

**ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА В УСЛОВИЯХ
МЕЖФАЗНОГО КАТАЛИЗА****Д.В. Бестужева, А.А. Мананкова**

Научный руководитель старший преподаватель А.А. Мананкова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Одним из основных процессов нефтеперерабатывающей промышленности является пиролиз, посредством которого получают около 75 % нефтехимических продуктов. Квалифицированное использование побочных продуктов пиролиза является основной задачей, решение которой во многом может повлиять на рентабельность основных продуктов и рентабельность продуктов более глубокой переработки. Одним из вариантов переработки жидких продуктов пиролиза является их олигомеризация с получением нефтеполимерных смол (НПС) [3].

Модификация нефтеполимерных смол приводит к улучшению их технических характеристик, совместимости в композиционных материалах, а также к снижению окисляемости кислородом воздуха. Введение функциональных групп в структуру НПС приводит к расширению областей применения в различных отраслях промышленности.

Смолы с модифицированной структурой, благодаря своим уникальным свойствам (присутствию в структуре лиофильных и лиофобных центров), находят применение в качестве заменителей растительных масел и природных смол, а также окисленная НПС находит широкое применение в стабилизации водомасляной эмульсии [1].

Известно, что эмульсии применяют в качестве буровых растворов [7], смазочно-охлаждающих жидкостей в технологиях механической обработки металлов, в производстве мастик, смазочных масел нового класса и в нефтедобывающей промышленности, например, для регулирования профиля приемистости нагнетательных скважин и изоляции водопритока в нефтяном пласте, увеличения нефтеотдачи пластов, например при обработке высокообводненных коллекторов, нагнетательных и добывающих скважин, а также в процессах газодобычи и для временной изоляции проницаемости в призабойной зоне пластов [8].

Различные области применения эмульсий включают технологические режимы их эксплуатации, характеризующиеся термомеханическими нагрузками. В условиях высокого термического и механического напряжения структура и фазовый состав эмульсии должны оставаться стабильными [5]. Однако в большинстве случаев, особенно при большом содержании воды в нефтепродуктах эмульсии разрушаются при деформациях. Для предотвращения процесса разрушения эмульсий в их состав вводят стабилизирующее вещество.

Авторами [9–10] было установлено, что НПС могут быть использованы в качестве стабилизаторов водомасляных эмульсий на основе использованных автомобильных масел. Стабилизатор НПС в количестве 0,001 – 0,5 % переводит эмульсии от 20 до 70 % в режиме механической деформации в устойчивое межфазное состояние, что в несколько раз эффективнее стабилизатора на основе каучука [11]. Авторами работ установлено [1], что механизм изменения вязкости водомасляных эмульсий в присутствии озонированных НПС носит колебательный характер, но вязкость в присутствии НПС не понижается до вязкости исходной эмульсии, что объясняется воздействием НПС на межфазную структуру эмульсии.

Одними из наиболее экономически привлекательных способов модификации смол являются окислительные процессы [12]. Процессы осуществляют с целью введения в состав нефтеполимерных смол полярных кислородсодержащих группировок окислением пероксидом водорода с использованием в качестве катализатора соединения металлов переменной валентности, а в качестве межфазного переноса - гетерополиисоединение.

Многие окислители являются недостаточно эффективными в отношении смол, основными компонентами которых являются циклические олефиновые соединения. Поэтому поиск новых селективных агентов модификации НПС в настоящее время актуален.

Главными преимуществами метода межфазного катализа являются: широкая область применимости, возможность реализации в мягких условиях, простота аппаратного оформления, возможность тонкого регулирования селективности процесса и достижения высоких выходов целевых продуктов реакции [2].

Данная работа посвящена изучению процессов модификации смол пероксидом водорода. Объектом исследования является НПС на основе фракции жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина с повышенным содержанием дициклопентадиена, полученная в присутствии каталитической системы $TiCl_4$ (2 %) + $Al(C_2H_5)_2Cl$ (1 : 1 моль) с выходом 45 %.

Окисление 30 %-го раствора НПС осуществляли пероксидом водорода (39 % водн.) в эмульсии в присутствии типичного катализатора окисления - молибдата аммония, в количестве 0,05 % от общей реакционной массы. Концентрацию пероксида водорода варьировали от 0 до 5 % от массы смолы. Для эффективной гомогенизации среды использовали агент межфазного переноса – йодистый тетрабутиламмоний в количестве 1 % от общего веса органической фазы. Добавление H_2O_2 проводили путем дозирования при температуре 40 – 45 °С, далее реакционную массу выдерживали при постоянном перемешивании при 70°С в течение 1 часа.

Полученные образцы исходной и окисленных НПС были исследованы методом ИК-спектроскопии с помощью спектрометра ИК-Фурье ФТ-800. Наличие в спектре интенсивного поглощения при 2955 см^{-1} и полосы средней интенсивности при 1452 см^{-1} , относящихся соответственно к валентным и деформационным колебаниям в группах CH_2 , а также полосы поглощения слабой интенсивности, характерной для деформационных колебаний

в группах CH_3 (1375 см^{-1}) свидетельствует о преимущественном содержании в молекулах НПС метиленовых групп. Пики поглощения при 1693 и 1603 см^{-1} (циклопентадиеновые двойные связи) вызваны наличием в структуре как экзо- так и эндо-звеньев (I, II), образующихся при взаимодействии с активной частицей норборненовой двойной связи ДЦПД по реакциям прямого присоединения, прямого присоединения по циклопентеновой связи и путем перегруппировки карбокатиона. Пики поглощения при 756 и 702 см^{-1} также указывают на присутствие в олигомере как экзо-, так и эндо-звеньев ДЦПД [9].

Данные ИК-спектров образцов окисленной нефтеполимерной смолы (ОНПС) показывают появление широкой полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы ($3500 - 3000 \text{ см}^{-1}$) интенсивность которых растет с увеличением концентрации пероксида водорода. Также отмечено появление полос поглощения в области 1250 см^{-1} и 1030 см^{-1} , соответствующих колебаниям эпоксидного кольца и асимметричным валентным колебаниям С-О связи, соответственно.

Также анализ полученных образцов исходной и окисленных НПС осуществляли с помощью титриметрических методов анализа [6].

Таблица 1

Свойства НПС в зависимости от концентрации H_2O_2

Определяемые числа	НПСисх	1 % H_2O_2	3 % H_2O_2	5 % H_2O_2
Бромное число, г $\text{Br}_2/100$ г НПС	60,8	50,5	44,6	37,5
Гидропероксидное число, %	1,54	3,18	3,74	2,54
Кислотное число, мг КОН/ 100 г НПС	4,1	11,4	23,5	37,9
Эпоксидное число, %	0,56	6,63	8,86	13,47

Данные ИК-спектров полностью согласуются с результатами определения гидропероксидного, кислотного и бромного чисел НПС. Значительное влияние на процесс окисления оказывает количество окислителя. Из данных, приведенных в таблице, следует, что увеличение количества окислителя приводит к повышению величины активного кислорода и уменьшению величины бромного числа, однако очевидно, что в условиях реакции происходит частичное разложение пероксидных группировок и превращение в продукты более глубокого окисления. Далее полученные образцы НПС были использованы для исследования в качестве стабилизатора эмульсий вода – минеральное масло.

Таким образом, использование пероксида водорода в качестве окислителя в условиях межфазного катализа, позволяет в мягких условиях вводить кислородсодержащие группы в структуру непредельной смолы, улучшая при этом свойства и эксплуатационные характеристики НПС, что в перспективе позволит расширить их области применения.

Литература

1. Бондалетов В.Г., Троян А.А., Огородников В.Д., Дмитриева З.Т. Использование отработанного моторного масла и нефтеполимерных смол для образования и стабилизации эмульсий // Нефтепереработка и нефтехимия, 2005. - № 2. - С. 34 – 38.
2. Галицын А.И., Аксенов В.С., Нияз Ф.Ф. Окислительная деструкция нефтеполимерных смол // Деструкция и стабилизация полимеров: Тезисы докладов 9-й конференции, Москва, 16-20 апр. 2001. - С. 45 – 46.
3. Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П. Полимеризация дициклопентадиена под действием комплексного катализатора // Ползуновский Вестник, 2009. - № 3. - С. 163 – 167.
4. Каминский Э.Ф., Хавкин В.А. Глубокая переработка нефти: технологический и экологический аспекты. – М.:Техника, ООО «ТУМА ГРУПП», 2001. – 384 с.
5. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Худяков А.Д., Николаева Н.М. Эмульсии нефти с водой и методы их разрушения. - М.: Химия, 1967. – 200 с.
6. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 250 с.
7. Пат. 2231534 Россия, МПК7 С 09 К 7/02 Буровой раствор и способ приготовления бурового раствора / Федосеев С.А., Косяк А.В., Сиваченко А.М., Подобедов А.Н. Заявлено. 16.05.2002; Опубл. 27.06.2004.
8. Пат. 1198536 ЕПВ, МПК6 С 09 К 8/36 Water in oil microemulsions useful for oil field or gas field applications and methods for using the same / Collins I.R., Vervoort I. Заявлено. 29.06.1999; Опубл. 24.04.2002.
9. Пат. 2313567 Россия, МПК С 10 М 173/00. Стабильная водомасляная эмульсия / Мананкова А.А., Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г. Заявлено. 31.08.2005; Опубл. 10.03.2007.
10. Пат. 2313385 Россия, МПК С 08 F 240/00. Применение нефтеполимерной смолы в качестве стабилизатора водонефтяных эмульсий / Мананкова А.А., Дмитриева З.Т., Бондалетов В.Г. Заявлено. 16.06.2005; Опубл. 27.12.2006.
11. Пат. 2313566 Россия, МПК С 10 М 173/00. Способ повышения вязкости и стабильности водомасляных эмульсий / Мананкова А.А., Дмитриева З.Т., Рыжакова Е.В. Заявлено. 18.08.2005; Опубл. 27.02.2007.
12. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Огородников В.Д. Получение эпоксидированных нефтеполимерных смол по реакции Прилежаева // Ползуновский вестник - Барнаул: Изд-во АлтГУ им. Ползунова, 2013 - № 1 - С. 186 – 189.