

Ultradźwiękowe badania właściwości fizykochemicznych wybranych ośrodków ciekłych w warunkach wysokiego ciśnienia

(seminarium habilitacyjne)

Andrzej Balcerzak,
Zespół Badawczy Akustoelektroniki,
Zakład Teorii Ośrodków Ciągłych i Nanostruktur
IPPT PAN

Prace składające się na osiągnięcie naukowe

| publikacja | IF | MNiSW | cytowania |
|--|-------|-------|-----------|
| 1. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Rostocki A.J., Tefelski D.B., 2011, <i>Application of SH surface acoustic waves for measuring the viscosity of liquids in function of pressure and temperature</i> , Ultrasonics 51 , 921-924. | 1,838 | 25 | 23 |
| 2. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Malanowski A., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2012, <i>Investigation of high-pressure phase transitions in DAG (diacylglycerol)oil using the Bleustein-Gulyaev ultrasonic wave method</i> , Food Research International 49 , 60-64. | 3,005 | 40 | 19 |
| 3. Rostocki A.J., Tarakowski R., Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Ptasznik S., 2013, <i>The ultrasonic investigation of phase transition in olive oil up to 0.7 GPa</i> , J. Am. Oil Chem. Soc., 90 , 813-818. | 1,620 | 25 | 16 |
| 4. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., Ptasznik S., 2014, <i>Application of ultrasonic wave celerity measurements for evaluation of physicochemical properties of olive oil at high pressure and various temperatures</i> , LWT-Food Science and Technology 57 , 253-259. | 2,416 | 35 | 14 |

| publikacja | IF | MNiSW | cytowania |
|---|---------------|------------|-----------|
| 5. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Malanowski A., Kościeszka R., Tarakowski R., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2014, <i>Determination of physicochemical properties of diacylglycerol oil at high pressure by means of ultrasonic methods</i> , Ultrasonics 54 , 2134-2140. | 1,942 | 30 | 15 |
| 6. Kiełczyński P., Szalewski M., Balcerzak A., Wieja K., Rostocki A.J., Siegoczyński R.M., 2015, <i>Ultrasonic evaluation of thermodynamic parameters of liquids under high pressure</i> , IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 62 , 6, 1122-1131. | 2,287 | 35 | 7 |
| 7. Balcerzak A., 2017, <i>Comparison of high-pressure behavior of physicochemical properties of the di- and triacylglycerols established by ultrasonic methods</i> , J. Am. Oil Chem. Soc., 94 , 10, 1261-1268. | 1,421 | 25 | 1 |
| Razem | 14,529 | 215 | 95 |

Plan prezentacji

1. Wstęp.
2. Badane ciecze.
3. Przykładowe modele budowy cząsteczek triacyloglicerolu (TAG) i diacyloglicerolu (DAG).
4. Składy chemiczne badanych cieczy.
5. Stan wiedzy.
6. Motywacja podjęcia badań.
7. Zalety metod ultradźwiękowych.
8. Metody ultradźwiękowe wyznaczania parametrów fizykochemicznych ośrodków ciekłych pod dużymi ciśnieniami.
9. Układ badawczo-pomiarowy.
10. Porównanie wyników pomiaru lepkości pod wysokim ciśnieniem.
11. Wyniki pomiarów gęstości i prędkości dźwięku pod wysokim ciśnieniem.

12. Wyznaczone przykładowe parametry fizykochemiczne dla badanych acylogliceroli (t=20°C).
13. Podsumowanie oraz wnioski
14. Wkład do rozwoju dziedziny naukowej.
15. Inne tematy badań.
16. Podsumowanie dorobku naukowo-badawczego.

1. Wstęp

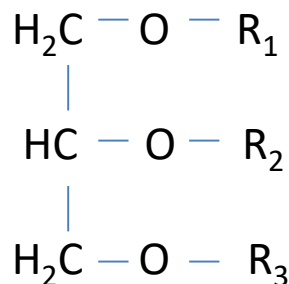
Badania i pomiary właściwości fizykochemicznych cieczy są niezbędne dla sfery badań podstawowych oraz zastosowań.

Badania podstawowe - badanie właściwości fizykochemicznych cieczy pozwala na poznanie ich budowy cząsteczkowej oraz zachodzących w niej zmian na skutek oddziaływania ciśnienia i temperatury; możliwe jest także badanie zachodzących przemian fazowych.

Badania aplikacyjne - wytwarzanie nowych materiałów i produktów w coraz częściej stosowanych wysokociśnieniowych procesach technologicznych oraz zmiany w samej technologii wymagają znajomości wartości szeregu parametrów fizykochemicznych w funkcji ciśnienia i temperatury: projektowanie i budowa aparatury chemicznej, produkcja paliw, zachowanie się paliw w wysokociśnieniowych układach wtryskowych (common rail 250 MPa), konserwacja żywności, pozyskiwanie i wydobywanie paliw płynnych itd.

2. Badane ciecze.

Badanymi cieczami są acyloglicerole (glicerydy) tj. estry gliceryny i rozmaitych kwasów tłuszczowych o ogólnym wzorze:



gdzie każdy z symboli R1, R2 i R3 może oznaczać:

1) atom wodoru H

lub

2) kwas tłuszczowy bez grupy OH
grupa acylowa

Tri-, di- i monoglicerydy są głównymi składnikami tłuszczu (w tym olejów roślinnych jadalnych) oraz olejów będących surowcem do wytwarzania biopaliw.

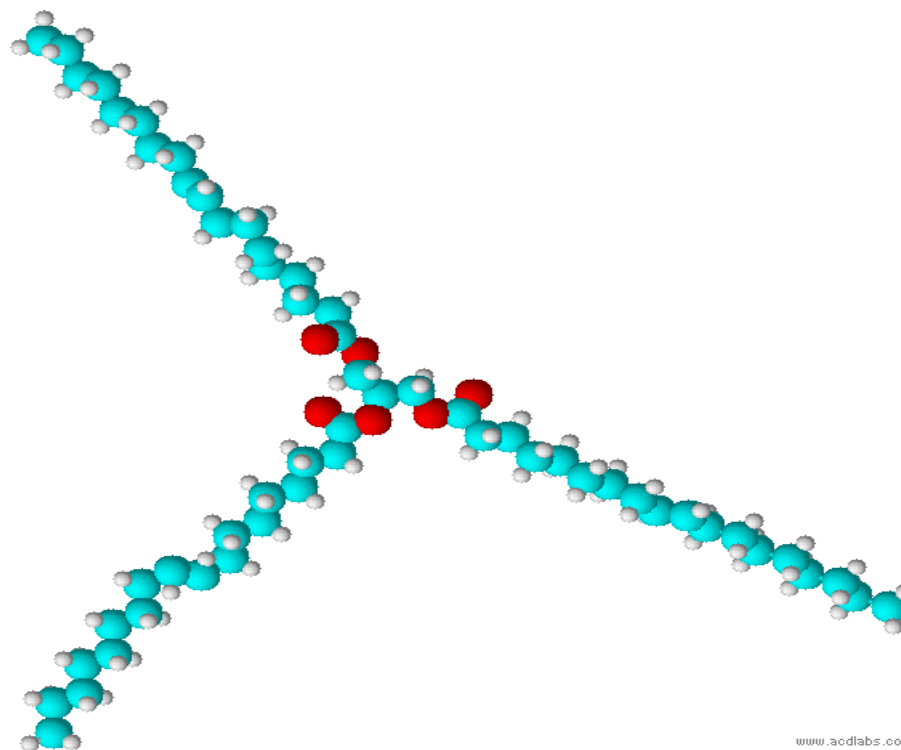
Przedmiotem badań były następujące ciecze: trioleina, olej z oliwek (TAGi) oraz olej DAG.

3. Przykładowe modele budowy cząsteczek DAG i TAG

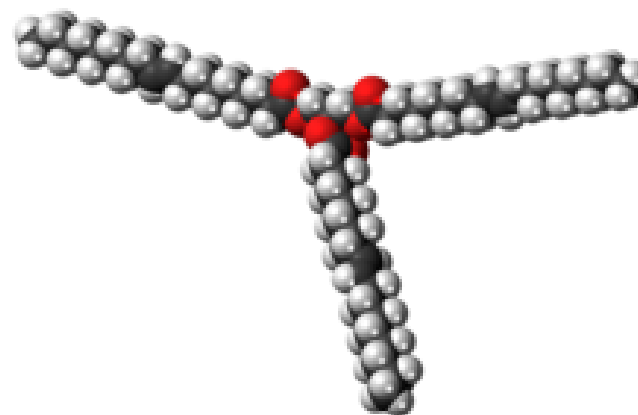
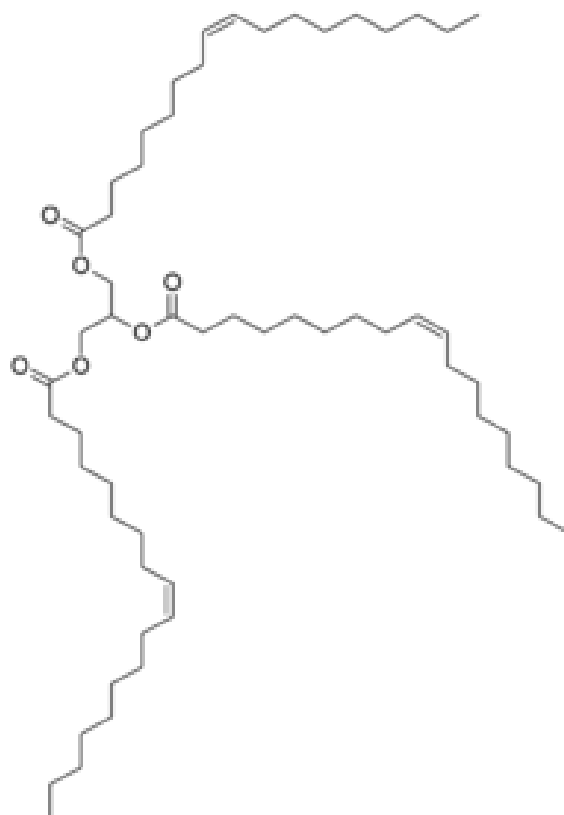
DAG



TAG



Szczególny przypadek TAG - trioleina



4. Składy chemiczne badanych cieczy.

Trioleina – odczynnik chemiczny złożony z triacyloglicerolu kwasu oleinowego

Oliwa z oliwek – główny składnik triacyloglicerol kwasu oleinowego (76,8%). Masa cząsteczkowa 875,6 g/mol.

Skład chemiczny

| | | | | | | | | |
|----------------|---------|----------|-------|-------|-------|-------|--------|------------|
| fatty acid | C14:0 | C16:0 | C16:1 | C17:0 | C17:1 | C18:0 | C18:1c | C18:2ct/tc |
| % in olive oil | < 0.1 | 11.02 | 1.01 | 0.1 | 0.1 | 3.4 | 76.8 | < 0.1 |
| fatty acid | C18:2cc | C18:3ccc | C20:0 | C20:1 | C20:2 | C22:0 | C24:0 | C24:1 |
| % in olive oil | 5.9 | 0.7 | 0.4 | 0.3 | < 0.1 | 0.1 | < 0.1 | < 0.1 |

Olej DAG używany do badań składa się z 82% diacylogliceroli i 18% triacylogliceroli z zaniedbywalną zawartością monoacylogliceroli. Główny składnik diacyloglicerol kwasu oleinowego (59,1%) . Masa cząsteczkowa 655,0 g/mol

Skład chemiczny

| | | | | | | | | |
|------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|---------|
| fatty acid | C14:0 | C16:0 | C16:1 | C17:0 | C17:1 | C18:0 | C18:1c | C18:2cc |
| % in DAG | 0.1 | 4.5 | 0.5 | 0.1 | 0.1 | 2.5 | 59.1 | 19.6 |
| fatty acid | C18:3ccc | C20:0 | C20:1 | C20:0 | C22:1 | C24:0 | C24:1 | |
| % in DAG | 8.9 | 1.9 | 1.0 | 0.1 | 1.2 | 0.3 | 0.1 | |

5. Stan wiedzy

- Parametry fizykochemiczne acylogliceroli pod zwiększonym ciśnieniem były badane dotychczas w nielicznych w pracach:
 - 1) Schaschke C.J., Allio S., Holmberg E., *Viscosity measurement of vegetable oil at high pressure*. Food Bioprod. Process **84**, 173-178 (2006) – mały zakres pomiaru lepkości do 200 MPa.
 - 2) Nikolić B.D., Kegl B., Marković S., Mitrović M.S., *Determining the speed of sound, density, and bulk modulus of rapeseed oil, biodiesel, and diesel fuel*. Thermal Science **16**, Suppl.2, S505-S514 (2012) – zakres pomiaru do 160 MPa.
 - 3) Guignon B., Aparicio C., Sanz P.D., *Volumetric properties of sunflower and olive oils at temperatures between 15 and 55°C under pressures up to 350 MPa*. High Press Res. **29**, 34-45 (2009) – pomiary wykonywane do wartości ciśnienia 350 MPa.

- Istnienie wysokociśnieniowych przemian fazowych w oleju roślinnym – oleju rycynowym – zostało po raz pierwszy wykryte przez naukowców z Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej, którzy zastosowali metody optyczne, pomiary zmian przenikalności elektrycznej oraz strat dielektrycznych:

4) Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., Tkacz A., Volume changes of castor oil during its transformation to the high pressure phase, High Pressure Research, 11, 385-391 (1994) – pomiary zmian objętości zostały przeprowadzone z małą dokładnością.

5) Wiśniewski R., Jedrzejewski J., Siegoczyński R., Electric permittivity and dielectric loss of castor oil during its transformation to the high pressure phase, High Pressure Research, 13, 41-45 (1994) - zmierzone zmiany przenikalności elektrycznej nie pozwalają na identyfikację przemiany fazowej ze względu na duży błąd pomiaru i małe zmiany wartości przenikalności; jeszcze dobitniej jest to widoczne w przypadku pomiarów strat dielektrycznych.

6. Motywacja podjęcia badań (tematu badawczego)

- Z badań literaturowych wynika, że pomiary właściwości fizykochemicznych acylogliceroli w zakresie wysokich ciśnień, ze względu na olbrzymie trudności pomiarowe praktycznie nie istnieją. Dla bardzo wysokich ciśnień (500-700 MPa) zmierzono niewielką liczbę wielkości fizykochemicznych dla cieczy, z których tylko niektóre ciecze są acyloglicerolami: olej sojowy – ściśliwość izotermiczną, gęstość, przewodnictwo cieplne, współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność termiczną), ciepło właściwe przy stałej objętości oraz ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu, olej rzepakowy - przewodnictwo cieplne, olej z oliwek - dyfuzyjność termiczną. Jednakże większość badań, których wyniki są dostępne w literaturze, obejmuje stosunkowo niski zakres ciśnień od 100 do 400 MPa.
- Pomimo wielkiej potrzeby znajomości parametrów fizykochemicznych w zakresie dużych ciśnień ilość danych dotyczących wartości wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych cieczy jest nadal niewielka. Spowodowane jest to tym, że klasyczne metody pomiarowe całkowicie zawodzą w zakresie dużych ciśnień.
- Pomiar bezpośredni właściwości fizykochemicznych jest bardzo trudny w warunkach wysokiego ciśnienia.

7. Zalety metod ultradźwiękowych

- W celu przezwyciężenia wad metod klasycznych do wyznaczania parametrów fizykochemicznych olei zastosowałem metody ultradźwiękowe, które dają się efektywnie wykorzystać w zakresie dużych ciśnień.
- Pomiar prędkości dźwięku w cieczach daje możliwość stosunkowo łatwego i dokładnego wyznaczenia wartości szeregu (około 16) parametrów fizykochemicznych. W literaturze dostępne są prace dotyczące pomiarów prędkości dźwięku w cieczach poddanych ciśnieniu, jednak wartość ciśnienia nie przekraczała 300 MPa.
- Prędkość fali ultradźwiękowej w cieczy może być mierzona stosunkowo łatwo i z dużą dokładnością. Jest ona ściśle związana z parametrami fizykochemicznymi ośrodka ciekłego.

- Pomiar lepkości cieczy pod wysokim ciśnieniem jest praktycznie niemożliwy przy zastosowaniu konwencjonalnych (mechanicznych) metod pomiarowych. Lepkość olei roślinnych w zakresie dużych ciśnień badana była tymi metodami sporadycznie tylko do 150 MPa . Dlatego wykorzystałem do pomiarów lepkości oryginalną metodę ultradźwiękową opracowaną w IPPT PAN. Ta metoda ultradźwiękowa do pomiaru lepkości pod dużym ciśnieniem wykorzystuje powierzchniowe fale ultradźwiękowe ścinania SH (Shear Horizontal) typu Love'a oraz Bleusteina-Gulyaeva. Rozszerzyłem zakres badania lepkości cieczy do 650 MPa dla szerszej gamy olei roślinnych (cieczy).
- Wyniki pomiarów lepkości (wraz ze znajomością izoterm gęstości oraz prędkości) pod wysokim ciśnieniem wykonane metodą ultradźwiękową pozwalają na wyznaczenie dodatkowych parametrów fizykochemicznych cieczy.

8. Metody ultradźwiękowe wyznaczania parametrów fizykochemicznych ośrodków ciekłych pod dużymi ciśnieniami.

- Oddziaływanie ośrodka na rozchodzącą się w nim falę ultradźwiękową powoduje, że fala rozchodzi się z określoną prędkością i tłumieniem. Badanie prędkości i tłumienia oraz ich zmian pozwala na określenie parametrów fizykochemicznych badanego ośrodka.
- Badania ultradźwiękowe dzięki swojej prostocie i dokładności są coraz częściej stosowane do badania cieczy.
- Ponadto, główne wielkości mierzone podczas rozchodzenia się fali ultradźwiękowej tj. prędkość fali oraz jej tłumienie, są uważane za bardzo istotne parametry ze względu na ich związki z innymi parametrami charakteryzującymi badaną ciecz. Szczególnie znajomość wartości prędkości umożliwia obliczenie szeregu parametrów fizykochemicznych.

- Wyniki pomiarów gęstości i prędkości fali w cieczy umożliwiają między innymi wyznaczenie następujących parametrów fizykochemicznych:
 - 1) ściśliwość adiabatyczna β_S i izotermiczna β_T ,
 - 2) długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej L_f
 - 3) parametr b w równaniu stanu van der Waalsa
 - 4) napięcie powierzchniowe σ
 - 5) impedancja akustyczna Z
 - 6) współczynnik rozszerzalności cieplnej α_p
 - 7) stała Rao (molowa prędkość dźwięku)
 - 8) stała Wady (molowa ściśliwość adiabatyczna)
 - 9) przewodność cieplna K
 - 10) współczynnik wyrównywania temperatury (dyfuzyjność termiczna) a
 - 11) efuzyjność termiczna $e = (K \rho C_p)^{1/2}$
 - 12) wykładnik adiabaty γ
 - 13) ciepło właściwe przy stałym ciśnieniu C_p
 - 14) ciepło właściwe przy stałej objętości C_v
 - 15) efektywną temperaturę Debye'a Θ_D
 - 16) pseudo stałą Grüneisena Γ
- Metodami ultradźwiękowymi można także mierzyć lepkość cieczy poddanej działaniu wysokiego ciśnienia. W takich warunkach klasyczne metody pomiaru lepkości nie znajdują zastosowania (są praktycznie niemożliwe do realizacji).

- Mierząc dodatkowo lepkość można wyznaczyć:
 - objętość swobodną V_f - średnią objętość hipotetycznej komórki ograniczonej siłami odpychania sąsiednich cząsteczek, wewnątrz której środek cząsteczki może się przemieszczać
 - czas relaksacji lepkiej τ - parametr określający szybkość powrotu cząsteczek do położenia równowagowego, z którego zostały wytrącone poprzez przechodzącą falę ultradźwiękową
 - ciśnienie wewnętrzne π_i - ciśnienie wewnętrzne jest pojęciem szerszym niż współczynnik a/V^2 z równania Van der Waals'a:

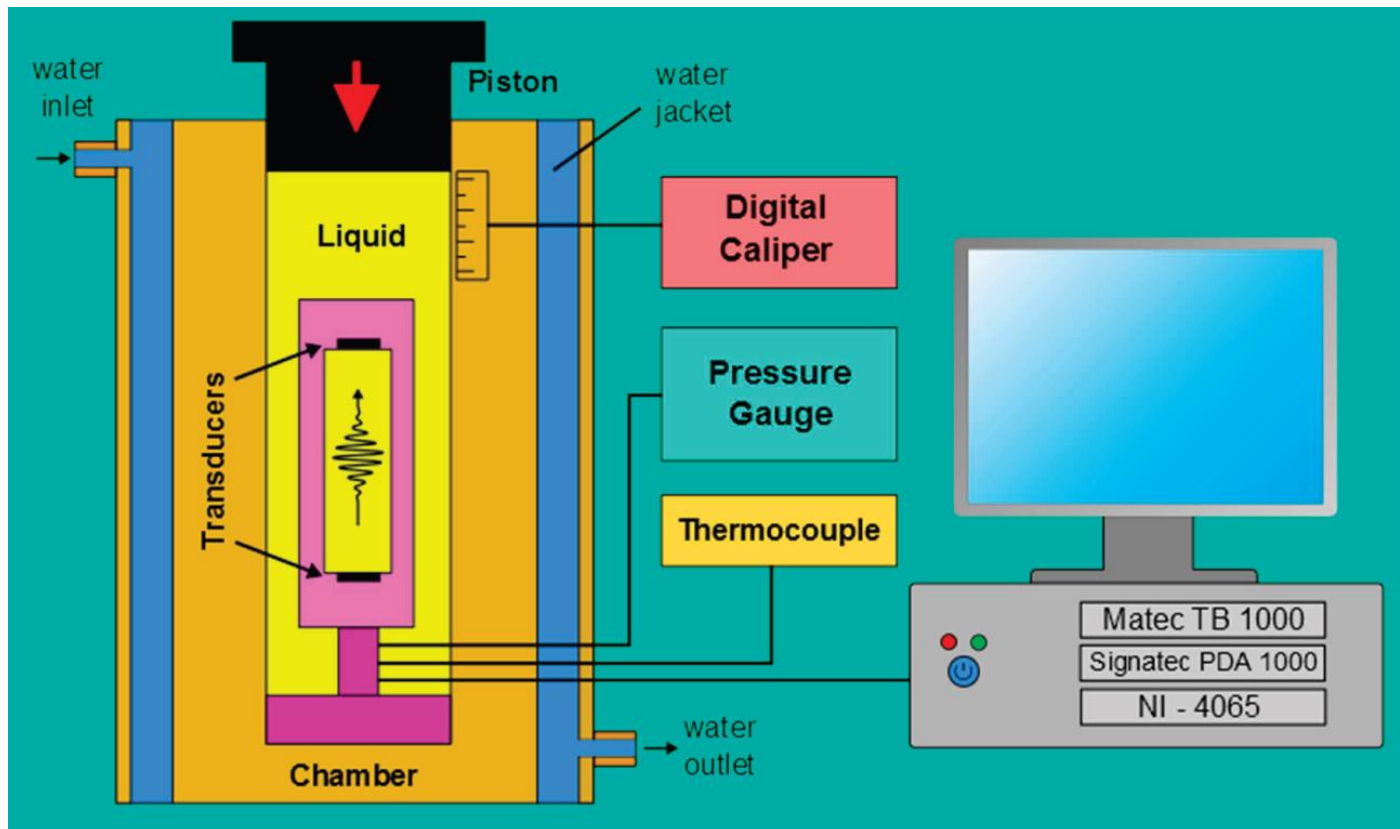
$$(P + a/V^2)(V - b) = RT$$
 Jest miarą całkowitych oddziaływań dyspersyjnych, odpychania, jonowych i dipolowych, które składają się na ogólną kohezję układu ciekłego
 - klasyczny współczynnik absorpcji α/f^2 - określający pochłanianie energii ultradźwiękowej i zamianę jej na ciepło spowodowane lepkością cieczy
 - współczynnik załamania światła n
 - współczynnik nieliniowości B/A - stosunek drugiego członu (kwadratowego) do pierwszego członu (liniowego) w rozwinięciu równania stanu w szereg Taylora
 - entalpię H
 - energię swobodną Gibbsa G

Reasumując :

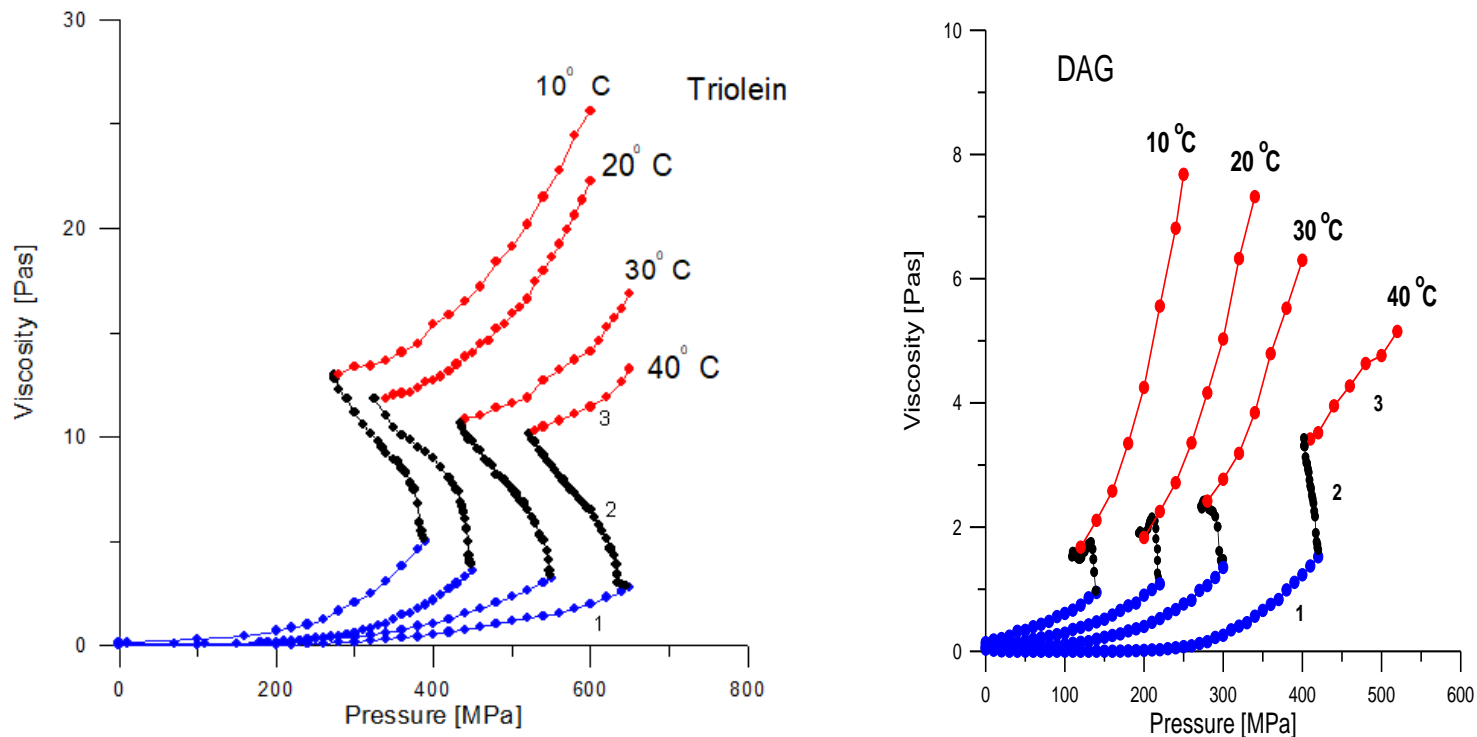
Ogólnie można stwierdzić, że pomiar właściwości fizykochemicznych ośrodka ciekłego znajdującego się pod wysokim ciśnieniem za pomocą metod tradycyjnych jest trudny lub wręcz niemożliwy. Bardzo pomocne są do takich pomiarów metody ultradźwiękowe. Pomiar właściwości fizykochemicznych cieczy pod wysokim ciśnieniem jest względnie łatwy za pomocą tych metod.

9. Układ badawczo-pomiarowy.

W Zespole Badawczym Akustoelektroniki IPPT PAN we współpracy z Wydziałem Fizyki PW (część wysokociśnieniowa) została zbudowana aparatura do pomiaru prędkości dźwięku (pomiar czasu przelotu) oraz lepkości (fale Love'a i Bleusteina-Gulyaeva) w ośrodkach ciekłych pod wysokim ciśnieniem (700 MPa).

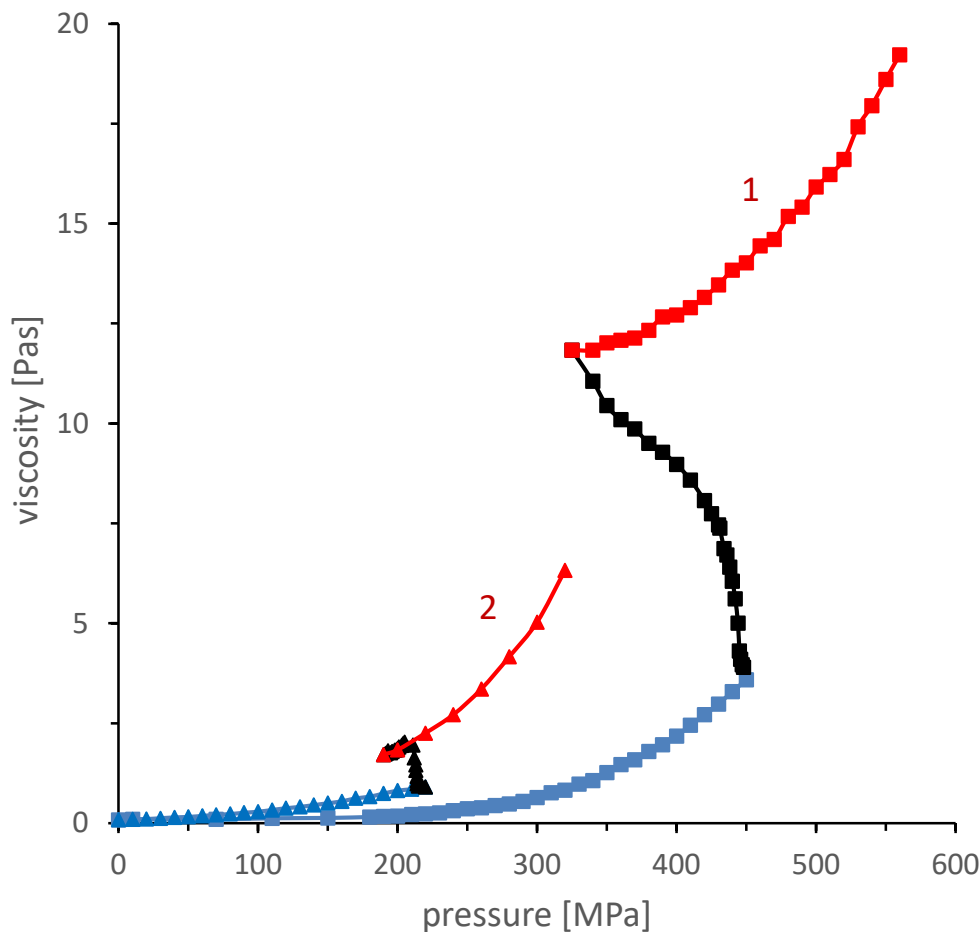


10. Porównanie wyników pomiaru lepkości pod wysokim ciśnieniem.



Rys.1. Zależności lepkości od ciśnienia dla trioleiny i oleju DAG.

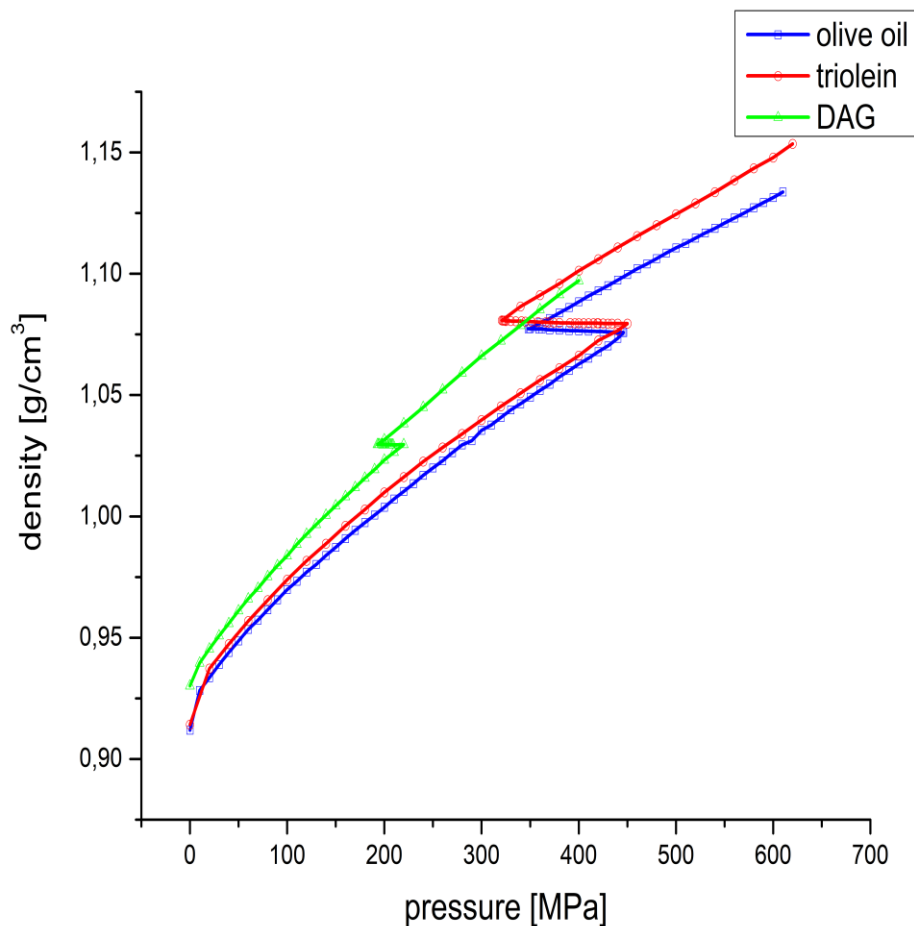
1. W obszarze niskociśnieniowym (1) zwiększano ciśnienie aż do wystąpienia przemiany fazowej.
2. W obszarze przemiany fazowej (2) następuje samorzutny spadek ciśnienia oraz wzrost lepkości.
3. Po zakończeniu przemiany fazowej, zwiększanie ciśnienia powodowało dalszy wzrost lepkości (obszar wysokociśnieniowy) (3).



Rys.2. Zależności lepkości od ciśnienia dla trioleiny (1) i oleju DAG (2). Temperatura 20°C.

- większy przyrost lepkości oleju DAG niż trioleiny w fazie niskociśnieniowej,
- przemiana fazowa w oleju DAG zachodzi przy mniejszym ciśnieniu niż dla trioleiny,
- końcowy spadek lepkości dla oleju DAG w trakcie przemiany nie został zaobserwowany dla trioleiny,
- występuje większa zmiana lepkości trioleiny w trakcie przemiany niż dla oleju DAG,
- w trakcie przemiany zachodzi duży spadek ciśnienia dla trioleiny; dla oleju DAG ten spadek jest wyraźnie mniejszy.

11. Wyniki pomiarów gęstości i prędkości dźwięku pod wysokim ciśnieniem dla trzech cieczy



Rys.3. Zależność gęstości od ciśnienia.
Temperatura 20°C.

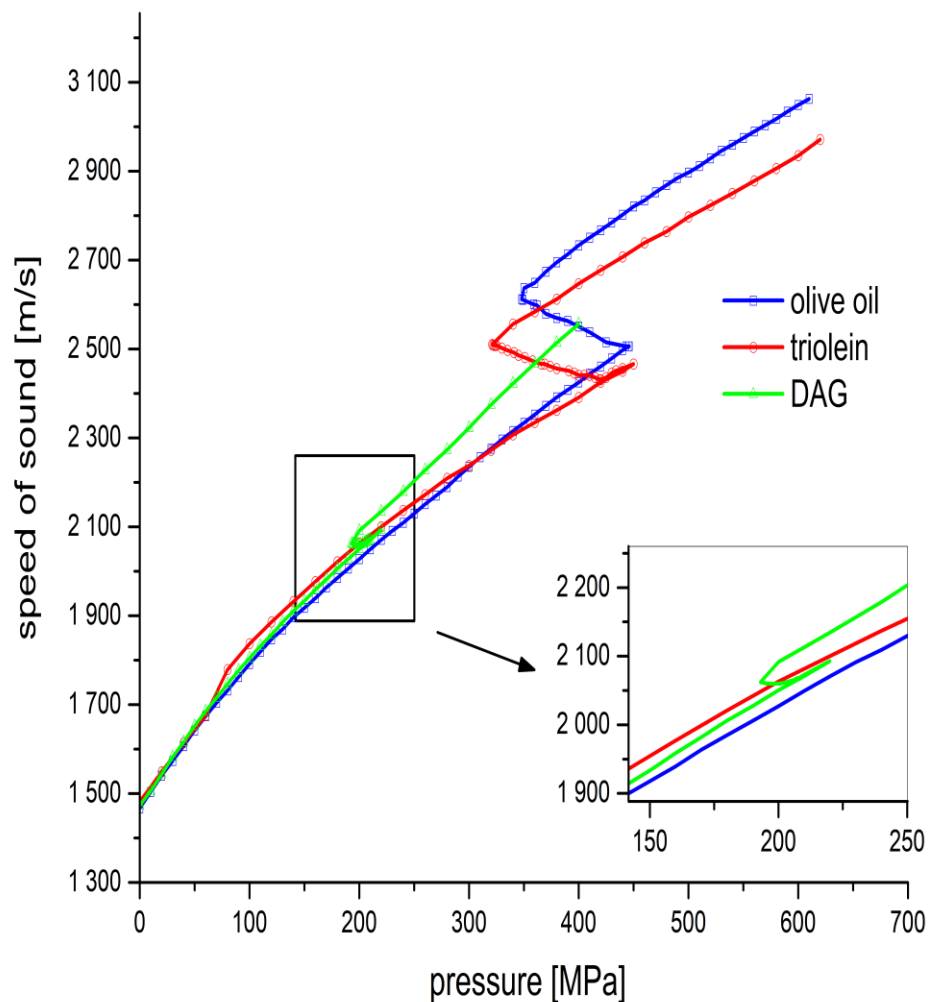
-gęstość wzrasta z ciśnieniem

-przemiana fazowa w oleju DAG występuje dla niższego ciśnienia (~220 MPa) w porównaniu do oleju z oliwek (~448 MPa) i trioleiny (~450 MPa)

- w fazie niskociśnieniowej (stan ciekły) gęstość oleju DAG jest większa niż dla TAGów

- w stanie stałym (solid-like) największą gęstość ma trioleina, następnie DAG i olej z oliwek

- w czasie przemiany gęstość jest prawie stała, a zatem przemiana jest izochoryczna w warunkach eksperymentu



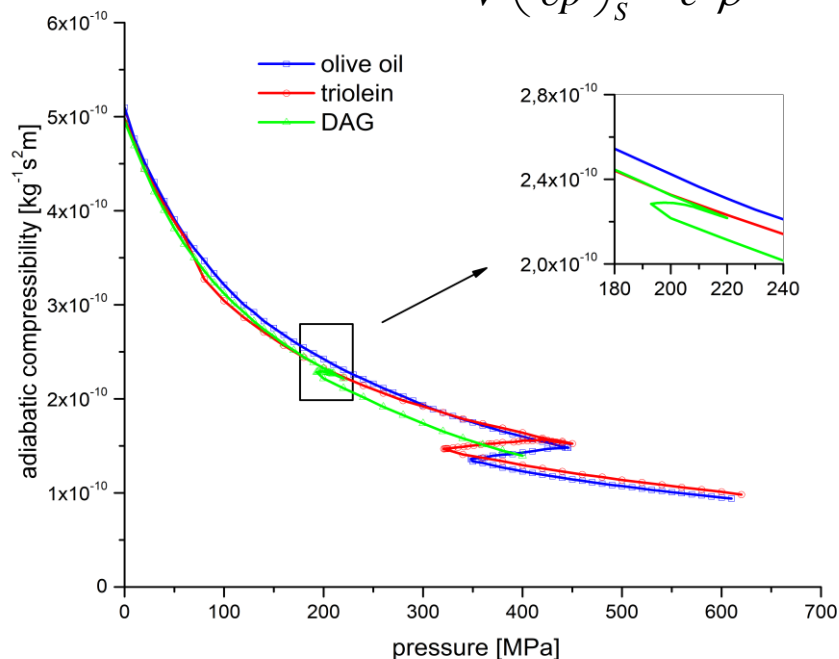
Rys.4. Zależność prędkości dźwięku od ciśnienia.
Temperatura 20°C.

- do przemiany fazowej zachowanie badanych cieczy jest podobne
- w trakcie przemiany fazowej prędkość dźwięku dla trioleiny początkowo spada (w zakresie od 450 do 420 MPa), następnie wzrasta w czasie spontanicznego spadku ciśnienia,
- prędkość dźwięku dla oleju z oliwek wzrasta w całym obszarze przemiany fazowej
- dla oleju DAG prędkość dźwięku w obszarze przemiany fazowej początkowo maleje a następnie nieznacznie rośnie
- w fazie wysokociśnieniowej prędkości wszystkich badanych cieczy monotonicznie rosną,
- w obszarze przemiany fazowej zmiana prędkości dźwięku dla oleju DAG jest znacząco mniejsza niż dla TAGów.
- zauważalnie mniejsza prędkość dźwięku dla oleju DAG w fazie wysokociśnieniowej (solid-like state) wynika z mniej zwartej struktury w porównaniu do TAGów,
- w fazie wysokociśnieniowej prędkość dźwięku dla oleju z oliwek jest największa, bo struktura tego oleju jest najbardziej zwarta i ma więcej składników osiagających w warunkach wysokiego ciśnienia stan solid-like. Wynika to z dużej zawartości estrów kwasów tłuszczowych nasyconych: palmitynowego i stearynowego (~14,42%). Trioleina nie ma ich wcale.

12. Wyznaczone przykładowe parametry fizykochemiczne dla badanych acylogliceroli (t=20°C).

1. Ściśliwość adiabatyczna (adiabatic compressibility), której zmiany odzwierciedlają modyfikacje budowy cząsteczkowej cieczy

$$\beta_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s = \frac{1}{c^2 \rho} \quad [\text{Pa}^{-1}]$$



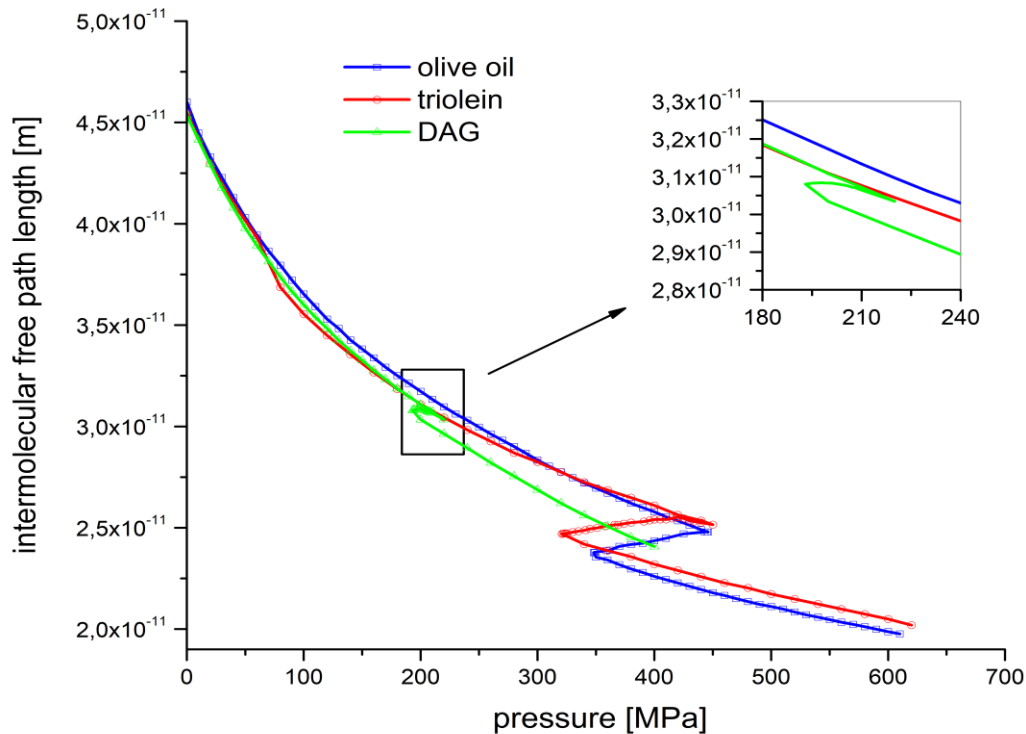
Rys.5. Zależność ściśliwości adiabatycznej od ciśnienia.

- faza wysokociśnieniowa jest mniej ściśliwa niż niskociśnieniowa,
- wysokie wartości ściśliwości oleju DAG w fazie wysokociśnieniowej – struktura podobna do ciała stałego jest mniej zwarta i posiada większą objętość swobodną niż TAGi
- powyższe potwierdza również fakt, że przemiana fazowa DAG zachodzi przy niższym poziomie ciśnienia niż dla TAGów,
- ściśliwość adiabatyczna oleju z oliwek w fazie wysokociśnieniowej jest mniejsza niż dla trioleiny- struktura oleju z oliwek ma mniejszą objętość swobodną (objętość nie zajęta przez cząsteczki) niż triolena.

2. Długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej (intermolecular free length) tj. odległość między powierzchniami sąsiadujących cząsteczek cieczy

$$L_f = \frac{K}{c\rho^{1/2}} = K\sqrt{\beta_s} \quad [\text{m}],$$

gdzie K jest stałą Jacobsona określoną przez zależność $K=(93,875+0,375 \cdot T) \cdot 10^{-8}$ $[(\text{m} \cdot \text{kg})^{1/2}/\text{s}]$. T oznacza temperaturę bezwzględną w stopniach Kelvina,



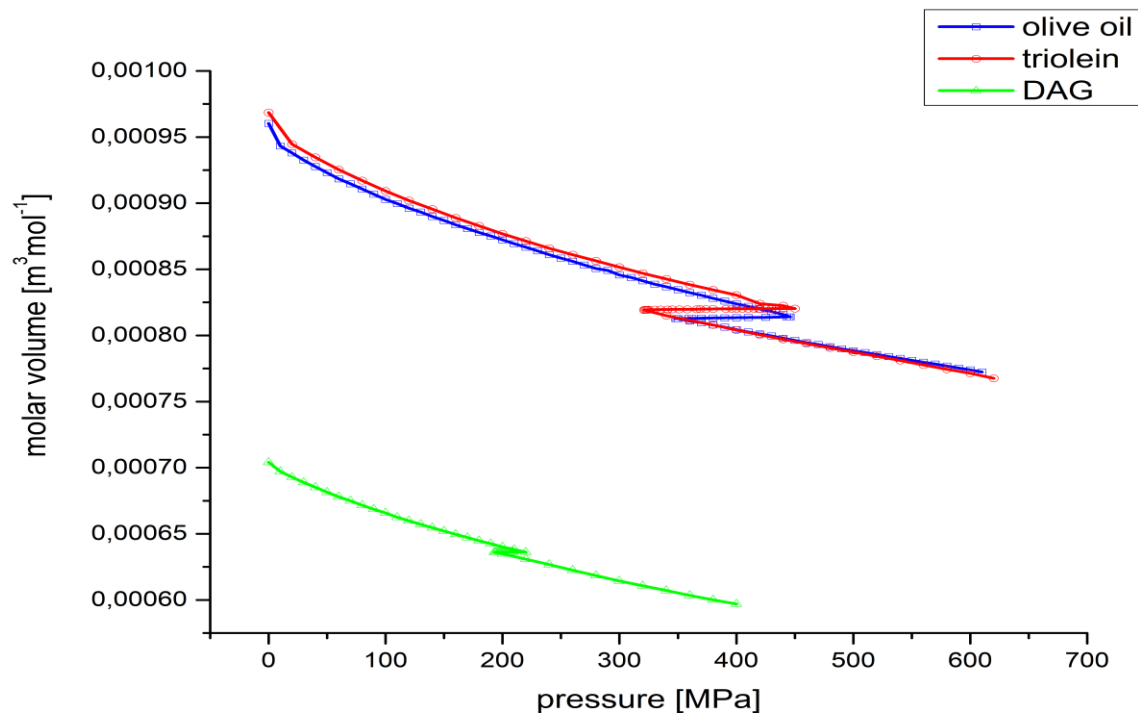
Rys.6. Zależność długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej od ciśnienia.

- dla wszystkich badanych cieczy długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej maleje monotonicznie ze wzrostem ciśnienia z wyjątkiem regionu przemiany fazowej,
- dla zakresu niskiego ciśnienia wykresy prawie się pokrywają
- w fazie wysokociśnieniowej L_f dla oleju z oliwek jest mniejsza niż trioleiny- większa zawartość estrów nienasyconych kwasów tłuszczowych w trioleinie (wyłącznie nienasycone) niż w oleju z oliwek, co powoduje usztywnienie cząsteczek i zwiększenie przeszkód sterycznych

3. Objętość molowa

$$V_M = \frac{M}{\rho} \quad [\text{m}^3/\text{mol}],$$

Masa molowa badanych cieczy została obliczona na podstawie składu procentowego przeliczonego na ułamki molowe oraz mas cząsteczkowych poszczególnych składników. Dla oleju z oliwek, trioleiny i oleju DAG jest ona równa odpowiednio 0,8756, 0,8855 i 0,6550 kg/mol.

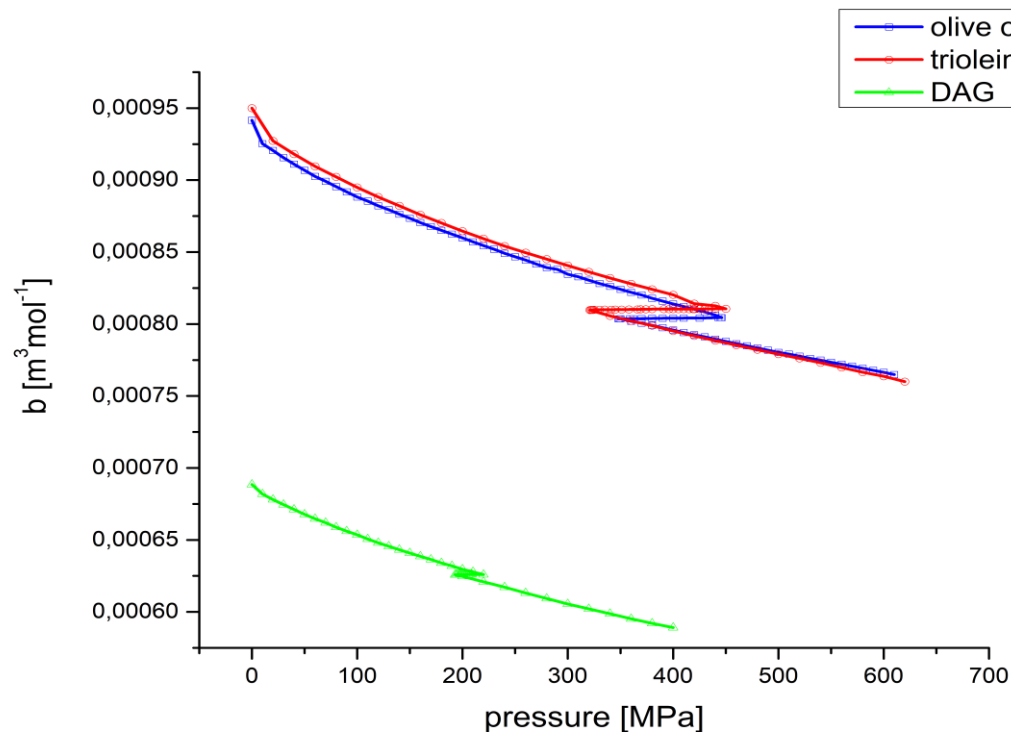


Rys.7. Zależność objętości molowej od ciśnienia.

4. Parametr b w równaniu stanu van der Waalsa (van der Waal's constant) uwzględniający skończone rozmiary cząsteczek, będący objętością mola samych cząsteczek

$$b = \frac{M}{\rho} \left\{ 1 - \left(\frac{RT}{Mc^2} \right) \left[\left(1 + \frac{Mc^2}{3RT} \right)^{1/2} - 1 \right] \right\} \quad [\text{m}^3\text{mol}^{-1}]$$

gdzie R jest uniwersalną stałą gazową.

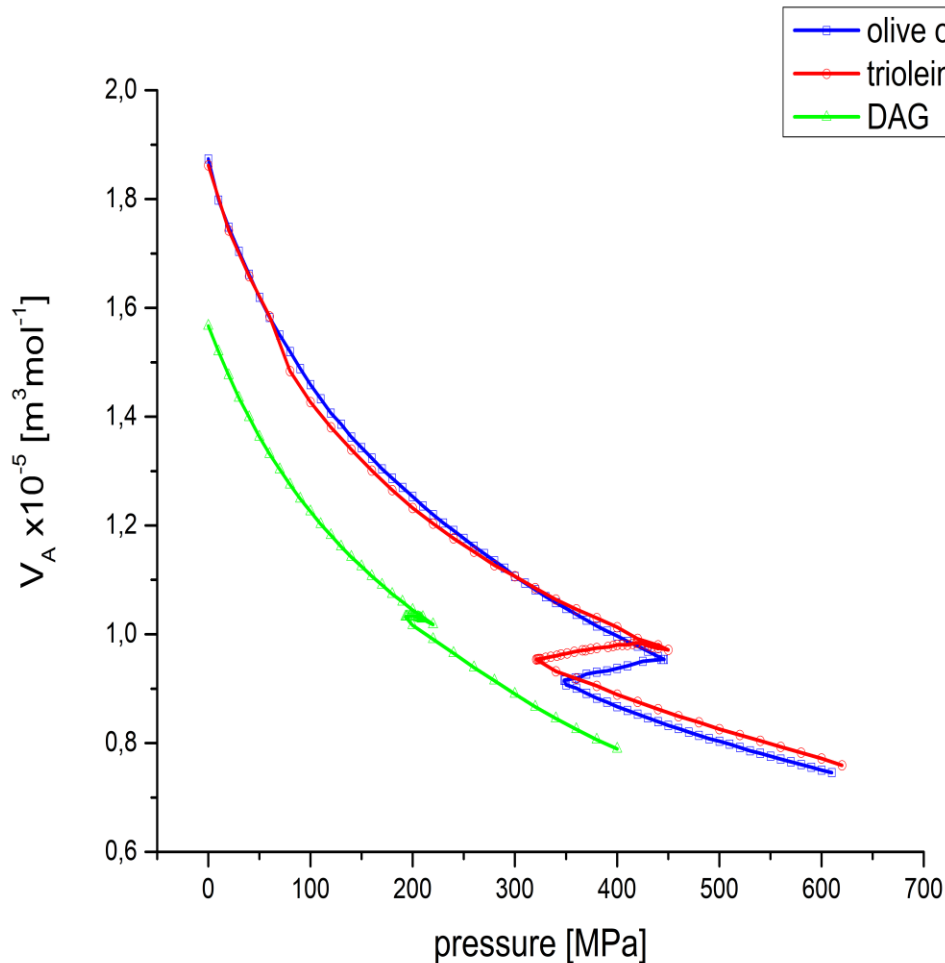


- dla TAGów wartości parametru b i jego zachowanie ze zmianą ciśnienia są podobne – cząsteczki są zbudowane głównie (lub jedynie) z nienasyconych triacylogliceroli,
- cząsteczki oleju DAG są mniejsze (zawierają tylko dwie grupy acylowe) – wartości parametru b są znacznie mniejsze niż dla TAGów

Rys.8. Zależność parametru b od ciśnienia.

5. Różnica objętości molowej V_M i parametru b

$$V_A = V_M - b \quad [\text{m}^3\text{mol}^{-1}]$$

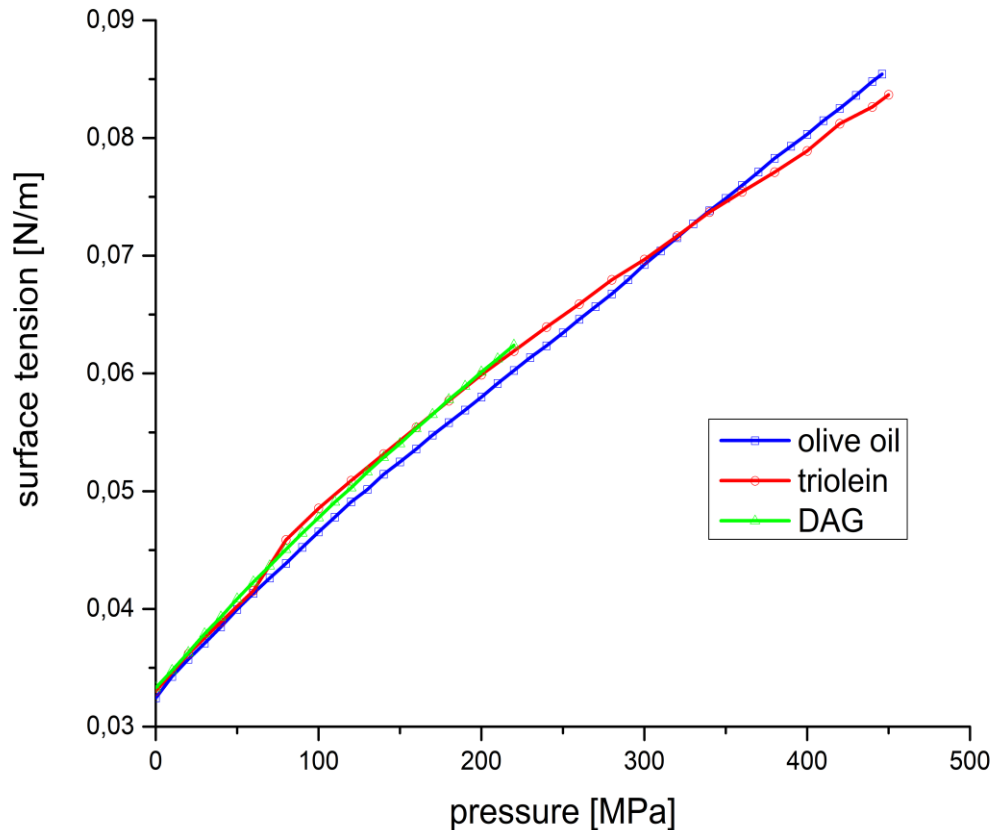


- TAGi w zakresie niskich i wysokich ciśnień podobne zależności,
- w trakcie przemiany V_A zmniejsza się przy czym V_A jest mniejsze dla oleju z oliwek niż dla trioleiny,
- dla oleju DAG wartość V_A jest znacząco niższa niż dla TAGów,
- w obszarze przemiany V_A nieznacznie rośnie dla DAG,
- cząsteczki DAG mają niej złożoną strukturę i są bardziej podatne na wymuszenie ciśnieniowe niż TAG

Rys.9. Zależność parametru V_A od ciśnienia.

6. Napięcie powierzchniowe z teoretycznej zależności Auerbacha

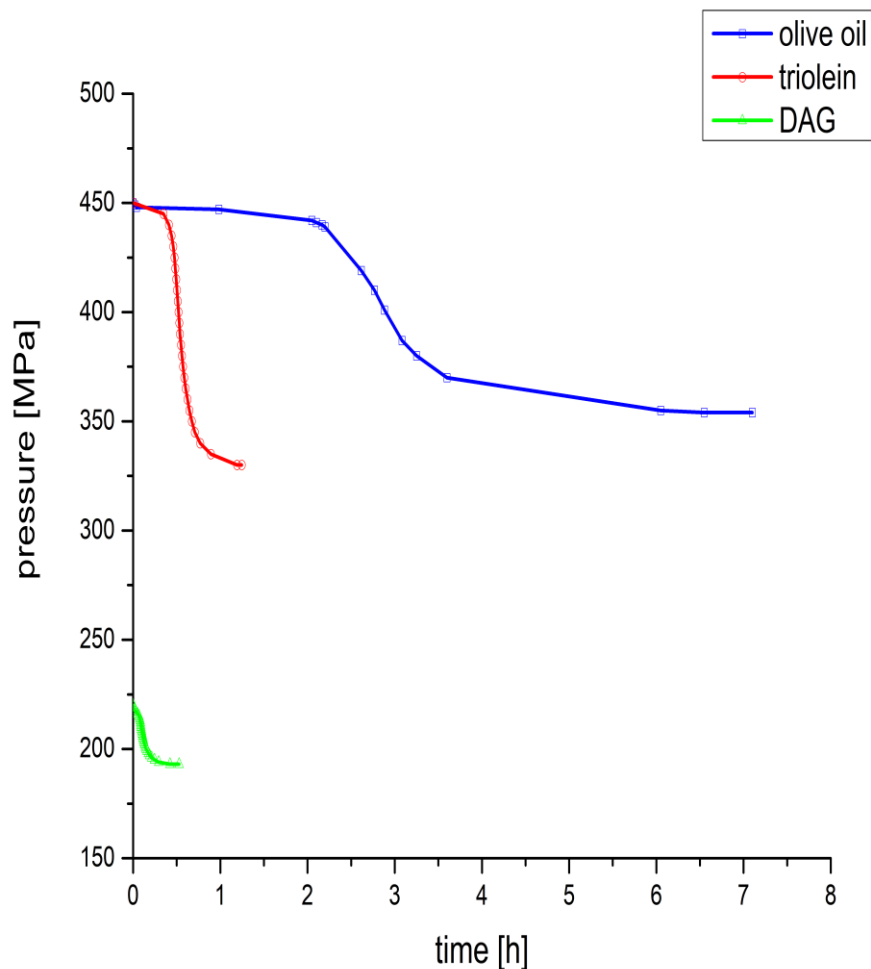
$$\sigma = 6,33 \cdot 10^{-10} \rho c^{3/2} \quad [\text{N/m}]$$



- napięcie powierzchniowe zwiększa się ze wzrostem ciśnienia,
- wartości napięcia powierzchniowego są podobne dla wszystkich badanych cieczy mimo różnic w ich budowie

Rys.10. Zależność napięcia powierzchniowego od ciśnienia.

- Zmiany ciśnienia w trakcie przemiany



Rys.11. Zależność zmiany ciśnienia w trakcie przemiany od czasu.

- dla trioleiny spadek ciśnienia bardziej gwałtowny niż dla oleju z oliwek,
- dla oleju z oliwek czas inkubacji i czas potrzebny do całkowitego zajęcia przemiany fazowej jest wyraźnie dłuższy niż dla trioleiny – składniki oleju z oliwek potrzebują więcej czasu do rozpoczęcia przemiany fazowej i osiągnięcia stanu równowagi niż trioleina,
- Dla oleju DAG przejście fazowe zachodzi szybciej przy mniejszej zmianie ciśnienia – reorganizacja struktury cząsteczek zawierających dwie grupy acylowe w oleju DAG trwa krócej niż dla cząsteczek TAGów z trzema takimi grupami z powodu bardziej złożonej struktury i przeszkód sterycznych

Różny jakościowo i ilościowo przebieg zmian wysokociśnieniowych parametrów fizykochemicznych badanych cieczy wynika z różnej budowy cząsteczkowej oraz oddziaływań międzycząsteczkowych w fazie ciekłej i stałej oraz w trakcie przemiany fazowej.

13. Podsumowanie oraz wnioski

1. W cyklu prac zaprezentowano wyniki badań wybranych wielkocząsteczkowych cieczy organicznych w szerokim zakresie ciśnień (do 650 MPa). Na podstawie zmierzonych zmian gęstości, prędkości oraz lepkości obliczono wiele istotnych parametrów fizykochemicznych cieczy, ważnych zarówno z poznawczego jak i praktycznego punktu widzenia, np: ściśliwość adiabatyczną, długość międzycząsteczkowej drogi swobodnej, stałą b równania van der Waalsa oraz napięcie powierzchniowe.
2. Badane ciecze poddane działaniu wysokiego ciśnienia zmieniają swój układ cząsteczkowy odpowiadając na zewnętrzne wymuszenie w postaci ciśnienia.
3. Wykryto i zbadano przemiany fazowe wywołane wysokim ciśnieniem występujące w badanych cieczach. Zjawisko to jest ważne w paliwach i biopaliwach, wysokociśnieniowej konserwacji żywności i innych procesach wysokociśnieniowego przetwórstwa cieczy stosowanych w inżynierii chemicznej.
4. Zastosowanie metod ultradźwiękowych umożliwia nie tylko wykrycie wysokociśnieniowych przemian w badanych cieczach, ale również badanie szybkości zachodzenia tych przemian. Stosowane dotychczas metody optyczne umożliwiają tylko stwierdzenie występowania przemiany w fazie początkowej, ale nie pozwalają na określenie końca przemiany oraz jej badanie.

5. Wykrycie i badanie wysokociśnieniowych przemian fazowych w badanych cieczach należących pod względem chemicznym do acylogliceroli jest nowością i nie było dotychczas publikowane.
6. Otrzymane wyniki pokazują silny wpływ ciśnienia i temperatury na szybkość przemiany fazowej. Ze wzrostem temperatury do inicjacji przemiany ciecz musi być poddana działaniu wyższego ciśnienia oraz czas trwania przemiany ulega wydłużeniu.
7. Pomiar prędkości fali ultradźwiękowej w paliwach dostarcza ważnych informacji dotyczących charakterystyk pracy układów wtrysku paliwa w wysokoprężnych silnikach diesla. Zmiany modułu objętościowego (odwrotność ściśliwości adiabatycznej) badanego paliwa w funkcji ciśnienia i temperatury mają istotny wpływ na działanie układów wtryskowych. Ponadto przemiana fazowa w biopaliwie przy ciśnieniu poniżej 250 MPa dyskwalifikuje takie paliwo do zastosowań w silnikach wysokoprężnych ze względu na stosowane ciśnienia w układach common rail (250 -300 MPa).

8. Po przemianie fazowej struktura cząsteczkowa badanych cieczy ulega wyraźnej zmianie i przechodzi w strukturę podobną do ciała stałego, charakteryzującego się ścisłym upakowaniem cząsteczek.
9. Wyniki badań i obliczeń oraz ich interpretacja zamieszczone w publikacjach zaliczonych do habilitacji są nowością w literaturze światowej.

14. Wkład do rozwoju dziedziny naukowej

Dotychczas badania wysokociśnieniowych właściwości fizykochemicznych rozpatrywanych w pracy olejów roślinnych nie były prowadzone

1. Wykonano w IPPT PAN, w Zespole Badawczym Akustoelektroniki po raz pierwszy na świecie pomiary parametrów fizykochemicznych w zakresie wysokiego ciśnienia (do 650 MPa) następujących olejów:
 - a) trioleiny
 - b) oleju diacyloglicerolowego (DAG)
 - c) oleju z oliwekoraz także nie omawianych w tej pracy oleju z lnianki siewnej i oleju rycynowego, a także estrów metylowych oleju rzepakowego.
2. Wykonano pomiary izoterm prędkości fali ultradźwiękowej i gęstości w funkcji ciśnienia dla wyżej wymienionych olei.
3. Przeprowadzone badania pozwoliły na porównanie zachowanie się badanych cieczy poddanych działaniu wysokiego ciśnienia oraz znalezienia podobieństw i różnic w tym zachowaniu. Zachowanie to zostało powiązane z budową i strukturą cząsteczkową badanych cieczy

4. Ponadto dla oleju DAG i trioleiny zmierzono także izotermy lepkości w zakresie dużych ciśnień. Wyniki te są nowością w skali światowej i stanowią mój oryginalny wkład do rozwoju dziedziny naukowej
5. Bardzo ważnym odkryciem jest także stwierdzenie istnienia oraz zbadanie ewolucji w czasie wysokociśnieniowych przemian fazowych w wyżej wymienionych olejach. Te wysokociśnieniowe przemiany fazowe charakteryzują się skokową zmianą izoterm prędkości oraz gęstości mierzonych w funkcji ciśnienia.
6. Zbadane przeze mnie wysokociśnieniowych przemian fazowych w szeregu olei roślinnych - w oleju DAG, w oleju z oliwek oraz w trioleinie) - stanowi istotny wkład do rozwoju dziedziny naukowej.

Reasumując

Przedmiotem moich badań były własności fizykochemiczne pod wysokim ciśnieniem następujących cieczy:

- a) trioleina
- b) olej diacyloglicerolowy (DAG)
- c) olej z oliwek
- d) olej z lnianki siewnej
- e) olej rycynowy
- f) estry metylowe oleju rzepakowego.

Wyznaczono izotermy różnych parametrów fizykochemicznych tych cieczy w warunkach wysokiego ciśnienia (do 650 MPa).

Stwierdzono istnienie korelacji pomiędzy składem chemicznym, zawartością estrów nasyconych kwasów tłuszczowych oraz budową cząsteczkową badanych acylogliceroli.

15. Inne tematy badań

1. Badania ultradźwiękowe związków supramolekularnych (cyklodekstryn).
2. Badania ultradźwiękowe ciekłych kryształów.
3. Ultradźwiękowe sensory chemiczne.
4. Polimerowy fantom lewej komory serca.
5. Ultradźwiękowe badania innych ośrodków ciekłych pod wysokim ciśnieniem.

16. Podsumowanie dorobku naukowo-badawczego

| Rodzaj publikacji/działalności | Ilość | Impact Factor | Punkty MNiSW |
|---|-----------|---------------|--------------|
| Prace składające się na osiągnięcie naukowe | 7 | 14,529 | 215 |
| Inne prace znajdujące się w bazie Journal Citation Reports (JRC) | 15 | 21,055 | 386 |
| Recenzowane publikacje na konferencjach indeksowanej w Web of Science | 15 | - | 170 |
| Rozdziały w monografiach | 1 | - | 10 |
| Inne publikacje | 39 | - | 56 |
| Razem | 77 | 35,584 | 837 |

| Rodzaj publikacji/działalności | Ilość |
|--|--------------|
| Udział w krajowych projektach badawczych | 5 |
| Wygłoszone referaty | 32 |
| Aktywny udział w konferencjach naukowych | 13 |
| Udział w komitetach organizacyjnych konferencji naukowych | 3 |
| Nagrody i wyróżnienia | 3 |
| Recenzowanie publikacji w czasopiśmie znajdujących się w wykazie A MNiSW | 10 |

Prace znajdujące się w bazie Journal Citation Reports :

37

Liczba cytowań publikacji wg bazy Web of Science:

238

Liczba cytowań publikacji bez autocytowań wg bazy

Web of Science:

117

Indeks Hirscha według bazy Web of Science:

***h* index = 10**

Dziękuję za uwagę !