

УДК 661.723+547.362.365

КОКСОХИМИЧЕСКИЕ ФЕНОЛЫ КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПОЛУПРОДУКТЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ ИНГИБИТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ В НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВАХ

© 2015 г. А. Ф. Гоготов, А. А. Левчук, До Тьем Тай¹, Л. В. Каницкая², В. К. Станкевич

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН

¹*Petrovietnam University (PVU), Hanoi, Vietnam*

²*Байкальский государственный университет экономики и права, Иркутск*

E-mail: alfgoga@mail.ru

Поступила в редакцию 04.03.2015 г.

Предложены варианты одностадийной обработки нефракционированных сырых фенолов путем их фенолформальдегидной либо окислительной олигомеризации и/или комплексобразования с органическими субстратами. Эти обработки приводят к значительному повышению ингибирующей активности фенолов, устранению таких технологических недостатков данных субстратов как неудовлетворительные органолептические свойства и высокая водорастворимость, а главным образом позволяют вновь вовлечь коксохимические фенолы в нефтехимические производства в качестве ингибиторов полимеризационных процессов.

Ключевые слова: коксохимические фенолы, фракционирование, ингибитор полимеризации, пиро-конденсат, феноло-формальдегидная поликонденсация, окислительная сшивка, “ингибирующие системы”.

DOI: 10.7868/S0028242115050044

В современных нефтехимических производствах (пиролиз и получение мономеров) для предотвращения потерь непредельных соединений в качестве обязательного компонента процессов используют ингибиторы нежелательной термополимеризации. Потери непредельных соединений происходят в результате полимерных отложений, загрязняющих оборудование, что затрудняет процесс ректификационной очистки мономеров.

Один из наиболее распространенных классов ингибиторов – фенольные соединения, антиоксиданты, эффективные как ловушки алкильных радикалов [1, 2]. Это обстоятельство позволяет рассматривать их в качестве перспективных реагентов как в ныне существующих технологиях переработки непредельных соединений, так и в новых разрабатываемых технологиях окислительных процессов.

В России традиционно в качестве ингибиторов полимеризационных процессов вместо дорогостоящих индивидуальных соединений ряда пространственно затрудненных фенолов (ПЗФ) применяли существенно более дешевые побочные продукты термической переработки древесины и угля – фенольные фракции техногенных фенолов. Основные из них – так называемый продукт

ДСИ (“древесносмоляной ингибитор” [3]), сырые коксохимические фенолы и продукты их фракционирования, например, “ФЧ-4”, “ФЧ-16” [4], “ПКФ” [5]. В конце XX в. на рынке ингибиторов России стала доминировать импортная продукция, главным образом, ингибиторы класса нитроксильных радикалов, а коксохимические фенолы, обладавшие меньшей ингибирующей активностью и некоторыми технологическими недостатками (острый специфический неприятный запах, высокая растворимость в воде), оказались полностью вытесненными с рынка. Однако, нитроксильные радикалы также имеют недостатки, в том числе зависимость от изменения компонентного состава продуктов пиролиза. Поэтому возникла потребность в возврате к целенаправленной переработке фенольных фракций техногенных фенолов для их использования в качестве ингибиторов полимеризационных процессов.

Цель работы – поиск относительно простых и малозатратных процессов химической модификации коксохимических фенолов для получения продуктов, обладающих повышенной ингибирующей активностью и лишенных указанных выше технологических недостатков. В качестве метода переработки фенольных фракций заведомо ис-

Таблица 1. Сравнительный состав фенолов из различных резервуаров

Резервуар №	Одноатомные фенолы, мас. %	Двухатомные фенолы, мас. %	Соотношение одно- и двухатомных фенолов	Нефенольные примеси, мас. %	Запасы*, м ³
1	72.3	25.9	2.79	1.8	122
2	52.6	41.2	1.28	6.2	170
3	68.3	25.3	2.70	6.3	150

* По данным 2009 г.

ключали их фракционирование, не устранявшее указанные выше технологические недостатки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пироконденсаты отбирали с установки ЭП-300 ОАО “Ангарский завод полимеров” (ОАО АЗП), фракция жидких продуктов пиролиза C₅–C₆₊. Состав пироконденсатов определяли хромато-масс-спектрометрически с использованием базы данных центральной лаборатории ОАО “Ангарская нефтехимическая компания” и методом ГЖХ в центральной лаборатории ОАО АЗП. Состав пироконденсатов описан ранее [4] и помимо ароматических растворителей – бензола, толуола, ксилолов (до 65 мас. %), характеризуется наличием большого количества активных непредельных соединений – производных стирола и винилтолуолов и фракции циклопентадиен (ЦПД)/дициклопентадиен (ДЦПД) (в сумме до 17 мас. %).

Анализ эффективности фенольных ингибиторов полимеризации осуществляли по методу определения фактических смол в топливах, согласно ГОСТ 8489-85, в сравнении с экспериментом без добавки ингибитора.

Синтез феноло-формальдегидных смол (ФФС) новолачного типа осуществляли по методике [6], используя в качестве катализатора шавелевую кислоту. Синтез проводили до определенной (по вискозиметру ВЗ-4) вязкости смолы. По окончании синтеза смолу растворяли в бутиловых спиртах (смесь изобутилового и *n*-бутилового спиртов в произвольном соотношении) и в виде бутанольного раствора дозировали в жидкие продукты пиролиза бензина C₆₊ (пироконденсаты).

Окислительное сочетание фенолов осуществляли по методике [7, 8]. К навеске фенолов добавляли катализатор FeSO₄ и персульфат калия (натрия, аммония). Смесь перемешивали, через 1 ч растворяли в бутиловых спиртах или бутилацетате и в виде раствора дозировали в пироконденсаты.

Для получения “ингибирующей системы” навеску фенолов растворяли в этиловом спирте (1 : 10, об.), добавляли рассчитанное количество сульфатного скипидара, перемешивали; смесь переносили в автоклав, который помещали на 2 ч в термостат,

нагретый до 130 ± 2°С. По окончании термообработки смесь использовали в качестве ингибитора, считая концентрацию по суммарной массе фенолов и скипидара.

Количественные спектры ЯМР ¹H и ¹³C регистрировали на спектрометре ЯМР VXR-500S фирмы “Varian” при температуре 25°С. Рабочая частота 500 МГц (¹H) и 125.5 МГц (¹³C) 125.7 МГц. Спектры ЯМР ¹³C регистрировали с шумовой развязкой от протонов и шириной спектров 20–30 кГц. Во всех экспериментах шумовую развязку выключали во время релаксационной задержки, которая составляла 2.5 с, ширина импульса – 90°, параметр уширения линий при экспоненциальном умножении 10 Гц. Для регистрации спектров ЯМР ¹³C использовали растворы образцов в ДМСО-*d*₆ (“Изотоп”, г. Санкт-Петербург) с трихромацетилацетонатом хрома [Cr(acac)₃] в качестве релаксанта в концентрации 0.02 М. Относительная погрешность оценки содержания соединений по их фрагментам составляет 10 мас. % [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристика коксохимических фенолов. Коксохимические фенолы представляют собой смесь преимущественно одно- и двухатомных фенолов [10], соотношение которых зависит от многих факторов, и в первую очередь, происхождения, метода обработки углей и т. д. [11]. При переработке углей на ПО АНОС (“Ангарскнефтеоргсинтез”) в качестве побочных продуктов их полукоксования выделяли фенолы, которые, не находя целевого использования, собирали и накапливали в различных резервуарах-емкостях (№№ 1, 2 и 3). Обобщенный состав фенольных смесей приведен в табл. 1, а подробный компонентный состав фенольных фракций описан ранее [10]. Анализ ингибирующей активности фенольных смесей из различных емкостей показал, что для получения эффективных ингибиторов необходимым условием является соотношение одно- и двухатомных фенолов в смеси, не превышающее 2 : 1 [12]. При более высоком содержании одноатомных фенолов ингибирующая активность фенольной смеси резко падает, а повышен-

Таблица 2. Расчетный состав смесей суммарных коксохимических фенолов из различных резервуаров

№	Смесь в резервуарах № в соотношении объемов	Одноатомные фенолы, мас. %	Двухатомные фенолы, мас. %	Соотношение одно- и двухатомных фенолов в смеси
1	1 : 2 : 3 = 122 : 170 : 150	62.43	32.45	1.92
2	2 : 3 = 170 : 150	59.00	35.45	1.66
3	2 : 3 = 1 : 1	59.49	35.15	1.69

ное содержание двухатомных фенолов в смеси приводит к повышению ингибирующих свойств фенольной смеси.

Указанное соотношение фенолов при их использовании в качестве ингибиторов является лимитирующим для фенольных смесей, независимо от происхождения взятых в переработку углей. Как следует из табл. 1, исходные фенольные смеси в резервуарах существенно отличались от найденного оптимального соотношения одно- и двухатомных фенолов. Был проведен расчет состава смесей фенолов из различных резервуаров при различных соотношениях (табл. 2), который показывает, что смешение фенолов из различных резервуаров в определенных пропорциях с учетом объемов имевшихся запасов позволяет получить фенольные смеси, близкие к указанной пропорции.

Феноло-формальдегидные смолы (ФФС). В практике ингибирования процессов полимеризации известны попытки использования полимерных соединений [13], однако отмечалось, что, несмотря на их преимущества (высокая термостойкость и нелетучесть), они вряд ли перспективны, так как обладают недостаточной эффективностью и плохой растворимостью в мономерах. В то же время различные феноло-формальдегидные олигомеры на основе одноатомных алкил-(C₉–C₂₀) фенолов широко используют в составе так называемых “антифоулирующих композиций”, выполняя роль ПАВ, предотвращающих осаждение полимерных загрязнений на оборудовании [14].

Анализ литературных источников показал, что подавление растворимости фенолов в воде возможно по нескольким маршрутам путем: 1) феноло-формальдегидной конденсации в условиях кислотного катализа (по новолачному типу); 2) алкилирования; 3) окислительной сшивки фенолов.

При новолачной поликонденсации фенолы теряют растворимость в воде, но ФФС хорошо растворимы в органических растворителях, например, спиртах [6, 15]. Поэтому на первом этапе с целью определения оптимальных условий получения ингибитора с наивысшей активностью осуществляли химическую модификацию суммарных коксохимических фенолов (СКХФ) путем синтеза ФФС без предварительного фракционирования фенолов.

Действительно, новолачная ФФС на основе одноатомного фенола при испытании в качестве фенольного ингибитора при расходе 0.03 мас. % показала эффект ингибирования полимеризации порядка 30%. Полученный на основе СКХФ (№ 1, табл. 2), новолачный поликонденсат дает при той же концентрации эффект ~67% [16]. Немодифицированные СКХФ показали при той же концентрации эффект 24% (рис. 1).

Необходимо добавить, что ФФС, синтезированные на основе выделенных из суммарных фенолов фракций одноатомных фенолов, либо фракций двухатомных фенолов, по ингибирующей активности заметно уступали ФФС из исходных нефракционированных фенолов; в последнем случае ингибирующий эффект получаемых смол составлял в пределах 30–35% при указанной концентрации 0.03 мас. %. Этот факт свидетельствует о наличии синергизма смесей одно- и двухатомных фенолов (после их фенолформальдегидной поликонденсации). Ингибирующие показатели смол, полученных из фенолов различных резервуаров, существенно различаются (табл. 3).

Результаты табл. 1 и 3 подтверждают, что повышенное содержание одноатомных фенолов (резервуары № 1 и 3) приводит к снижению эффекта ингибирования как исходных, так и модифицированных коксохимических фенолов, и, наоборот, к

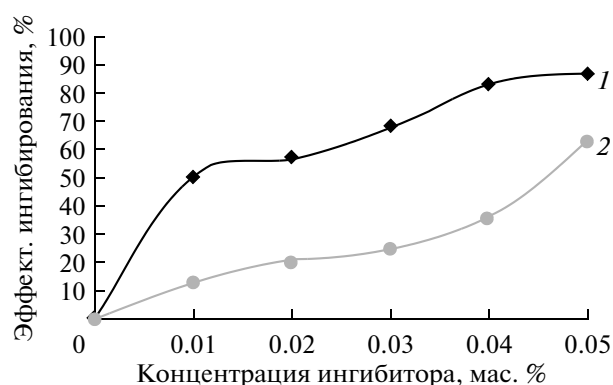


Рис. 1. Зависимость эффективности ингибирования полимеризации от концентрации феноло-формальдегидных смол (1) и суммарных коксохимических фенолов (2).

Таблица 3. Сравнительная эффективность феноло-формальдегидных смол из фенолов различных резервуаров при концентрации 0.03 мас. %

Резервуар	№ 1	№ 2	№ 3	Суммарные
Эффективность, %	33.2	74.7	38.5	67.2

Таблица 4. Условия синтезов и вязкость полученных смол

№ синтеза	Коксохимические фенолы	Время синтеза, мин	Вязкость по ВЗ-4, с
1	СКХФ	80	115
2	Смесь № 2 (табл. 2)	90	135
3	СКХФ	90	128

повышению этого эффекта при увеличении содержания двухатомных фенолов (резервуар № 2).

Однако необходимо заметить, что ингибирующая эффективность синтезируемых ФФС существенно зависит от молекулярной массы (вязкости) полученной смолы и имеет экстремальный характер при вязкости в пределах 135 с. При более глубокой конденсации фенолов ингибирующие свойства получаемой фенольной смолы заметно снижаются вплоть до отсутствия способности к ингибированию.

Был проведен синтез ФФС из СКХФ на катализаторе (щавелевая кислота) до оптимальной вязкости (табл. 4)

Существует также зависимость содержания остаточных фенолов в надсмольной воде синтеза от вязкости получаемой смолы. Надсмольную воду проанализировали на содержание фенолов и их состав (табл. 5).

Результаты (табл. 5) показывают, что количество непрореагировавшего фенола, растворенного в водной фазе, достигает почти 5% от загрузки. Среди непрореагировавших фенолов нет двухатомных фенолов, что объясняется большей их активностью. Различия в составе непрореагировавших фенолов можно объяснить различным составом исходных фенолов (в синтезе 2 использо-

вали смесь фенолов из резервуаров 2 и 3, а в синтезах 1 и 3 – суммарную смесь фенолов СКХФ из резервуаров 1, 2 и 3).

Таким образом, предложенный вид модификации коксохимических фенолов приводит к получению олигомерного продукта, обладающего повышенной ингибирующей активностью [16], полностью растворимого в бутиловых спиртах, что позволяет легко дозировать ингибитор в реакционную смесь. Бутиловые спирты входят в ассортимент соразработителей, применение которых разрешено в нефтехимических производствах [17]. Феноло-формальдегидные олигомеры на основе коксохимических фенолов вполне соответствуют и другим требованиям к ингибиторам, например, полученный ингибитор в процессе термообработки пироконденсатов не осаждается из раствора. При данной химической модификации (феноло-формальдегидной поликонденсации) существенно снижается интенсивность специфического запаха коксохимических фенолов, что более приемлемо для производственных условий.

Таким образом, синтез ингибитора путем химической модификации коксохимических фенолов методом феноло-формальдегидной поликонденсации без их предварительного фракционирования дал возможность предложить для производства технологию, позволяющую вовлечь в целевую переработку весь запас коксохимических фенолов. Предварительные расчеты показывают, что внедрение данного ингибитора позволит получить экономический эффект минимум 200 тыс. \$ в год при введении ингибитора только в одной точке технологической цепи.

Полученный олигомерный фенольный продукт устраняет отмеченные выше технологические недостатки исходных коксохимических фенолов. Однако у предложенного метода модификации фенолов имеются и недостатки, к которым относятся: узкий интервал молекулярных масс синтезируемого феноло-формальдегидного олигомера, а также неполнота связывания фенола. Последнее обстоятельство не позволило получить опытную партию олигомера и провести опытно-промышленные испытания с олигомерным ингибитором.

Таблица 5. Содержание непрореагировавших фенолов в водной фазе (надсмольной воде)

№ синтеза	Фенолы, Σ, мас. %	Среди них			
		фенол мас. %	<i>n</i> -крезол мас. %	<i>o</i> -крезол мас. %	2,4-диметил-фенол, мас. %
1	4.5	90.24	7.16	1.09	–
2	4.55	84.32	13.11	–	1.02
3	4.75	90.6	6.8	0.98	–

Присутствие несвязанного фенола в надсмольной воде ставит проблему его количественного обезвреживания. Очевидно, что компонентный состав фенолов надсмольных вод препятствует их утилизации в синтезе ФФС, поскольку это изменяет соотношение одно- и двухатомных фенолов в исходной для синтеза фенольной смеси. Попытки удаления фенолов путем применения различных сорбентов также оказались малоэффективными и трудоемкими. Поэтому фенолы из надсмольной воды переводили в нерастворимое состояние окислением персульфатами щелочных металлов или аммония с образованием дифенолов [15] в присутствии катализатора FeSO_4 по методике [7, 8].

Окислительное сочетание фенолов. Для модификации СКХФ с целью получения ингибитора термополимеризации при переработке полупродуктов пиролиза нами был использован метод окислительного сочетания [18]. Предполагалось, что, проведя окислительную димеризацию фенолов, можно значительно упростить процесс синтеза коксохимических ингибиторов путем простого смешения фенолов и окислителя — персульфата щелочного металла или аммония. Основанием для такого предположения являются данные по количественной димеризации ванилина при его обработке персульфатом натрия в присутствии катализатора FeSO_4 [8]. Механизм предлагаемой модификации заключается в димеризации фенолов с образованием С–С-связи по свободным *орто*- или *пара*-положениям относительно фенольного гидроксильного центра.

На первом этапе при взаимодействии окислителя с фенолом происходит генерация фенокисильного радикала (для одноатомных фенолов) и его мезомеризация с переносом радикального центра с атома кислорода на углеродные атомы ароматического кольца, что приводит к последующей рекомбинации радикалов [8]. При окислении двух- и многоатомных фенолов схема окисления значительно усложняется; при этом не исключается возможность генерации хиноидных соединений и других вторичных ингибиторов. В ходе реакции окисления могут получаться хинонметиды, полимеры и продукты дальнейшего окисления первоначально образующихся биядерных соединений. Очевидно, что при многообразии продуктов, образующихся при окислении фенолов, выходы индивидуальных продуктов обычно невелики. При этом не исключаются вторичные реакции между окисленными субстратами и исходными фенолами. Поэтому суммарный эффект окисленной смеси фенолов существенно зависит от строения исходных фенолов и количества использованного окислителя.

Как уже отмечалось выше, при такой одностадийной модификации — окислительной сшивке

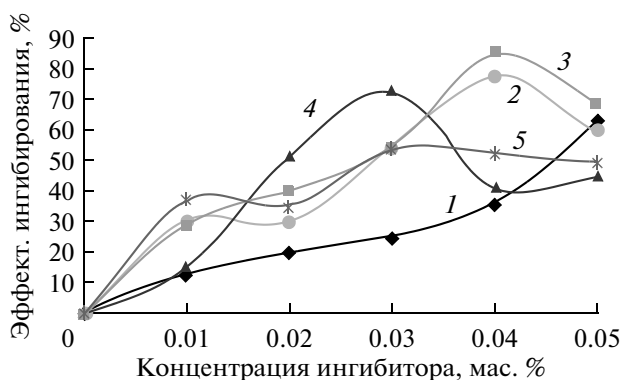


Рис. 2. Ингибирующая активность СКХФ, обработанных персульфатом натрия при концентрации окислителя, мас. %: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 25, 4 – 50, 5 – 75.

фенолов под действием персульфатов щелочных металлов — образуются димеры фенолов, нерастворимые в воде, но растворимые в спиртах или алкилацетатах. Отличительной особенностью выбранного метода модификации СКХФ является то, что он осуществляется без нагрева, достаточно только перемешивания реакционной смеси.

Продукт окисления, количественно растворяющийся в бутиловых спиртах, либо в бутилацетате, в виде бутанольного (бутилацетатного) раствора был исследован как ингибитор полимеризации. Как следует из рис. 2, СКХФ, обработанные добавлением 10% и 25% по массе $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, проявляют наибольшую ингибирующую активность по сравнению с необработанным СКХФ, не уступая им во всем диапазоне концентраций. При более высоких расходах персульфата натрия при окислении СКХФ получают продукты, хуже растворяющиеся в бутиловых спиртах и обладающие заметно более низкой ингибирующей активностью.

Следует также заметить, что максимум эффективности ингибитора приходится на его концентрацию 0.035–0.040% в расчете на массу полупродуктов пиролиза.

Данные ЯМР-спектроскопии ^1H и ^{13}C продуктов окисления свидетельствуют, что в ходе реакции окислительной конденсации получены, как и предполагалось, димерные продукты “*орто-орто*”, “*пара-пара*” и “*орто-пара*-сочетания” в соотношении 9 : 50 : 19%, соответственно.

Поскольку коксохимические фенолы представляют собой смесь одно- и двухатомных фенолов [10], была проведена окислительная модификация фенола, крезола, пирокатехина и гидрохинона, как основных представителей СКХФ для установления вклада определенных фенолов в антирадикальную активность ингибитора. На рис. 3 представлена зависимость ингибирующей активности от концентрации фенолов каждого вида.

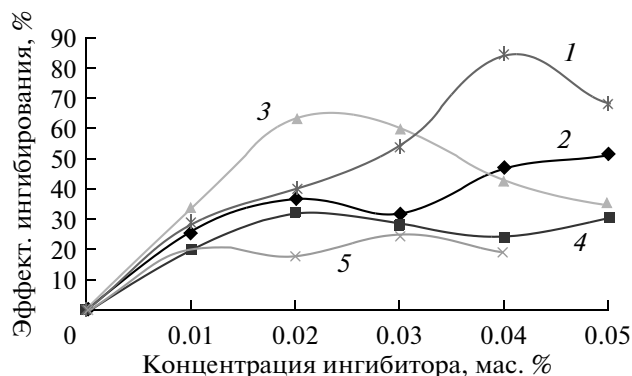


Рис. 3. Ингибирующая активность фенолов, основных представителей СКХФ, после окислительной модификации: 1 – СКХФ, 2 – гидрохинон, 3 – пирокатехин, 4 – фенол, 5 – крезол.

Из рис. 3 следует, что двухатомные фенолы работают в качестве ингибиторов лучше одноатомных, но и они не достигают уровня суммарных коксохимических фенолов. Вероятно, это связано, как и в случае с ФФС, с эффектом синергизма смесей одно- и двухатомных фенолов. Не исключено и положительное влияние на процесс сопряженного окисления присутствующей в смеси СКХФ коксохимической смолы. Нами установлено, что, если при обработке одноатомных фенолов персульфатами происходит димеризация (как основная реакция), то при обработке персульфатом гидрохинона образуется хингидрон. Полученный таким способом ингибитор также не имеет специфического неприятного запаха, при уже отмеченной хорошей растворимости в бутиловых спиртах и в полупродуктах пиролиза и не растворим в воде.

Таким образом, процесс окисления фенолов персульфатом, как вариант модификации коксохимических фенолов с целью получения эффективных ингибиторов полимеризационных процессов, отличается простотой и низкой энергоемкостью и заключается в простом смешении фенолов с персульфатом, растворенным в минимальном объеме воды. Процесс требует перемешивания реакционной смеси в течение 1 ч и не нуждается в нагреве.

Описанные выше методы химической модификации СКХФ показывают, что путем олигомеризации фенолов получены эффективные ингибиторы, близкие по свойствам к таким пространственно затрудненным фенолам, как ионол, *трет*-бутилпирокатехин (ТБПК).

Образование “ингибирующих систем” фенолов с сульфатным скипидаром. Авторами [19, 20] предложены в качестве ингибиторов полимеризации более эффективные фенолы, являющиеся структурными аналогами ионола и ТБПК и представляющие ПЗФ нового поколения – фенолы с объемными заместителями ряда изоборнилфенолов. В

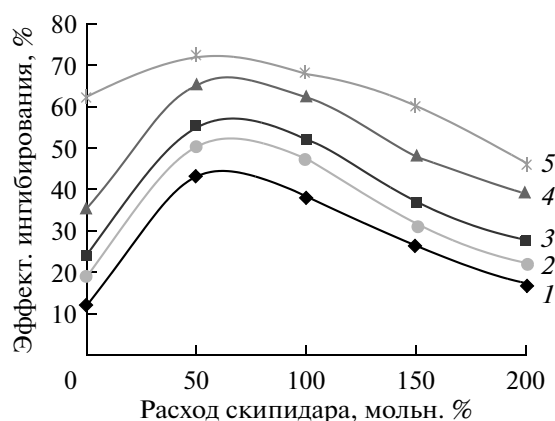


Рис. 4. Зависимость эффективности ингибирующих систем, полученных на основе СКХФ от концентрации сульфатного скипидара. Концентрация ингибитора, мас. %: 1 – 0.01, 2 – 0.02, 3 – 0.03, 4 – 0.04, 5 – 0.05.

условиях испытаний, аналогичных описанным выше, эти изоборнилфенолы на 15–20% эффективнее своих широко известных структурных аналогов. Однако, технологии получения этих новых представителей ПЗФ весьма сложные и дорогостоящие.

С целью упрощения синтеза ингибиторов на основе СКХФ нами найдены условия более мягкой и простой одностадийной обработки фенолов, в том числе и коксохимических, когда вместо дорогостоящих индивидуальных терпенов используется более дешевая природная смесь – скипидар (СК). Для получения эффективной “ингибирующей системы” на основе СКХФ проведена их термообработка в присутствии сульфатного скипидара и растворителя (этилового спирта) при 130°C в течение 2 ч. Условия обработки были определены в отдельном эксперименте на индивидуальном фенольном соединении – пирокатехине [21]. В качестве исходных фенолов использовали смеси коксохимических фенолов суммарного потока (СКХФ).

Показатели эффекта ингибирования систем, полученных при термообработке СКХФ, приведены на рис. 4 и 5. Варьированием количества СК в интервале 0–200 моль. % по отношению к количеству СКХФ установлена его оптимальная концентрация, которая составляет ~50 моль. % по отношению к исходным СКХФ (рис. 4).

По эффективности ингибирующая система, полученная при оптимальном расходе СК (50 моль. %) – СКХФ-модиф. почти в 2 раза превосходит исходные СКХФ и в среднем на 10–15% эффективнее, чем ионол (рис. 5).

Таким образом, в развитие работ по химической модификации коксохимических фенолов разработан простой одностадийный способ получения “ингибирующих систем” [22] на основе СК

и СКХФ (СКХФ-модиф.) химзавода АНХК, обладающих более высокой эффективностью, чем исходные фенолы. Процесс осуществлен в сравнительно мягких условиях. Применение “ингибирующих систем” на основе СКХФ позволит за счет получения ингибирующей композиции снизить расход фенолов на ингибирование минимум на 30%.

Механизм возникновения и стабилизации ингибирующей системы в столь мягких условиях заключается, по-видимому, в процессах модификации терпеновых компонентов и образования устойчивых межмолекулярных водородных связей между компонентами термообработанной смеси. Данные ГЖХ-анализа и количественной спектроскопии ЯМР ^1H и ^{13}C показали, что основными компонентами исходного сульфатного скипидара являются α -пинен – 62 мас. % (38.0 м.д. – C_1 ; 47.2 м.д. – C_2 ; 144.5 м.д. – C_3 ; 23.0 м.д. – C_4 ; 116.1 м.д. – C_5 ; 31.3 м.д. – C_6 ; 40.9 м.д. – C_7 ; 31.5 м.д. – C_7 ; 31.5 м.д. – C_8 ; 20.9 м.д. – C_9 ; 26.4 м.д. – C_{10}), Δ^3 -карен (18 мас. %) (оценено по интегральной интенсивности сигнала атома углерода олефинового фрагмента =СН при 120 м.д.), лимонен и β -пинен – в сумме 16 мас. % (оценено по интегральной интенсивности сигнала атома углерода олефинового фрагмента =СН при 112.5 м.д.), терпеноиды и продукты модификации терпенов (4 мас. %) [23].

Можно предположить, что при термической обработке композиции в присутствии воздуха при участии фенолов, как медиаторов, происходит переход терпеновых компонентов скипидара в терпеноиды. Последние далее посредством гидроксильных групп спиртового растворителя образуют вместе с фенолами объемные структуры, аналогичные по свойствам пространственно затрудненным фенолам, о чем говорят количественные характеристики ингибирующей активности образовавшихся “ингибирующих систем” (рис. 5). Действительно, после термической обработки в скипидаре снижается концентрация основных терпенов: α -пинен (50 мас. %), Δ^3 -карен (12 мас. %), лимонен и β -пинен (в сумме 2 мас. %) и значительно (в ~10 раз) возрастает содержание терпеноидов и продуктов модификации терпенов (до 36 мас. %). До 0 мас. % снижается содержание карбоксильных групп, в 5 раз увеличивается содержание карбонильных, альдегидных (220–80 м.д.) и сложноэфирных групп (180–64 м.д.).

По данным УФ-спектроскопии, максимум поглощения композиции после термообработки смещается в коротковолновую область на 5 нм, что свидетельствует об образовании комплекса посредством водородных связей между компонентами смеси: фенолами, этиловым спиртом и продуктами окисления терпенов [24].

Необходимо добавить, что продукт синтеза также не имеет сильного неприятного запаха, ха-

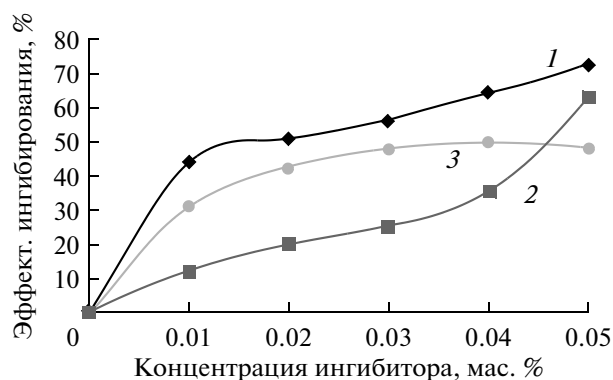


Рис. 5 Ингибирующая эффективность исходных СКХФ, СКХФ-модиф. и ионола: 1 – СКХФ-модиф., 2 – исходные СКХФ, 3 – ионол.

рактерного для исходных СКХФ. Кроме того, одностадийность процесса обработки фенолов и применение реакционной смеси в качестве ингибитора без выделения фенольного ингибитора являются преимуществами разработанного способа перед способом с терпенофенолами.

Таким образом, экспериментально показана возможность целенаправленной химической модификации коксохимических фенолов для получения эффективных ингибиторов полимеризации. Модификация осуществляется одностадийными способами фенолформальдегидной и окислительной олигомеризации, либо путем образования “ингибирующих систем”. Такой подход к переработке СКХФ позволяет резко повысить ингибирующие показатели полученной смеси соединений и устранить отрицательные технологические качества исходных немодифицированных коксохимических фенолов. С учетом относительно низкой цены продуктов модификации предложенные методы практически возвращают коксохимическим фенолам утраченные ими конкурентные преимущества на рынке ингибиторов нежелательной полимеризации нефтехимических производств.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках государственной программы “Организация проведения научных исследований” по заданию № 2014/52.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еришов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. М.: Химия, 1972. 351 с.
2. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988. 247 с.
3. Завьялов А.Н., Гольдшмидт Ю.М., Завьялова З.А., Касилова Л.В. Древесносмоляной и другие ингиби-

- торы цепных процессов. М.: ВНИПИЭИлеспром, 1978. 33 с.
4. Беренц А.Д., Воль-Эпштейн А.В., Мухина Т.Н., Аврех Г.Л. Переработка жидких продуктов пиролиза. М.: Химия, 1985. 120 с.
 5. Гусаров С.В., Данилов А.М., Крюков А.С., Кузнецов С.Г., Селягина А.А., Суворцев А.А., Яскин В.П. // Нефтепереработка и нефтехимия. 1993. № 3. С. 20.
 6. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 280 с.
 7. Хейнс А. Методы окисления органических соединений. Алканы, алкены, алкины и арены. М.: Мир, 1988. С. 208–216, 369.
 8. Закис Г.Ф. Синтез модельных соединений лигнина. Рига: Изд. Зинатне, 1980. С. 220.
 9. Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.
 10. Гоготов А.Ф., Завьялова А.А., Заказов А.Н., Гусаров С.В., Турова А.В., Парашенко В.И., Баранов О.И., Пученин Е.В. // Кокс и химия. 2007. № 2. С. 33.
 11. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
 12. Левчук А.А. Автореф. дисс. канд. техн. наук. Томск: ИХН СО РАН, 2010.
 13. Karll R.E., Piasek E.J. // Патент США № 3737465. 1973 / РЖХим. 1974. 8П 225П.
 14. Manek M.B., Chen Ch.H., Presenti R.G., Diaz-Araújo H. // Патент США № 5985940. 1999 / РЖХим. 1999. 24Н146П.
 15. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия, 1974. 376 с.
 16. Гоготов А.Ф., Иванова А.В., Гусаров С.В., Станкевич В.К. Пат. 2265005 РФ // Б.И. 2005. № 33. С. 126.
 17. Лартиг-Пейру Ф. Пат. 2154048 РФ // Б.И. 2000. № 22. С. 394.
 18. Баранов О.И., Гоготов А.Ф., Левчук А.А., Каницкая Л.В., Пученин Е.В., Шаганская В.Г. Заявка РФ 2009108233/04 // Б.И. 2010. № 26. С. 179.
 19. Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Кучин А.В., Левчук А.А., Шаганская В.Г., Пученин Е.В., Баранов О.И. Пат. 2375342 РФ // Б.И. 2009. № 34. С. 915.
 20. Батура И.И., Чукичева И.Ю., Гоготов А.Ф., Кучин А.В., Левчук А.А., Шаганская В.Г., Пученин Е.В., Баранов О.И. Пат. 2387631 РФ // Б.И. 2010. № 12. С. 748.
 21. Гоготов А.Ф., До Тьем Тай, Каницкая Л.В., Станкевич В.К. // Журн. прикладной химии. 2013. Т. 86. Вып. 12. С. 1884.
 22. Гоготов А.Ф., До Тьем Тай, Каницкая Л.В., Баранов О.И., Пученин Е.В. Пат. 2500660 РФ // Б.И. 2013. № 34. С. 469.
 23. Breitmaier E. Structure elucidation by NMR in organic chemistry: a practical guide. John Wiley & Sons, LTD. 2002. P. 258.
 24. Турчанинов В.К., Чипанина Н.Н., Степанова З.В., Каницкая Л.В., Федоров С.В., Гаврилова Г.А., Мурзина Н.М., Аксаментова Т.Н., Собенина Л.Н., Михалева А.И. // Журн. общей химии. 2003. Т. 73. № 3. С. 471.