

Рис. Термогравиметрические кривые процесса крекинга мазута усинской нефти

#### Литература

1. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. –№2. –С.9-14.
2. Дмитриев Д.Е., Головкин А.К. // Нефтехимия. – 2010. Т.50, №2. –С.118-125.
3. Капустин В. М., Кулес С. Г., Бертолузини Р. Г. Нефтеперерабатывающая промышленность США и бывшего СССР. М., Химия, 1995.
4. Крекинг нефтяных фракций на цеолитсодержащих катализаторах. Под. ред. С. Н. Хаджиева. М., Химия, 1982.
5. Мурзагалиев Т.М., Восмеринов А.В., Головкин А.К., Козлов В.В., Федущак Т.А. // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2011. –№4. –С.11-15.
6. Сидович Е. В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов (ч. 2). М., Химия, 1980

## ЭПОКСИДИРОВАНИЕ НЕФТЕПОЛИМЕРНЫХ СМОЛ НА ОСНОВЕ ФРАКЦИИ С9

А.Н. Кошеварова, Ю.А.Храмцова

Научный руководитель доцент, В. Г. Бондалетов

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия

Получение нефтеполимерных смол (НПС) является одним из перспективных и наименее затратных направлений в переработке жидких продуктов пиролиза – побочных продуктов нефтепереработки, содержащих непредельные углеводороды. Улучшение эксплуатационных характеристик НПС, устранение недостатков, а также расширение областей применения НПС могут быть достигнуты путем их модификации – введением различных функциональных групп в структуру молекулы [2].

Эпоксидные смолы стойки к действию галогенов, некоторых кислот, щелочей, обладают высокой адгезией к металлам. На основе их производятся материалы, применяемые в различных областях промышленности. Так, композиты на основе эпоксидных смол используются в крепежных болтах ракет, для создания бронезилов, в качестве эпоксидного клея или пропиточного материала, для изготовления и ремонта различных корпусов или выполнения гидроизоляции помещений. Появилась возможность и тенденция более широкого использования эпоксидных связующих и композитов на их основе в гражданских технологиях, и в частности, в строительстве.

Эпоксидированные нефтеполимерные смолы (ЭНПС) – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей образовывать сшитые полимеры.

Известны различные способы введения эпоксидных групп в структуру макромолекул. Изучение процесса эпоксидирования НПС системами на основе пероксида водорода позволит разработать простую технологию получения смол с высоким содержанием эпоксидных групп [4,5]. Окислительные системы (ОС) представляют собой смесь пероксида водорода и уксусной кислоты. Такие процессы окисления, как правило, катализируются серной кислотой.

Целью данной работы является исследование влияния количества окислительной системы на процесс эпоксицирования НПС. В работе рассматриваются НПС, полученные радикальной (термической, инициированной) и ионной (каталитической) полимеризацией.

Термическая полимеризация характеризуется достаточно жесткими параметрами процесса (давление, температура 240-255°C) и относительно низким выходом целевого продукта. Негативным моментом полученной этим способом смолы является низкая молекулярная масса, низкая температура размягчения и высокая интенсивность окраски. Инициированная полимеризация энергетически более выгодна и протекает при более низких температурах (120-140°C) и обеспечивает получение нефтеполимерных смол с улучшенным цветом. Этот способ синтеза отличается более простой технологией, однако основным его недостатком является низкий выход полимера. Метод ионной полимеризации позволяет увеличить конверсию мономеров, входящих в состав фракций, сократить продолжительность процесса и снизить его температуру, но также не лишен недостатков. Сложность технологической схемы (необходимость приготовления каталитического комплекса и его дезактивации) являются существенными минусами каталитической полимеризации. Кроме того, исходное сырье для этого процесса должно быть тщательно осушено, так как наличие воды недопустимо, поскольку она разрушает каталитический комплекс [2].

В качестве объектов исследования использовали НПС, полученные на основе фракции C<sub>9</sub> радикальной полимеризацией: термической (смола «Политер», завод «Сланцы», г. Санкт-Петербург, ТУ 2451-024-78780418-2006), инициированной (ООО «Омск-Полимер», г. Омск, ТУ 2451-024-78780418-2006) и ионной полимеризацией под действием катализаторов Циглера-Натта (TiCl<sub>4</sub> – Al(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Cl) [1].

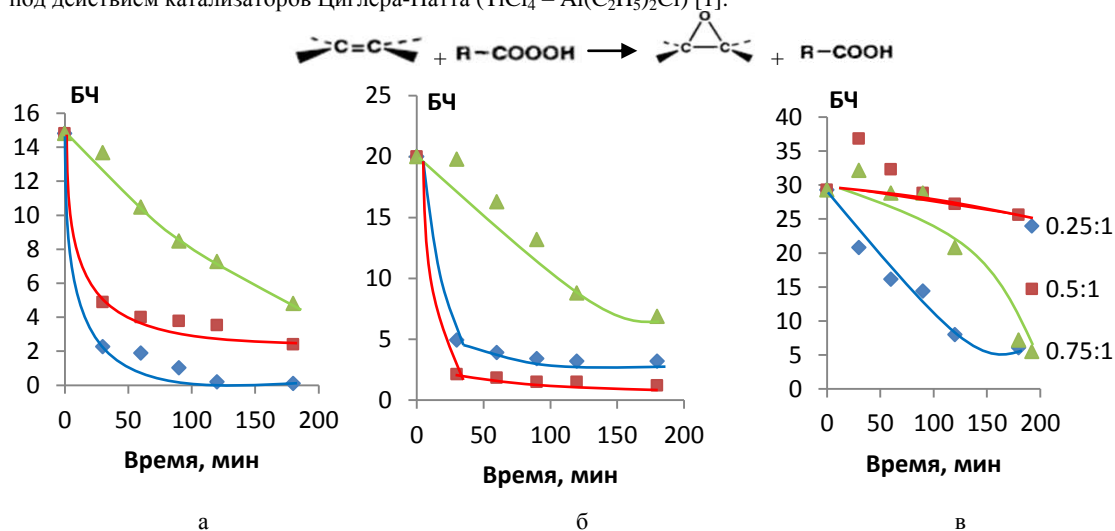


Рис. 1 Зависимость бромного числа от времени эпоксицирования при различных соотношений окислитель : НПС (а- термическая, б- инициированная, в- каталитическая)

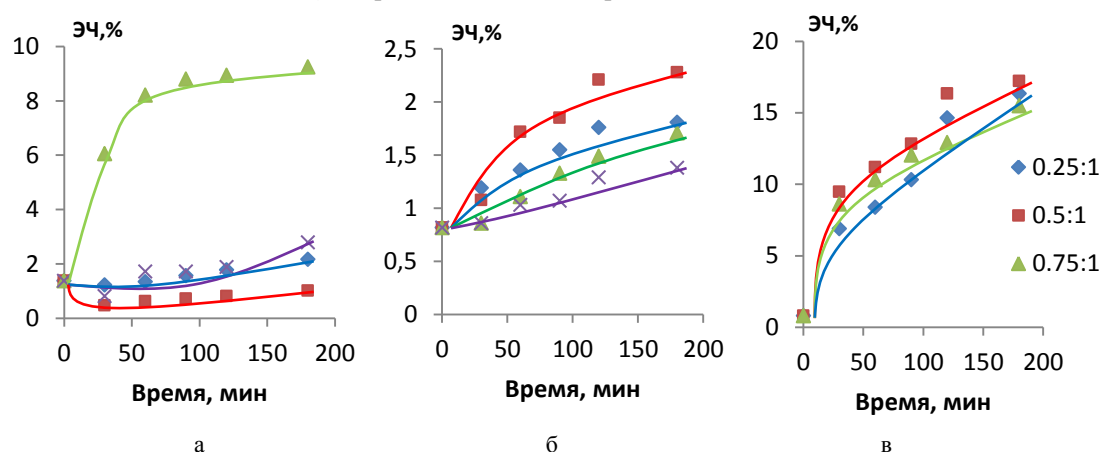


Рис. 2 Зависимость эпоксицидного числа от времени эпоксицирования при различных соотношений окислитель : НПС (а - термическая, б - инициированная, в - каталитическая)

Модификацию проводили в 30%-ом растворе толуола окислительной системой (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : CH<sub>3</sub>COOH при мольном соотношении 1:1) при температуре 70-75 °С в течение 3 ч. Выделение смол после промывки реакционной массы до нейтральной среды осуществляли отгонкой на ротаторном испарителе. Полученные образцы эпоксицированной НПС исследовали стандартными методами [3]. Бромное число – масса брома (г),

присоединяющегося к 100 г органического вещества, характеризует степень ненасыщенности органических соединений. Эпоксидное число – количество галогенводородной кислоты (г), необходимое для гидрогалогенирования эпоксидных групп, содержащихся в 100 г органического вещества, характеризует содержание  $\alpha$ -эпоксидных групп.

Результаты исследования влияния количества окислителя на свойства полученных смол представлены на рисунках 1, 2. Как видно, на показатели нефтеполимерных смол оказывают влияние и продолжительность реакции, и количество окислителя. Увеличение времени реакции приводит к росту эпоксидных чисел, что свидетельствует о прохождении процесса окисления. Однако прирост значений эпоксидного числа после 120 мин реакции незначителен. Уменьшение бромных чисел доказывает протекание процесса по двойным связям.

Процесс эпоксидирования идет с максимальной эффективностью при массовом соотношении ОС : НПС, равном 0,5 : 1 при использовании образцов НПС, полученных термической и ионной полимеризацией. Соотношение ОС : НПС, равное 0,25 : 1, наиболее приемлемо для НПС, синтезированных иницированной полимеризацией.

Таким образом, показана возможность модификации НПС с введением эпоксидных групп в количестве от 3 до 16 % при окислении смолы надуксусной кислотой, причем максимальные значения достигнуты при эпоксидировании НПС, синтезированной ионной полимеризацией под действием катализаторов Циглера-Натта.

Замечено, что при высокой концентрации ОС процесс протекает преимущественно в направлении глубокого окисления, а при низкой – с образованием эпоксидных групп.

#### Литература

1. Бондалетов В.Г. Полимеризация высококипящих фракций пироконденсата на каталитических системах типа Циглера-Натта / Е.П.Фитерер, В.Г.Бондалетов, Л.И.Бондалетова // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2004. – Т. 47. – № 1. – 127-130 с.
2. Думский Ю.В. Нефтеполимерные смолы. – М.: Химия, 1988. – 168 с.
3. Одабашян Г.В. Лабораторный практикум по химии и технологии основного органического и нефтехимического синтеза. Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1982. – 240 с.
4. Прилежаева Е.Н. Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. – М.: Наука, 1974. – 332 с.
5. Славгородская О.И., Бондалетов В.Г., Огородников В.Д. Эпоксидирование ароматических нефтеполимерных смол системой  $H_2O_2 - CH_3COOH$ //Ползуновский вестник. - 2013. - № 3. – С. 186 - 189.

### ВЛИЯНИЕ УДЕЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ НА ПРОЦЕСС ОЧИСТКИ МЕТАНА ОТ СЕРОВОДОРОДА

К.Б. Кривцова, А.Н. Очердько

Научный руководитель кандидат химических наук С.В. Кудряшов

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

В последнее время в связи с развитием нефте- и газодобывающей отрасли проблемы подготовки природного и попутного нефтяного газа (ПНГ) становятся всё более актуальными. В частности, очистка ПНГ от сероводорода,  $CO_2$  и меркаптанов имеет важнейшее значение для его дальнейшего использования в нефтехимической отрасли. Оптимальным может считаться вариант такой подготовки ПНГ прямо на месторождении, однако для малодобитных месторождений использование традиционных методов очистки (процесс Клауса, абсорбционные методы с использованием алканолламинов) часто не только экономически неэффективно, но и нецелесообразно.

Указанные методы основаны на каталитическом превращении сероводорода в серу (процесс Клауса) или абсорбции сероводорода,  $CO_2$  и меркаптанов с их дальнейшим химическим взаимодействием с основными агентами (растворы различных алканолламинов, карбонатов) [2]. Общими недостатками абсорбционных методов являются: ресурсоёмкость, коррозия оборудования (необходимость использования ингибиторов), низкая эффективность использования аминов, низкая скорость реакции (процесс абсорбции проводится при повышенных температурах), дороговизна некоторых аминов и необходимость их регенерации, наличие отходящих газов, для которых необходим рецикл или дополнительные стадии их дезактивирования. Таким образом, поиск компактных, энергетически и экономически эффективных способов очистки ПНГ от сероводорода остаётся актуальным.

В настоящее время большое внимание уделяется возможности использования низкотемпературной неравновесной плазмы для решения проблем очистки отходящих промышленных газов от сернистых и прочих загрязняющих веществ [3]. Это связано с её способностью генерировать большое количество радикалов и возбуждённых частиц, что позволяет осуществлять процессы обработки сырья с её использованием в мягких условиях – при атмосферном давлении и невысокой температуре.

В частности, барьерный электрический разряд (БР) выделяется тем, что установки с ним работают при атмосферном давлении и температуре окружающей среды, необходимость использования катализаторов отсутствует, а обработку сырья можно проводить в проточном режиме без особой подготовки. Поэтому применение методов плазмохимии может оказаться перспективным и для нефтехимии. В данной работе исследуется возможность очистки ПНГ от сероводорода на примере смеси метана и сероводорода.

Эксперименты по обработке смеси метана и сероводорода проводились в плазмохимическом реакторе. Реактор представляет собой конструкцию с плоскопараллельным расположением высоковольтного и заземлённого электродов, в 1 мм зазоре между которыми формируется разряд и происходит обработка исходной