

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

активации водонефтяных систем незначительно снижается. Присадка-1 проявляет максимальную эффективность действия в системах с 10 % (мас.) содержанием воды.

Таким образом, установлено, что использование присадки-1 приводит к улучшению структурно-механических характеристик исследуемых модельных водонефтяных эмульсий. Максимальная эффективность присадки-1 проявляется в системах, содержащих 10 % (мас.) водной фазы. Эффективность действия полимерных присадок напрямую связана с их растворимостью. Присадка-1 обладает амфифильными свойствами, следовательно, ее растворимость при появлении воды не ухудшается, а становится только лучше, поэтому и ее эффективность ее действия в эмульсиях увеличивается.

Литература

1. Bing Wei. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier // Journal of petroleum exploration and production technology. – Canada, 2015. – № 5. – P.391-401.
2. Агаев С. Г. О механизме действия ингибиторов парафиновых отложений // Материалы всероссийской научно-технической конференции «Нефть и газ Западной Сибири». – 2007. – Т.1. – С. 219-222.
3. Евдокимов И.Н. Особенности вязкого течения жидких сред со смолисто-асфальтовыми веществами // Химия и технология топлив и масел. – 1999. – № 6. – С. 32 – 34.
4. Туманян Б.П. Научные и прикладные аспекты теории нефтяных дисперсных систем. – М.: Техника, 2000. – 336 с.

МОДИФИКАЦИЯ АТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ОКИСЛЕНИЕМ

И.Н. Сбитнев, С.О. Савичева, И.А. Ляшко

Научный руководитель - доцент О.В. Ротарь

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Полиолефины относятся к химически стойким полимерам. Однако, при повышенных температурах третичные углеродные атомы в полипропилене обладают повышенной чувствительностью к действию кислорода. Несмотря на такой недостаток окисление полиолефинов является одним из направлений модификации полимеров [1].

Реакции окисления атактического полипропилена (АПП) могут осуществляться по трем направлениям:

1) без разрыва углеродной цепи;

2) окисление проходит по двойным связям с образованием гидроксильных и карбонильных групп;

3) возможно окисление по двойным и одинарным связям с разрывом углеродной цепи (связь С-Н в АПП наиболее слабая) [2,3].

Окисление АПП проводилось в расплаве при 150°C кислородом воздуха (табл. 1). Скорость подачи кислорода составляла:

$$0,0035 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 / \text{с}$$

Окисленный АПП выделялся из реакционной массы, после чего определялись следующие характеристики: температура размягчения, молекулярная масса и кислотное число (коэффициент кислотности).

Окисление в расплаве сопряжено с трудностями подачи воздуха и поддержания температуры. Поэтому дальнейшее окисление проводилось в растворах. Выбор растворителей для проведения жидкофазного окисления подбирался в зависимости от растворимости АПП и ИПП в них и температуры кипения растворителей.

Таблица 1

Окисление АПП в расплаве во времени от количества пропущенного кислорода

Время окисления, ч	Количество O ₂ , л	Карбонильное число, мг/г
1,0	3,5	0,50
1,5	5,0	0,67
2,0	6,6	0,80
3,0	10	0,84
4,0	13	0,83
5,0	16	0,92
6,0	20	1,13

В последующем окисление АПП проводилось в гептане при 90°C, окислителями, приведенными в таблице 4.

В качестве окисляющих веществ используются перуксусная, трифторперуксусная кислоты, которые получали при реакции 30% пероксида водорода и соответствующей карбоновой кислоты. Пербензойную кислоту получали окислением бензойной кислоты 70%-ной перекисью водорода.

Наиболее сильным окислителем АПП является, судя по карбонильному числу, пертрифторуксусная кислота (табл. 2).

Для создания активных центров цепи АПП подвергали дополнительно облучению УФ-светом в течение 10 минут. Полученные данные представлены в таблице 3.

Таблица 2

Окисление АПП различными окислителями

Окислитель	Карбонильное число, мг КОН/г	T _{разм.} , °C
KMnO ₄ (перманганат калия)	0,14	80-82
CH ₃ CO ₃ H (перуксусная кислота)	0,22	80
CF ₃ CO ₃ COOH (пертрифторуксусная кислота)	1,78	70-75
Пербензойная кислота	0,956	80
30% H ₂ O ₂ (перекись водорода)	0,775	105
O ₂ (кислород воздуха, 4 часа)	1,13	85

Идентификацию окисленных образцов АПП проводили с помощью ИК-спектроскопии. В ИК-спектре появляется малой интенсивности полоса поглощения при 1720 см⁻¹, что соответствует поглощению карбоксильной группы. Кроме того, наблюдается широкая полоса поглощения при 3300 см⁻¹, свидетельствующая о появлении гидроксильной группы. Полосы поглощения деформационных колебаний при 887, 898 и 971 см⁻¹ свидетельствуют о присутствии большого количества винильных и винилиденных двойных связей. Деформационные колебания метильных групп проявляются в области 1375 см⁻¹ [4].

Таблица 3

Окисление облученного АПП различными окислителями

Окислитель	Карбонильное число, мг КОН/г	T _{разм.} , °C
KMnO ₄ (перманганат калия)	0,456	80-82
Перуксусная кислота	0,23	80
Пертрифторуксусная кислота	2,54	70-75
Пербензойная кислота	1,17	80
30% H ₂ O ₂ (перекись водорода)	0,556	105
O ₂ (кислород воздуха, 4 часа)	1,63	85

Морфология полимера существенно влияет на процесс диффузии и растворения кислорода, который в полиолефинах чаще всего происходит в аморфных областях. Исходя из этого окисление ИПП проходит с меньшей скоростью по сравнению с АПП, являющимся чисто аморфным полимером. Кроме того, температура расплава составляла больше 150°C, полимер изменил цвет, наблюдалось усиленное газовыделение и возникла трудность в организации барботажа.

Окисление АПП происходит по радикально-цепному механизму в жидкой фазе. На первой стадии образуются гидропероксиды. На второй стадии гидропероксиды при разложении под действием повышенной температуры образуют гидроксильные и карбонильные группы.

Таким образом, по мере накопления в полимере перекисных соединений скорость окислительной деструкции увеличивается вследствие низкой энергии связи -O-O-, которая составляет 150 кДж/моль.

Механические свойства полиолефинов в значительной степени определяются структурой полимера, поэтому окисление в аморфных областях приводит к снижению прочностных характеристик. Основное влияние на свойства оказывают реакции, вызывающие изменение молекулярной массы и молекулярно-массового распределения полимеров, а именно – реакции обрыва цепи и сшивания. Эти изменения снижают физико-механические характеристики.

Молекулярную массу окисленного полипропилена (М) определяли методом вискозиметрии. Значение [η] получали экстраполяцией прямых к нулевой концентрации. Применяя эмпирическое уравнение Куна-Марка-Хувинка, выражающее зависимость приведенной вязкости от К и α, определяется молекулярная масса исходного и окисленного АПП.

В составе АПП по данным заводского регламента может содержаться до 30% изотактической формы полипропилена. Окисление аморфно-кристаллического полимера происходит в аморфной области, поэтому происходит повышение температуры размягчения, окисленного АПП по сравнению с изначальным полимером.

Таблица 4

Значения молекулярных масс исходного и окисленных образцов АПП

№ п/п	Карбонильное число, мг/г	[η]	М
1	0 (исходный АПП)	0,635	56000
2	1,63 (кислород воздуха)	0,60	50000
3	0,556 (30% H ₂ O ₂ перекись водорода)	0,31	20000
4	1,17 (пербензойная кислота)	0,28	17000
5	2,54 (пертрифторуксусная кислота)	0,11	5000

**СЕКЦИЯ 13. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ
ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ. ПОДСЕКЦИЯ 2. ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ
ПОДГОТОВКИ И ПЕРЕРАБОТКИ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

Окисленный атактический полипропилен (ОАПП) предназначен для нефтехимической и резинотехнической отраслей промышленности с целью получения продуктов с улучшенными вязкостными, смазывающими, термоокислительными, антиоксидантными свойствами [5].

Модификация АПП путем окисления позволяет в значительной мере изменить свойства базового полимера, регулировать его эксплуатационные и технологические свойства.

Литература

1. Вольфсон С.А. Полипропилен и концепция жизненного цикла полимера // Пластические массы. – 1995. – № 5. – С. 3.
2. Гохман Л.М., Шемонаева Д.С., Степоян И.В., Титова Е.Н. Применение атактического полипропилена для улучшения свойств битумов и асфальтобетонов//Автомобильные дороги. – 1990. – № 8. – С. 11-13.
3. Нехорошева А.В. Атактический полипропилен и некристаллические полимеры пропилена: получение, строение, свойства и применение. — Ханты-Мансийск: Полиграфист, 2008. — 130 с.
4. Семенович Г.М., Храмова Т.С. Справочник по физической химии полимеров. Том 3. ИК и ЯМР спектроскопия полимеров. – Киев: Наукова думка, 1985. 589 с.
5. Morini G., Balbontin G., Klusener P., Fild A.A. Pat. 6716939 USA. Components and catalysts for the polymerization of olefins / 12.05.2004. Date of Patent 21.03.2005.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ
АЛКИЛИРОВАНИЯ**

А.А. Солопова, И.М. Долганов, М.А. Пасюкова

Научный руководитель - научный сотрудник И.О. Долганова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Исследование и оптимизация технологии получения компонентов производства синтетических моющих средств (СМС), производимых на основе поверхностно-активных веществ (ПАВ), безусловно, требует особого внимания, что обуславливается постоянным ростом потребления СМС в мире.

Линейные алкилбензолсульфонаты (ЛАБС) являются основным компонентом производства СМС, получаемые при сульфировании линейного алкилбензола (ЛАБ) [1] в многотрубном пленочном реакторе.

В процессе сульфирования происходит накопление высоковязкого компонента, образованию которого способствуют ароматические соединения, содержащиеся в сырье. По мере его накопления нарушается равномерность течения пленки в реакторе, замедляется диффузия SO_3 в органическую фазу, что приводит к ухудшению качества продукта [2, 3]. При достижении критической концентрации высоковязкого компонента в трубке реактора производится ее промывка водой. Таким образом, отслеживание накопления высоковязкого компонента необходимо для поддержания качества продукта на требуемом уровне. Компьютерная моделирующая система позволяет прогнозировать длительность межпромывочного цикла в реакторе.

Целью данной работы является исследование влияния толщины пленки в реакторе сульфирования на основные параметры процесса, такие как выход АБСК, несulfурированного остатка в продуктовом потоке и динамика накопления высоковязкого компонента в течение межпромывочного цикла.

Расчеты производились на разработанной компьютерной моделирующей системе процесса сульфирования ЛАБ в многотрубном пленочном реакторе на основе нестационарной математической модели при допущении о режиме идеального вытеснения. При расчетах использовались данные с действующей установки сульфирования.

Для анализа был выбран межпромывочный цикл длительностью 20 дней. На рис. 1 представлена динамика накопления высоковязкого компонента при варьировании толщины пленки в реакторе от 0,5 мм до 10 мм.

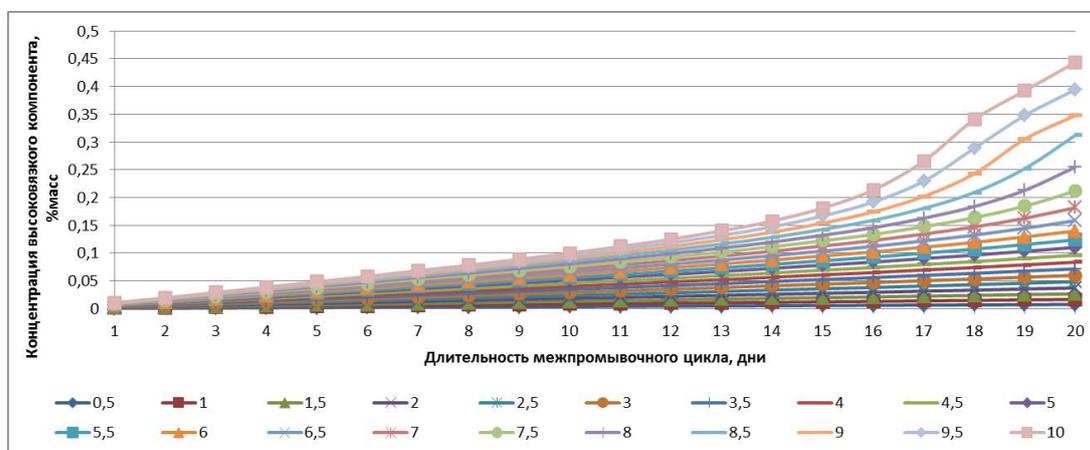


Рис. 1 Динамика накопления высоковязкого компонента

Как видно из графика, при увеличении толщины пленки в реакторе возрастает концентрация высоковязкого компонента. Это объясняется тем, что при увеличении толщины пленки затрудняется диффузия молекул SO_3 по