

Симонян Г.С., Пирумян Э.Г., Симонян А.Г., Пирумян Г.П.
(Ереванский государственный университет, Ереван, Армения, sim-gev@mail.ru)

**Продукты окисления аминов в качестве
термостабилизаторов при деградации нефти в гидросфере**
Simonyan G.S., Pirumyan E.G. Simonyan A.G., Pirumyan G.P.
(Yerevan State University, Yerevan, Armenia)

**Oxidation products of amines as thermostabilizers for oil
degradation in the hydrosphere**

Ключевые слова: нефть, трансформация, полихлоропрен, термоокисление, триэтаноламин, фенилдиэтаноламин, продукт окисления амина

Показано, что продукты окисления третичных аминов являются термостабилизаторами при термоокислении полихлоропрена. У стабилизированных образцов температура начала разложения выше, чем у нестабилизированного полихлоропрена.

Введение. Нефтепродукты относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих поверхностные воды. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих: углерод (84–87%), водород (12–14%), кислород (0.005–3.6%), серу (1–2%) и азот. Нефть и продукты ее переработки представляют собой чрезвычайно сложную, непостоянную и разнообразную смесь низко – и высокомолекулярных соединений, относящихся к различным гомологическим рядам [1]. Низкомолекулярные соединения представляют собой, в основном, парафиновые, нафтено-парафиновые и ароматические углеводороды. Высокомолекулярная часть нефти состоит из высокомолекулярных парафиновых углеводородов, моно- и конденсированных нафтено-парафиновых, моно- и бициклических ароматических углеводородов ряда бензола и нафталина, смол и асфальтенов. Таким образом, нефть – это сложная многокомпонентная смесь, которая в зависимости от внешних условий проявляет свойства молекулярного раствора или дисперсной системы.

Сегодня нефть распространяется далеко за пределы промысла, путем перевозок в цистернах и танкерах и перекачкой по трубопроводам. Основная причина загрязнения морей и океанов нефтью – это транспортирование нефти, главным образом за счет слива за борт танкерами и судами нефтесодержащих (балластных и промывочных) вод.

В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд. тонн нефти. До 0.5% перевозимой танкерами нефти выбрасывается в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море. Так как объем перевозок танкерами ежегодно возрастает, также возрастает загрязнение при перевозках нефти в морях, океанах, составляя

40% всего сброса нефти [2–5].

Серьезное беспокойство вызывает загрязнение океанов нефтью в результате крушения танкеров и выбросов нефти на буровых скважинах, расположенных в открытом море. Однако загрязнения, вызванные ими, составляют лишь 5% от общего количества загрязнений нефтяными углеводородами акватории мирового океана. Загрязнение океанов и морей нефтью вызвано также выносом реками – 31.1% , попадание из атмосферы – 9.8% природные источники – 10%, промышленные отходы и городские отходы – по 5% , отходы прибрежных нефтеочистительных заводов – 3% и добыча нефти в открытом море – 2%.

Нефть, попадая на земную поверхность и в воду, оказывается в качественно иных условиях. Нефть из анаэробной обстановки, где химические процессы очень замедленны, попадает в аэробную среду, в которой огромную роль играют также окислительные химические процессы. Будучи высокоорганизованной субстанцией, состоящей из множества соединений, нефть деградирует очень медленно.

Деградация нефти и нефтепродуктов осуществляется также путем химического окисления, и скорость этого процесса зависит от условий среды. Процессы окисления одних структур ингибируются другими, трансформация отдельных соединений идет по пути образования форм, в дальнейшем плохо окисляемых. Так, некоторая часть нефтяных углеводородов может разлагаться в процессе автокаталитического окисления по свободнорадикальной цепной реакции, завершающейся образованием гидроперекисей, а продукты разложения последних служат инициаторами дальнейшего окисления углеводородов.

Целью настоящей работы является изучение в рамках модели «нефть-вода» ингибирующей способности продуктов окисления триэтанолamina (Т*) и фенилэтанолamina (Ф*) при термоокислении полихлоропрена (ПХП).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика исследования. Термоокисление ПХП исследовали методом ИКС. ИК-спектроскопия проводилась на приборах UR-20 и "Specord – 75 IR". За процессом термоокисления ПХП следили по изменению интенсивности полосы поглощения карбонильной группы (1720 см^{-1}), т.к. она проявляется в спектре раньше других. По периоду индукции окисления каучука оценивали эффективность продуктов окисления аминов в качестве термостабилизаторов. Продукт окисления ТЭола (Т*) получен по методике [6], продолжительным окислением ТЭола при нагревании в течение трех часов при доступе воздуха и температуре 873К. Продукт реакции ПБ + ФДЭола (Ф*) получен в растворе ДМФ при T=298К, при смешении $[\text{ПБ}]_0 = [\text{ФДЭола}]_0 = 0.1 \text{ моль/л}$ [7]. Используются ПХП марки «Наирит П» (при использовании ТЭола*) и «Наирит КР» (при использовании продукта реакции ПБ+ФДЭола). Продукты окисления аминов добавляли в готовый ПХП в количестве 2 вес. процентов. Образцы для исследования готовились

в виде пленок толщиной 30–50мк и окислялись на воздухе при 373К. Эталонном сравнения служил нестабилизированный образец ПХП.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В работе [7] показано, что продукт окисления ТЭола воздухом (Т*) ингибирует полимеризацию АН и окислению кумола. Причем показано также, что при окислении ТЭола образуются соединения с полисопряженными звеньями. Исходя из того, что Республика Армения является одним из производителей хлоропренового каучука (ПХП), и ввиду того, что при окислении полимеров вообще, а ПХП в частности, образуются пероксидные радикалы, мы сочли целесообразным использовать продукты окисления аминов как ингибиторы окисления ПХП.

В таблице приведены периоды индукции окисления нестабилизированного и стабилизированного 2 вес. % Т* и Ф*

Таблица. Периоды индукции (час) окисления нестабилизированного и стабилизированного ПХП

ПХП стабилизатор	+	ПХП- нестабил.	ПХП+Т*	ПХП+Ф*
«Наирит П»		0.5	6	-
«Наирит КР»		2	-	18

Из таблицы следует, что продукт реакции ПБ+ФДЭола значительно ингибирует окисление ПХП (период индукции окисления ПХП марки «Наирит КР» для нестабилизированного образца составляет 2 часа, а для стабилизированного продукта реакции ПБ + ФДЭола – 18 часов). Периоды индукции окисления нестабилизированного и стабилизированного Т* марки «Наирит П» соответственно 0.5 и 6 часов.

Таким образом, показано, что продукты окисления аминов являются термостабилизаторами при термоокислении ПХП.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сыркин А.М., Мовсумзаде Э.М. Основы химии нефти и газа. Уфа: УГНТУ, 2002. 109 с.
2. Немировская И.А. Нефтяные углеводороды в океане // Природа. 2008. N 3. С. 17–27.
3. Давидов С.Л., Тарасов В.И. Нефть и нефтепродукты в окружающей среде. М.: РУДН, 2004. 163 с.
4. Одинцова Т.А. Эколого-геохимические аспекты трансформации органического вещества нефтезагрязненных геосистем // Моделирование стратегии и процессов освоения гересурсов: Мат-лы Междунар. конф. Пермь: Гй УрО РАН. 2003. С. 241–245.
5. Симонян Г.С. Конденсационные процессы при деградации нефти в гидросфере // Современная наука: актуальные проблемы и перспективы развития: монография. книга 4 / под ред. проф. Н. А. Тарасенко.

Ставрополь: Логос, 2014. С. 65–83.

6. Симонян Г.С. Кинетика полимеризации акрилонитрила в растворе, инициированной окислительно-восстановительной системой пероксид бензоила-аминоспирты. Дисс. канд. хим. наук, Ереван, 1988.

7. Симонян Г.С., Мелик-Оганджян Л.Г., Согомонян Б.М., Бейлерян Н.М. Некоторые особенности продукта окисления фенилдиэтанолamina пероксидом бензоила при полимеризации акрилонитрила в диметилформамиде // Уч.зап.ЕГУ. 1990. N3. С. 162–165.

It is shown that products of tertiary- amines oxidation are thermostabilizers for polychloroprene thermooxidation. The destruction temperature for stabilized samples is higher than for non-stabilized samples.