

3. Колодзейскис В. С., Зданавичюс И. И. Исследование кинетики реакции ацетилирования этилфениламиногидроксилпропилцеллюлозы.— 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 коллоид. 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 микроэмульсионные и эмульсионные системы. В качестве их стабилизаторов (эмульгаторов) 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 изоктилфенолы с содержанием 4 и 10 оксиэтильных групп (АФ₈-4 и АФ₈-10) и изононилфенол с содержанием 8-9 оксиэтильных групп (АФ₉-8,5). Образцы получали хроматографическим разделением смеси полимергомологов. Их чистоту по содержанию оксиэтильных групп контролировали методом тонкослойной хроматографии [3]. Образцы АФ₈-10 и АФ₉-8,5 вводили в водную, а АФ₈-4 — в уг-

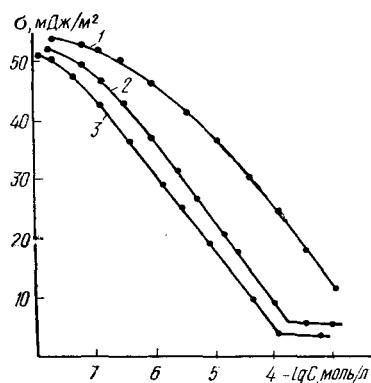


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—гептан: 1 — АФ₈-4; 2 — АФ₈-10; 3 — АФ₉-8,5.

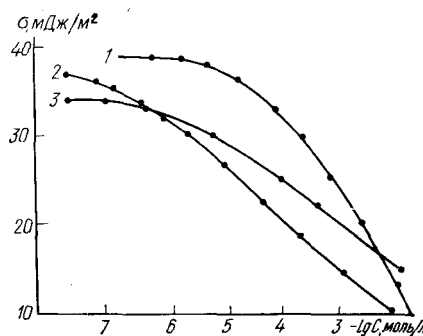


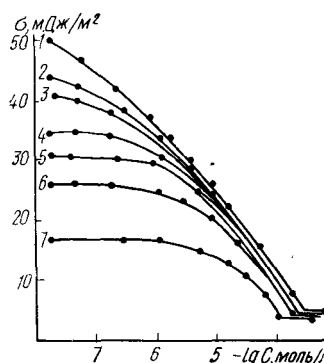
Рис. 2. Изотермы межфазного натяжения в системе вода—толуол: 1 — АФ₈-4; 2 — АФ₈-10; 3 — АФ₉-8,5.

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 АФ₉-8,5 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 —О—, —СН— и —ОН, при этом адсорбция из гептана и из толуола равна: $W_{a\text{теор}} = n_o(\Delta G_v - \Delta G_o) + n_{\text{CH}}(\Delta G_o) + (\Delta G_v - \Delta G_o)_{\text{ОН}}$.

Предельная адсорбция и работа адсорбции ОЭАФ в системе вода—углеводород

ПАВ	Вода—гептан			Вода—толуол		
	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ гмоль/см²	$W_{a\text{эксп}}$ кДж/моль	$W_{a\text{теор}}$ кДж/моль	$\Gamma_m \cdot 10^{10}$ гмоль/см²	$W_{a\text{эксп}}$ 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 —ОН и —О—, то адсорбция из гептана и из толуола равна: $W_{a\text{теор}} = (\Delta G_v - \Delta G_o)_{\text{ОН}} + n(\Delta G_v - \Delta G_o)_o$.

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 $W_{a\text{теор}} = n_{\text{CH}}(\Delta G_v - \Delta G_o)_{\text{CH}} + (\Delta G_v - \Delta G_o)_{\text{СН}}$.

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 микроэмульсионных 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 изотерм 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 микроэмульсии* / 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 Russele. — Оpubл. 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 Tertiärförderung 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 коллоид. 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 Al_2O_3 — Cr_2O_3 широко используется в ряде адсорбционных и каталитических 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 $(Al_2O_3 — Cr_2O_3) \cdot nH_2O$ синтезировали методом совместного осаждения. К раствору, полученному смешением соответствующих объемов 0,3 М растворов азотно-кислых алюминия и хрома,