

- академика М. А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 70-летию юбилею Победы советского народа над фашистской Германией. – Томск: Изд-во ТПУ, 2015. – Т. 2. – С. 236-238.
3. Глаголева О.Ф., Капустина В.М. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти. – М.: Химия, 2007. – С. 275 – 287.
 4. Голубев М.В., Халикова А.И. Оптимизация процесса подачи деэмульгатора // Нефтегазовое дело. – 2/2004. – С. 80 – 83.
 5. Ким С.Ф., Ушева Н.В., Самборская М.А., Мойзес О.Е., Кузьменко Е.А. Моделирование процессов разрушения водонефтяных эмульсий для крупнотоннажных технологий подготовки нефти //Фундаментальные исследования. – 8/2013. – С. 626 – 629.
 6. Климова Л.З. Получение, исследование свойств и применение новых деэмульгаторов водонефтяных эмульсий: Автореферат. Дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук. – Москва, 2002г. – 24 с.
 7. Пат. 2294956 Российская Федерация МПК С10G33/04. Способ подготовки нефти с повышенным содержанием механических примесей / Гумеров А. Г., Карамышев В. Г., Ходжаев В.В.; Патентообладатель: Государственное унитарное предприятие "Институт проблем транспорта энергоресурсов" ГУП "ИПТЭР". – № 2005128013/04; Заявл. 07.09.2005; Опубл. 10.03.2007, Бюл. № 7. – 6 с.
 8. Пузин Ю.И. Практикум по химии нефти и газа: учебн. Издание. – Уфа: Изд-во УГНТУ, 2004. – 142 с.
 9. Тонов В.П. Системы нефтегазосбора и гидродинамика основных технологических процессов. – Казань: Фэн, 2002. – 512 с.
 10. S.F. Kim, N.V. Usheva, O.E. Moyzes, E.A. Kuzmenko, M.A. Samborskaya, E.A. Novoseltseva. Modelling of dewatering and desalting processes for large-capacity oil treatment technology / Procedia Chemistry. – 10 /2014. – С.448 – 453.

МОДИФИКАЦИЯ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНОВЫХ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА

Д. В. Фисенко, А. А. Мананкова

Научный руководитель, профессор В. Г. Бондалетов

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Получение нефтеполимерных смол является одним из направлений квалифицированного использования непредельных компонентов высококипящих фракций жидких продуктов пиролиза различных углеводородов. В зависимости от используемой в синтезе фракции могут быть получены смолы различного типа: алифатические, ароматические, циклоалифатические и так называемые сополимерные. Общим для них является: высокая гидрофобность и относительно низкая адгезия к минеральным и металлическим материалам, совместимость с полярными растворителями, обусловленные отсутствием в своем составе полярных функциональных групп.

Функциональные группы могут быть введены как в процессе синтеза, так модификацией стандартно полученной смолы. Основным способом является модификация смолы [2–3, 5-6].

Объектом настоящего исследования является нефтеполимерная смола (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 мол.) с выходом 45 %.

Способом введения функциональных групп было выбрано окисление. Окисление 30% -го раствора НПС, в остаточном растворителе осуществляли пероксидом водорода (39 % водн.) в присутствии катализатора, молибдата аммония (0,05 % от веса 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. H_2O_2 дозировали, удерживая температуру в пределах 40 – 45 °С, затем реакционную массу выдерживали, при постоянном перемешивании при 70 °С в течение 1 часа.

Образцы нефтеполимерных смол исследованы методом ИК-спектроскопии, с помощью спектрометра ИК-Фурье ФТ-800.

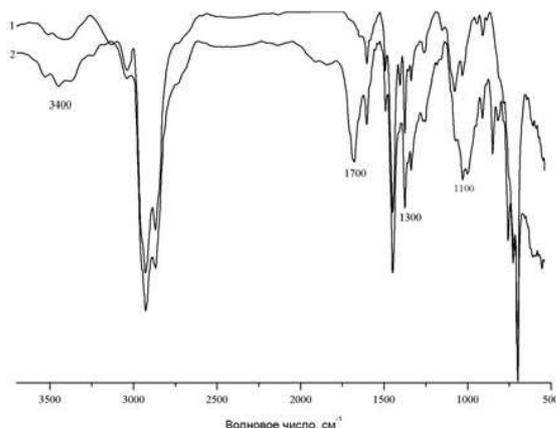


Рис. 1 ИК-спектры НПС_{цидф} и ОНПС: 1 - НПС_{цидф}; 2 – НПС_{цидф} + 1 % H_2O_2

В ИК-спектре исходной НПС наблюдается интенсивное поглощение при 2928 см^{-1} и полосы средней интенсивности при 1448 см^{-1} , относящихся, соответственно, к валентным и деформационным колебаниям в группах CH_2 . Полосы поглощения слабой интенсивности, характерной для деформационных колебаний, в группах CH_3 (1375 см^{-1}), свидетельствуют 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, присоединения по циклопентеновой связи и путем перегруппировки карбокатиона. Пики поглощения при 720 и 700 см^{-1} также указывают на присутствие в полимере как экзо, так и эндо-звеньев ДЦПД.

В ИК-спектрах окисленных нефтеполимерных смол (ОНПС) отмечается появление широкой полосы поглощения в области валентных колебаний гидроксильной группы ($3500 - 3000\text{ см}^{-1}$), интенсивность которых растет с увеличением концентрации окислителя. Пик поглощения при 3051 см^{-1} принадлежит валентным колебаниям С-Н ароматического кольца. Полоса поглощения в области $1690-1670\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям С=О связи. Пик поглощения 1603 см^{-1} соответствует валентным колебаниям С-С ароматического кольца. 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.

Было рассмотрено влияние концентрации (дозировки) пероксида водорода на образование функциональных групп в составе полученных НПС (рис. 2 - 3). В работе использованы стандартные титриметрические методы для определения содержания двойных связей и основных кислородсодержащих групп [1].

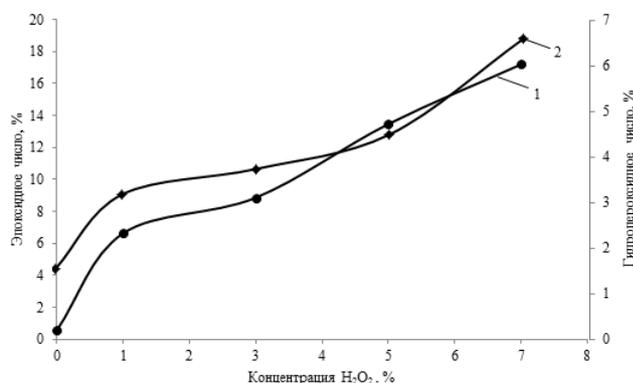


Рис. 2 Зависимость эпексидного (1) и гидроперексидного (2) чисел от концентрации окислителя

Из представленного графика (рис. 2) следует, что при повышении концентрации окислителя величины гидроперексидного и эпексидного чисел увеличиваются в широких пределах. Образование значительного количества эпексидных групп в ОНПС связано с использованием катализатора на основе соли молибденовой кислоты, являющейся специфическим катализатором эпексидирования.

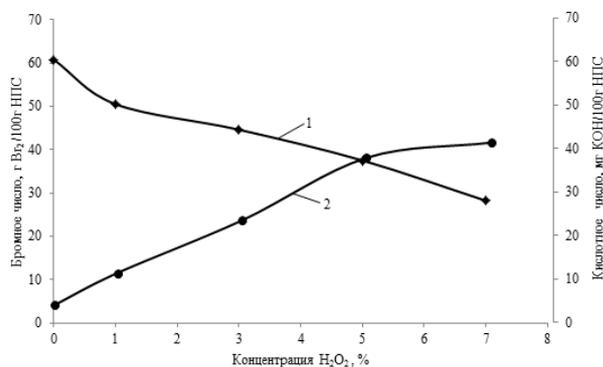


Рис.3 Зависимость бромного (1) и кислотного (2) чисел от концентрации окислителя

Из графиков, приведенных на рис. 3 видно, что при окислении НПС происходит образование карбоксильных групп, наличие которых подтверждается ИК-спектрами. Интервал от 0 до 5 % H_2O_2 имеет линейную зависимость, с коэффициентом корреляции 0,99. Далее, с повышением концентрации пероксида

водорода наблюдается точка перегиба в области 5 % H_2O_2 данное явление связано с относительным исчерпанием двойных связей в НПС при окислении. Также из данного графика видно, что снижение величины бромного числа происходит с увеличением концентрации пероксида водорода, т.е. окисление НПС происходит по двойным связям. Данные титриметрического анализа хорошо согласуются с данными спектрального анализа.

Таким образом, следует отметить, что модификация дициклопентадиеновых НПС пероксидом водорода (до 5 %) приводит к эффективному образованию различных функциональных групп, благодаря чему в окисленной смоле появляются лиофильные и лиофобные центры. Такие смолы могут быть применимы в качестве адгезивов и стабилизаторов в получении стабильных водомасляных эмульсий.

Литература

1. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза: Учебное пособие для вузов / Под ред. Н.Н. Лебедева. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
2. Прилежаева Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 332 с.
3. Сухов В.Д., Краснобаева В.С., Демина Е.Н., Ермилова Т.А. и др. Окисление нефтеполимерных смол молекулярным кислородом // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 2. – С. 45 – 48.
4. Троян А.А. Модификация нефтеполимерных смол озоном и применение полученных продуктов: Автореф. Дис. ... канд. хим. наук. – Томск, 2011. – 25 с.
5. Улитин И.В. Пленкообразующие композиции на основе полифункциональных кислородсодержащих олигомеров: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. – Казан. гос. технол. ун-т, Казань, 2003г. – 18 с.
6. Швед Я. З., Нікітшин Е. Ю., Чайківський Т. В., Піх З. Г. Окиснення нафтополімерних смол наддоцевою кислотою // Вопр. химии и хим. технол. – 2006. – № 4. – С. 104 – 106.

ХАРАКТЕРИСТИКА СОСТАВА И СТРУКТУРЫ СОЕДИНЕНИЙ АСФАЛЬТЕНОВЫХ КОМПОНЕНТОВ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ УСИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

К. А. Халиков¹, В. П. Сергун²

Научный руководитель, доцент О. Е. Мойзес

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

²Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук, г. Томск, Россия

Одной из важнейших проблем, связанных с переработкой нефтяного сырья, является содержание в них высокомолекулярных соединений - смол и асфальтенов, в молекулах которых концентрируется большая часть гетероатомов, присутствующих в исходном сырье. Данные соединения имеют высокую молекулярную массу, склонны к конденсации и образованию кокса при переработке, дезактивируют катализаторы [1].

Проблема химического строения смолисто-асфальтеновых веществ (САВ) является важной, как с точки зрения, решения вопросов формирования состава нефтей, так и для разработки и совершенствования технологий переработки остаточных фракций тяжелых нефтей, а также природных битумов, в которых содержание САВ может превышать 50 % масс. [2]

В настоящее время остаются открытыми вопросы о химической природе, молекулярном строении и макроструктуре САВ. Причины слабой изученности этих компонентов кроются в трудности разделения их на узкие группы химически однородных веществ, в огромном разнообразии структурных особенностей и больших размерах молекул [3].

Целью данной работы является изучение состава и структуры соединений асфальтеновых компонентов тяжелой нефти Усинского месторождения с использованием методов экстракции, термоллиза и химической деструкции.

Объектом исследования является нефть Усинского месторождения, Тимано-Печорской нефтегазоносной провинции.

Из нефти Усинского месторождения, согласно стандартной методике, были выделены асфальтены. Полученный образец подвергли экстракционному фракционированию горячим ацетоном. Данная методика фракционирования позволяет дифференцировать асфальтены по молекулярным массам, отделить низкомолекулярные асфальтены, от высокомолекулярных асфальтенов [4].

В результате фракционирования были выделены три фракции асфальтенов: высокомолекулярные асфальтены, низкомолекулярные асфальтены и мальтены.

Методика проведения эксперимента.

Высокомолекулярные асфальтены подвергали химической деструкции по связи сера-углерод в присутствии $NiCl_2$ при постоянном перемешивании на ледяной бане в течение 10 минут в растворе тетрагидрофуран: метанол в соотношении 3:1. Затем добавляли небольшими порциями $NaBH_4$ в течение 16 часов. После проведения реакции, смесь центрифугировали и отделяли верхнюю органическую часть. Осадок, экстрагировали не мене 3-х раз смесью хлороформ: н-гексан в соотношении 2:1. Экстракт и верхний органический слой соединяли, промывали насыщенным водным раствором хлорида натрия, и органический слой сушили над сульфатом натрия. Асфальтены из органического слоя выделялись н-гептаном, а деасфальтанализат отгоняли и доводили до постоянной массы. В результате были получены 2 фракции продуктов деструкции асфальтенов: фракция №1 (нерастворимая в гексане) и фракции №2 (растворимая в гексане) (рис.).