

3. Колодзейскис В. С., Здановичюс И. И. Исследование кинетики реакции ацетилирования этилфениламиногидроксилпропилцеллюзы.—Полимерные материалы и их исследование, 1975, в. 14, с. 62—67.
4. Болдырев В. В. Методы изучения кинетики термического разложения твердых веществ.—Томск: Том. ун-т, 1958.—332 с.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР,
Киев

Поступила 26.06.84

УДК 541.18

СОВМЕСТНАЯ АДСОРБЦИЯ ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ НА ГРАНИЦЕ УГЛЕВОДОРОД — ВОДА

Н. Л. Кучерова, Ю. Л. Вердеревский, А. А. Абрамзон, Н. А. Клименко

В настоящее время для повышения нефтеотдачи пластов широко используются микрозмульсионные и эмульсионные системы. В качестве их стабилизаторов (эмультгаторов) часто применяются композиции с использованием неионогенных поверхностно-активных веществ (НПАВ) [1, 2]. Для разработки композиций НПАВ необходимо знать их поверхностно-активные свойства при адсорбции индивидуальных НПАВ из водных или углеводородных растворов, а также при их совместной адсорбции на границе вода — углеводород.

С этой целью были исследованы масло- и водорастворимые оксиэтилированные изооктилфенолы с содержанием 4 и 10 оксиэтильных групп ($\text{A}\Phi_8\text{-}4$ и $\text{A}\Phi_8\text{-}10$) и изононилфенол с содержанием 8-9 оксиэтильных групп ($\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$). Образцы получали хроматографическим разделением смеси полимергомологов. Их чистоту по содержанию оксиэтильных групп контролировали методом тонкослойной хроматографии [3]. Образцы $\text{A}\Phi_8\text{-}10$ и $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$ вводили в водную, а $\text{A}\Phi_8\text{-}4$ — в уг-

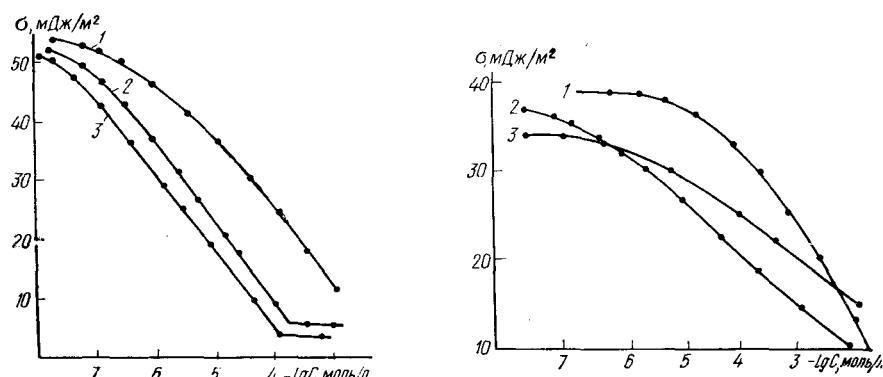


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—гептан: 1 — $\text{A}\Phi_8\text{-}4$; 2 — $\text{A}\Phi_8\text{-}10$; 3 — $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$.

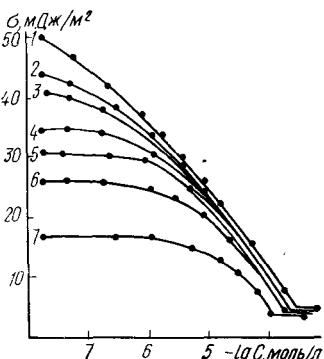
Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—толуол: 1 — $\text{A}\Phi_8\text{-}4$; 2 — $\text{A}\Phi_8\text{-}10$; 3 — $\text{A}\Phi_9\text{-}8,5$.

леводородную фазу. В качестве углеводородной фазы использовали гептан и толуол марки «х. ч.», водной — бидистиллят.

Поверхностно-активные свойства определяли по изотермам межфазного натяжения методом отрыва кольца. Растворы перед измерением приводили в контакт и выдерживали в течение суток. Адсорбцию Γ определяли по тангенсу угла наклона касательных к криволинейному участку изотерм $\sigma — \lg C$ (рис. 1, 2) до достижения максимальной адсорбции Γ_m [4]. По тангенсу угла наклона прямолинейного участка изотерм рассчитана Γ_m .

Адсорбцию и работу адсорбции W_a рассчитывали по известным уравнениям [4]. Работа адсорбции экстраполировалась на нулевую концентрацию. Значения Γ_m и W_a приведены в таблице, из которой видно, что Γ_m мало зависит от степени оксиэтилирования и сильно зависит от типа углеводородной фазы. Так, в системе гептан — вода Γ_m оксиэтилированных алкилфенолов в 1,5—3 раза больше, чем Γ_m тех же алкилфенолов в системе толуол — вода. Для выяснения строения адсорбционного слоя сравним работы адсорбции данных алкилфенолов, определенных экспериментально ($W_{a\text{эксп}}$) и рассчитанных теоретически ($W_{a\text{теор}}$) по значениям энергии их взаимодействия с молекулами растворителей [4].

Рис. 3. Изотермы межфазного натяжения $\Delta\Gamma_{\text{ф-ф}}$ при различных концентрациях АФ₈-4 в системе вода—гептан, 10⁻⁴ моль/л: 1 — 0; 2 — 0,0026; 3 — 0,013; 4 — 0,13; 5 — 0,26; 6 — 1,3; 7 — 2,1.



Расчет проводили, исходя из предположения, что, адсорбируясь на границе раздела фаз, гидрофильная часть молекулы располагается в водной, а гидрофобная — в углеводородной фазе. Для АФ₈-4, предположив, что оксиэтильная цепь молекулы имеет зигзагообразную конфигурацию [5], взаимодействие оксиэтильной цепи с молекулами воды происходит по группам —O—, —CH— и —OH, при этом адсорбция из гептана и из толуола равна: $W_{a\text{теор}} = n_0(\Delta G_b - \Delta G_o) + n_{\text{CH}}(\Delta G_o) + (\Delta G_b - \Delta G_o)_{\text{OH}}$.

Предельная адсорбция и работа адсорбции ОЭАФ в системе вода—углеводород

ПАВ	Вода—гептан			Вода—толуол		
	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ гмоль/см ²	$W_{a\text{эксп}}$ кДж/моль	$W_{a\text{теор}}$ кДж/моль	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ гмоль/см ²	$W_{a\text{эксп}}$ кДж/моль	$W_{a\text{теор}}$ кДж/моль
АФ ₈ -4	2,28	36	27,4* 47,4**	1,9	31	24* 41**
10 (АФ ₈ -10)	2,2	41	46	1,1	35	44
(АФ ₉ -8,5)	2,3	43	50	0,73	33	47

* Зигзагообразная ОЭ цепь; ** меандровидная.

Если оксиэтильная цепь имеет меандровидную конфигурацию и взаимодействие с растворителем осуществляется только по группам —OH и —O—, то адсорбция из гептана и из толуола равна: $W_{a\text{теор}} = (\Delta G_b - \Delta G_o)_{\text{OH}} + n(\Delta G_b - \Delta G_o)_o$.

Рассчитаем W_a водорастворимых ПАВ из воды на границу с углеводородной фазой. Для АФ₈-10 при адсорбции на границе с гептаном и с толуолом, а также аналогично для АФ₉-8,5 при адсорбции из воды на границе с гептаном и с толуолом $W_{a\text{теор}} = n_{\text{CH}}(\Delta G_b - \Delta G_o)_{\text{CH}} + (\Delta G_b - \Delta G_o)_{\text{CH}}$.

Значения W_a , рассчитанные теоретически и найденные экспериментально, для сравнения сведены в таблицу. Видно, что значения $W_{a\text{теор}}$ для водорастворимых НПАВ больше $W_{a\text{эксп}}$. По-видимому, это можно объяснить частичным втягиванием гидрофобной части молекулы в водную фазу [4]. Для оксиэтилированных алкилфенолов со степенью оксиэтилирования до 6-7 гр. ОЭ/гр. АФ оксиэтильная цепь, переходящая из зигзагообразной в меандровидную форму, свернута еще не полностью. Этим объясняется тот факт, что энергия адсорбции, определен-

ная из эксперимента, для АФ₈-4 лежит между значениями энергии адсорбции, рассчитанной теоретически из предположения зигзагообразной и меандровидной формы оксиэтильной цепи.

С учетом того, что при получении эмульсионных и микроэмulsionных систем используются композиции водо- и маслорастворимых ПАВ, после изучения адсорбции индивидуальных НПАВ на межфазной границе исследовали совместную адсорбцию двух ПАВ. При фиксированных концентрациях АФ₈-4 в гептане снимали изотермы адсорбции АФ₉-8,5, растворенного в бидистилляте.

В четырехкомпонентной системе в области низких концентраций применим метод определения адсорбции по уравнению Гиббса [6, 7]. Изотермы такой системы имеют классический вид (рис. 3). С увеличением концентрации АФ₈-4 уменьшается их σ , причем смещается в сторону больших концентраций участок инактивности, а наклон прямолинейного участка изотермы практически не изменяется. Значения W_a АФ₉-8,5 при дискретных значениях АФ₈-4 приведены ниже:

$C, 10^4$ моль/л	0	0,0026	0,013	0,13	0,26	1,3	2,1
$W_{aC \rightarrow 0}$, кДж/моль	41	39	37	33	33	31	28

Работа адсорбции АФ₉-8,5, экстраполированная на нулевую концентрацию, снижается с увеличением концентрации АФ₈-4. Сдвиг участка инактивности и снижение работы адсорбции могут свидетельствовать о том, что при росте концентрации АФ₈-4 происходит вытеснение из адсорбционного слоя молекул водорастворимого НПАВ.

1. Мицеллообразование, солюбилизация и микроэмulsion / Под ред. К. Мителла.— М., Мир, 1980.— 597 с.
2. Пат. 3254714 (США). Use of microemulsion in miscible-type Oil recovery procedure (Marathon Oil Co) / B. Gogarty William, W. Olson Russel. — Опубл. 7.06.66.
3. Закупра В. А. Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ.— М. : Химия, 1977.— 188 с.
4. Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества.— Л. : Химия, 1981.— 246 с.
5. Oppenländer K., Akstinat M. H., Murtada H. Tenside für die Tertiärforderung von Erdöl in hochsalinaren Systemen.— Tenside, 1980, 17, N 2, S. 57—67.
6. Перепелкина В. Н., Абрамзон А. А. Совместная адсорбция двух ПАВ на границе жидкость — жидкость.— В кн.: Поверхностные явления в жидкостях и жидких растворах. Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1972, с. 95.
7. Перепелкина В. Н., Абрамзон А. А. Совместная адсорбция двух ПАВ в системе жидкость — жидкость.— Коллоид. журн., 1982, 13, № 6, с. 1171—1174.

Ин-т колloid. химии и химии воды АН УССР, Киев
ВНИПИнефтепромхим, Киев
Ленинград. технол. ин-т

Поступила 21.06.84

УДК 541.183

ГИДРОТЕРМАЛЬНОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ АЛЮМОХРОМОВЫХ АДСОРБЕНТОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

В. И. Литвин, В. М. Чертов

Соосажденная бинарная система Al₂O₃ — Cr₂O₃ широко используется в ряде адсорбционных и катализических процессов, в связи с чем исследование возможностей изменения ее текстуры и фазового состава представляет большой интерес [1, 2].

Цель данной работы — изучить закономерности гидротермального модифицирования (ГТМ) алюмохромовых адсорбентов разного состава. Исходные образцы (Al₂O₃ — Cr₂O₃) · n H₂O синтезировали методом совместного осаждения. К раствору, полученному смешением соответствующих объемов 0,3 M растворов азотно-кислых алюминия и хрома,