1750 és 1730 cm^{-1} között abszorbeál, (az éterkötésű oxigén $-I$ effektusa miatt) valamivel nagyobb hullámszám értékeknél, mint a ketonok. Ez az oxigén ugyanis gátolni igyekszik a karbonil-oxigén elektronszívó hatását, s így nő a kötésrend a karbonilcsoport szén- és oxigénatomja között a ketonok, ill. az aldehidek $C=O$ csoportjaihoz képest. Az 1700 cm^{-1} hullámszám érték körül jelentkező IR sáv amid, vagy imid szerkezetre utal. Az amid-I sáv ugyanis ebben a tartományban jelentkezik. A sáv jellemző módon az infravörös színtéren az egyik legintenzívebb elnyelést adja. 1650 cm^{-1} -nél mindkét vizsgált tenzid esetén jelentkezik csúcs, mely karbonilvegyületek és aminok jelemlétét igazolja (mindkét mintában mind a kettő vegyület típus előfordul). 1450 cm^{-1} -nél szénhidrogének ($\beta_s\text{CH}_2$) közepes intenzitású csúcsot eredményeznek mindkét vizsgált tenzid esetén. $1250\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ közötti hullámhossz-tartományban az el nem reagált karbonsavak csekély mennyiségét lehet kimutatni. $1070\text{-}1280\text{ cm}^{-1}$ között intenzív sáv viszont az észterek $\nu_{\text{as}}\text{C-O-C}$ rezgésének következménye. Jól látható, hogy ebben a tartományban három csúcs van és ezek intenzitásbeli aránya különböző. Ezek az észterek valószínűsíthetően a termék-észterek.

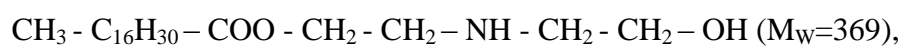
1000 cm^{-1} -nél alatt vázrezgések adnak sávokat. A EM-4 jelű tenzid 720 cm^{-1} -nél $\beta_s(\text{CH}_2)$ kaszálórezgést ad. Ez a RME molekula apoláris szánlánca és a termék tenzid molekula apoláris szénlánca miatt adódik. A EM-5 jelű tenzid 890 és 910 cm^{-1} -nél pedig szintén az RME apoláris szénlánca miatt adódik, a $\gamma(=\text{CH})$ csoport vázrezgése.

Összességében az FT-IR mérési eredmények alapján megállapítottam, hogy a feltételezett reakciók játszódtak le és így a tenzid valószínűleg 4 komponensű.

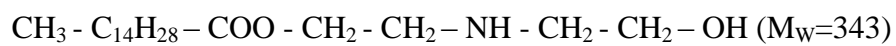
b) HPLC-MS vizsgálatok

A HPLC-MS vizsgálatokat a Pannon Egyetem Föld- és Környezettudományi Tanszéke végezte. A minőségi elemzést célszerűnek tűnt még egy másik módszerrel mért eredménnyel is összehasonlítani. RME-DEA reakciótermék esetén erre a célra tömegspektroszkópiás (MS) mérési módszert választottam. A tömegspektrometriás elemzések a vizsgált mintákban a mono-kapcsolódású termék dominanciáját mutatták.

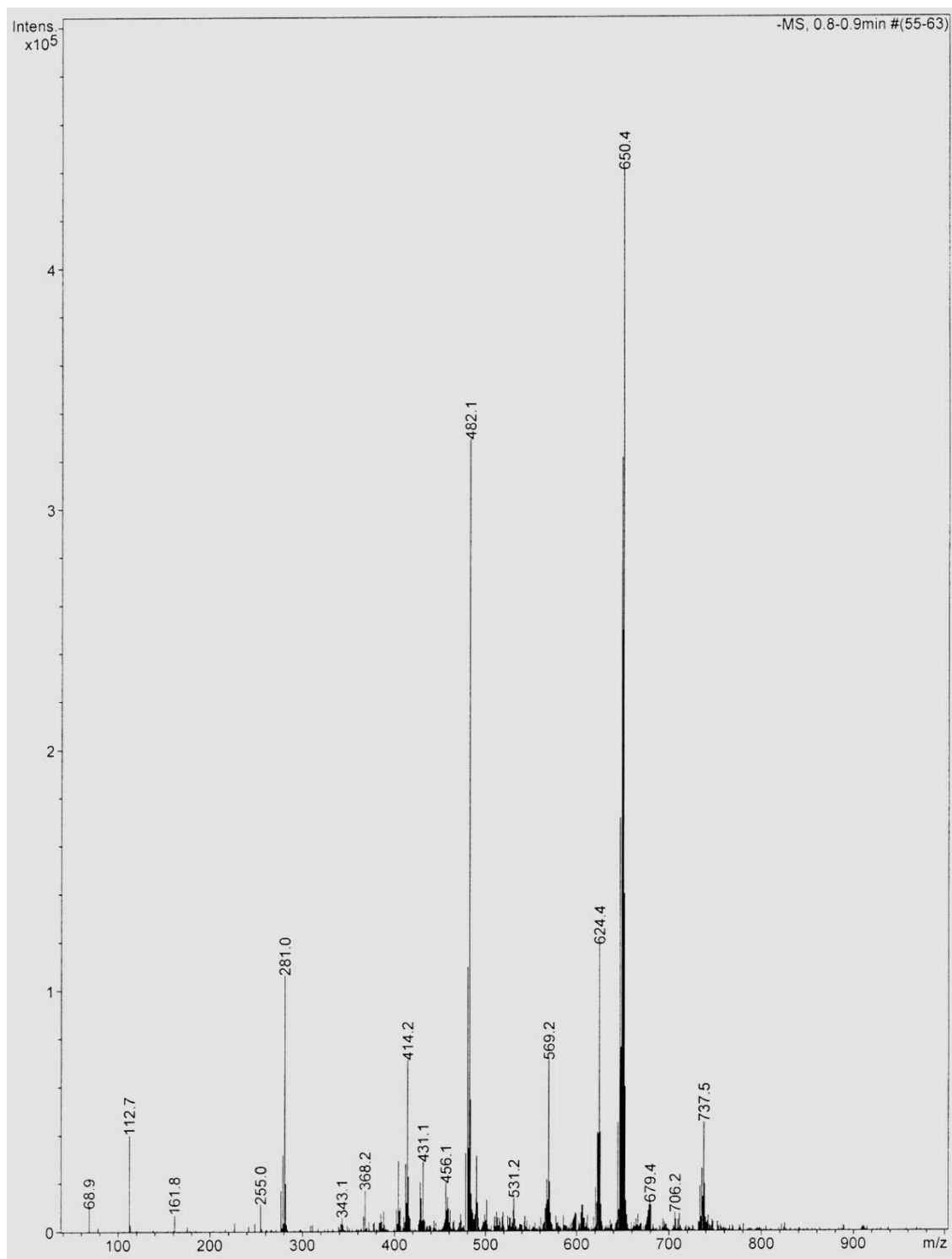
A tömegspektrumok alapján megállapítottam, hogy a vizsgált mintákban a keletkezett termék nagy hányadban:



kiseb mértékben pedig



összetételú komponenseket tartalmaz:



m2.3. ábra: A EM-4 jelű tenzid tömegspektrogramja

A EM-4 és EM-5 mintákban nem voltak megfigyelhetők a dimer és trimer termékek ionjai. Gyakorlati mérési tapasztalatok alapján feltételezem, hogy erre - a fenti eredmények alapján - az APCI⁺ ionizációs módszer feltehetőleg alkalmasabb.

A végtermékek azonos szerkezeti típus szerinti összetételét illetően az észterkötések dominanciája egyértelműen megállapítható volt. Ugyanakkor a mono-, di- és triészter származékok összetételi arányai az alkalmazott MS-módszerrel egyértelműen nem határozhatók meg. Ezért a fő komponensek arányainak megbízhatóbb relatív értékelésére egyéb analitikai módszer alkalmazandó. A tömegspektrometriás vizsgálatok azt is igazolták, hogy e három vizsgált tenzid minta azonos kémiai típusú vegyületekből áll, melyek közötti összetételi különbségek elsősorban az RME alapanyagaik összetételének különbségeiből adódhattak. A módszert tehát a mérési adatok alapján az RME-DEA reakcióelegyének összetétele azzal az elhanyagolással állapítható meg, hogy a különböző szerkezetű észter komponensek moláris abszorbanciájának kisebb különbségeinek értékelését feltehetően érdemben nem befolyásolják.

A HPLC-MS módszert a repcezsírsav-DEA észter típusú tenzid fő komponensek szerinti összetételének meghatározására és a komponensek szerkezetének azonosítására kívántam felhasználni.

Az alkalmazott HPLC-MS módszer:

Az elkészített mintaoldatokból egy léptetőmotorra szerelt fecskendő segítségével a mérendő mintát közvetlenül a tömegspektrométerbe injektáltuk. A jobb porlasztási hatékonyság érdekében a minta oldószere 90% izopropanol és 10 % víz (Milli-Q) volt. A vizsgálatokat Agilent MSD Trap VL típusú ioncsapdás tömegspektrométerrel végeztük az alábbi beállítások mellett:

m2.2. táblázat Tömegspektrometriás vizsgálatok elemzési paraméterei ESI

Üzem mód DirektMS	Áramlási sebesség (ml/h)	Porlasztó- nyomás (psi)	Szárító- gáz (l/min)	Szárító hőm. (°C)	Vizsgált iontömeg (m/z)	Scan tartomány (m/z)	Felvételi idő (min)
ESI *	0,3	40	4	280	Változó**	50-2200	x

*Electrospray negatív és pozitív

**M-H (M-adott modellvegyület molekulatömege, H-proton), x-adott méréstől függ

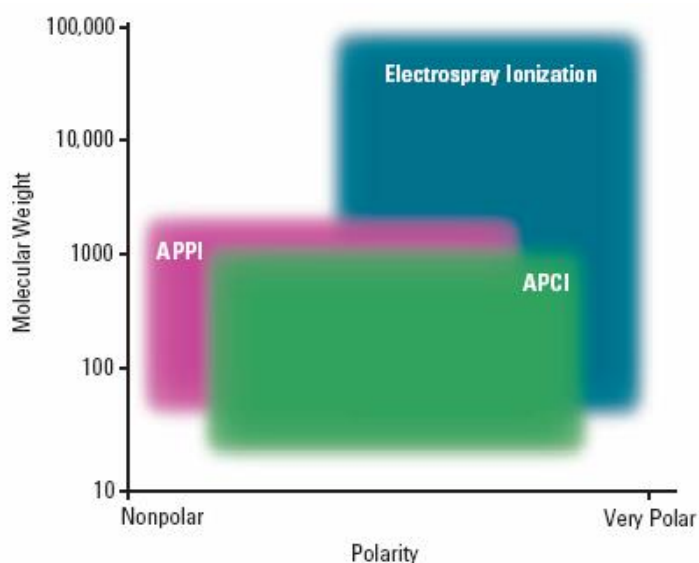
m2.3. táblázat Tömegspektrometriás vizsgálatok elemzési paraméterei APCI

Üzem mód	Áramlási sebesség (ml/h)	Porlasztó nyomás (psi)	Száritó-gáz (l/min)	Porlasztó hőm. (°C)	Száritó hőm. (°C)	Vizsgált iontömeg (m/z)	Scan tartomány (m/z)	Felvételi idő (min)
DirektMS								
APCI *	12	60	7	400	350	Változó* *	50-2200	x

* Atmospheric pressure chemical ionization negatív és pozitív

**M-H (M-adott modellvegyület molekulatömege, H-proton), x-adott méréstől függ

Általában a tömegspektrométerekben általában légköri nyomású ionizációs (API) módszert alkalmaznak, amelynek leggyakrabban használt típusa az elektrocspray (ESI), de ezen kívül létezik még az atmoszférikus nyomású kémiai ionizáció (APCI: atmospheric pressure chemical ionization) és az atmoszférikus nyomású fotoionizáció (APPI: atmospheric pressure photoionization). Az egyes ionizációs módszerek alkalmazási körét a következő ábrán szemléltettük.



m2.4. ábra: Légköri nyomású ionizációs módszerek

A repce-metilészter (RME) és a dietanolamin (DEA) reakciótermékeit közvetlen befecskendezéses (kromatográfias elválasztás nélküli) tömegspektrometriás módszerrel vizsgáltuk. A vizsgálat célja az volt, hogy megállapítsam a keletkező termékek

molekulatömegét, molekulaképletét, a termékekben az elreagált észter és a dietanolamin arányát. A vizsgálatokhoz először electrospray ionizációt alkalmaztunk mind negatív (ESI⁻), mind pozitív (ESI⁺) üzemmódban.

Az *m2.5.-m2.10. ábrákon* a EM-4 és a EM-5 jelű minták ESI és ESI⁺ üzemmódban felvett tömegspektrumait láthatjuk. A tömegspektrumokon a következő ionok jelennek meg kiemelkedő intenzitással: *m/z* 281, 368, 624, 650 és 737. Az ionok értelmezéséhez először felírtam a kiinduló vegyületek képletét:

DEA (CH ₂ -CH ₂ -OH) ₂ NH	MW=105	
RME CH ₃ -(CH ₂) _n -COO-CH ₃	MW=298	n=16 esetén
	MW=270	n=14 esetén
	MW=296	n=16 és 1 telítetlen kötés esetén

A mintában KOH is jelen volt, ami az észter hidrolizálásával a megfelelő sav sóját képezi, a tömegspektrométeren ESI⁻ üzemmódban ekkor a savanion jelenik meg.

Ezek alapján az ESI⁻ tömegspektrumban látható ionok értelmezése a következő:

Az *m/z* 281 ion az MW=296 molekulatömegű észterből keletkező savanion. Az *m/z*=368 ion az MW= 296 molekulatömegű észterből keletkező monomer termék anionja (MW=296+105-32=369, ennek anionja az *m/z*=368).

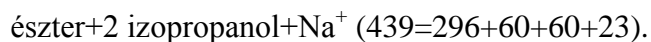
Az *m/z* 650 ion az MW=369 monomer termékből és az *m/z* 281 anionból a tömegspektrométerben keletkező addukt ion vagy a dimer termék ionja. Az addukt ion képzése az electrospray ionforrásban gyakori jelenség, így valószínűbb az addukt képzés. Tekintettel arra, hogy a monomer és a dimer termék molekulatömege jelentősen eltér egymástól, gélkromatográfiával eldönthető, hogy van-e dimer a termékben.

Az *m/z* 624 ion az MW=270 molekulatömegű észterből keletkező monomer terméknek (MW=270+105-32=343) és az *m/z* 281 anionnak a tömegspektrométerben keletkező addukt ionja vagy egy olyan dimer ionja, amely egy MW=296 és egy MW=270 észterből keletkezett. Hasonlóan az *m/z* 650 ionhoz, itt is valószínűbb az addukt ion, de ez a kérdés is eldönthető gélkromatográfiával. Az *m/z* 737 ion szintén a

tömegspektrométerben keletkező addukt ion, amely az MW=369 monomer terméknek és anionjának (368) adduktja.

Az ESI felvételek alapján megállapíthatjuk, hogy a vizsgált mintákban a keletkezett termék nagy hányadban $\text{CH}_3\text{-C}_{16}\text{H}_{30}\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (MW=369), kisebb mértékben $\text{CH}_3\text{-C}_{14}\text{H}_{28}\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ (MW=343).

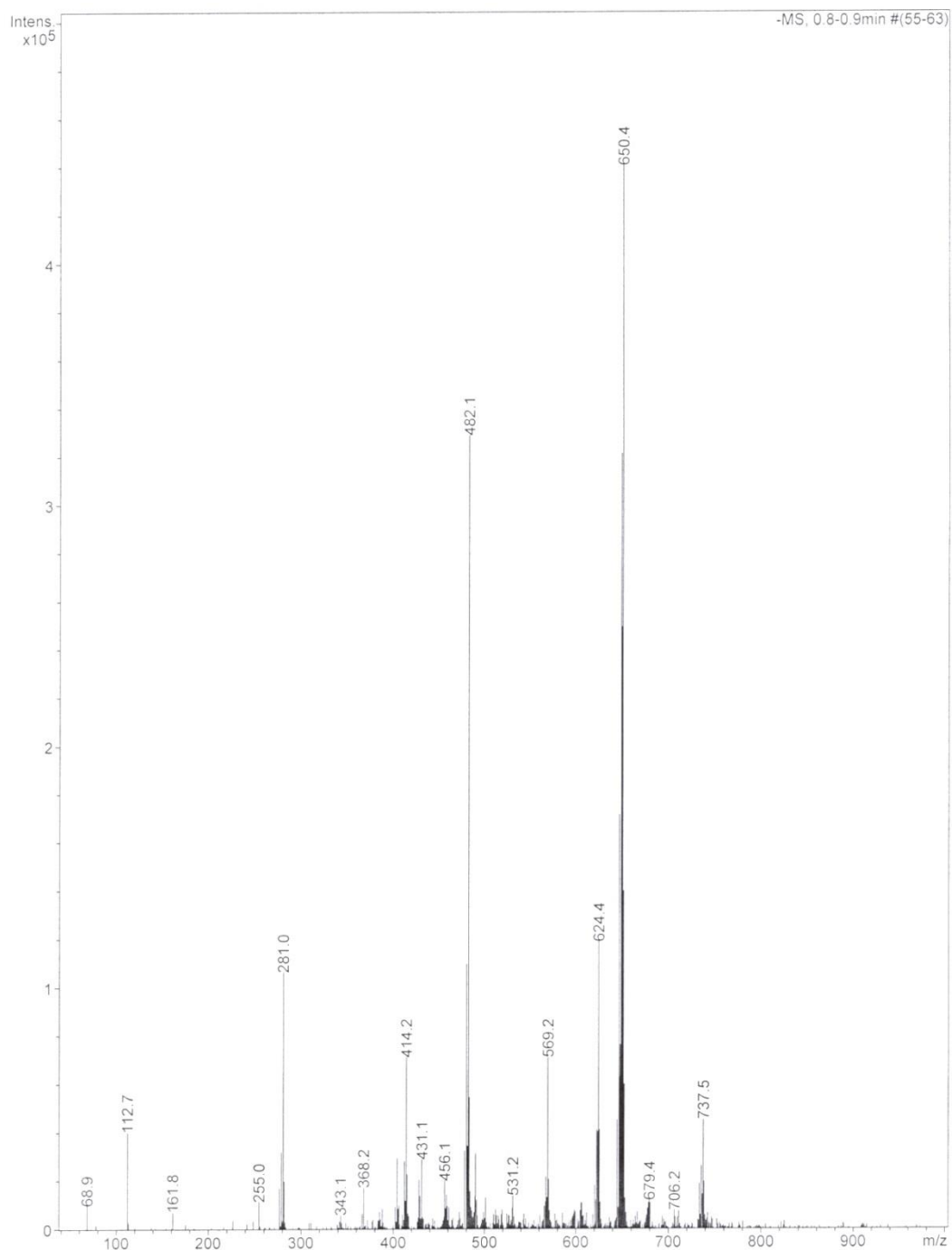
Ezt követően ESI⁺ üzemmódban is felvettük a tömegspektrumokat. Ebben az üzemmódban azok a vegyületek detektálhatók, amelyek képesek pozitív ionok képzésére pl. proton vagy egy fémion (Na⁺, K⁺) felvételével. A felvételeken az alábbi ionok jelentek meg számottevő intenzitással: m/z 457, 439, 175, 106. Az utóbbi ion a dietanolaminból képződő kation, a másik három ion ismeretlen, de a páratlan iontömegekből megállapítható, hogy az eredeti molekula tömege páros, tehát nem dietanolamin-termékről van szó. Tekintettel arra, hogy a RME-ben 270-298 molekulatömegű vegyületek dominálnak, a 400 feletti iontömeg ismét az ionforrásban keletkező addukt ionok jelenlétére enged következtetni. A 439 és a 457 ion együttes jelenléte arra utal, hogy az m/z 457-es addukt ion (legalább) egy molekula vizet is tartalmaz. Így érdemes megvizsgálni, hogy az m/z 439-es ion hogyan keletkezhet a legnagyobb mennyiségben jelenlevő MW=296 észterből. A különbség 143, ami megfelel 2 izopropanol molekulának és egy Na⁺ ionnak. (A Na⁺ az egyik leghatékonyabb adduktképző ion ESI ionizáció esetén, elég, ha az üvegeszközökből nyomokban előfordul.) Tehát az m/z 439-es ion nagy valószínűséggel a következő összetevőkből áll:



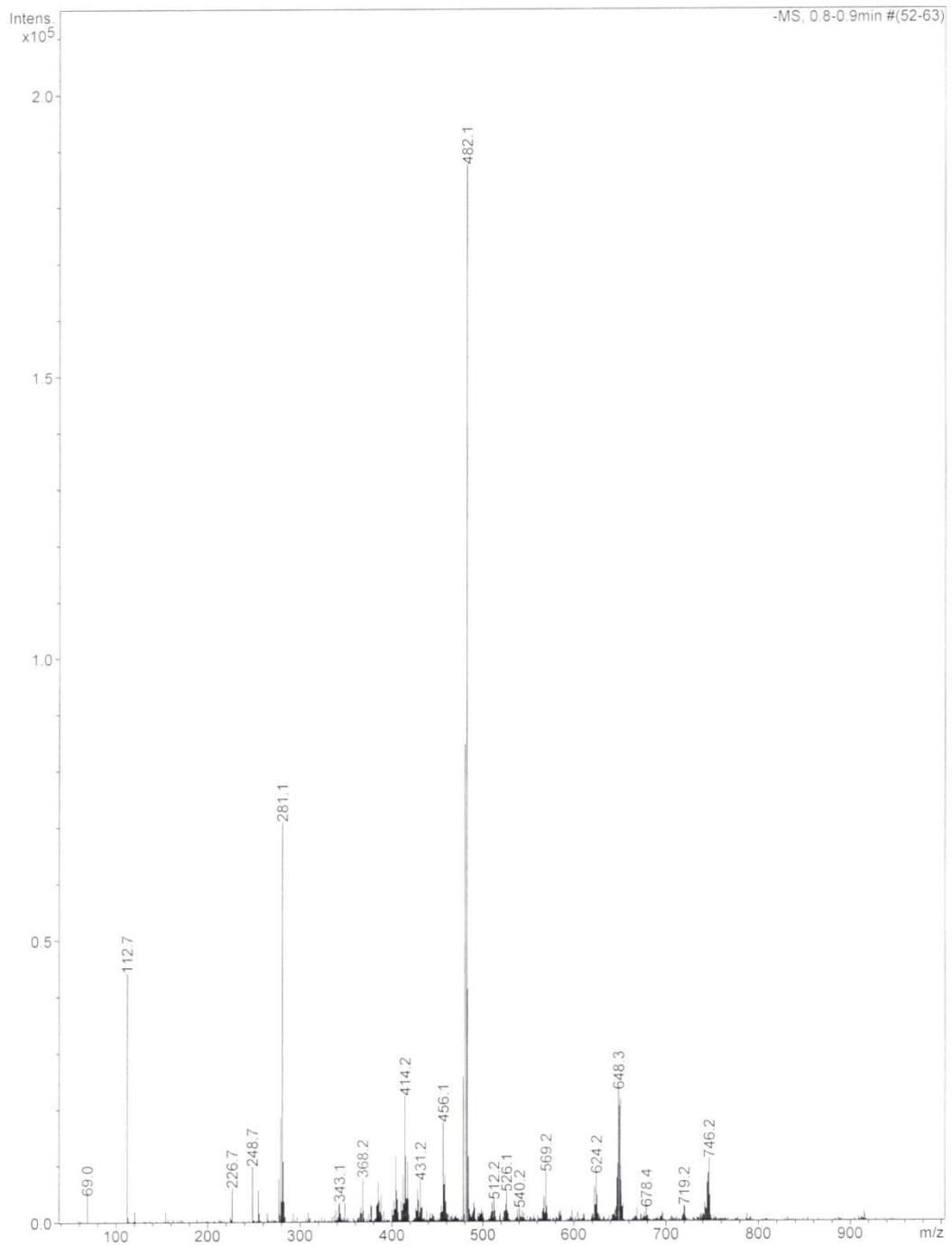
Az m/z 457-es addukt ion pedig ezeken kívül még egy víz molekulát is tartalmaz. Az ESI⁺ ionizáció tehát nem szolgáltatott információt a termékekről, csak az egyik kiinduló vegyületből ($\text{CH}_3\text{-C}_{16}\text{H}_{30}\text{-COO-CH}_3$) keletkezett addukt ionok voltak detektálhatók.

Ezután ESI⁻ és ESI⁺ ionizációval megvizsgáltunk olyan termékeket, amelyekben gélkromatográfiás elemzések alapján ismert volt a dimer és trimer termékek nagyobb aránya (*m2.05.-m.2.10. ábra*). A tömegspektrumokon egyik ionizációs módszerrel sem mutatható ki egyértelmű tendencia. ESI⁻ ionizációval a legtöbb trimer terméket tartalmazó EM-4 mintában a 482-es ion dominál, ami a többi mintában kevésbé

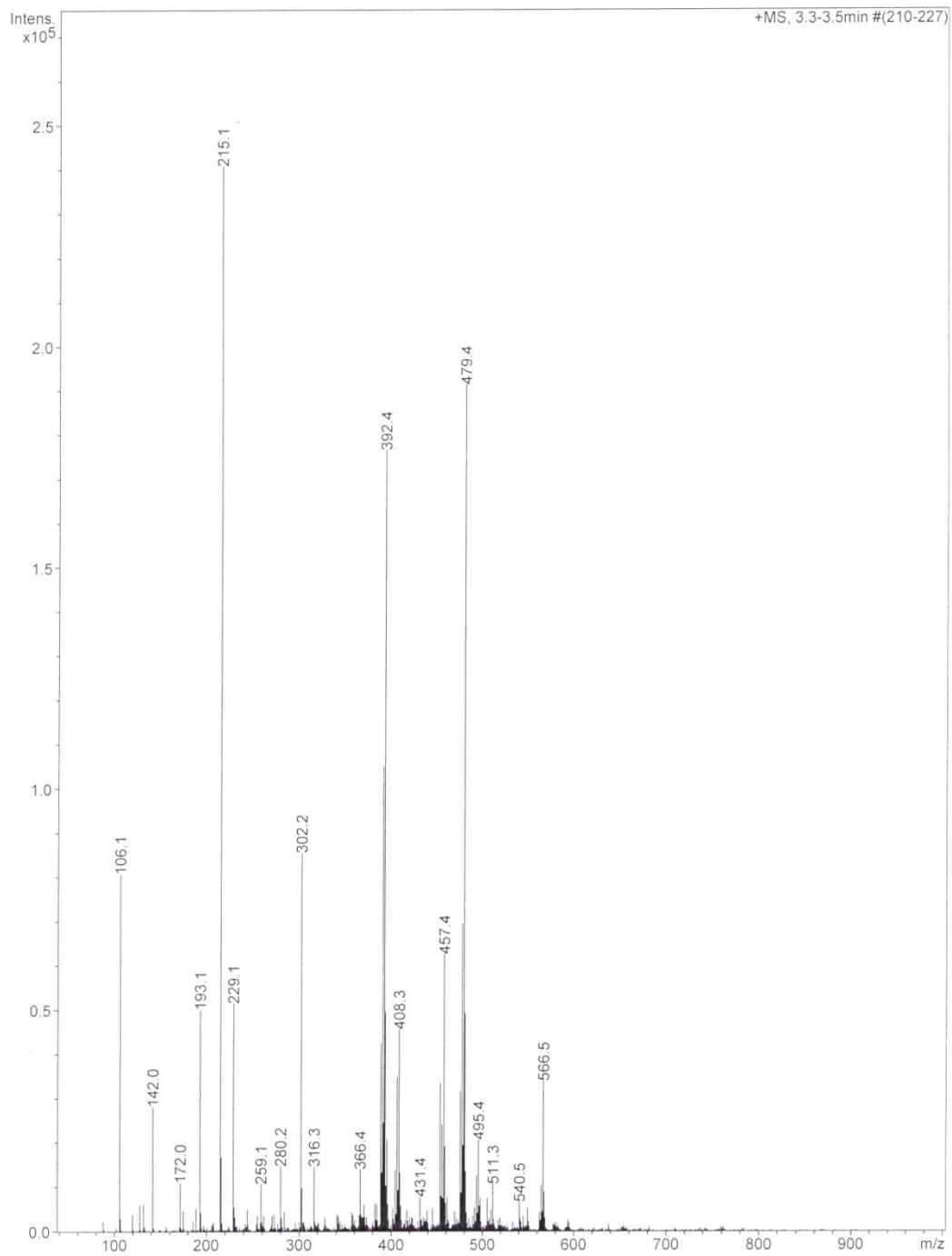
figyelhető meg. Ugyanakkor a dimer termék molekulatömege 634, ami a 482-es ionnál lényegesen nagyobb. ESI⁺ ionizációval hasonló volt a helyzet, de ott a 392-es ion dominált a EM-4 mintában.



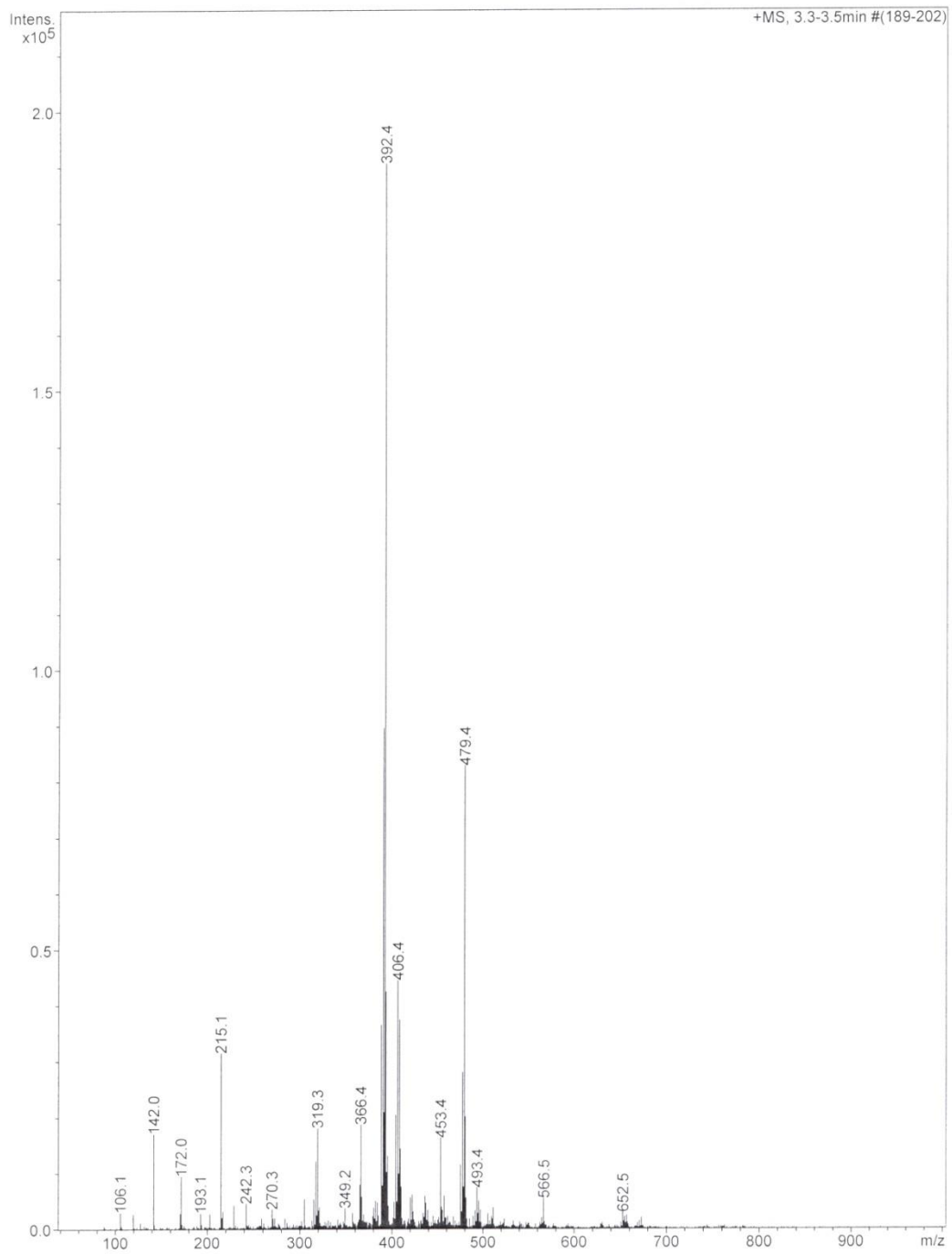
m2.5. ábra: A EM-4 minta MS felvétele (ESI-)



m2.6. ábra: A EM-5 minta MS felvétele (ESI-)



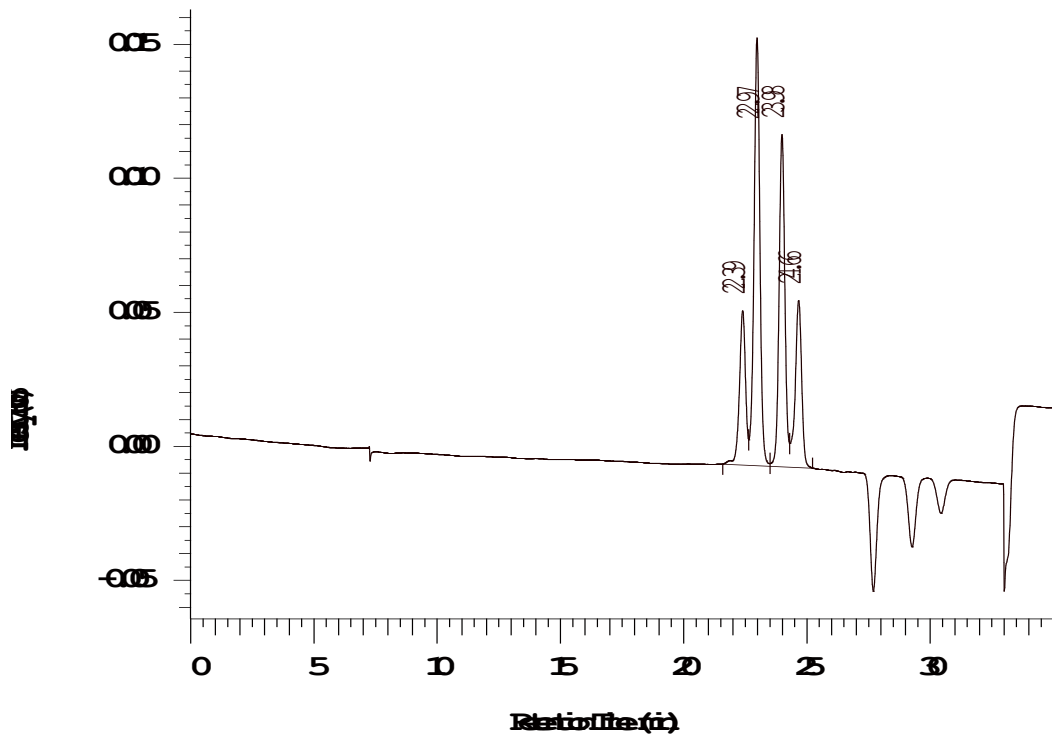
m2.7. ábra: A EM-4 minta MS felvétele (ESI+)



m2.8. ábra: A EM-5 minta MS felvétele (ESI+)

c) *RME-DEA reakciótermék gélkromatográfiás vizsgálata*

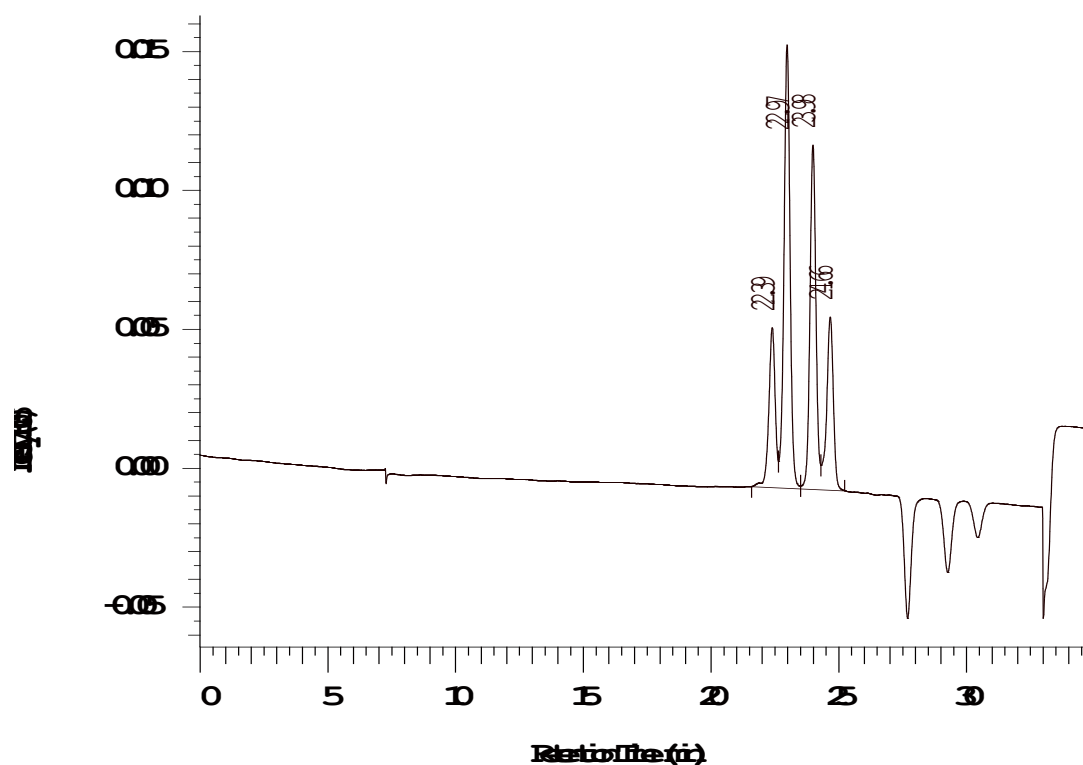
A kromatogramokon jól látható, hogy az egyes csúcsok minden egyes kromatogramon azonos időnél jelentkeznek (a csúcsmaximumhoz tartozó idő azonos), mely azt jelenti, hogy minden minta ugyanakkora molekulatömegű komponenseket tartalmazott.



m2.9. ábra: A EM-4 minta gélkromatogramja

Megbízhatósági vizsgálatok

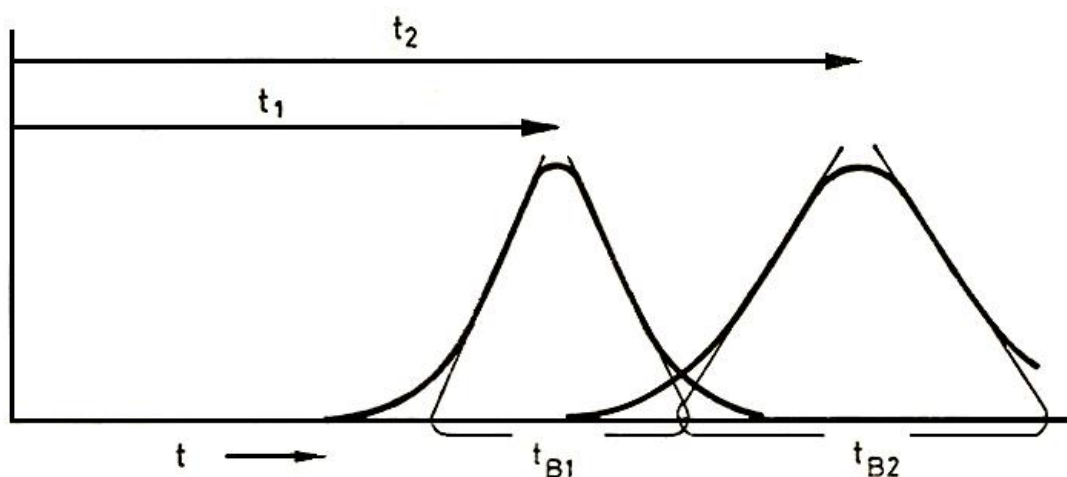
A megbízhatósági vizsgálatokhoz 5 párhuzamos mérést végeztem a EM-4-es jelű tenzid mintával. Tekintettel arra, hogy a GPC módszer kidolgozása a referenciavegyületek analízisével kezdődött, így a módszer statisztikai jellemzését is az egyik referenciavegyülettel végeztem el.



m2.10. ábra: A EM-4 minta gélkromatogramja

A gélkromatográfiai csúcsok felbontásának meghatározása

A folyadékkromatográfiai elválasztások során a minta komponenseinek kielégítő mértékű elválasztását a felbontással (R_s) kívántam jellemezni.



m2.11. ábra: A folyadékromatográfiában használt R_s felbontás definiálása

$$R_s = \frac{t_2 - t_1}{\frac{1}{2} \cdot (t_{B1} + t_{B2})}$$

Ahol t_1 és t_2 az 1. és 2. csúcs retenciós ideje, t_{B1} és t_{B2} a bázisvonal (időben kifejezve).

Mint a legtöbb kromatográfiás elválasztásban, így a HPLC módszer esetén is a felbontás értékének 1 körül célszerű lennie. Ez megfelel mind a minőségi, mind a mennyiségi meghatározás követelményeinek is. Kísérletek alapján ugyanis megállapították, hogy ha $R_s=1$ elegendő, akkor a $R_s \geq 1,1$ -re kell törekedni, így a bizonytalanságból eredő hibát ki tudjuk küszöbölni.

m2.5. táblázat: A EM-4-es tenzid géلكromatogram felbontásának meghatározása

Retenciós idő (s)		Bázisvonal (s)		Felbontás	
t_1	107	t_{b1}	3	$R_{s1,2}$	1,34
t_2	112	t_{b2}	4,5		
t_2	112	t_{b2}	4,5	$R_{s2,3}$	1,18
t_3	117	t_{b3}	4		
t_3	117	t_{b3}	4	$R_{s3,4}$	1,14
t_4	121	t_{b4}	3		

Látható, hogy a felbontás értéke az 1,1 –es elvárt értéket meghaladja, tehát az elválasztás felbontása megfelelő a minőségi és a mennyiségi analízis szempontjából.

Kísérleti adatok rendezése

Ehhez a mért adatokat tömörítjük és az alapadatokat statisztikai karakterisztikákkal jellemezzük. Ezt a jellemzést leggyakrabban számtani középértékkel és szórás adatokkal végezzük.

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n x_i$$

Az egyenletben az x_i jelzés i indexe = 1,2,3,...n az egyes mért adatok sorszámát, az n pedig a mért adatok számát jelöli.

A σ^2 szórnégyszet (S^2) a mért értékeknek számtani középértéküktől vett eltéréseik négyzetének az átlaga.

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}}$$

Az öt párhuzamos mérés során kapott csúcs alatti területek eredményeiből az egyenletekkel komponensenként meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (m2.7. táblázat).

m2.6. táblázat: GPC eredmények átlagértékei és szórása

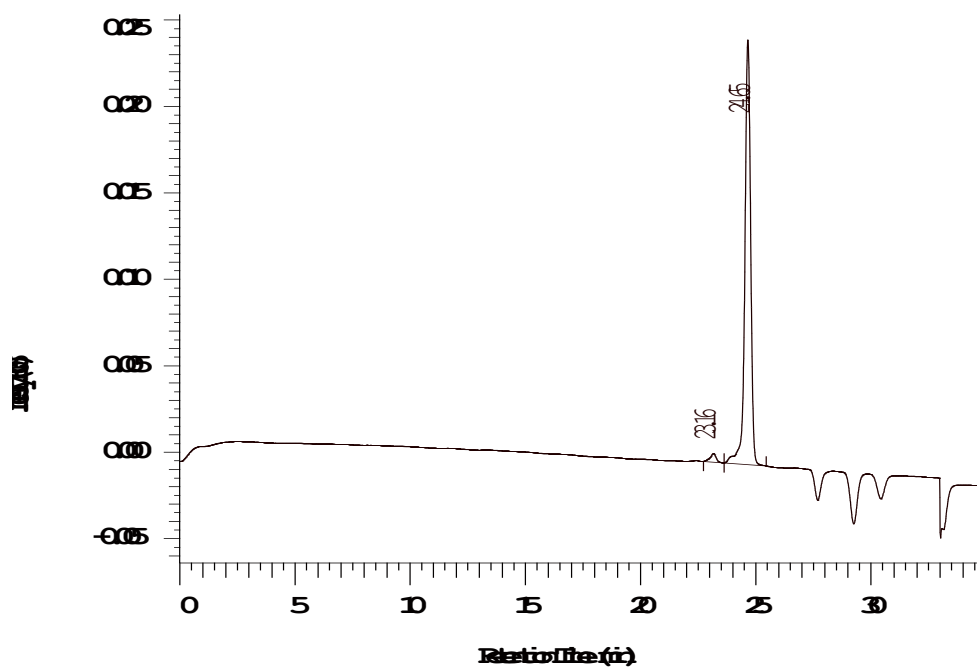
Csúcs alatti területek értékszáma				
Komponens	Komponens 1	Komponens 2	Komponens 3	Komponens 4
Átlag:	52422	138700	106095	59411
Szórás:	168	141	204	192
RSD, %	0,32	0,10	0,19	0,32

Tekintettel arra, hogy nem állt rendelkezésre másik berendezés, így ez a fejezet a módszer ismételhetőségi vizsgálatait tartalmazza. Az ismételhetőség mérőszámát leginkább egy adott, ismert összetételű homogén minta 5 párhuzamos mérése során kapott adatokból szórása segítségével jellemezhetjük. Az eredmények alapján a módszer ismételhetősége – figyelembe véve az MSZ EN ISO 18395 szabványt (mely növényolajszármazékok gélkromatográfiás meghatározásáról szóló szabvány) - megfelelőnek adódott, így a további vizsgálatokat ezzel a módszerrel végzem.

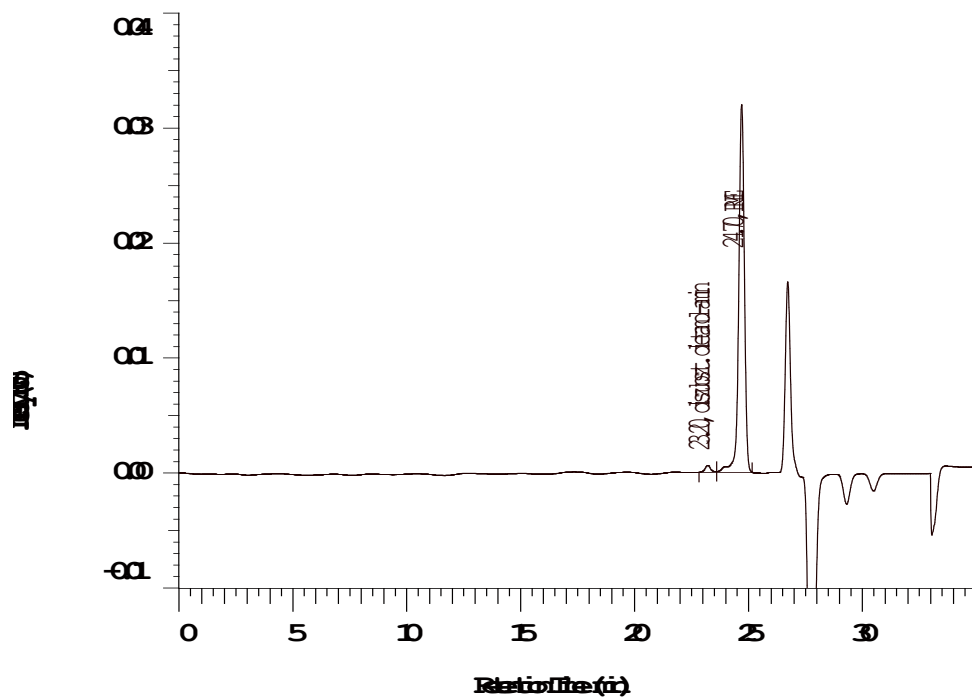
RME-DEA reakciótermék mennyiségi analízise

Alapanyagok géلكromatográfias vizsgálata

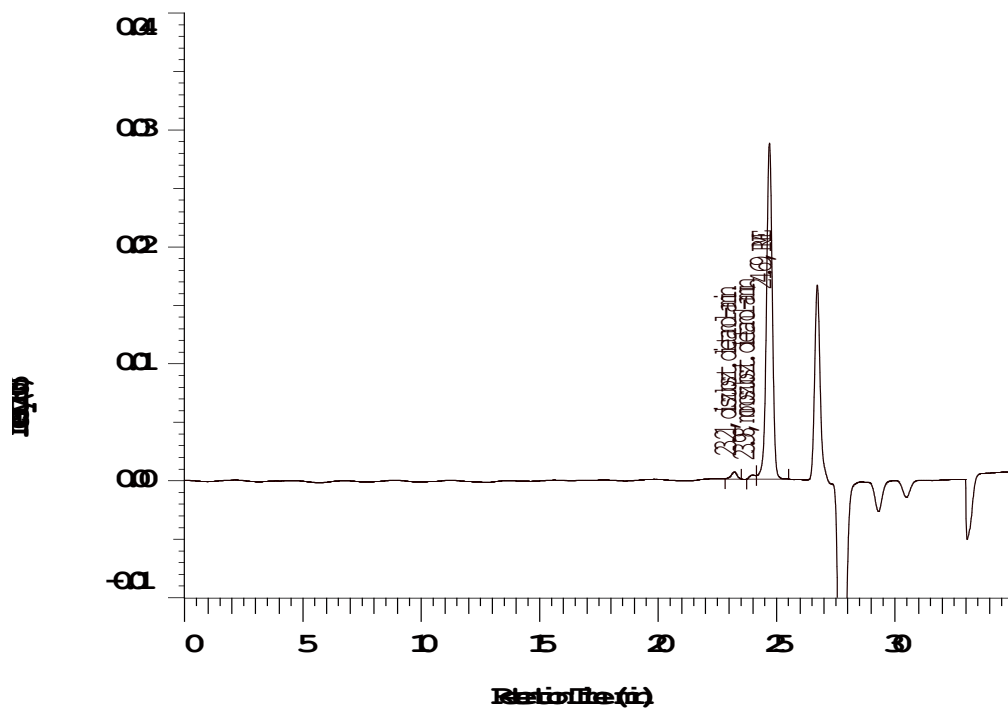
Az előbbieken ismertetett mérések a késztermék minták kromatogramjain megjelenő csúcsok azonosítására irányultak. Tekintettel arra, hogy a szintézis során nem zárható ki a végtermékben az alapanyagok jelenléte, ezért azonos mérési paraméterek mellett megvizsgáltuk az összes rendelkezésre álló alapanyagot is.



m2.12. ábra: A RME-0422 jelű alapanyag géلكromatogramja

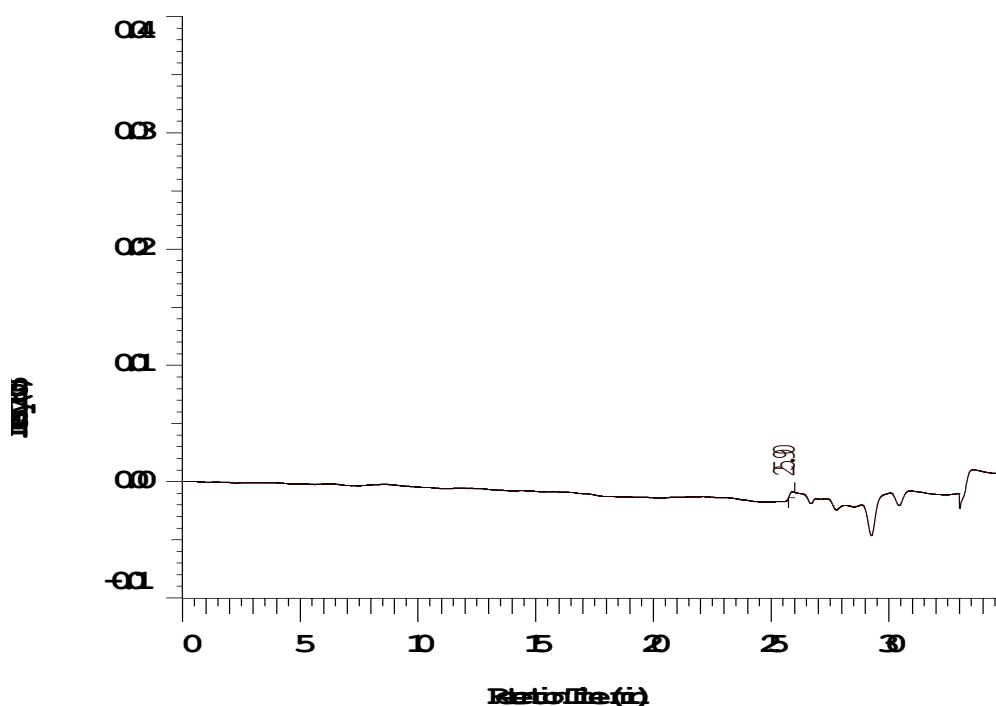


m2.13. ábra: A RME (100%) jelű alapanyag gélkromatogramja



m2.14. ábra: A RME (70%) jelű alapanyag gélkromatogramja

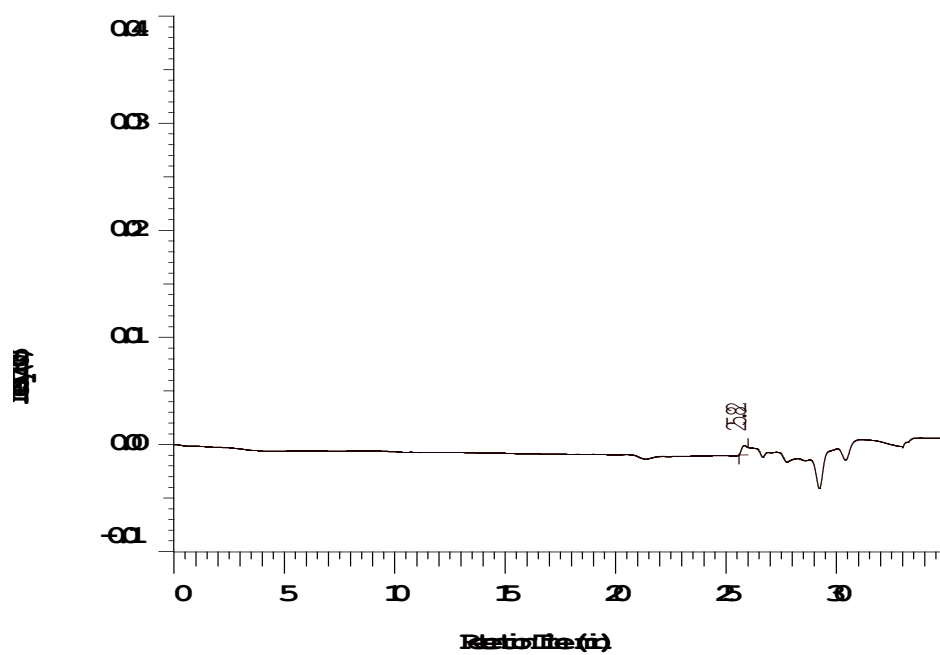
Az m2.12., m2.13. és az m2.14. ábrákon a felhasznált különböző RME alapanyagok gélkromatográfiás felvétele látható. Megállapítottuk, hogy a különböző időszakban beszerzett RME minták fő komponense azonos retenciós időnél jelentkezik, mely azonos kémiai szerkezetre utal. A csúcs alatti terület azonban változó nagyságúnak adódott. Ez részben magyarázható a gyártásukhoz felhasznált repceolaj alapanyag változó összetételével, ugyanis a RME (70%) jelű minta kb. 30 % használt sütőolaj tartalmú növényolaj észterezett származékát is tartalmazta. 23,16 perc retenciós idejű kis csúcshoz tartozó komponensként, a RME előállításához felhasznált, át nem alakult repceolaj alapanyagot valószínűsítjük. 26,82 perc retenciós idejű csúcshoz tartozó komponens pedig az RME szintézise során melléktermékként keletkező glicerinnel azonosítható – ez következik a GPC működési elvéből is, valamint ellenőrzésként tiszta glicerint is vizsgáltam ugyanezen GPC körülmények mellett.



m2.15. ábra: A minta DEA 0916/08 kromatogramja

A m2.15. és az m2.16. ábrákon a különböző gyártótól vásárolt dietanol-amin alapanyagok gélkromatogramja látható. Ezekből kiderült, hogy minőségi vagy

mennyiségi különbség a felhasznált két anyag között ezzel a módszerrel nem mutatható ki. Összetételük azonosságát a klasszikus analitikai mérési adatok is alátámasztották.



m2.16. ábra: A minta DEA Reanal kromatogramja

M3. Vállalati laboratóriumban alkalmazott mérések

A kiszorítási vizsgálat során azt vizsgálják, hogy az alkalmazott hatóanyag milyen mértékben képes hozzájárulni az olajtermeléshez, milyen kihozatali hatásfokkal rendelkezik. A vizsgálatok során általában az adott területről származó konszolidált kőzetmaggal, szűrt rétegvízzel és kőolajjal dolgoznak, a mezőre jellemző paraméterek mellett (hőmérséklet, nyomás, áramlási sebesség).

A kísérlet során a kőzetmagban létrehozzák a kezdeti víz- és olajtelítettséget. Ennek érdekében a kőzetmagon először rétegvizet áramoltatnak keresztül, majd olajjal telítik a kőzetmagot. A kiindulási feltételek megteremtését követően a kőzetmagon adott mennyiségű (a mi esetünkben ez 1 pórusterfogot) rétegvíz besajtolásával tudják elérni az ún. maradék olajtelítettséget. Ezt követi szintén adott mennyiségű (1 pórusterfogot) hatóanyag, majd újbóli rétegvíz (2 pórusterfogot) besajtolása. A hatóanyag és a követő rétegvíz besajtolásával kitermelt olajat nevezzük többlet olajnak, ami a teljes olajkihozatal ($1 V_p$ rétegvíz + $1 V_p$ hatódugó + $2 V_p$ követővíz) bizonyos hányadát jelenti. A hatódugóként alkalmazott anyag kihozatali hatásfokát arra vonatkozólag tudják megadni, hogy a rétegvízhez képest mekkora mértékben tudta megnövelni a kitermelést, vagyis mekkora többlettermelést eredményezett a hatódugó és a követő rétegvíz besajtolása. A kísérlet során a kőzetmagról lekövető minták olaj és víz tartalmát regisztráljuk, ebből számoljuk a teljes- és a többletolaj kihozatalát. Ezen kívül fontos paraméter a kőzetmagban kialakuló differenciál nyomás, ami a kőzetmag két végpontja között fellépő nyomáskülönbséget jelenti. Ez fejezi ki azt, hogy a terepi körülmények között egy tényleges besajtolási kísérlet során milyen nyomásváltozásokkal lehet számolni.

A kiszorítási vizsgálatokat a MOL Nyrt Nagykanizsai Bányászati Laboratóriuma végezte.

M4. Oldhatósági vizsgálatok

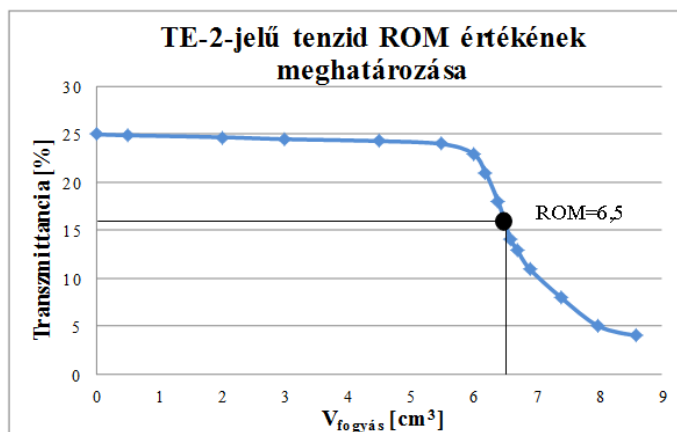
A vizsgálat során felhasznált kísérleti tenzidek jellemzőit az *m4.1. táblázat* tartalmazza.

m4.1. 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	Növényolaj-poliol észter	Zsírsav-alkanoil-amin észter	Glicerín-monooléát 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)

A zavarosodási végpontra bevezettük a Relatív Oldhatósági Mutatót, azaz a ROM értéket (*m4.1. ábra*).



m4.1. ábra. ROM érték meghatározása

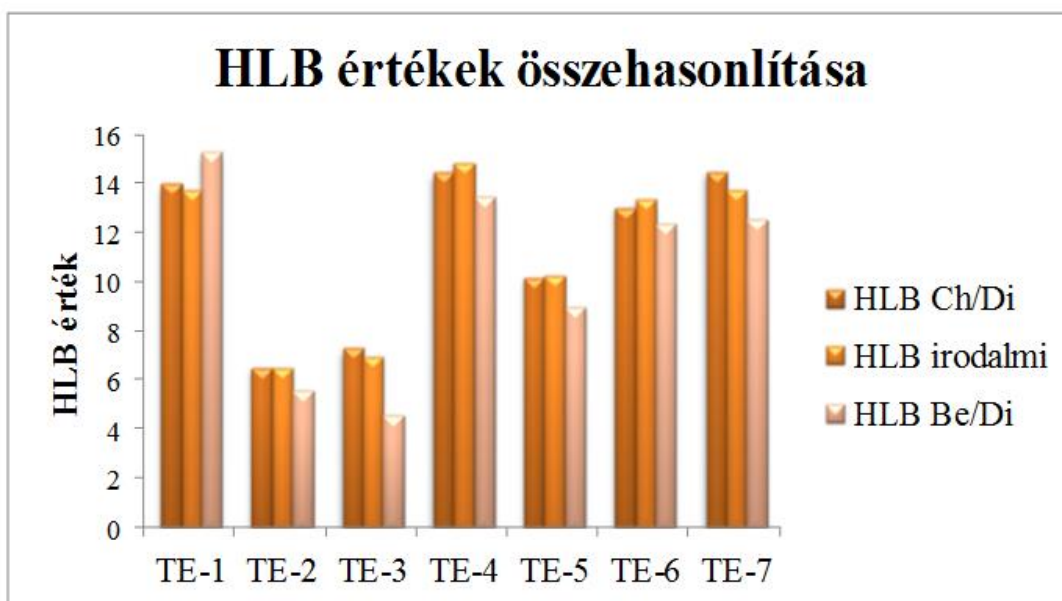
Elvégeztük a továbbfejlesztett kísérleti mérési módszert az egyes tenzidminták esetén. Az eredmények alapján felvettük a fogyás-transzmittancia görbét. A görbe ekvivalencia pontjánál leolvastuk a ROM értéket. Az *m1. egyenlettel* kiszámítottuk a HLB értéket ($HLB_{Ch/Di}$) (*m4.1. ábra*).

$$HLB = \frac{ROM - 2,5458}{0,6107} \quad (m1)$$

A HLB értékek összehasonlítása szempontjából kiszámítottam a csoportértékeken alapuló *Davies módszer* szerint a szakirodalmi HLB értékeket (HLB_{irodalmi}). Ezután meghatároztam a hagyományos kísérleti módszer szerint a tenzidminta sorozat HLB értékeit ($HLB_{\text{Be/Di}}$), az eredmények alapján pedig a különböző módszerrel meghatározott HLB értékeket összehasonlítottam egymással (*m4.2. ábra, m4.2. táblázat*).

m4.2. táblázat. Különböző HLB értékek

	TE-1	TE-2	TE-3	TE-4	TE-5	TE-6	TE-7
$HLB_{\text{Ch/Di}}$	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
$HLB_{\text{Be/Di}}$	15,3	5,6	4,6	13,5	9	12,4	12,6



m4.2. ábra. Különböző módszerrel meghatározott HLB értékek

M5. Megbízhatósági vizsgálatok eredményei

A, Összetétel meghatározása gélkromatográfias módszerrel

Az öt párhuzamos mérés során kapott csúcs alatti területek eredményeiből komponensenként meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (m5.1. táblázat).

m5.1. táblázat: GPC eredmények átlagértékei és szórása

Csúcs alatti területek értékszám				
Komponens	Komponens 1	Komponens 2	Komponens 3	Komponens 4
Átlag:	52422	138700	106095	59411
Szórás:	168	141	204	192
RSD, %	0,32	0,10	0,19	0,32

B, Vízben való oldhatóság vizsgálata

A hét párhuzamos mérés során kapott vízben való oldhatóság eredményeiből meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (m5.2. táblázat).

m5.2. táblázat: Vízben való oldhatóság átlagértékei és szórása

	1	2	3	4	5	6	7	Átlag	SD,%	RSD,%
EM-1	50	50	49	47	51	55	51	50,43	2,44	4,84
EM-2	55	53	57	56	56	54	55	55,14	1,35	2,44
EM-3	50	53	54	55	54	57	54	53,86	2,12	3,93
EM-4	61	62	65	65	60	62	63	62,57	1,90	3,04
EM-5	57	58	56	56	56	57	57	56,71	0,76	1,33
EM-6	50	52	55	54	56	53	54	53,43	1,99	3,72
EM-7	56	58	58	57	55	57	57	56,86	1,07	1,88

C, HLB érték meghatározása

A hét párhuzamos mérés során kapott HLB értékek eredményeiből meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (m5.3. táblázat).

m5.3. táblázat: HLB érték átlagértékei és szórása

	1	2	3	4	5	6	7	Átlag	SD,%	RSD,%
TE-1	13,95	14	14	13,9	14	14	14	13,98	0,04	0,28
TE-2	6,4	6,4	6,4	6,55	6,5	6,5	6,5	6,46	0,06	0,97
TE-3	7,34	7,28	7,3	7,28	7,34	7,34	7,3	7,31	0,03	0,38
TE-4	14,4	14,3	14,54	14,54	14,36	14,4	14,54	14,44	0,10	0,69
TE-5	10,2	10,1	10,1	10,06	10,2	10,23	10,26	10,16	0,08	0,75
TE-6	13,04	13,12	13,18	13,35	13,12	13,04	13,12	13,14	0,11	0,80
TE-7	14,34	14,56	14,43	14,62	14,67	14,43	14,56	14,52	0,12	0,82

D, Olajkimosóhatás meghatározása

A hét párhuzamos mérés során kapott olajkimosóhatás eredményeiből meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (*m5.4. táblázat*).

m5.4. táblázat: Olajkimosóhatás átlagértékei és szórása

	1	2	3	4	5	6	7	Átlag	SD,%	RSD,%
EM-1	17	17	15	17	16	17	17	16,57	0,79	4,75
EM-2	18	21	20	21	20	18	20	19,71	1,25	6,36
EM-3	15	17	16,5	18	16	19	16	16,79	1,35	8,04
EM-4	19	19	18	18	19	19	20	18,86	0,69	3,66
EM-5	26	23	25	24	24	26	27	25,00	1,41	5,66
EM-6	21	22	18	17	20	21	21	20,00	1,83	9,13
EM-7	25	26	28	27	25	24	23	25,43	1,72	6,76

E, Fázisviskozitás meghatározása Brookfield rotációs viszkoziméterrel

A hét párhuzamos mérés során kapott DV max eredményeiből meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (*m5.4. táblázat*).

m5.4. táblázat: HLB érték átlagértékei és szórása

B-5	1	2	3	4	5	6	7	Átlag	SD,%	RSD,%
1	79,7	75,7	82,4	85,3	77,5	71,2	69,5	76,93	6,16	8,01
2	30,5	27,4	28,1	32,6	34,5	31,2	31	30,80	2,68	8,71
3	31,6	34,2	32,5	28,9	29,9	30,2	31,1	31,13	1,93	6,20
4	31,6	35,4	32,3	30,6	29,7	32,4	33,5	32,32	2,04	6,30
5	36,3	36,9	39,5	32,1	36,7	37,8	33,4	36,07	2,78	7,72
6	37,5	39,1	36,9	35,4	36,5	36,7	39,6	37,37	1,63	4,36
7	37,5	36,4	35,4	32,3	38,1	39,6	36,8	36,43	2,49	6,84
8	37,5	36,7	29,9	30,2	36,9	35,4	32,3	33,57	3,18	9,48
9	37,5	36,9	35,4	38,1	30,2	35,4	35,1	35,18	2,70	7,67
10	34,0	32,1	36,7	37,8	33,6	35,7	37,6	35,58	2,29	6,45
11	32,8	35,4	36,5	36,7	38,9	38,1	37,8	37,23	1,27	3,40
12	36,3	32,3	38,1	39,6	36	34,5	33,7	35,70	2,76	7,73
13	36,3	30,2	36,9	35,4	34,9	32,4	37,8	34,60	2,84	8,22
14	35,1	32,1	30,1	32,1	36,7	37,8	34,8	33,93	2,99	8,82
15	35,1	36,7	37,8	38,4	36,5	36,7	38,1	37,37	0,83	2,22
16	37,5	31,4	34,5	32,3	38,1	39,6	36,9	35,47	3,27	9,23
17	37,5	29,4	36,3	40,2	36,9	35,4	37,3	35,92	3,58	9,97
18	38,7	39,1	38,1	38,4	38,1	38,1	38,1	38,32	0,40	1,05

F, Részecskeméret analízis

A hét párhuzamos mérés során kapott részecskeméret eredményeiből meghatároztam az átlagértékeket és a szórást (m5.4. táblázat).

m5.4. táblázat: Részecskeméret átlagértékei és szórása

	1	2	3	4	5	6	7	Átlag	SD,%	RSD,%
KP-1	314,2	321,5	334	302,4	335,2	321,1	302	318,63	13,45	4,22
KP-2	224,1	235,1	234,1	211,1	215,3	209,3	213,4	220,34	10,82	4,91
KP-3	431,3	421,4	412,3	451,2	443,1	431,3	423,4	430,57	13,25	3,08
KP-4	368,5	326,3	345,6	352,1	376,2	387,4	334,6	355,81	22,41	6,30
KP-5	289,4	267,4	302,1	276,4	245,4	278,3	283,3	277,47	17,86	6,44
KP-6	387,4	365,4	376,1	402,1	407,5	397,8	396,5	390,40	15,05	3,86
KP-7	465,2	487,5	498,4	476,5	472,3	452,3	469,1	474,47	15,04	3,17

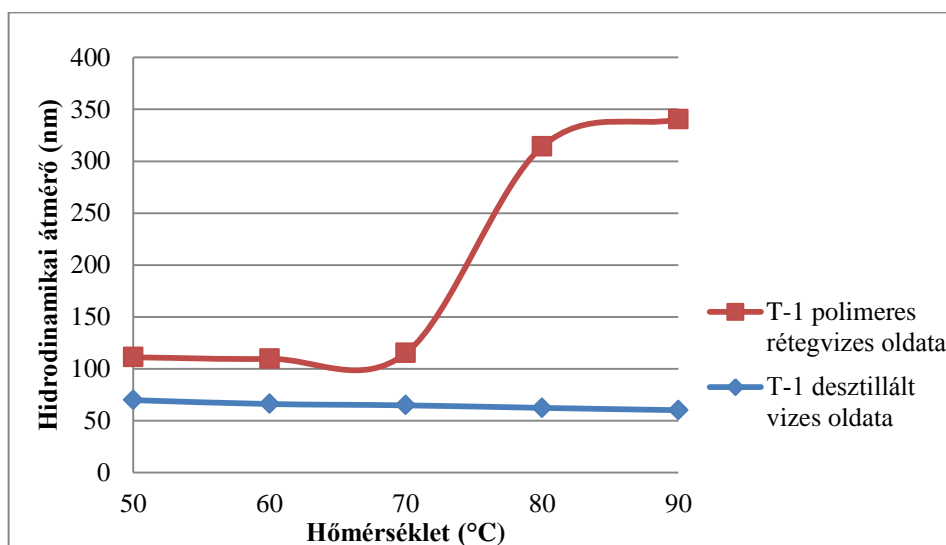
M6. Részecskeméret analízis eredményei

m5.1. táblázat: A tenzidoldat hidrodinamikai átmérője különböző hőmérsékleteken

			Hidrodinamikai átmérő (nm)				
Minta jele	Víz minősége	Polimer	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
T-1	desztillált víz	-	69,8	66	64,8	62,3	60,1
T-1	algýői rétegvíz	FLOPAAM AN125SH	111,1	109,6	115,1	314,2	340,4

m5.2. táblázat: A tenzidoldatok részecskeméret-eloszlás görbéjének szélessége különböző hőmérsékleteken

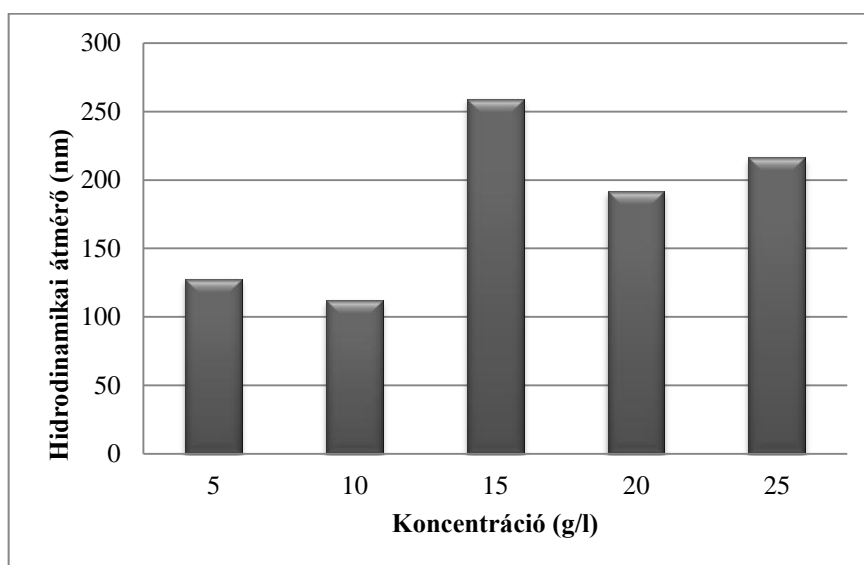
			Részecskeméret-eloszlás görbe szélessége				
Minta jele	Víz minősége	Polimer	50°C	60°C	70°C	80°C	90°C
T-1	desztillált víz	-	0,49	0,5	0,51	0,48	0,49
T-1	algýői rétegvíz	FLOPAAM AN125SH	0,46	0,47	0,41	0,32	0,22



m5.1. ábra: T-1 polimeres rétegvizes és desztillált vizes tenzidoldatának hidrodinamikai átmérője

m5.3.táblázat: A T-1 polimeres rétegvizes tenzidoldat koncentrációfüggése

	T-1				
Koncentráció (g/l)	5	10	15	20	25
Hidrodinamikai átmérő (nm)	128	112	259	192	216
Részecskeméret-eloszlás görbe szélessége	0,304	0,204	0,321	0,213	0,421
R-faktor	420	551	808	900	514



m5.2.ábra: T-1 tenzid polimeres rétegvizes oldat hidrodinamikai átmérőjének koncentrációfüggése