

Таким образом, внесение в раствор НП-д 0,3 % мас. смол способствует снижению структурно-механических и энергетических параметров системы. Совместное воздействие ультразвука и смол приводит к дополнительному снижению вязкостно-температурных характеристик, а именно значительному снижению вязкости в области температур ниже 16°C и температуры золь-гель перехода. Также комплексная обработка способствует снижению удельной энергии разрушения в 2,8 раза по сравнению со значением  $\Delta W$  для раствора с добавкой 0,3 % мас. смол без предварительной обработки в ультразвуковом поле. Уменьшение значения удельной энергии разрушения, свидетельствует об изменении структуры образующейся при кристаллизации нефтяного парафина из раствора в декане. После ультразвуковой обработки, предваряющей внесение 0,3 % мас. смол, в области пониженных температур формируется менее упорядоченная структура, что уменьшает энергозатраты на ее разрушение.

#### Литература

1. Волкова Г.И. Ультразвуковая обработка нефтей для улучшения их вязкостно-температурных характеристик / В. О. Абрамов, Р.В. Ануфриев, Г.И. Волкова, М. С. Муллакаев, И. В. Прозорова, Н.В. Юдина // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2012. – № 2. – С. 3 – 6.
2. Петухова А.В. Релаксация дисперсных систем, обработанных в ультразвуковом поле / Р.В. Ануфриев, А.В. Петухова, Г.И. Волкова // Материалы XX Международного симпозиума имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых, посвященного 120-летию со дня основания ТПУ «Проблемы геологии и освоения недр». – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – Т. 2. – С. 454 – 456.
3. Anufriev R.V. Structural and mechanical properties of highly paraffinic crude oil processed in high-frequency acoustic field / R.V. Anufriev, G.I. Volkova // Key Engineering Materials. – 2016. – V. 670. – P. 55 – 61.
4. Volkova G.I. The integrated effect on properties and composition of high-paraffin oil sludge / R.V. Anufriev, G.I. Volkova, A.A. Vasilyeva, A.V. Petukhova, N.V. Usheva // Procedia Chemistry. – 2015. – V. 15. – P. 2 – 7.

### ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ ПО РЕАКЦИИ ПРИЛЕЖАЕВА

Ю.Р. Попова, Т.А. Прокопьева

Научный руководитель – к. х. н., доцент Л.И. Бондалетова

Национальный исследовательский Томский Политехнический Университет, г. Томск, Россия

В химической промышленности при пиролизе углеводородов наряду с целевыми продуктами образуются вторичные продукты переработки – жидкие продукты пиролиза (ЖПП), целесообразное использование которых ведет к мало- и безотходному производству. Одно из основных направлений переработки ЖПП – синтез нефтеполимерных смол (НПС), который осуществляют полимеризацией непредельных углеводородов, содержащихся в исходном сырье. В качестве исходного сырья для синтеза НПС используют различные фракции жидких продуктов пиролиза нефтяного сырья, содержащие непредельные углеводороды, а также некоторые продукты каталитического и термического крекинга [2].

Нефтеполимерные смолы – низкомолекулярные термопластичные полимеры, получаемые радикальной и ионной полимеризацией жидких продуктов пиролиза нефтепродуктов. Большинство нефтеполимерных смол – твердые аморфные термопластичные продукты с молекулярной массой 500 – 2500. НПС, полученные на основе различных фракций по тому или другому механизму, отличаются температурами размягчения, непредельностью и цветом. Нефтеполимерные смолы традиционно используют для получения лакокрасочных материалов, в целлюлозно-бумажной промышленности, в производстве резинотехнических изделий, где ими успешно заменяют дорогие и дефицитные продукты природного происхождения, такие как растительные масла, канифоль, инден-кумароновые смолы [3].

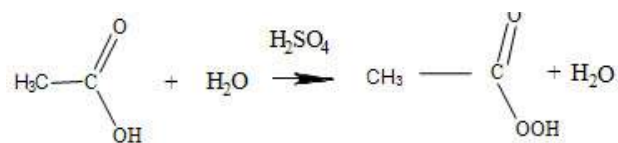
Нефтеполимерные смолы классифицируются на алифатические – смолы, полученные полимеризацией фракции  $C_5$ , в основном состоящей из пиперилена, циклопентадиена и др., ароматические – смолы, полученные полимеризацией фракций  $C_8$ - $C_{10}$ , преимущественно из  $C_9$ , мономерами которых являются стирол, изомерные винилтолуолы, а также дициклопентадиеновые смолы – смолы на основе фракций, обогащенных дициклопентадиеном [2].

Улучшение свойств НПС может быть достигнуто путем модификации самих смол или исходного сырья. Одним из путей модификации самих смол является окисление надуксусной кислотой, полученной «in situ». Для получения эффективных заменителей продуктов природного происхождения наиболее перспективным методом представляется модификация исходного сырья (фракций жидких продуктов пиролиза) для синтеза НПС непредельными кислотами, их ангидридами или эфирами.

Целью данной работы является исследование модификации НПС на основе различных фракций по реакции Прилежаева. Реакция Прилежаева – взаимодействие алкенов с надкислотами с образованием оксиранов (эпоксидов) [1].

В настоящей работе для модификации использовали ароматические смолы на основе фракции  $C_9$  (НПС $_{C_9}$ ), полученные радикальной полимеризацией: термической (НПС $_{C_9-терм}$ ), инициированной (НПС $_{C_9-иниц}$ ), и ионной полимеризацией (НПС $_{C_9-ион}$ ) в присутствии каталитической системы – тетрахлорид титана ( $TiCl_4$ ) и диэтилалюминий хлорид ( $Al(C_2H_5)_2Cl$ ), а также алифатическую смолу на основе фракции  $C_5$  (НПС $_{C_5}$ ), смолу на основе широкой фракции углеводородов  $C_{5-9}$  (НПС $_{C_{5-9}}$ ) и смолу на основе дициклопентадиеновой фракции (НПС $_{дф}$ ), полученные полимеризацией соответствующих фракций под действием каталитической системы  $TiCl_4$  и  $Al(C_2H_5)_2Cl$ .

Модификацию проводили в присутствии серной кислоты, которая служит катализатором реакции окисления уксусной кислоты в надуксусную.



В отсутствие катализатора процесс идет с низкой селективностью как в направлении эпоксицирования, так и в направлении более глубокого окисления. Оптимальной концентрацией  $\text{H}_2\text{SO}_4$  является 0,7...1 % [5]. В настоящей работе содержание серной кислоты в реакционной массе – 0,8%.

Для проведения процесса окисления берут 30%-ный раствор смолы в толуоле. После растворения вносят серную кислоту. Окислительная система  $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , взятая в эквимолярном соотношении 1:1, используется в массовом соотношении к НПС равном 0,5:1. Добавление окислительной системы проводят дозированно в течение часа при температуре 50-55 °С. Далее процесс ведут в течение двух часов при температуре 70-75 °С. По завершении реакции, смесь охлаждают до комнатной температуры и промывают несколько раз в делительной воронке дистиллированной водой в количестве, равном объему реакционной массы, пока pH среды не станет нейтральным. Далее смолу выгружают в поддон для окончательной сушки.

Результаты анализа модифицированных смол на основе фракций  $\text{C}_9$  (ЭНПС<sub>С9-терм</sub>, ЭНПС<sub>С9-нищ</sub>, ЭНПС<sub>С9-нон</sub>),  $\text{C}_5$  (ЭНПС<sub>С5</sub>),  $\text{C}_{5,9}$  (ЭНПС<sub>С5,9</sub>) и дидециклопентадиеновой фракции ДФ (ЭНПС<sub>ДФ</sub>) представлены в таблице 1.

В результате исследования замечено, что значения кислотного (К.Ч.) и эпоксидного (Эп.Ч.) чисел модифицированной смолы, найденные по стандартным методикам [4], увеличиваются, а бромного (Б.Ч.) уменьшаются.

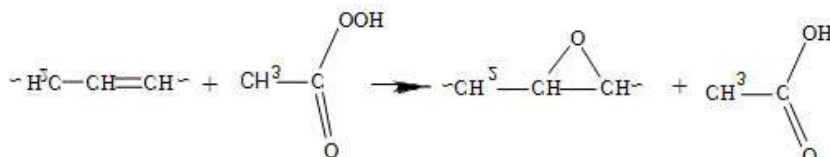
Таблица 1

Химические свойства смол

Образцы	$\frac{\text{мг К.Ч.}}{100 \text{ г НПС}}$		$\frac{\text{г Br}_2}{100 \text{ г НПС}}$		Эп.Ч., %
	К.Ч.	г НПС	Б.Ч.	г НПС	
НПС <sub>С5</sub>	3,7		86,4		2,4
ЭНПС <sub>С5</sub>	9,6		74,5		3,4
НПС <sub>С5,9</sub>	5,6		93,3		1,8
ЭНПС <sub>С5,9</sub>	12,3		65,9		3,5
НПС <sub>ДФ</sub>	3,0		84,2		1,4
ЭНПС <sub>ДФ</sub>	10,2		66,3		3,5
НПС <sub>С9-терм</sub>	2,03		47,6		1,9
ЭНПС <sub>С9-терм</sub>	28,3		35,1		2,6
НПС <sub>С9-нищ</sub>	8,03		44,4		1,8
ЭНПС <sub>С9-нищ</sub>	32,1		38,4		2,4
НПС <sub>С9-нон</sub>	2,03		49,4		1,4
ЭНПС <sub>С9-нон</sub>	40,62		31,6		2,6

Значения бромных чисел исходных образцов указывают на различную непредельность смол, более высокие значения непредельности отмечаются у алифатических, циклоалифатических смол и смол, на основе широкой фракции углеводородов (84,2 – 93,3  $\frac{\text{г Br}_2}{100 \text{ г НПС}}$ ). Значения непредельности ароматических смол значительно ниже, причем смолы, полученные по радикальному механизму, обладают более низкими значениями, что, вероятно, связано с самопроизвольным окислением их в процессе хранения.

Поскольку все исследованные смолы являются непредельными, то в результате окисления протекает реакция Прилежаева. Реакция протекает по механизму электрофильной атаки атомом кислорода гидропероксидной группы молекулы надкислоты на кратную связь молекулы алкена. При этом образуются в структуре смол эпоксидные группы.



Незначительные увеличения эпоксидных чисел объясняются протеканием параллельно с эпоксицированием более глубокого окисления и появлением в структуре молекулы НПС карбоксильных групп.

Для доказательства окисления были исследованы ИК-спектры исходных и модифицированных образцов. На ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдается появление полосы поглощения в области 1700-1710  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям группы  $\text{C}=\text{O}$ , а также появление полосы поглощения в области

3400-3415 см<sup>-1</sup>, соответствующей валентным колебаниям ОН, что подтверждает протекание процесса окисления.

Таким образом, окисление нефтеполимерных смол надуксусной кислотой увеличивает количество полярных групп в структуре макромолекулы, что позволяет использовать их для получения покрытий с улучшенными прочностными и адгезионными свойствами, а также предоставляется возможность дальнейшей модификации смол.

#### Литература

1. Бондалетов В.Г., Славгородская О.И., Улитин Н.В., Огородников В.Д., Дебердеев Т.В. Эпоксидирование ароматических нефтеполимерных смол системой  $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{H}_2\text{O}_2$  / Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – № 21 – Т. 15 – С. 123-126.
2. Бондалетов О.В., Бондалетова Л.И., Огородников В.Д., Бондалетов В.Г., Сулягин В.М., Гричневская Л.А. Использование циклопентадиеновой фракции жидких продуктов пиролиза в синтезе модифицированных нефтеполимерных смол / Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316. – № 3. – С. 77–82.
3. Думский Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю. В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов. М: Химия, 1999. 312 с.
4. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза / Под ред. Н.Н. Лебедева – М.: Химия, 1982. 240 с.
5. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Фитерер Е.П., Огородников В.Д. Получение эпоксидированных нефтеполимерных смол по реакции Прилежаева // Ползуновский вестник. – 2013. – № 1. – С. 186 – 189.

### ПЕРСПЕКТИВЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ ИЗ НЕФТЯНОГО КОКСА

**В.А. Рудко, С.Ю. Романовский**

*Научный руководитель профессор Н.К. Кондрашева*

*Санкт-Петербургский горный университет, г. Санкт-Петербург, Россия*

В последние годы различные отечественные [6, 7, 10] и зарубежные [2, 4] исследователи указывают на перспективность извлечения таких тяжёлых металлов, как например, ванадий и никель, из тяжёлого нефтяного сырья, поскольку концентрации этих металлов в нефтях отдельных месторождений столь значительны, что являются сопоставимыми с содержаниями данных металлов в рудах.

Актуальность работы обусловлена в первую очередь ежегодным увеличением вовлечения тяжелых нефтей в переработку, а также необходимостью квалификационного применения и переработки тяжелых нефтяных остатков с максимальным экономическим эффектом от производимых продуктов. Максимизировать данный эффект можно попутно извлекая потенциально ценные компоненты (ПЦК), сосредоточенные в тяжелом нефтяном сырье, такие как ванадий и никель.

Для реализации процесса извлечения тяжелых металлов из нефтяного сырья принципиальным является выбор технологической схемы, характеризующейся высокой гибкостью и экономической эффективностью. Все многообразие подходов к извлечению металлов из нефтяного сырья можно классифицировать на два основных вида - извлечение из сырой нефти или из продуктов ее переработки. Однако выбирая технологический подход извлечения металлов из нефти или из продуктов ее переработки, в пользу последнего говорит тот факт, что в настоящее время в России и в других странах практически не обнаружены горючие ископаемые, содержание в которых подавляющего числа ПЦК было бы равно или выше технологического [8].

Одним из эффективных способов получения тяжелых металлов из нефтяного сырья является их извлечение из нефтяного кокса - твердого углеродистого остатка термодеструктивного процесса глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков, о чем свидетельствует относительно высокое (по сравнению с прочими способами) число публикаций и патентов. Наиболее вероятной причиной этому является технологическая особенность производства кокса, при которой в нем концентрируются до 95 % металлов от их первоначального содержания в нефтяном сырье [5]. Производство нефтяного кокса широко распространено как в России, так и за рубежом, при этом лидирующие позиции занимает США, в которых сосредоточено более 65 % мировых мощностей замедленного коксования (доминирующего среди прочих процессов получения нефтяного кокса) [9]. В России за последние несколько лет произошёл существенный прирост мощностей переработки нефтяного сырья процессом замедленного коксования с 6,6 млн. т в год по сырью в 2013 г. до 15,8 млн. т в год - к концу 2016 г.

Одной из отличительных особенностей, формирующих подход различных исследователей к извлечению тяжелых металлов из нефтяного кокса, является целевое назначение последнего. Исторически сложилось так, что развитие производства нефтяного кокса в России (ранее в СССР) в значительной степени определяет производство алюминия, специальных марок сталей и цветных металлов, в которых кокс используют в качестве восстановителя. В зарубежных странах, в том числе и в США, производство кокса носит характер утилизации тяжелых нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти. Целевым назначением в данном случае является получение дополнительного количества светлых нефтепродуктов, а производимый кокс используют в качестве твердого топлива для ТЭЦ.

Таким образом, за рубежом технологии по извлечению тяжелых металлов из нефтяного сырья сводятся преимущественно к использованию в качестве сырьевого материала золошлаковых отходов [1, 3], образующихся после сжигания нефтяного кокса на ТЭЦ. Для России целесообразно разрабатывать технологию