

二组分有机混合物在 Winsor III 型 微乳液中的增溶行为

刘会娥¹, 吴章辉¹, 穆国庆¹, 丁传芹¹, 陈 爽¹, 徐愈春²

(1. 中国石油大学重质油国家重点实验室, 山东青岛 266580; 2. 烟台和弘化工设计有限公司, 山东烟台 264000)

摘要:以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,正丁醇为助表面活性剂,NaCl 为无机盐助剂,正己烷、环己烷、甲苯和正辛烷中的两组分为有机物,配制 Winsor III 型微乳液。用气相色谱分析有机混合物中各组分在过剩油相中的分配情况;考察表面活性剂质量分数、NaCl 质量分数和有机混合物组成及种类对有机物分配规律的影响。结果表明:在不同的表面活性剂盐度(质量分数)条件下,以正己烷、环己烷、正辛烷和甲苯中的两组分作为有机物配制的 Winsor III 型微乳液,在不同的有机物配比时过剩油相的组成和增溶前油相的组成均存在差异,增溶出现了选择性;微乳液更倾向于增溶弱极性的小分子及摩尔增溶比大的分子;对甲苯-正辛烷微乳体系,盐度的增加和表面活性剂质量分数的降低均可提高微乳液对甲苯增溶的选择性。

关键词:增溶;选择性;Winsor III 型微乳液;有机混合物

中图分类号:O 648.23 **文献标志码:**A

引用格式:刘会娥,吴章辉,穆国庆,等.二组分有机混合物在 Winsor III 型微乳液中的增溶行为[J].中国石油大学学报(自然科学版),2017,41(1):164-168.

LIU Huie, WU Zhanghui, MU Guoqing, et al. Solubilization behavior of binary organic mixtures in Winsor type III microemulsions[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017, 41(1): 164-168.

Solubilization behavior of binary organic mixtures in Winsor type III microemulsions

LIU Huie¹, WU Zhanghui¹, MU Guoqing¹, DING Chuanqin¹, CHEN Shuang¹, XU Yuchun²

(1. State Key Laboratory of Heavy Oil Processing in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;
(2. Yantai Hehong Chemical Design Company Limited, Yantai 264000, China)

Abstract: Winsor type III microemulsions were prepared using sodium dodecyl sulfate (SDS) as surfactant, n-butanol as co-surfactant, NaCl as inorganic salt adjuvants for different organic mixtures (binary mixtures of n-hexane, cyclohexane, toluene or n-octane). The gas chromatography was used to determine the organics content in the excess oil phase of Winsor type III microemulsion. The influences of surfactant and NaCl concentrations, as well as the composition of organic mixtures were studied. The results show that the organic compositions in the excess oil phase and in the initial organic mixtures are different at different organic ratios when using binary mixtures of n-hexane, cyclohexane, toluene or n-octane to prepare the Winsor type III microemulsions at different surfactant concentrations (or mass ratios), which means the selectivity exists during solubilization. It is also found that smaller molecules having a slight polarity and those having higher molar solubilization ratio are preferentially solubilized. For the toluene-octane microemulsion systems, the increase of salinity and decrease of surfactant concentration can both benefit the solubilizing selectivity of toluene.

Keywords: solubilization; selectivity; Winsor type III microemulsions; organic mixture

微乳液是由水、油、表面活性剂、助表面活性剂 和无机盐等组成的复杂的体系^[1-2],可以分为 3 种类

型,即水包油型、油包水型和油水双连续型。微乳液可以与过剩的水相或者过剩的油相共存。水包油型的微乳液和过剩的油相共存,称为 Winsor I 型微乳液;油包水型的微乳液和过剩的水相共存,称为 Winsor II 型微乳液;油水双连续型的微乳液与过剩的水相和过剩的油相共存,称为 Winsor III 型微乳液^[3]。当用微乳液增溶有机组分时,被增溶的组分通常是由不同性质、不同结构的物质组成的复杂的混合物。研究人员在单组分增溶方面做了很多工作^[4-6],但是在应对复杂的被增溶组分时,关于具体的增溶规律研究较少。夏雪和张孝坤等^[7-9]研究了煤油微乳液,张强和周雅文等^[10-11]研究了汽油微乳液。董松祥和曹建喜等^[12-13]研究了柴油微乳液。这些研究在处理增溶问题时将多组分的油相视为一个整体,关心的是增溶的总体积,对于增溶到微乳液中油分的成分没有开展相关工作;这些研究也都没有解决微乳液对油相增溶的选择性问题。笔者选取环己烷、正己烷、甲苯和正辛烷 4 种有机组分,研究混合有机物在 Winsor III 型微乳液平衡各相中的分配规律,以期了解有机混合物在微乳液中增溶的选择性及其规律。

1 实验

1.1 实验仪器和试剂

实验仪器:梅特勒-托利多 AL204/00 天平,检定标尺分度值 0.000 1 g,梅特勒-托利多国际贸易(上海)有限公司;GC7700 气相色谱仪,上海天美科学仪器有限公司;高效填充柱,10% PEG-20M 101,北京路达恒宇科技有限公司。

实验试剂:十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}-SO_4Na$,简称 SDS),CP 级;正丁醇($C_4H_{10}O$),AR 级;正己烷(C_6H_{14}),AR 级(以上试剂均来自国药集团化学试剂有限公司);正辛烷(C_8H_{18}),AR 级,天津市福晨化学试剂厂;环己烷(C_6H_{12}),AR 级;甲苯($C_6H_5-CH_3$),AR 级;氯化钠(NaCl),AR 级(以上试剂均来自西陇化工股份有限公司);去离子水,二次蒸馏;载气:氢气,99.99%。

1.2 实验方法

固定油水体积比为 1:1,在某一盐度(表面活性剂质量分数)下,配制 Winsor III 型微乳液。实验温度控制在 $(20 \pm 0.5)^\circ C$ 。控制正丁醇的加入量,使得下相(过剩的水相)和上相(过剩的油相)的体积相等,体系处于最佳增溶状态,将配制好的处于最佳增溶状态的微乳液静置 48 h,之后取出上相(剩

余的油相)进行色谱分析。分析条件为:柱温 $80^\circ C$;进样器 $150^\circ C$;检测器 $130^\circ C$;加热电流 120 mA。由于实验中所用的 4 种烃不溶于水,可以认为所要增溶的烃增溶后只存在于中相(双连续相)和上相(过剩的油相)中。利用气相色谱分析过剩油相中各单一烃的含量,利用物料平衡关系,可以获得中相所增溶的烃的含量信息。若微乳相中烃的比例同增溶前一致,可以说明微乳液对实验中几种烃的增溶没有选择性,若比例不一致,则说明增溶有选择性。

1.2.1 甲苯-正辛烷在不同盐度下的增溶

固定 SDS 质量分数为 5.0% (以水的质量为基准),采用 NaCl 作为无机盐,在某一盐度下,采用不同比例的甲苯和正辛烷的混合物作为油相,其中甲苯的体积从 0 变化到 100%,向体系中滴加正丁醇,使体系处于最佳增溶状态,取出上相(过剩的油相)进行色谱分析。改变盐度(在 3.0% ~ 6.0%)重复上述过程。

1.2.2 甲苯-正辛烷在不同表面活性剂质量分数下的增溶

固定 NaCl 质量分数为 4.0%,采用 SDS 作为表面活性剂,在某一表面活性剂质量分数下,改变油相中甲苯的体积从 0 变化到 100%,向体系中加入正丁醇使得体系处于最佳增溶状态。取出上相(剩余的油相)进行色谱分析。在 3.0% ~ 10.0% 内改变 SDS 的质量分数,重复上述过程。

1.2.3 其他二组分有机混合物的增溶

分别以环己烷-正己烷、环己烷-正辛烷、正己烷-正辛烷、甲苯-正己烷混合物作为油相,保持油水体积比等于 1,SDS 质量分数为 5.0%,NaCl 质量分数为 4.0%,控制正丁醇的加入量,使得体系处于最佳增溶状态。取出上相(剩余的油相)进行色谱分析。

2 结果分析

2.1 数据处理方法

对于二元组分,选取其中的一种组分作为着眼组分,用数字 1 作为代号,另外一种组分用数字 2 作为代号。剩余油相中,着眼组分的体积为 V_1^e ,质量分数为 w_1 ,密度为 ρ_1 ;第二种组分体积为 V_2^e ,质量分数为 w_2 ,密度为 ρ_2 。剩余油相总体积为 V^e ,按照理想体系考虑,有:

$$V_1^e = \frac{w_1 \rho_2 V^e}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1}, \quad (1)$$

$$V_1^e = \frac{w_2 \rho_1 V^e}{w_1 \rho_2 + w_2 \rho_1} \tag{2}$$

记增溶前加入着眼组分的体积为 V_1 , 加入第二种组分的体积为 V_2 。增溶的油相中, 着眼组分体积为 V_1^s , 第二种组分体积为 V_2^s , 则有:

$$V_1^s = V_1 - V_1^e, \tag{3}$$

$$V_2^s = V_2 - V_2^e. \tag{4}$$

以增溶油相中的二元组成比值和增溶前油相中的二元组成比值的差异 ($V_1^s/V_2^s \sim V_1/V_2$) 衡量选择性。

2.2 甲苯-正辛烷在不同盐度下的增溶

在不同盐度下考察Ⅲ型微乳液过剩油相中的甲苯含量, 进而计算增溶油相中甲苯的含量, 以甲苯为着眼组分, 将增溶油相中的二元组成比值 V_1^s/V_2^s 记为 y , 增溶前油相中的二元组成比值 V_1/V_2 记为 x , 不同盐度下 y 和 x 的关系见图 1。

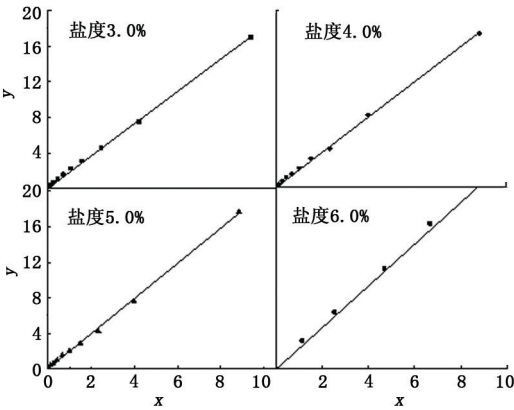


图 1 不同盐度下 Winsor Ⅲ 微乳液增溶油相和初始油相中成分组成的关系

Fig. 1 Relationship between composition of solubilized oil and initial oil phase under different salinities

对图 1 中各个盐度下的曲线进行处理, 发现 y 和 x 符合线性关系 $y=kx$, 不同盐度下的结果均表现出相似的规律。将不同盐度下的直线斜率 k 值和判定系数 R^2 列入表 1。

表 1 不同盐度下甲苯-正辛烷二组分体系拟合曲线的 k 和 R^2 值

Table 1 k and R^2 values under different salinities for toluene-n-octane binary mixture

盐度/%	k	R^2	$ k-1 $
3.0	1.9208	0.998 1	0.9208
4.0	1.9915	0.998 2	0.991 5
5.0	1.9807	0.998 5	0.9807
6.0	2.2878	0.9907	1.2878

分析表 1 的数据可知, 在各种盐度下, 过剩油相

中的二元组成比值 y 和增溶前油相中的二元组成比值 x 呈正比例关系, 在实验范围内, 判定系数 (R^2) 的值均大于 0.99, 可见, 线性度非常好。由于 y 和 x 呈正比例关系, k 值与 1 的绝对差值反映了过剩油相和增溶前油相组成的差异, k 值与 1 的绝对差值越大, 组成差异越明显。在实验范围内, k 值与 1 的绝对差值存在, 这表明过剩油相的组成和增溶前油相的组成不一致, 即, 甲苯和正辛烷组成的混合油相, 增溶到微乳液中时, 在各种盐度下均表现出了选择性。 k 值大于 1, 表明增溶油相中甲苯的含量较增溶前油相上升, 即对甲苯的增溶选择性大于正辛烷。随着盐度的增加, 绝对差值整体呈增大的趋势, 表明对甲苯的选择性随着盐度的增加而有所增大。

2.3 甲苯-正辛烷在不同表面活性剂质量分数下的增溶

在不同表面活性剂质量分数下, 将增溶油相中的二元组成比值 V_1^s/V_2^s 记为 y , 增溶前油相中的二元组成比值 V_1/V_2 记为 x , 图 2 给出了不同 SDS 含量时 y 和 x 的关系。

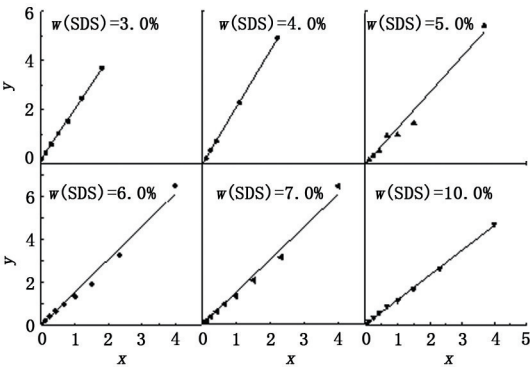


图 2 不同 SDS 含量下 Winsor Ⅲ 微乳液增溶油相和初始油相中成分组成的关系

Fig. 2 Relationship between composition in oil phase of Winsor type Ⅲ microemulsion and in initial oil phase under different SDS concentrations

对图 2 中的曲线进行处理, 发现 y 和 x 同样符合线性关系 $y=kx$ 。不同 SDS 质量分数条件下的结果均表现出相似的规律。在不同表面活性剂质量分数下的 k 值和判定系数 R^2 数据见表 2。

分析表 2 的数据可知, 在各种表面活性剂质量分数下, 过剩油相中的二元组成比值 y 和增溶前油相中的二元组成比值 x 呈正比例关系。与前述结果类似, 在实验范围内, 判定系数 (R^2) 的值均大于 0.97, 线性度非常好。在 SDS 质量分数从 3.0% 变化到 10.0% 时, k 与 1 的绝对差值有减小的趋势。在实验范围内, k 值均大于 1, 表明微乳液选择性增溶甲苯, 且随着表

面活性剂质量分数的增加,选择性降低。

表 2 不同 SDS 质量分数下甲苯-正辛烷二组分
体系拟合曲线的 k 值和 R^2

Table 2 k and R^2 values under different SDS concentrations for toluene-n-octane binary mixture				
SDS 质量分数/%	k	R^2	$ k-1 $	
3.0	2.435 6	0.998 9	1.435 6	
4.0	2.140 0	0.999 7	1.140 0	
5.0	1.991 5	0.978 7	0.991 5	
6.0	1.528 5	0.985 6	0.528 5	
7.0	1.422 6	0.987 5	0.422 6	
10.0	1.200 1	0.994 9	0.200 1	

2.4 其他二组分有机混合物的增溶

改变油相的组分进行实验,环己烷-正己烷、环己烷-正辛烷、正己烷-正辛烷、甲苯-正己烷 4 种有机混合物微乳体系的 k 值及判定系数(R^2)见表 3。

表 3 不同二组分有机混合物拟合曲线的 k 值和 R^2

Table 3 k and R^2 values for different binary organic mixtures				
混合油相组成	着眼组分	k	R^2	$ k-1 $
环己烷-正己烷	环己烷	1.035 8	0.994 5	0.035 8
环己烷-正辛烷	环己烷	1.026 5	0.990 4	0.026 5
正己烷-正辛烷	正己烷	1.102 5	0.998 4	0.102 5
甲苯-正己烷	甲苯	1.009 5	0.987 0	0.009 5

分析表 3 的数据可知,与甲苯-正辛烷二组分混合物类似,对于上述 4 种二组分有机混合物,Winsor III 型微乳液增溶油相中的二元组成比值 y 和增溶前油相中的二元组成比值 x 呈正比例关系。判定系数(R^2)的值均大于 0.98,线性度非常好。同样地,比例系数 k 值和 1 的差值存在,不同的二组分有机混合物 Winsor III 微乳体系过剩油相的组成和增溶前油相的组成不一致。环己烷-正己烷、环己烷-正辛烷、正己烷-正辛烷、甲苯-正己烷四种二组分有机混合物表现出与甲苯-正辛烷二组分体系相似的特性,增溶到 Winsor III 型微乳液中时,均表现出选择性,增溶时甲苯、环己烷优先于正己烷,正己烷优先于正辛烷。

2.5 选择性增溶原因分析

Edwards 等^[14]提出以摩尔增溶比定量描述表面活性剂的增溶能力:

$$MSR=(S_w-S_{w,cmc})/(C_s-CMC).$$
 (5)

式中, C_s 为表面活性剂溶液任意大于临界胶束浓度 CMC 时的质量分数; S_w 和 $S_{w,cmc}$ 分别表示当表面活性剂质量分数为 C_s 和 CMC 时溶质的溶解度。 MSR 表示增加单位表面活性剂质量分数所引起的溶质表

观溶解度的增大,不同表面活性剂增溶同一溶质, MSR 越大表示该表面活性剂对溶质的增溶能力越强。在以 SDS 为表面活性剂的体系中,单一有机物的 MSR 可用下面的式子计算^[15]:

$$MSR=13.2[\sigma_s V^{2/3}/kT]^{-2.3}.$$
 (6)

式中, σ_s 为有机物与水的界面张力, 10^{-5} N/cm; V 为分子体积, $\text{\AA}^3/\text{mol}$; k 为玻尔兹曼常数, 1.3806×10^{-23} J/K; T 为绝对温度,本文中 $T=293$ K。分子体积越大, MSR 越小。实验中所用有机物的分子体积和 MSR 见表 4^[15-17]。可以看出各组分的 MSR 值由大到小顺序为甲苯、环己烷、正己烷、正辛烷。

表 4 被增溶物的分子体积和 MSR

Table 4 Molecular volume and MSR of solubilizates			
物质	$\sigma_s/(10^{-5}\text{ N}\cdot\text{cm}^{-1})$	$V/(10^{26}\text{ \AA}^3\cdot\text{mol}^{-1})$	$MSR/10^{90}$
甲苯	36.1	1.062 9	5.339 70
环己烷	50.0	1.081 2	2.459 15
正己烷	50.7	1.306 7	1.781 36
正辛烷	50.8	1.625 6	1.268 72

Chaiko 等^[15]指出,弱极性的小分子和非极性的大分子共同增溶时存在选择性,分子体积小的弱极性分子更容易被增溶。选择性出现的条件:有机物分子具有不同的 MSR 。 MSR 差别越大,选择性越大。甲苯对正辛烷的选择性基于它的分子体积较小,并且具有芳香性。环己烷-正己烷、环己烷-正辛烷、正己烷-正辛烷二元体系,组分的 MSR 均存在差异,导致出现不同程度的选择性。各组分 MSR 的数值与其选择性相吻合。

3 结 论

(1)以正己烷、环己烷、正辛烷和甲苯作为有机物两两混合时,在不同的表面活性剂及盐含量条件下,Winsor III 型微乳液对混合物中各组分的增溶均表现出选择性,微乳液更倾向于增溶弱极性的小分子、摩尔增溶比大的分子。

(2)对甲苯-正辛烷微乳体系,增加盐度,微乳液对甲苯增溶的选择性有增大的趋势,增加表面活性剂质量分数,微乳液对甲苯增溶的选择性呈下降趋势。

参考文献:

[1] SCHULMAN J H, STOECKENIUS W, PRINCE L M. Mechanism of formation and structure of microemulsions by electron microscopy [J]. J Phys Chem, 1959, 63 (10):1677-1680.

[2] ALEXANDRIDIS P, OLSSON U, LINDMAN B. Structural polymorphism of amphiphilic copolymers: six lyo-

- tropic liquid crystalline and two solution phases in a poly (oxybutylene)-b-poly (oxyethylene)-water-xylene system [J]. *Langmuir*, 1997,13(1):23-34.
- [3] LIU H,ZHANG X, DING C, et al. Phase behavior of sodium dodecyl sulfate-*n*-butanol-kerosene-water microemulsion system[J]. *Chin J Chem Eng*, 2014,22(6):699-705.
- [4] 袁迎,刘会娥,徐明明,等. 无机盐对十二烷基苯磺酸钠微乳液体系相行为的影响[J]. *石油化工*,2014,43(11):1277-1283.
- YUAN Ying, LIU Huie, XU Mingming, et al. Effect of inorganic salts on the phase behavior of sodium dodecyl benzene sulfonate microemulsion system[J]. *Petrochemical Technology*, 2014,43(11):1277-1283.
- [5] 靖建歌,刘会娥,丁传芹,等. 阴/阳离子表面活性剂复配微乳液增溶性定量分析[J]. *精细化工*,2014,31(10):1-5.
- JING Jiange, LIU Huie, DING Chuanqin, et al. Quantitative analysis of the solubilization property of cationic-anionic mixing surfactants microemulsion system [J]. *Fine Chemicals*, 2014,31(10):1-5.
- [6] 靖建歌,刘会娥,丁传芹,等. 内标法研究 Winsor III 型微乳液的醇分布及其增溶参数[J]. *化学工程*,2015,43(1):32-36.
- JING Jiange, LIU Huie, DING Chuanqin, et al. Alcohol distribution and solubilization parameters of Winsor III microemulsion using internal standard method[J]. *Chemical Engineering*, 2015,43(1):32-36.
- [7] 夏雪,刘会娥,丁传芹,等. 酸碱性对十二烷基硫酸钠-正丁醇-煤油-水微乳液体系的影响[J]. *石油化工*, 2011,40(10):1110-1114.
- XIA Xue,LIU Huie,DING Chuanqin, et al. Influence of acidity and alkalinity on sodium dodecyl sulfate-butanol-kerosene-water microemulsion system[J]. *Petrochemical Technology*, 2011,40(10):1110-1114.
- [8] 夏雪,刘会娥,夏晔,等. SDS/正丁醇/煤油/水微乳液体系的相转变研究[J]. *高校化学工程学报*,2011,25(6):911-915.
- XIA Xue, LIU Huie, XIA Ye, et al. Phase inversion of sodium dodecyl sulfate (SDS)/*n*-butanol/kerosene/water microemulsion system[J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011,25(6):911-915.
- [9] 张孝坤,刘会娥,丁传芹,等. 不同电解质对 SDS/正丁醇/煤油/水微乳液体系的影响[J]. *高校化学工程学报*,2013,27(6):1089-1093.
- ZHANG Xiaokun, LIU Huie, DING Chuanqin, et al. Influence of different types of electrolyte on sodium dodecyl sulfate/butanol/kerosene/water microemulsion system [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2013,27(6):1089-1093.
- [10] 张强,汪晓东,金日光. 油酸/氨水-醇-汽油-水微乳体系拟三元相图的分析[J]. *北京化工大学学报(自然科学版)*,2001,28(2):37-39.
- ZHANG Qiang, WANG Xiaodong, JIN Riguang. Analysis on the phase diagrams of pseudo-tricomponent of oleic acid/ammonia-gasoline-alcohol-water microemulsion system [J]. *Journal of Beijing University of Chemical Technology*, 2001,28(2):37-39.
- [11] 周雅文,张高勇,王红霞. 汽油微乳化技术研究[J]. *日用化学工业*,2002,32:1-4.
- ZHOU Yawen, ZHANG Gaoyong, WANG Hongxia. Study on the technology of water-in-gasoline microemulsion [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2002,32:1-4.
- [12] 董松祥. 微乳化清洁柴油的配制及其性能研究[D]. 青岛:中国石油大学,2010.
- DONG Songxiang. Study on the preparation and performance of energy-saving and clean micro-emulsified diesel oil [D]. Qingdao: China University of Petroleum, 2010.
- [13] 曹建喜,罗立文,董松祥,等. 微乳柴油的研制及性能[J]. *中国石油大学学报(自然科学版)*,2010,34(4):152-156.
- CAO Jianxi, LUO Liwen, DONG Songxiang, et al. Preparation and properties of microemulsified diesel[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science)*, 2010,34(4):152-156.
- [14] EDWARDS D A, LUTHY R G, LIU Z. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions[J]. *Environ Sci Technol*, 1991,25(1):127-133.
- [15] ROBBINS M L, BROWNAWELL D W. Microemulsion separation of organic compounds in liquid state: US3641181[P]. 1972-02-08.
- [16] CHAIKO M A, NAGARAJAN R, RUCKENSTEIN E. Solubilization of single-component and binary mixtures of hydrocarbons in aqueous micellar solutions[J]. *Journal of Colloid & Interface Science*, 1984,99(1):168-182.
- [17] 刘国杰,黑恩成,叶长志. 链烷烃的表面张力与内压[J]. *石油学报(石油加工)*,1998(4):89-93.
- LIU Guojie, HEI Encheng, YE Changzhi. Surface tension and internal pressure of alkanes[J]. *Acta Petroleum Sinica (Petroleum Processing Section)*, 1998(4):89-93.