

УДК 544.77

Н. В. ЯКОВЕЦ,
О. Н. ОПАНАСЕНКО, Н. П. КРУТЬКО**ОЦЕНКА АДсорбЦИИ ПАВ
В НЕФТЯНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

В результате исследований, проведенных методами ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем и тонкослойной хроматографии с пламенно-ионизационным детектированием, установлено, что изучаемые ПАВ катионной и неионогенной природы связываются с поверхностью дисперсной фазы в нефтяной дисперсной системе посредством вандерваальсовых сил и сил хемосорбционного взаимодействия, причем адсорбция ПАВ на нуклеофильных участках малополярных частиц дисперсной фазы происходит благодаря кислотно-основному взаимодействию полярных функциональных (амино-, карбонильных и гидроксильных, сульфоксидных, оксипропилированных и оксипропилированных) групп, что позволяет экранировать дисперсные частицы в нефтяной дисперсной системе и повысить ее стабильность.

As a result of the investigations carried out by Fourier-transform infrared spectroscopy and thin-layer chromatography with flame-ionization detection methods it has been established that the studied surfactants of cationic and nonionic nature are bound up with the surface of dispersed phase in oil dispersion by means of the Vandervaals forces and chemisorptive interaction forces. The surfactant adsorption on nucleophilic parts of low-polarity particles of dispersed phase proceeds due to acid-base interaction of polar functional (amine-, carbonyl, hydroxyl, sulfoxy, ethoxylated and propoxylated) groups that enables to screen dispersible particles in oil dispersion and to increase stability.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества; нефтяные дисперсные системы; адсорбция; ИК-спектроскопия.

Key words: surfactants; oil dispersions; adsorption; infrared spectroscopy.

В настоящее время особую актуальность приобретают научные исследования, касающиеся изменения физико-химических свойств нефтяных дисперсных систем (НДС) и модифицирования их поверхностно-активными веществами (ПАВ). Так, ранее нами было установлено, что для повышения агрегативной и кинетической устойчивости НДС, регулирования их поверхностных и реологических свойств, а также процессов смачивания поверхности дисперсной фазы перспективно применение ПАВ катионной и неионогенной

природы [1–3]. Эти данные дают возможность предположить, что решение таких научных проблем непосредственно связано с изучением адсорбционных взаимодействий между ПАВ и НДС. Следует отметить, что в литературных источниках практически нет информации относительно изучения адсорбции ПАВ из неводных сред в подобных коллоидных системах. Наиболее значимой является работа О. Леон с коллегами [4], которые изучили адсорбцию ПАВ (производных алкилфенолов) на асфальтовых частицах и получили изотермы адсорбции *LS*-типа, свидетельствующие о том, что процесс адсорбции происходит в два этапа:

- 1) молекулы ПАВ взаимодействуют с поверхностью асфальтовых частиц и располагаются параллельно ей;
- 2) взаимодействие с адсорбированным ПАВ приводит к образованию гемимицелл на поверхности раздела твердое тело / жидкость.

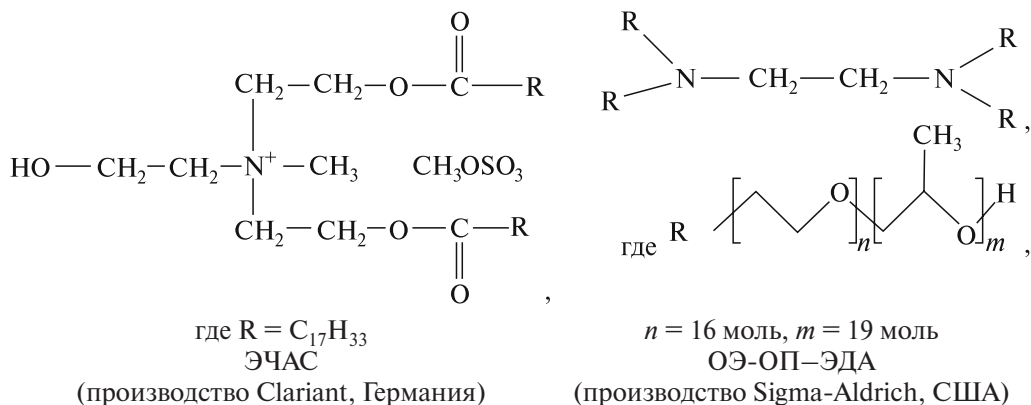
Анализ природы связи ПАВ с поверхностью дисперсной фазы может быть выполнен методом ИК-спектроскопии, который можно применять для исследования адсорбции на границе раздела твердое тело / жидкость, чтобы определить характер хемосорбционных взаимодействий на определенных центрах поверхности. Как правило, перед съемкой ИК-спектров отделяют адсорбент с адсорбированными молекулами ПАВ от жидкой фазы, однако это разделение может влиять на ориентацию молекул адсорбированных веществ или на природу взаимодействий поверхность – адсорбат. Результаты таких исследований не дают действительной картины адсорбции на границе твердое тело / жидкость, поэтому предпочтительнее проводить спектроскопическое исследование подобных адсорбентов *in situ* в дисперсионной среде [5].

Цель данной работы – изучение адсорбционного взаимодействия ПАВ с дисперсными частицами асфальтенов в НДС методом ИК-спектроскопии.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе в качестве НДС применяли нефтяной битум гель-типа БНК-90/30. Элементный анализ БНК-90/30, проведенный на анализаторе VarioMICRO CHNS (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия) методом высокотемпературного пиролиза образцов с преобразованием элементов в газообразные продукты и последующим детектированием на стандартном детекторе по теплопроводности, показал наличие в составе битума следующих химических элементов (масс. %): С – 76,87; Н – 10,55; N – 2,35; S – 2,21; O + металлы – 8,02.

НДС модифицировали введением 1 масс. % ПАВ и интенсивным перемешиванием при 170 ± 5 °С. Для этого использовали два ПАВ, молекулы которых имеют разветвленное строение: катионное ПАВ – метил-бис-(олеоилэтил)-2-гидроксиэтиламмоний метосульфат (ЭЧАС) и неионогенное ПАВ – этилендиамин тетрабис-этоксилат-блок-пропоксилат-тетрол (ОЭ-ОП–ЭДА):



Групповой химический состав (*SARA test*) исследуемых НДС определяли методом тонкослойной хроматографии с использованием аналитической системы Iatroskan MK-6S (Iatron Laboratories, INC., Япония). Растворенный образец наносили на тонкий кварцевый стержень, покрытый слоем силикагеля, и разделяли в три стадии на насыщенные и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены под действием растворителей различной полярности: н-гептан, толуол : н-гептан (в процентном соотношении 80 : 20), метилен хлористый : метанол (в процентном соотношении 95 : 5). Сканирование проявленных стержней проводили с использованием пламенно-ионизационного детектора, позволяющего количественно определить силу ионного тока, возникающего при сгорании веществ в пламени водорода по всей длине стержня. Оценку и обработку полученных результатов проводили с помощью программного обеспечения Chromstar [6, 7] с максимальным среднеквадратичным отклонением $\pm 0,5\%$ при доверительной вероятности $P = 0,95$.

ИК-исследования проводили при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в диапазоне $4000\text{--}450\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} на ИК-спектрометре М 2000 с Фурье-преобразователем Ftir Spectrometer (MIDAC, США). ИК-спектры интерпретировали согласно данным [8, 9]. Жидкие образцы ПАВ наносили тонким слоем на пластину KRS, а образцы БНК-90/30 — на Al-пластину.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показали результаты *SARA test*, модифицирование НДС исследуемыми ПАВ, по-видимому, связано с адсорбцией этих ПАВ на активных центрах поверхности дисперсных частиц в НДС, где они взаимодействуют с адсорбатом, судя по данным [5], не только с помощью вандерваальсовых дисперсионных сил, но и специфических дипольных или электростатических сил, что подтверждается изменениями группового химического состава НДС. Влияние ПАВ на массовое содержание асфальтенов, смол, ароматических и насыщенных углеводородов (УВ) в НДС отражено на рис. 1.

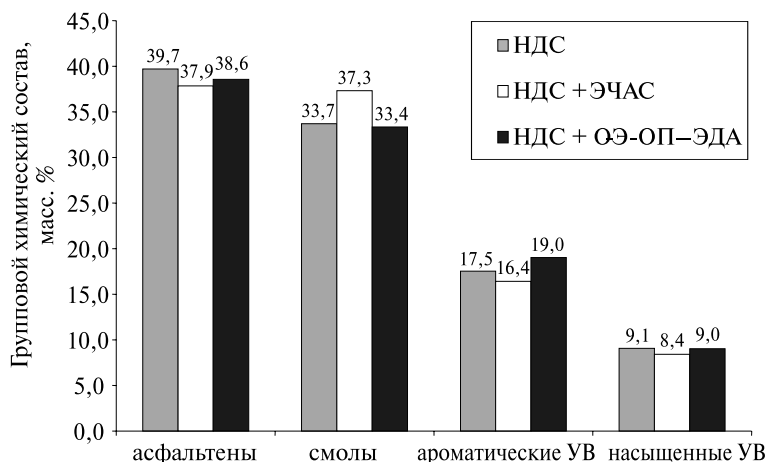


Рис. 1. Результаты определения группового химического состава НДС и их композиций с ПАВ

Как видно из рис. 1, при введении исследуемых ПАВ в НДС уменьшается содержание асфальтенов и изменяется состав дисперсионной среды. Количество насыщенных углеводородов при добавлении ПАВ в НДС практически не изменяется. Следует отметить, что введение ЭЧАС приводит к увеличению содержания смол на 3,6 %, а в присутствии ОЭ-ОП-ЭДА на 1,5 % повышается количество ароматических углеводородов в НДС. Эти изменения, вероятно, связаны с механизмом взаимодействия поверхности дисперсных частиц НДС с полярными группами ПАВ, что обусловлено различием способа самоорганизации молекул ПАВ в дискретные мицеллы на поверхности асфальтенов.

Расшифровка ИК-спектров объектов исследования позволила установить характеристические частоты колебаний некоторых структурных элементов в изучаемых органических соединениях.

На спектре исходной НДС (рис. 2) присутствуют полосы поглощения с волновыми числами 737, 818 и 879 см^{-1} , которые характеризуют деформационные внеплоскостные колебания группы $=\text{C}-\text{H}$, присущие для колец в ароматических соединениях; наличие этих пиков свидетельствует о различных типах замещения ароматического кольца.

Доказательством наличия поликонденсированного ароматического ядра в молекулах БНК-90/30 служит полоса 1601 см^{-1} , которая представляет валентные колебания $-\text{C}=\text{C}-$ связи в ароматическом кольце. Присутствие длинных алифатических цепочек и алкильных заместителей в циклах фиксируется по деформационным (728, 1376 и 1456 см^{-1}) и валентным колебаниям (2853 и 2925 см^{-1}) групп $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$. Также были обнаружены две полосы поглощения, которым соответствуют валентные колебания карбонильной группы $-\text{C}=\text{O}$ (1702 см^{-1}) и водородных связей, образованных гидроксильными группами $-\text{O}-\text{H}$ (3427 см^{-1}).

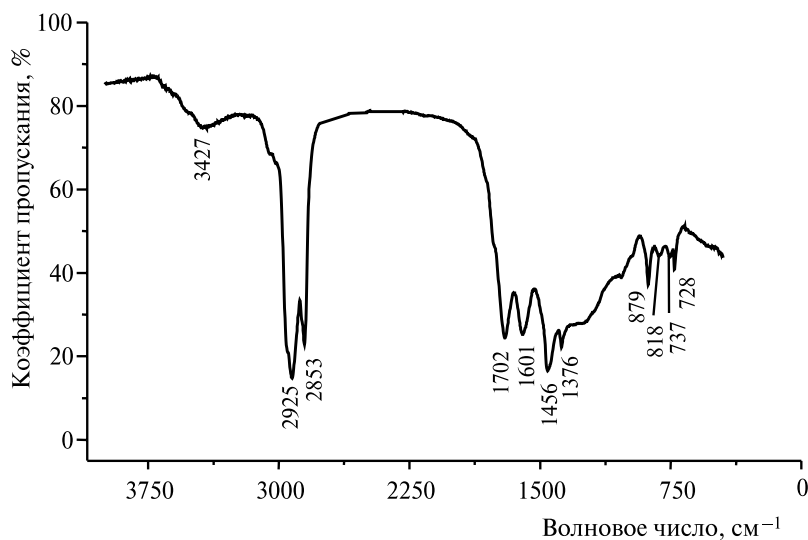


Рис. 2. ИК-спектр образца БНК-90/30

Таким образом, результаты ИК-спектроскопии и данные об элементном составе свидетельствуют о том, что в структуре БНК-90/30 на поверхности дисперсных асфальтовых частиц, распределенных в дисперсионной среде НДС, имеются активные полярные центры, способные к взаимодействиям с молекулами ПАВ. В качестве примера на рис. 3 представлен фрагмент поверхности асфальтовых частиц согласно одной из распространенных современных моделей строения асфальтенов [10].

Сравнительный анализ ИК-спектров образцов НДС, модифицированных ПАВ, показал ряд отличий по сравнению с исходной НДС.

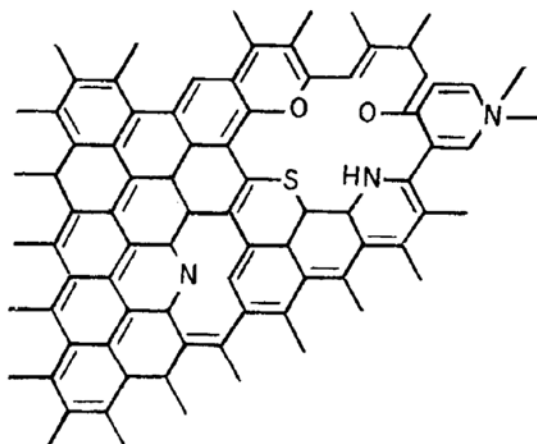


Рис. 3. Модель полиядерной структуры монослоя асфальтенов [10]

В спектре ЭЧАС (рис. 4, а) присутствуют полосы с характеристическими валентными (2855 , 2925 и 3006 см^{-1}), деформационными (1378 и 1465 см^{-1}) и скелетными (953 см^{-1}) колебаниями, которые соответствуют группам $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ в углеводородных цепочках, а также полосы с волновыми числами 757 и 817 см^{-1} , которые соответствуют деформационным внеплоскостным колебаниям группы $=\text{C}-\text{H}$ для двух олеилэтил-радикалов в ЭЧАС.

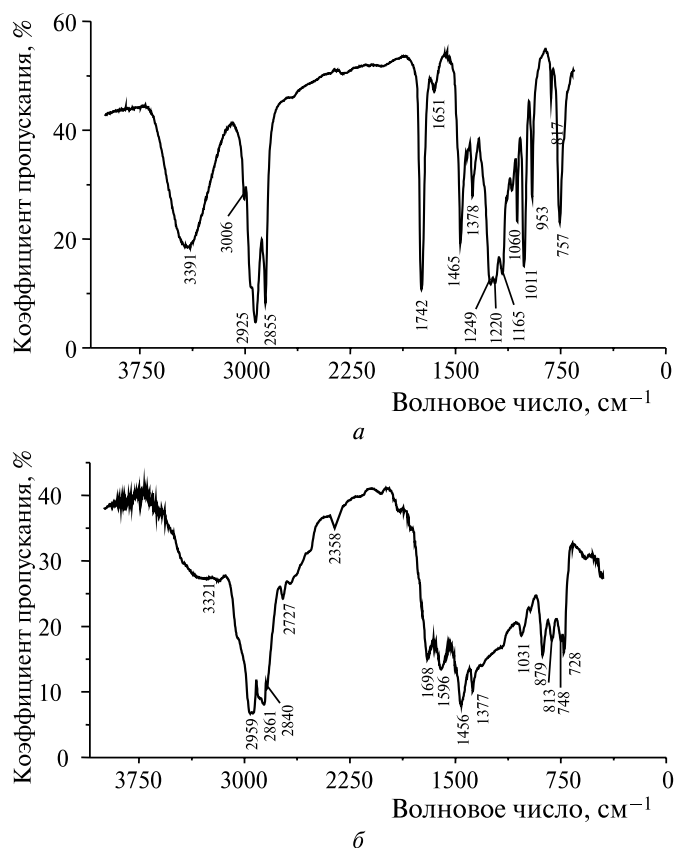


Рис. 4. ИК-спектры образцов:

а – ЭЧАС; б – БНК-90/30, модифицированный 1 масс. % ЭЧАС

Обнаружена «амидная полоса» (1651 см^{-1}), а группа $>\text{N}^{+}<$, присутствующая в четвертичных аммониевых соединениях, согласно данным [8] не имеет характеристических полос поглощения. Также наблюдаются валентные колебания для следующих групп: $-\text{C}-\text{O}$ в спиртах (1011 см^{-1}) и эфирах карбоновых кислот (1165 , 1220 и 1249 см^{-1}); $-\text{C}=\text{O}$ в алкиловых эфирах карбоновых кислот (1742 см^{-1}); $-\text{S}=\text{O}$ в сульфоксидах (1060 см^{-1}); связанная гидроксильная $-\text{O}-\text{H}$ группа (3391 см^{-1}).

Для образца БНК-90/30, модифицированного ЭЧАС (рис. 4, б), помимо характеристических полос поглощения, наблюдаемых в исходном БНК-90/30, проявляется полоса, соответствующая валентным колебаниям сульфоксидной группы —S=O (1031 см^{-1}), которая по сравнению с исходным спектром ЭЧАС становится менее интенсивной и смещается $\sim 30\text{ см}^{-1}$ в ближневолновую область спектра. Кроме того, на ИК-спектре композиций БНК-90/30 + ЭЧАС обнаружена слабая так называемая «аммонийная полоса» (2358 см^{-1}), характеризующая валентные колебания аминогруппы в ненасыщенных или ароматических аминах.

Как видно из спектра ОЭ-ОП–ЭДА (рис. 5, а), наблюдаются полосы со следующими волновыми числами: 1107 (очень интенсивная), 1250 и дуплет ($1281, 1297$) см^{-1} , которые соответствуют валентным колебаниям —C—O группы и связанной гидроксильной группы —O—H (3499 см^{-1}), а полоса 1345 см^{-1} может быть отнесена к валентным колебаниям —C—N в аминогруппе.

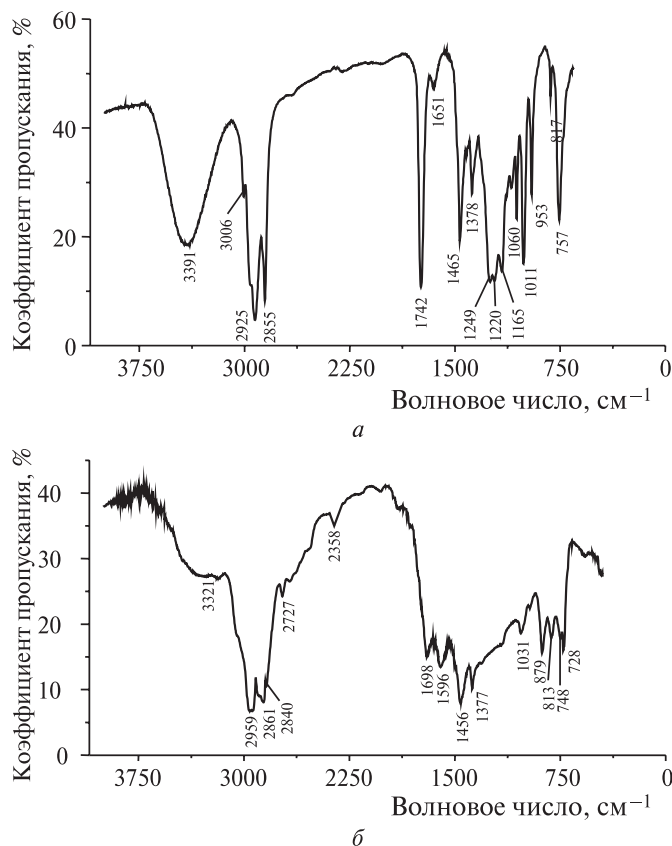


Рис. 5. ИК-спектры образцов:

а – ОЭ-ОП–ЭДА; б – БНК-90/30, модифицированный 1 масс. % ОЭ-ОП–ЭДА

Углеводородный скелет ОЭ-ОП-ЭДА представлен $-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$ группами, которые характеризуются валентными (2872 и 2970 см^{-1}), деформационными (1373 и 1456 см^{-1}) и скелетными (844 и 941 см^{-1}) колебаниями.

В образце БНК-90/30, модифицированном ОЭ-ОП-ЭДА (рис. 5, б), кроме характеристических полос поглощения, наблюдаемых в исходном БНК-90/30, появляется полоса 1290 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям группы $-\text{C}-\text{N}$ в $\text{Ar}-\text{N}-\text{R}_2$, которая по сравнению с исходным спектром ПАВ характеризуется более низкой интенсивностью и смещена в ближневолновую область спектра. Кроме того, наличие слабой «аммонийной полосы» (2356 см^{-1}) подтверждает химические взаимодействия с образованием фрагментов ароматических аминов. Четыре полосы, которые соответствуют валентным колебаниям группы $-\text{C}-\text{O}$, характерным для соединения ОЭ-ОП-ЭДА, в образцах БНК-90/30, модифицированных ОЭ-ОП-ЭДА, не обнаружены.

Результаты позволяют предположить, что спиртовые и эфирные группы $-\text{C}-\text{O}$ в образце БНК-90/30 + ОЭ-ОП-ЭДА превращаются в карбонильные функциональные группы $-\text{C}=\text{O}$, сопряженные с ароматическими структурами, присущими ароматическим кетонам, альдегидам и кислотам, о чем свидетельствуют обнаруженные в образцах полосы валентных колебаний 1697 и 2727 см^{-1} .

Относительно механизма адсорбции следует отметить, что такие неионогенные ПАВ, как ОЭ-ОП-ЭДА, могут адсорбироваться на поверхности асфальтеновых частиц путем присоединения алкильной цепи, а полиоксиэтиленовые и полиоксипропиленовые цепи могут находиться на поверхности в растянутом состоянии или в виде рыхлых клубков. Так, в работе [11] авторы полагают, что адсорбцию ПАВ (реапон ИФ, неол АФ 9-12 и др.) на поверхности дисперсных частиц нефтяной системы обеспечивают алкильные группы ПАВ, обращенные к углеводородной среде: чем больше количество этих групп, тем сильнее проявляется модифицирующее действие.

Судя по нашим результатам, помимо адсорбции с участием алкильных групп ПАВ возможна хемосорбция за счет взаимодействия полярных функциональных групп ПАВ с атомами N, S, O, металлов и др., которые находятся на поверхности асфальтенов. Данное предположение основано на том, что полярные функциональные (амино-, гидроксид-, оксиэтилированные и оксипропилированные) группы в ОЭ-ОП-ЭДА взаимодействуют с поверхностью дисперсных частиц и обладают положительной адсорбцией даже на таком слабополярном адсорбенте, как асфальтены в НДС. В случае ЭЧАС адсорбция, видимо, в основном происходит за счет взаимодействия поверхности асфальтенов с амино-, карбонильными и гидроксильными группами ПАВ. Кроме того, для исследуемых систем возможна физическая адсорбция за счет дисперсионного взаимодействия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования методами ИК-спектроскопии и тонкослойной хроматографии установлено, что исследуемые ПАВ катионной и неионогенной природы связываются с поверхностью дисперсной фазы в НДС посредством вандерваальсовых сил и по механизму хемосорбционного взаимодействия полярных функциональных (амино-, карбонильных и гидроксильных, сульфоксидных, оксиэтилированных и оксипропилированных) групп ПАВ с малополярными частицами дисперсной фазы НДС.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Яковец Н. В., Крутько Н. П., Опанасенко О. Н. Влияние поверхностно-активных веществ на агрегативную и кинетическую устойчивость нефтяных дисперсных систем // Вестн. Фонда фундам. исслед. 2013. № 3. С. 36–45.
2. Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. Реологические свойства модельных нефтяных дисперсий в присутствии ПАВ // Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2014. № 1. С. 12–15.
3. Яковец Н. В., Опанасенко О. Н., Крутько Н. П. Модифицирование нефтяных смолисто-асфальтеновых дисперсий оксиэтилированными поверхностно-активными веществами // Вест. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. 2013. № 2. С. 10–15.
4. Leon O., Contreras E., Rogel E. Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 189. P. 123–130.
5. Парфут. Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М. : Мир, 1986.
6. Ecker A. The application of Iatroscan-technique for analysis of bitumen // Petroleum and Coal. 2001. Vol. 43, № 1. P. 51–53.
7. Временные рекомендации по определению группового химического состава битумов с использованием тонкослойной хроматографии : ДМД 02191.9.002-2006. Минск : Департамент «Белавтодор» : М-во транспорта и коммуникаций Респ. Беларусь, 2006.
8. Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М. : Мир, 1965.
9. Калугина Н. П., Глебовская Е. А., Бабаев Ф. Р., Мухаммедов П. Р. Инфракрасная спектроскопия нефтей и конденсатов. Ашхабад : Ылым, 1990.
10. Сюняев З. И., Сафиева Р. З., Сюняев Р. З. Нефтяные дисперсные системы. М. : Химия, 1990.
11. Ширяева Р. Н., Кудашева Ф. Х., Гимаев Р. Н., Макеева Н. С. Ингибирование отложений смол, асфальтенов и парафинов на нефтепроводах химическими реагентами // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 3. С. 52–53.

Поступила в редакцию 14.01.2014