

Казахский национальный исследовательский технический университет имени
К.И. Сатпаева

УДК УДК 661.185

На правах рукописи

МЕРЕКЕНОВА АСЕМ КАЙРАТБЕКОВНА

**Новые поверхностно-активные вещества на основе модифицированных
отходов полиэтилентерефталата для нефтепромысловой химии**

6D073900 – Нефтехимия

Диссертация на соискание ученой
степени доктора философии (PhD)

Научные консультанты:

Бойко Галина Ильясовна
доктор химических наук, профессор

Dergunov Sergey Alexeyevich
Assistant research professor, Ph.D

Республика Казахстан
Алматы, 2022

СОДЕРЖАНИЕ

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ.....	4
ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ	5
ВВЕДЕНИЕ.....	6
1 ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ И ПАТЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ	11
1.1 Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата. Современные технологии переработки.....	11
1.2 Способы химической переработки отходов полиэтилентерефталата	12
1.2.1 Аминолиз полиэтилентерефталата.....	19
1.2.2 Гликолиз полиэтилентерефталата	25
1.2.3 Новые материалы на основе продуктов переработки бытовых отходов полиэтилентерефталата	29
1.3 Реагенты, применяемые в нефтепромысловой химии.....	33
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	39
2.1 Материалы и методы исследования	39
2.2 Приготовление растворов	40
2.3 Химический рециклинг полиэтилентерефталата	41
2.4 Синтез неионогенных ПАВ	42
2.5 Синтез эфиров фосфорных кислот	42
2.6 Физико-химические исследования мономеров ПЭТ, синтезированных НПАВ и эфиров фосфорных кислот	44
2.7 Анализ структурно-группового состава нефти.....	45
2.8 Тест на деэмульсацию	46
2.9 Методика оценки эффективности ингибирующей способности эфиров фосфорных кислот БГЭТ и БГЭТА на отложения карбонатов кальция и сульфатов кальция в статических условиях	46
2.10 Оценка коррозионной защиты синтезированными ингибиторами в минерализованной среде	47
3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ.....	49
3.1 Полиэтилентерефталат	49
3.2 Гликолиз ПЭТ до N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата.....	51
3.3 Аминолиз ПЭТ до N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида	54
3.4 Исследование состава и свойств, синтезированного эфира полиоксиэтиленсорбитаномоноолета БГЭТ	57
3.5 Оценка эффективности деэмульсации синтезированного эфира полиоксиэтиленсорбитаномоноолет N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата на нефтяной эмульсии месторождения Узень скважина № 5857	67
3.6 Синтез эфиров фосфорных кислот	69

3.6.1 Фосфорилирование БГЭТ полифосфорной кислотой	70
3.6.2 Фосфорилирование БГЭТ ортофосфорной кислотой	78
3.6.3 Фосфорилирование БГЭТ фосфорным ангидридом	81
3.6.4 Фосфорилирование БГЭТА полифосфорной кислотой	87
3.7 Влияние эфиров фосфорных кислот БГЭТ на коррозионно-механическое разрушение стали Ст3 при различных температурах	90
3.8 Исследование влияния эфиров фосфорных кислот БГЭТ на поляризационные характеристики стали Ст3 в имитате пластовой воды	96
3.9 Оценка эффективности ингибирования отложения карбонатов и сульфатов кальция эфирами фосфорных кислот БГЭТ и БГЭТА	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	108
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	110

НОРМАТИВНЫЕ ССЫЛКИ

В настоящей диссертации использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 6.38-90 Унифицированные системы документации. Система организационно-распорядительной документации. Требования к оформлению документов.

ГОСТ 7.1-2003 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления.

ГОСТ 7.12-93 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Библиографическая запись. Сокращения слов на русском языке. Общие требования и правила.

ГОСТ 7.32-2001 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Отчет по научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления.

ГОСТ 7.9-95 Система стандартов по информации, библиотечному и издательскому делу. Реферат и аннотация. Общие требования.

ГОСТ 8.417-2002 Государственная система обеспечения единства измерений. Единицы физических величин.

ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия.

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТБО – твердые бытовые отходы
ПЭТ – полиэтилентерефталат
БГЭТ – N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат
БГЭТА – N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамид
МНЭ РК – Министерство экологии Республики Казахстан
ДМТ – диметилтерефталат
ГМДА – гексаметилендиамин
ЭДА - этилендиамин
Твин-80 – полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат
ПФК – полифосфорная кислота
ДМФА – диметилформамид
ДМСО – диметилсульфоксид
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия
ТГА – термогравиметрический анализ
ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия
ЯМР – ядерно-магнитный резонанс
 $T_{пл}$ – температура плавления
 $T_{пл.кр.}$ – температура плавления кристаллической фазы
ККМ – критическая концентрация мицеллообразования
ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс

ВВЕДЕНИЕ

Оценка современного состояния решаемой научной или научно-технологической проблемы

В настоящее время в Казахстане общий объем всех твердых бытовых отходов (ТБО) составляет около 100 млн. тонн, 11,2 % от которого приходится на полимерные отходы [1]. Среди полимерных отходов основной удельный вес занимает полиэтилентерефталат (ПЭТ) – 30 %, далее полиэтилен высокой плотности и полиэтилен низкой плотности – 17 %, полипропилен – 15 %, полистирол – 9 %, поливинилхлорид – 6 % и прочие карбо - и гетероцепные полимеры – 23 % [2].

Захоронение отходов на полигонах по-прежнему является основным методом размещения ТБО в Казахстане. Согласно данным опубликованным Комитетом по статистике МНЭ РК на 2018 год образовано порядка 4,3 млн тонн ТБО, из них только 11,5% подвергнуто переработке [3]. При этом прогнозируется, что количество ТБО будет увеличено до 8 млн. тонн к 2025 году [4].

Основание и исходные данные для разработки темы

Анализ патентной и периодической литературы [5] свидетельствует о широких возможностях использования переработанных отходов ПЭТ, как сырья для нефтехимического синтеза. Модификация деполимеризованного ПЭТ позволяет получать полиуретаны, ненасыщенные полиэферы, пленки, ингибиторы коррозии, деэмульгаторы, поверхностно-активные вещества и др.

Обоснование необходимости проведения данной научно-исследовательской работы по теме

Вывозимые на мусорные полигоны полимерные отходы не подвергаются коррозии и деструкции в естественных условиях, служат источником загрязнения воздушной среды, а продукты неполного распада пластиковых материалов попадая в грунтовые воды, оказывают прямое воздействие на почвенный покров, что приводит к непригодности использования значительных площадей.

Переработка полимерных отходов — это самый ресурсосберегающий путь, который позволяет улучшить состояние окружающей среды, получать различные продукты, в том числе исходные мономеры, которые экономят первичное сырье, так как переработанные полимеры значительно дешевле исходного сырья на 40-90% в зависимости от типа полимера [6].

По данным статистических исследований исследований US Environmental Protection Agency [7] степень переработки пластических масс в мире распределяется следующим образом: полиэтилентерефталат – 19,5%, полиэтилен высокой плотности – 10%, полиэтилен низкой плотности – 5%, полипропилен – 1 %, полистирол – 1 %, а отходы поливинилхлорида не перерабатываются. ПЭТ в отличие от других полимерных материалов достаточно легко поддается переработке методами химического рециклинга, литья под давлением, экструзии, выдувного формования, термоформования, в

связи с чем отходы полиэтилентерефталата самые перерабатываемые во всем мире [8,9].

Патентные исследования и выводы из них

Анализ патентных данных [10,11,12] по проблеме утилизации бытовых отходов ПЭТ свидетельствует о том что:

- при сжигании бытовых отходов ПЭТ выделяется большое количество канцерогенов неблагоприятно воздействующие на окружающую среду;
- некоторые технологии утилизации бытовых отходов ПЭТ, применены в промышленных масштабах. Отмечено, что выбор технологии зависит от качества исходного сырья и требуемого типа конечного продукта;
- химическая переработка является экологически безопасной для окружающей среды.

Сделан вывод о том, что наиболее эффективными и экономически оправданными способами утилизации бытовых отходов ПЭТ являются методы хемолиза, а именно гликолиз и аминализ.

Сведения о метрологическом обеспечении диссертации

При выполнении исследований использовались современное оборудование, имеющие класс точности 0,25-0,5. Методы анализа осуществлялись по ГОСТ и трехкратной воспроизводимостью результатов исследований.

Исследование продуктов гликолиза и аминализа, синтезированных ПАВ проводилось современными физико-химическими методами: ИК-; ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - ЯМР спектроскопии, ТГ/ДСК.

Поверхностное натяжение водных растворов неионогенных ПАВ измерялось методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензиометре фирмы Kruss.

Исследование коррозионной защиты проводилось с применением потенциостата «Autolab PGSTAT 302 N».

Исследование морфологии образцов твердых осадков солей CaCO_3 и CaSO_4 проводили с применением метода сканирующей электронной микроскопии (JEOL JSM-6490LV).

Актуальность темы

Правительством Республики Казахстан постановлением от 13 октября 2006 года № 989 был утвержден «План мероприятий по формированию в Казахстане нефтехимических комплексов мирового уровня и созданию первого казахстанского нефтехимического комплекса». Начиная с 2006 года, Республикой Казахстан был взят курс на эффективное управление природными ресурсами за счет увеличения мощностей по глубокой переработке углеводородного сырья с дальнейшим выпуском нефтехимической продукции с высокой добавленной стоимостью [13].

Реализация поставленных целей проводится в нескольких направлениях:

- строительство комплекса по глубокой переработке нефти на базе Атырауского НПЗ. Комплекс рассчитан на переработку 2.4 млн тонн мазута и вакуумного газойля, что позволит повысить объемы производства высокооктанового бензина, авиационного и дизельного топлива [14].

- строительство комплекса по производству ароматических углеводородов включающих в себя следующие установки: установка каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора (КРНРК), производительностью по сырью 1 млн. тонн в год; установка экстракции бензола и толуола; установка для выделения параксилола; установка трансалкилирования толуола и тяжелых ароматических углеводородов; секция разделения рафината; объекты общезаводского хозяйства. В 2015 году были получены первые опытно-промышленные партии бензола и параксилола. Также на основе параксилола планируется производство терефталевой кислоты и полиэтилентерефталата.

- строительство интегрированного газохимического комплекса в северном Карабатане вблизи города Атырау. Данный комплекс будет состоять из ряда предприятий (завод по производству полипропилена с производственной мощностью в 500 тысяч тонн в год, завод по производству полиэтилена с производственной мощностью до 800 тысяч тонн, завод по производству бутадиена и синтетического каучука, а также завод по выпуску полиэтиленовой плёнки). [15].

Таким образом, конечными продуктами казахстанского нефтехимического производства станут пластические массы (полиэтилентерефталат, полиэтилен, полипропилен, синтетический каучук). Большой рост производства полимеров закономерно приводит к большому росту производственных и твердых бытовых отходов, требующих безопасной переработки. К тому же учитывая, Концепцию по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике» утвержденным президентом РК в 2013 году, в которой одной из приоритетных целей является увеличение степени переработки отходов до 40% к 2030 году, и до 50% к 2050 году [16], необходимо создание комплексных мер по грамотному управлению производственными и бытовыми отходами.

Одной из таких мер и является переработка бытовых отходов полиэтилентерефталата.

В Казахстане утилизация полимерных отходов ПЭТ осуществляется механическим рециклингом. Завод по переработке ПЭТ бутылок «КазПЭТполимер» производит ПЭТ флексу, которую можно добавлять в первичное сырье, но не более чем 5%-10%. В Южно-Казахстанской области компания Green Technology Industries производит полиэфирное волокно мощностью 50 тыс. тонн в год из ПЭТ отходов [17]. Всего по Казахстану зарегистрировано 130 предприятий, занимающихся сортировкой и переработкой отходов, включая отходы ПЭТ [18].

Химический способ утилизации полимеров пока не привлек своего должного внимания, так как является наукоемким производством и требует больших денежных вложений. В то же время подчеркивается преимущество данного способа, так как при методе химической переработки ПЭТ получают продукты высокой химической чистоты, которые являются сырьем для производства ненасыщенных полиэфиров, смол, полиуретанов, различных ингибиторов коррозии, солеотложения, деэмульгаторов.

Новизна диссертации: Впервые разработаны методы и способы синтеза нового реагента комплексного действия с регулируемыми свойствами путем конденсации N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата (БГЭТ) с полиоксиэтиленсорбитаномоноолеатом. Впервые предложены способы и осуществлены реакции этерификации БГЭТ и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида (БГЭТА) фосфорилирующими агентами.

Связь данной работы с другими научно-исследовательскими работами

Данная диссертация выполнялась согласно хозяйственным договорам:

- «Разработка способа химического разрушения донных отложений в мазутных резервуарах ТОО «ПНХЗ»», договор №15146.06 от 30 марта 2017 г.;

- «Услуги по определению возможности применения способов удаления АСПО нефти в прудах дополнительного отстоя ТОО «АНПЗ»», договор №943-17 от 14 августа 2017 г.;

- «Проведение экспериментальных лабораторных исследований и опытных промышленных испытаний метода термохимического воздействия активированными сплавами на объектах нефтедобычи АО «Эмбаунайгаз»», договор №888-105 от 20 июля 2015г..

Цели и задачи исследований, их место в выполнении диссертации в целом

Целью работы является разработка научных основ создания и синтез новых реагентов химического действия взаимодействием N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитаномоноолеатом, фосфорилирующими агентами, а также N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида с полифосфорной кислотой. Изыскание путей практического применения полифункциональных реагентов.

В связи с поставленными целями были определены следующие задачи:

- изучение процесса этерификации БГЭТ полиоксиэтиленсорбитаномоноолеатом. Рассмотрение процесса фосфорилирования БГЭТ и БГЭТА фосфорилирующими агентами. Изучение кинетических параметров рассматриваемых процессов. Доказательство механизма исследуемых реакций на основании комплекса полученных результатов;

- изучение и доказательство структуры полученных новых реагентов современными инструментальными методами (ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье; ^1H -, ^{13}C -, ^{31}P - ЯМР- спектроскопия, и двумерная гомоядерная корреляционная спектроскопия);

- практическое использование новых реагентов в качестве деэмульгатора водонефтяной эмульсии, ингибиторов коррозии и солеотложения.

Объектами исследования являлись полиэтилентерефталат, N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат, N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамид, полиоксиэтиленсорбитаномоноолеат, эфиры фосфорной кислоты.

Предметом исследования являлись процессы этерификации фосфорилирующими агентами N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида, конденсации N,N'- бис(2-

гидрокси)этилтерефталата полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом, а также процессы подготовки нефти к транспортировке с применением разработанных реагентов.

Положения, выносимые на защиту

- новые поверхностно-активные вещества, полученные конденсацией N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом. Доказательство строения продуктов конденсации методами: ИК-; ^1H -, ^{13}C -, COSY(^1H - ^1H) - ЯМР спектроскопии;

- новые поверхностно-активные вещества полученные путем фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида фосфорилирующими агентами, доказательство строения продуктов методами: ИК-; ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, COSY(^1H - ^1H) - ЯМР спектроскопии;

- результаты испытаний эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата в качестве деэмульгатора аномально стойких водонефтяных эмульсий;

- результаты испытаний применения эфиров фосфорных кислот в качестве ингибиторов коррозии и солеотложения.

1 ОБЗОР И АНАЛИЗ ЛИТЕРАТУРНЫХ И ПАТЕНТНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1.1 Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата. Современные технологии переработки

В Казахстане по данным Министерства экологии по состоянию на 2018 год образовано порядка 500 тыс. пластиковых отходов (отходы пластмассы, пластика, полиэтилена и полиэтилентерефталатной упаковки) [3]. Несмотря на уже имеющиеся колоссальные объемы полимерных отходов, прогнозируется рост этих объемов за счет увеличения ассортиментов продовольственных и непродовольственных товаров, следовательно, возрастанию видов упаковки для них [19]. Степень переработки пластиковых отходов в 2018 году составила около 3%, а в 2017 году лишь 2%.

С целью сокращения экологических загрязнений и своевременной утилизации полимерных отходов на заседании Правительства РК было принято решение о внесении поправок в Экологический кодекс [20]. В частности, в статью 301 - «Отходы не приемлемые для полигонов» был внесен пункт запрещающий захоронение на мусорных полигонах пластика, полиэтилена, полиэтилентерефталатной упаковки без предварительной сортировки [21]. Закон вступил в силу 1 января 2019 года.

В рамках данной диссертационной работы основное внимание сфокусировано на переработку и вторичное использование отходов полиэтилентерефталата.

Анализ патентной и периодической литературы позволил выделить три основных направления переработки полиэтилентерефталата (рисунок 1).

Механический способ переработки был коммерциализирован в 1970 году. Особенность способа заключается в переработке полимера без существенных изменений в структуре. Для придания улучшенных свойств полимеру, отходы ПЭТ переплавляют с добавлением полимеров [22], модификаторов [23], наполнителей [24], неорганических материалов [25] и т.д.

Механический рециклинг включает в себя несколько этапов:

- подготовка сырья (дробление, измельчение и др.);
- переработка сырья (экструзия, гранулирование).

Энергетический способ переработки ПЭТ отходов включает методы полного сжигания, пиролиза и карбонизации. Хотя полное сжигание ПЭТ сырья является нецелесообразным процессом, иногда ПЭТ сырье используют как топливо, заменяя бензин или масло, так как при полном сгорании калорийность процесса переводят в тепло или электричество [4]. На замену полного сжигания разрабатываются альтернативные энергетические методы переработки, такие как карбонизация и пиролиз.

Процесс пиролиза ПЭТ сырья проводят при температуре от 200 °С до 900°С и времени от 30 минут до 1 часа [26]. Пиролиз ведут с целью получения алифатических и ароматических углеводородов [26], кокса [27], который применяется в металлургии.

Исследования влияния инфракрасного лазерного излучения на процесс пиролиза ПЭТ описана в работе [27]. В результате разложения получены следующие продукты: оксид углерода, водород, ацетальдегид, бензол и толуол (основные продукты), стирол, бензальдегид, ацетофенон, пропилбензол, 4-метил-3пентен-2-циклооктотераен, бензойная кислота и дифенилэтандион (в незначительном количестве).

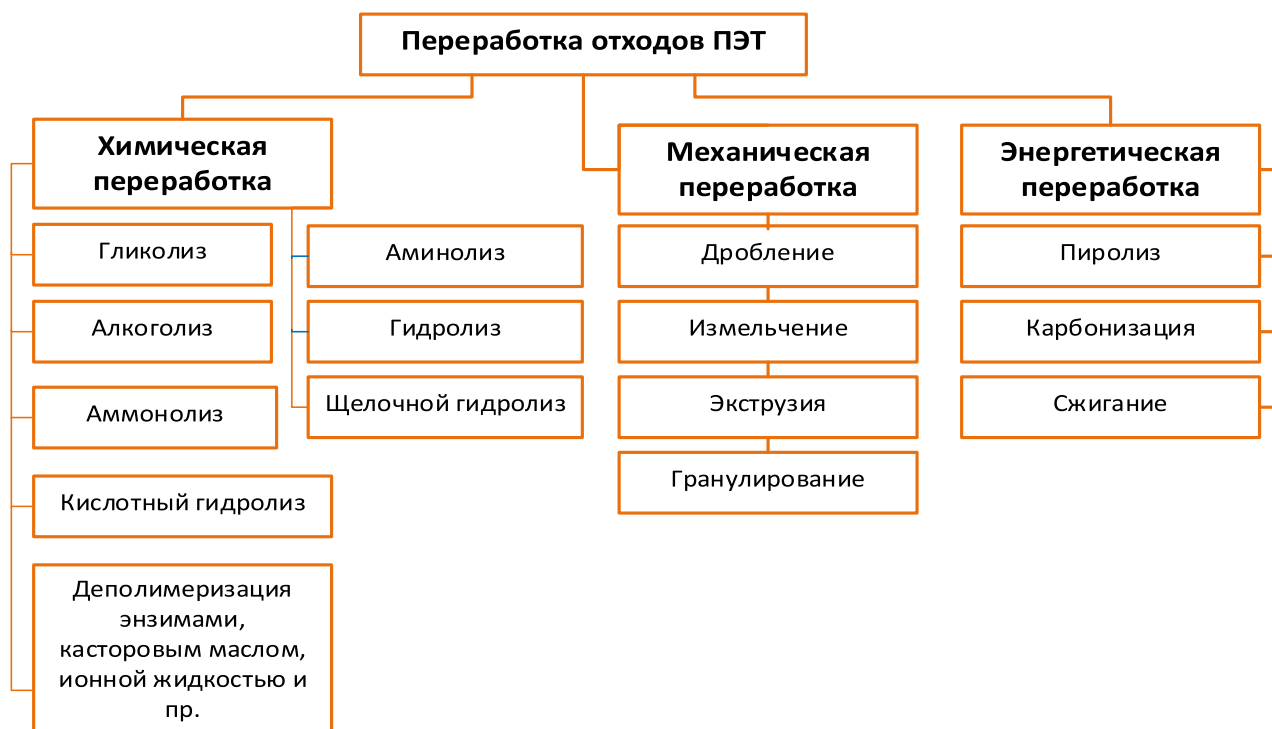


Рисунок 1 – Методы переработки отходов ПЭТ

Процесс карбонизации проводят при температуре от 350° С до 1550°С и времени от 30 минут до 18,5 ч [28]. Основным применением процесса карбонизации является производство активной формы углерода, который после используют в качестве сорбента воды и углекислого газа. [29]. Продуктами карбонизации заменяют кокс в металлургии, а также применяют для вспенивания шламов [28].

Не смотря на имеющиеся преимущества применения механических и энергетических способов переработки отходов полиэтилентерефталата, химический рециклинг является наиболее перспективным направлением, так как позволяет получать продукты высокой химической чистоты, которые в дальнейшем служат сырьем для производства множества продуктов нефтехимического синтеза.

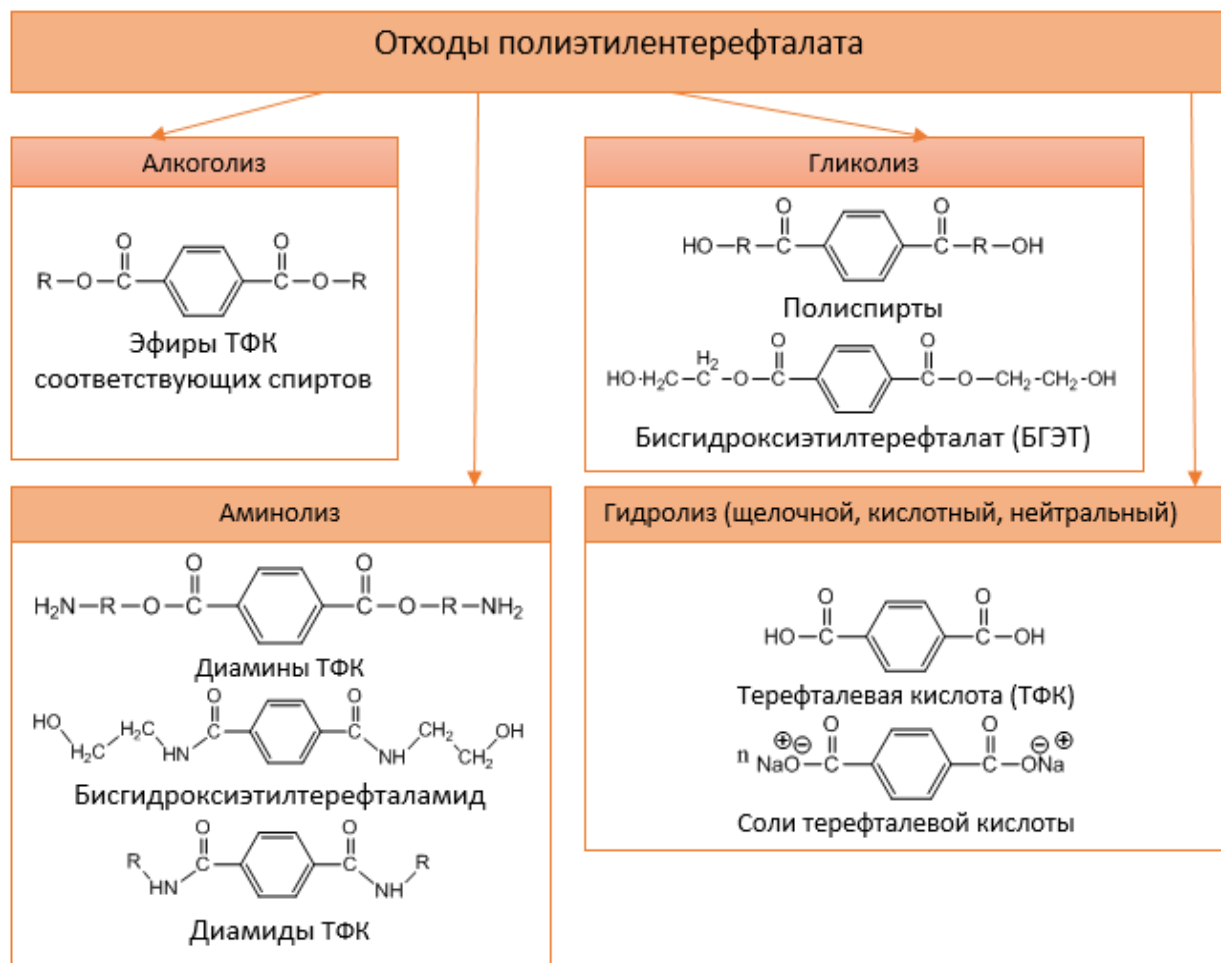
1.2 Способы химической переработки отходов полиэтилентерефталата

Эфирная группа полиэтилентерефталата легко вступает в реакцию с различными нуклеофильными реагентами, давая высокий выход различных

продуктов. Процесс химической переработки (деполимеризация) проводят в среде различных растворителей: гликолей (гликолиз); спиртов (метанолиз, этанолиз); воде (гидролиз); аминов (аминолиз); аммиаке (аммонолиз), кислот (кислотный гидролиз), ферментами (биodeградация) и т.д.

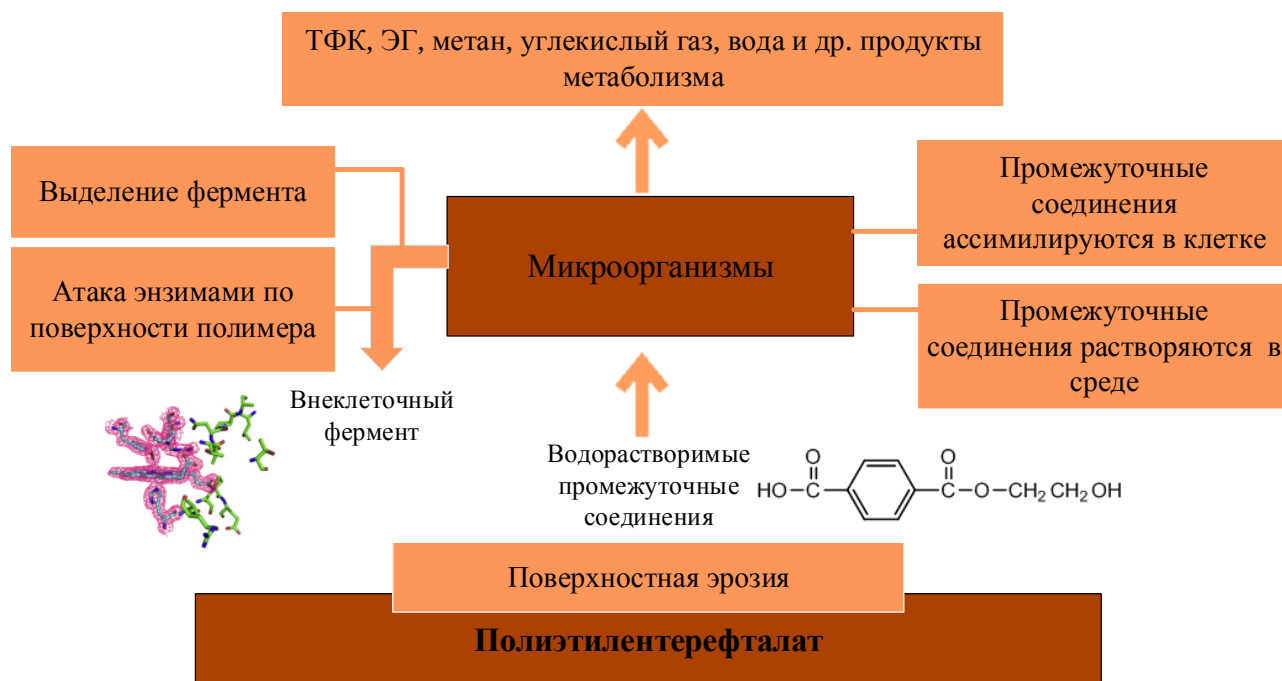
Химическую переработку ведут до полной деполимеризации ПЭТ с получением мономеров и не полной деполимеризации ПЭТ с получением олигомеров.

Основные продукты получаемые при химическом способе переработки ПЭТ:



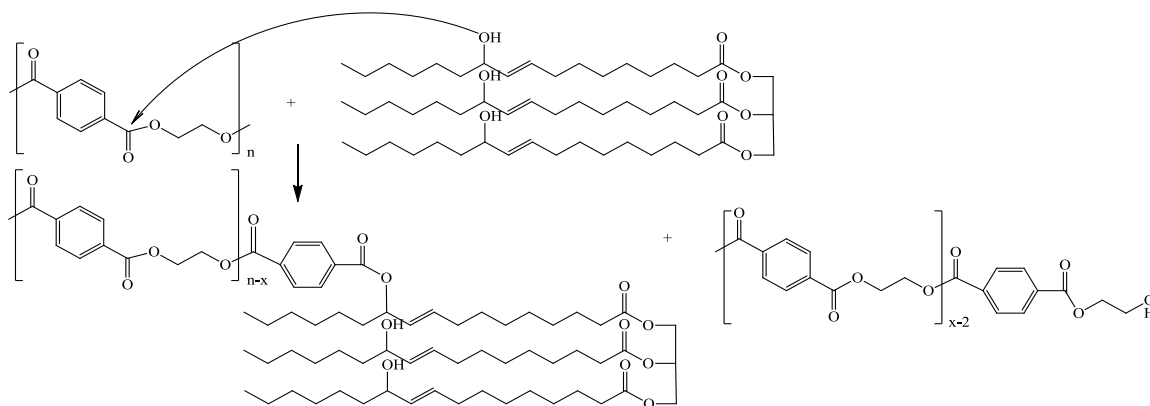
Отметим, что среди известных химических способов переработки, промышленное значение на сегодняшний день представляют гликолиз и аминолиз.

Впервые процесс биodeградации ферментами был описан в работе [30] в 1977 году. Используемые ферменты (ферменты) вырабатывались следующими микроорганизмами: *sacromonospora viridis* [31], *thermobifidia fusca* [32], *cutinase* [33], *lipase* [34] и др. Процесс проводят при невысоких температурах от 30°C до 63°C, продолжительностью от 3 до 14 дней, при атмосферном давлении. Схема механизма биodeградации ПЭТ ферментами описанная в работе [32] приведена ниже.

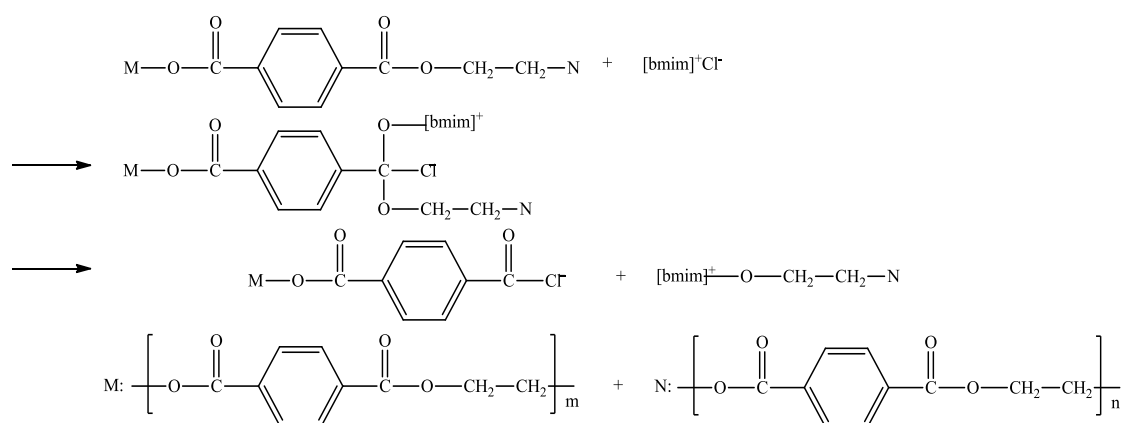


Процесс биodeградации микроорганизмами описанный в работе [32] представлял собой гетерогенный процесс, в начале процесса биохимическая реакция протекала на поверхности полимера (ПЭТ не растворяется в воде и имеет высокую молекулярную массу). После частичной деградации образовывались промежуточные водорастворимые соединения, которые далее участвовали в клеточном метаболизме. К концу процесса получали мономеры (N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат, терефталевую кислоту) этиленгликоль, углекислый газ, воду, метан и др. продукты.

Способ деполимеризацию ПЭТ касторовым маслом при атмосферном давлении и микроволновом облучении (250, 440, 660 и 900 Вт), в присутствии катализатора ацетата цинка и оптимальной температуре реакции в промежутке между 230°C и 240°C описан в работе [35]. Механизм расщепления ПЭТ касторовым маслом заключается в нуклеофильной атаке гидроксильной группы касторового масла по сложноэфирной группе полимера. При этом гидроксильная группа касторового масла образует связь с карбонильной группой сложного полиэфира, расщепляя цепь преимущественно на олигомеры по схеме представленной ниже:

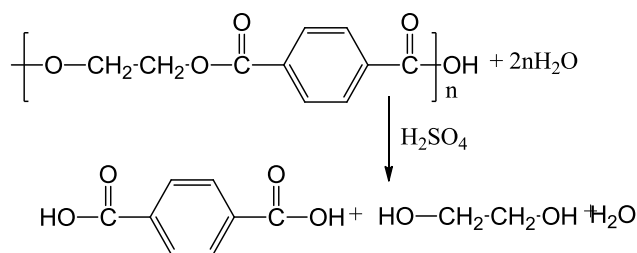


Интересными являются результаты, полученные авторами работы [36] по изучению процесса деполимеризации ионными жидкостями : 1-бутил-3-метилимидазол тетрахлораллюминат ($[\text{bmim}]^+\text{AlCl}_4^-$), 1-бутил-3 метилимидазол хлорид ($[\text{bmim}]^+\text{Cl}^-$), 1-бутил-3-метилимидазол бромид ($[\text{bmim}]^+\text{Br}^-$), 1-этил-3-метилимидазол бромид ($[\text{bmim}]^+\text{Br}^-$), 1-бутил-3-метилимидазол тетрафторборат ($[\text{bmim}]^+\text{BF}_4^-$), 1-бутил-3-метилимидазол гексафторфосфат ($[\text{bmim}]^+\text{PF}_6^-$), 1-бутил-3-метилимидазол трифторацетат ($[\text{bmim}]^+\text{CF}_3\text{COO}^-$), 1-бутил-3-метилимидазолацетат ($[\text{bmim}]^+\text{CH}_3\text{COO}^-$). Ионные жидкости вызывают огромный интерес в связи с их уникальными свойствами такими, как термостойкость, электрохимическая стабильность, низкая воспламеняемость, структурная регулируемость катиона и аниона. Ионные жидкости могут быть использованы в роли катализаторов в процессах деполимеризации полиэтилентерефталата, а при избытке являются реакционной средой. Соотношение ПЭТ к ионной жидкости равнялось 1 : 4, реакцию осуществляли при атмосферном давлении и температуре от 120° до 200 °С, в течение 6-10 ч. по схеме ниже. Значения средне числовой (M_n) и средне весовой молекулярной массы (M_w) продуктов деполимеризации ионными жидкостям были определены с помощью гель проникающей хроматографии (M_n 777 г/ моль⁻¹ и M_w 790 г/моль⁻¹).

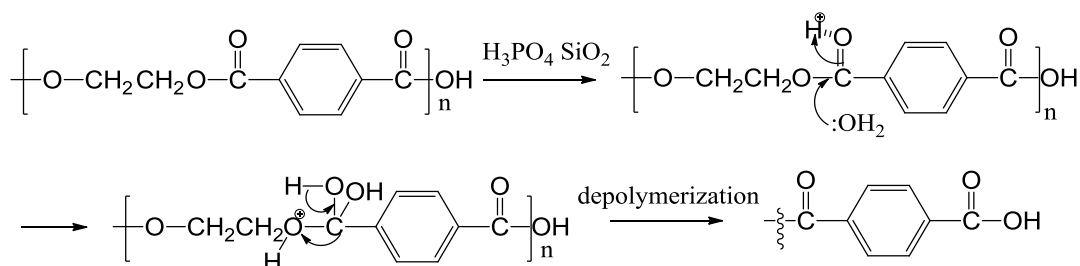


Процесс кислотного гидролиза ПЭТ проводят в среде неорганических кислот : серной, азотной и ортофосфорной.

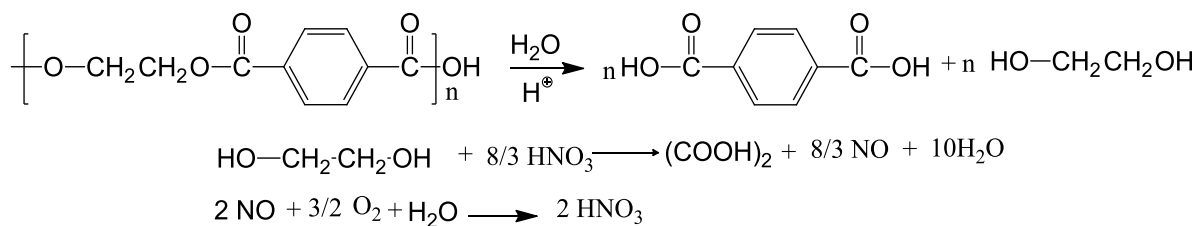
Согласно литературным данным [37-40], исследователи для деполимеризации ПЭТ использовали серную кислоту различной концентрации: 14,5М [37], 10М [38], 96 % [39], 70-83% [40]. Температура процесса деполимеризации ПЭТ серной кислотой составляла от 30°С до 150° С. По мнению авторов [37-40] деполимеризация ПЭТ серной кислотой протекала по схеме:



Авторы работы [41] получали терефталевую кислоту с выходом 90 % деполимеризацией полиэтилентерефталата разбавленной ортофосфорной кислотой в присутствии модифицированного силикагеля в качестве твердого катализатора. Процесс осуществляли под действием микроволнового излучения (600 Вт) по реакции:



Процесс деполимеризации ПЭТ в среде азотной кислоты описан в работе [42], который проводили при температуре от 70°C до 100 °C в течение 72 ч. и концентрации HNO_3 7- 13М, а затем в течение 4 - 96 ч. при температуре кипения раствора [42]. Наибольший выход терефталевой кислоты составил 91,3% при концентрации 13М HNO_3 , температуре 100°C и времени 24 ч. Предположительно процесс гидролиза протекал по реакции:



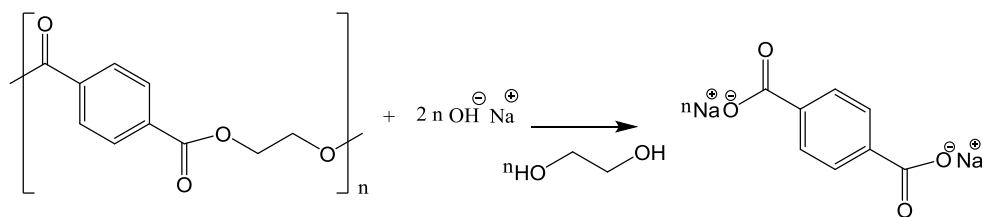
Основными продуктами кислотного гидролиза являются преимущественно терефталевая кислота, этиленгликоль и олигомеры ПЭТ.

Процесс не нашел практического применения по ряду основных факторов:

- высокая коррозионная активность;
- дороговизна утилизации отходов неорганических кислот и этиленгликоля;
- сложность выделения продуктов.

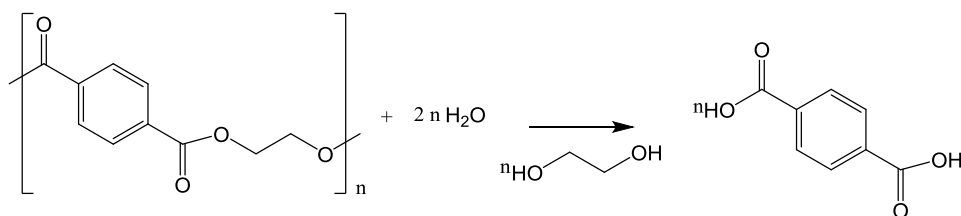
Согласно литературным источникам [43-47] щелочной гидролиз ПЭТ проводился в водно-щелочном растворе натрия или калия и концентрации

растворов от 4 % до 20%, температура процесса от 70° С до 150°С, время от 6 минут до 70 ч. По схеме ниже:

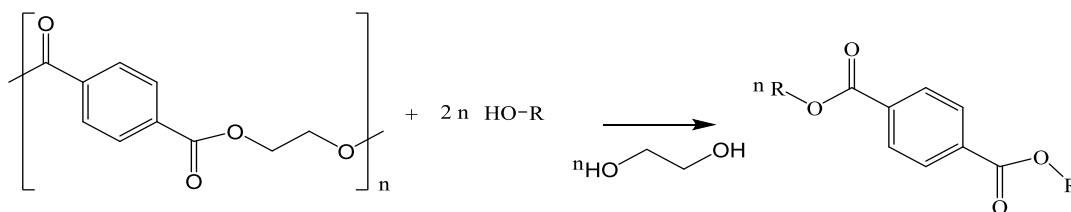


Процесс щелочного гидролиза ПЭТ также проводят с использованием катализаторов (тетра- бутиламмоний бромид, тетрабутиламмоний иодид [44], триоктиламмоний бромид [43]), микроволнового излучения [45], ультразвукового излучения [45], в автоклаве [47]. Продуктами щелочного гидролиза ПЭТ являются этиленгликоль и динатриевая или дикалиевая соль терефталевой кислоты.

Нейтральный гидролиз ПЭТ [48-51] проводят в избытке воды при температуре 115-420 °С, а также при высоком давлении от 1 МПа до 48 МПа. Время проведения реакции до 7 часов. Процесс нейтрального гидролиза ПЭТ осуществляют в присутствии катализаторов (ацетат цинка [49], гидроксид натрия [50], гидрокальцит [52]), микроволнового излучения [53]. Основными продуктами являются терефталевая кислота (90-100%), этиленгликоль и олигомеры ПЭТ:



Впервые реакция деполимеризация полиэтилентерефталата спиртами описана в работе [54] в 1991 году, и характеризировалась, как наиболее экологичный способ утилизации в сравнении с щелочным и кислотным гидролизом. Процесс алкоголиза ПЭТ обычно протекает с избытком спирта, с получением соответствующих эфиров терефталевой кислоты и этиленгликоля. Температура процесса варьируется от 160° С до 350°С , и времени от 30 минут до 12 часов. Многие реакции протекают при давлении от 0,1 Мпа до 15 Мпа, по схеме ниже:



По литературным источникам [55-63], в качестве реакционной среды в процессе алкоголиза ПЭТ используют следующие алифатические спирты: метанол [56], этанол [57], бутанол-1 [58], гексанол-1 [59], 2- этил- 1- гексанол [60], изооктиловый спирт [61], пентаэритритол[62], изопрооксид титана [63] (см.таблицу 1).

Таблица 1 – Условия проведения и выход продуктов алкоголиза ПЭТ

Продукты реакции	Выход, %	Реагенты	Температура, °С	Время реакции, мин	Давление, МПа	Катализатор	Литература
ДМТ, ЭГ,	98	метанол	270 - 330	3 - 60	0,1-15	нет	[56]
ДЭТ, ЭГ	80	этанол	255	30-120	11,65	нет	[57]
ДБТ, ЭГ	96	бутанол	205	480	0,1	ионные жидкости	[58]
ТФК, ЭГ	96	пентанол	100	120-255	0,1	КОН	[59]
ТФК, ЭГ	84	гексанол	100	270-420	0,1	КОН	[59]
ДОТ, ЭГ	100	2этил-1 -гексанол	170-190	600-720	0,1	нет	[60]
ДОТ, ЭГ	94	изооктиловый спирт	Кипения реакционной среды	480	0,1	ионные жидкости	[61]
БТГНТ	-*	пентаэритритол	250	10	0,1	Ацетат Zn	[62]
БГТ, ДБТ, БГИТ	-*	изопропоксидтитана	270-280	30-40	0,1	нет	[63]

ДМТ – диметилтерефталат ; ЭГ- этиленгликоль; ДЭТ – диэтилтерефталат; ДБТ – дибутилтерефталат; ТФК – терефталевая кислота; ДОТ – диоктилтерефталат; БТГНТ- бис(тригидроксинеопентил)терефталат; БГТ - бутил- 2 гидроксипропилтерефталат, БГИТ - бутил2гидроксиизопропил терефталат; -* информация в источнике отсутствует.

Интересные исследования представлены в работе [55]. В качестве реакционной среды использовали сверхкритический метанол под давлением 14,7 МПа и пары метанола под давлением 0,98 МПа, при температуре 300°С. Авторами выявлено, что скорость деполимеризации в среде сверхкритического метанола выше, чем при использовании паров метанола, при этом при использовании сверхкритического метанола не было необходимости в применении катализатора. Выход диметилтерефталата (ДМТ) при использовании сверхкритического метанола составил 98% через 30 мин, а при применении паров метанола 60% через 100 минут. Исследователями [56] показано, что деполимеризация ПЭТ сверхкритическим метанолом до олигомеров протекает быстрее, чем олигомеров до мономеров через образование промежуточного соединения метил-2 гидроксипропилтерефталата

(МГТ). Основными продуктами реакции алкоголиза являлись диметилтерефталат (ДМТ) и этиленгликоль, а также в небольших количествах образовывались МГТ, N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат, диэтиленгликоль (ДЭГ) и 2 метоксиэтанол.

Сверхкритический этанол использовался в работе [57] для алкоголиза ПЭТ, при температуре 255 °С и давлении 11,65 МПа. Выход диэтилтерефталата составил 80%.

Сравнительные исследования алкоголиза ПЭТ под действием микроволнового излучения в избытке бутанола, пентанола и гексанола, приведены в работе [58]. В качестве катализатора использовали гидроксид калия. Выход терефталевой кислоты, как основного продукта при использовании бутанола и пентанола составил 96%, а для гексанола 84 %.

Алкоголиз ПЭТ пентаэритритолом [61] при различных мольных соотношениях проводили при температуре 250°С, времени 10 минут, давлении 0,1 МПа и в присутствии ацетата цинка. Отмечается, что при увеличении соотношения спирта к ПЭТ, увеличивалось количество разветвленных низкомолекулярных олигомеров и бис (триоксинеопентил)терефталата.

1.2.1 Аминолиз полиэтилентерефталата

В последнее время исследователи значительное внимание уделяют изучению процесса аминолиза ПЭТ. Это обуславливается тем, что аминогруппа является наиболее реакционноспособной в отличие от гидроксильной группы спиртов, требует меньше времени для проведения реакции, а также более низких температур и давления.

Согласно литературным данным в реакции аминолиза полиэтилентерефталата используются следующие азотсодержащие соединения (таблица 2): 1,4 бис(аминометил)циклогексан [64], этаноламин [65], диэтанолламин [66], моноэтанолламин [66-68], диэтилентетрамин [68], триэтиленпентамин [68], н-додециламин [69], циклогексиламин [70], гидразин [70], н-бутиламин [71], гексаметилендиамин [72], полиамины [72], этилендиамин [73], триэтанолламин [74], тетраэтиленпентамин [75], н-пропиламин [76], аллиламин [77], анилин [78], пиперидин [78], тетраэтиленпентамин (ТТЕРА) [79], 3-аминопропилтриэтоксисилан [80, 81], 3-амино-9-этилкарбозол [82], 1,4 – диаминобутан [83], 1,6-диаминогексан [83], 1,4 бензилдиметиламин [83], 1,3 бензилдиметиламин [83], п-фенилендиамин [83], м-фенилендиамин [83], 2,6-диаминопиридин [83], 4-аминобензиламин [83], 3-(диметиламино)1-пропиламин [83], пропаргиламин [83].

Аминолиз проводят при различных температурах от 20 °С до 200°С, часто без применения давления. В таблице 2 занесены данные по условиям проведения и выходам продуктов аминолиза ПЭТ алифатическими и ароматическими моно- и диаминами, полученные на основании литературных и патентных поисков.

Основными продуктами являются амиды терефталевой кислоты:

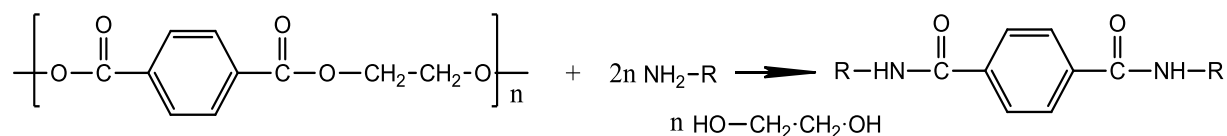
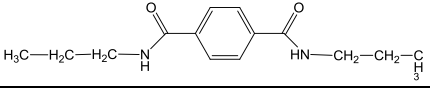
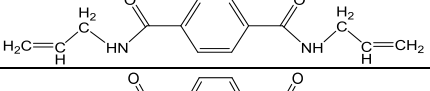
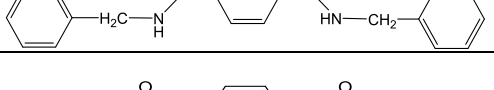
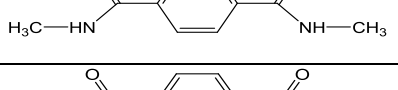
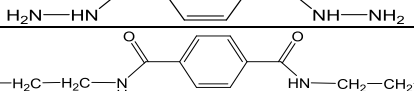
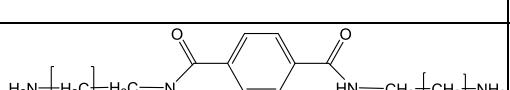
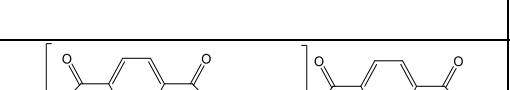
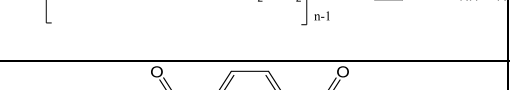
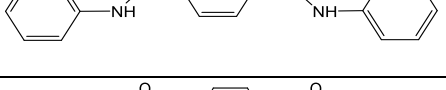
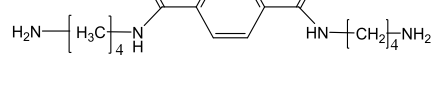
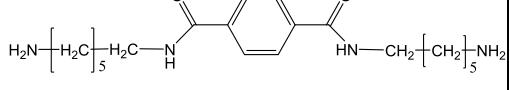
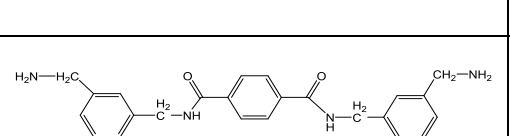


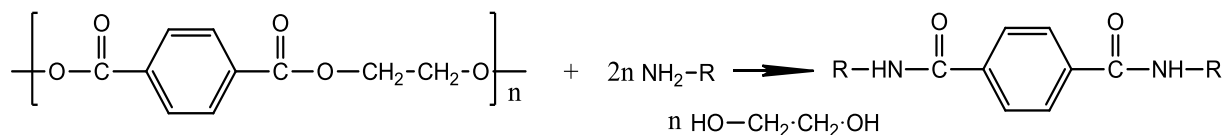
Таблица 2 – Условия проведения и выход продуктов аминолита ПЭТ алифатическими и ароматическими моно- и диаминами

Продукты реакции	Выход, %	Реагенты	T, °C	τ, ч	P, МПа	Кат	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
	-*	н-пропил-амин	Комнатная	-*	0,1	нет	[76]
	-*	аллиламины	170	2	2	нет	[77]
		Бензил-амин	95	4-8	0,1	нет	[78]
	100	40 % Метил-амин и аммиак	Комнатная	1080	0,1	Цетил-триметил-амоний бромид	[66]
	-*	гидразин	66	0,5-6	0,1	Ацетат Sn	[70]
	100	Этиленди-амин	Комнатная	120	0,1	нет	[73]
	-*	гексаметиленди-амин	90-160	2-5	0,1	нет	[72]
	-*	тетраэтилен-пента-амин	85	1,5-3	0,1	нет	[75]
	87	анилин	180	24	0,1	ТАД	[83]
	82	1,4 – диамино-бутан	110	1	0,1	ТАД	[83]
	63	1,6-диамино-гексан	110	2	0,1	ТАД	[83]
	67	1,3 бензил-диметила-мин	150	1	0,1	ТАД	[83]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7	8
	79	1,4-бензилди-метил-амин	150	1	0,1	ТАД	[83]
	72	п-фенилен-диамин	190	18	0,1	ТАД	[83]
	75	м-фенилен-диамин	190	18	0,1	ТАД	[83]
	72	2,6-диамино-пиридин	190	18	0,1	ТАД	[83]
	70	4-амино-бензиламин	120	1	0,1	ТАД	[83]
	74	3-(диметиламино)1-пропил-амин	120	3	0,1	ТАД	[83]
	81	алиламин	45	4	0,1	ТАД	[83]
	66	пропар-гиламин	70	135	0,1	ТАД	[83]
	72	пипире-дин	100	16	0,1	ТАД	[83]
-* в литературных источниках отсутствуют сведения ТАД - Триазабициклодецен							

Основными продуктами являются амиды терефталевой кислоты:



Время проведения процесса аминолита ПЭТ варьируется от 30 минут до 45 суток, в зависимости от желаемого конечного продукта. Аминолит ПЭТ протекающий при не высоких температурах, без применения катализатора приводит к частичной деполимеризации т.е образуется смеси олигомеров и мономеров ПЭТ.

Некоторые реакции аминолита проводят под действием катализаторов, таких как: цетиламмониум бромид [66] триазабициклодецен [83], ацетат цинка [84], ацета Sn [70].

Аминолиз также можно проводить на поверхности полимера под ультрафиолетовым излучением [82].

Алифатические аминоспирты моноэтаноламин (МЭА) [85-88], диэтаноламин (ДЭА) [89-91], триэтаноламин (ТЭА) [74], 3-амино-1-пропанол [92], 2-амино-2-метил-1-пропанол [86], 1-амино-2-пропанол [86] успешно применяются для аминолиза ПЭТ, это связано с тем, что получаемые продукты характеризуются наличием в строении амидной и гидроксильной группы (таблица 3):

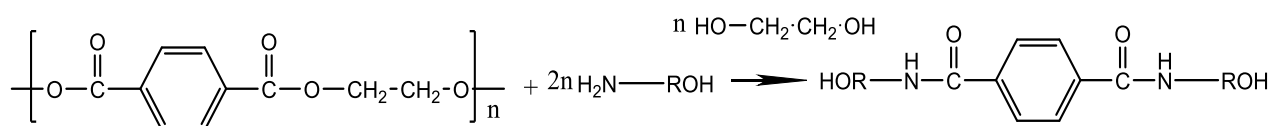
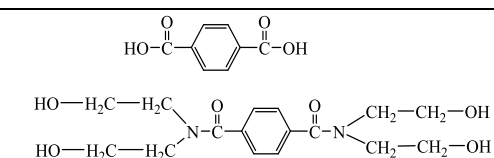
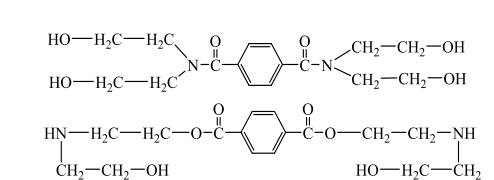
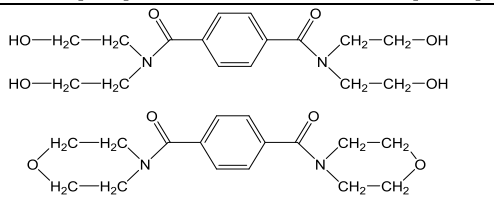


Таблица 3 – Условия проведения и выход продуктов аминолиза ПЭТ аминоспиртами

Продукты реакции	Соотношение ПЭТ:аминоспирт	Выход, %	Реагенты	T, °C	τ, ч	Катализатор	Литература
1	2	3	4	5	6	7	8
	1:1	-	МЭА	170-190	4	Ацетат натрия	[139]
	1:6	91	МЭА	160	4-6	NaAc	[86]
	1:10	81	МЭА	90	4	NaZn	[85]
	1:10	79	МЭА	90	3,5	CH3COOH	[85]
	1:10	80	МЭА	90	80	ZnCl	[85]
	1:6	84	МЭА	196	0,25	[Bmim]TfO	[87]
	1:5	67	2-амино-2-метил-1-пропанол	кипения раствора	5	ZnAc	[86]
	1:5	87	1-амино-2-пропанол	кипения раствора	5	ZnAc	[86]
	1:5	80	3-амино-1-пропанол		5	NaAc	[92]
	1:6	82 83	ДЭА	кипения раствора	4-6	ГЭЖ	[89]

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8
	1:4	73-76 78-82	ДЭА	кипения раствора	4-5	NaAc	[90]
	-	-	ДЭА	180 (*давление 1,5-2 мпа)	-	нет	[91]
	1:2	-	ТЭА	210	1,5-6	нет	[74]
NaAc - ацетат натрия, ZnAc – ацетат цинка							

Деполимеризацию ПЭТ аминспиртами проводят при различных соотношениях чаще всего 1:1, 1:4, 1:6, 1:10 [85-87]. При соотношении 1:1 преимущественно получают олигомеры ПЭТ. Авторами в работе [93] приводились сравнительные исследования соотношений ПЭТ к моноэтаноламину, времени и катализаторов. Для исследований брали соотношение ПЭТ этаноламин 1:1, 1:2,5, 1:4 и 1:5,5 (Таблица 4). На основании полученных данных исследователями определены оптимальные соотношения ПЭТ: МЭА равное 1:4, время проведения реакции 3 часа и катализатор ацетат цинка.

Таблица 4 – Зависимость выхода БГЭТА от времени и соотношения ПЭТ: МЭА

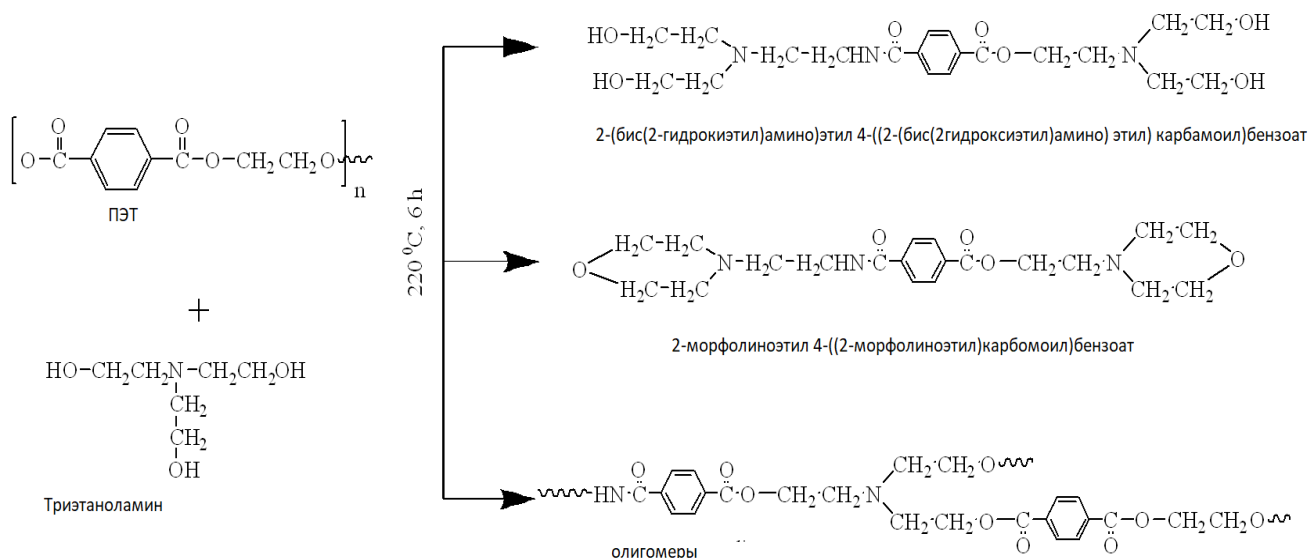
Соотношение ПЭТ: МЭА	Выход %, БГЭТА от соотношения ПЭТ: МЭА	Время, ч	Выход %, БГЭТА от времени (ПЭТ: МЭА=1:4)
1:1	62,15	1	69,56
1:2,5	65,23	2	74,17
1:4	69,56	3	74,93
1:5,5	70,66	4	75,03

Экологичный способ процесса аминлиза ПЭТ был представлен в работе [94]. Реакция аминлиза протекала в закрытой колбе, под прямыми солнечным светом на открытом воздухе в течении 21 дня. Преимуществом синтеза являлась дешевизна и экологичность процесса. Соотношение моноэтаноламин к ПЭТ равнялась 4:1, в качестве катализаторов использовали ацетат натрия,

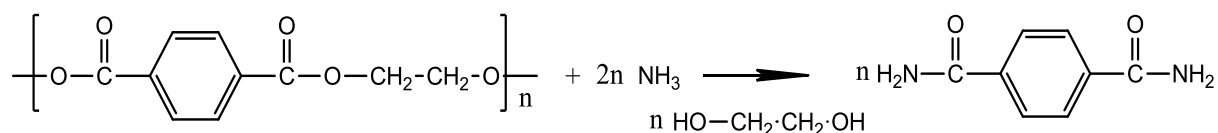
Аминолиз ПЭТ аминоспиртами возможно проводить и без применения катализаторов. Так в работе [91] приводятся исследования аминолиза ПЭТ аминоспиртами в автоклаве, при температуре свыше 180°C , под давлением от 1,5 МПа до 2 МПа, в токе аргона. Продукты деполимеризации ПЭТ аминоспиртами охарактеризованы по температуре плавления. Схема реакций представлена ниже:



Реакция аминолита триэтаноламином без применения катализатора описана в работе [74]. Деполимеризацию ПЭТ триэтаноламином в соотношении 1:2 проводили при температуре 180-220°C, в течение 1,5-6 ч. Предположительно реакция аминолита ПЭТ триэтаноламином протекала по схеме ниже:



В отдельную группу многие исследователи относят жидкий аммиак, процесс деполимеризации ПЭТ называют аммонолизом. Аммонолиз полиэтилентерефталата [95] проводили в среде жидкого аммиака при температуре от 25°C до 190°C, и времени от нескольких часов до 45 суток. Использование катализатора ацетата цинка позволило сократить время проведения реакции от 45 суток до 15 суток. Обычно реакцию проводят при давлении до 2 МПа. Продуктами реакции являются амиды терефталевой кислоты. Реакция протекает по схеме:



Таким образом, аминолит полиэтилентерефталата позволяет получать широкий спектр амидов терефталевой кислоты. Процесс протекает при невысоких температурах и атмосферном давлении. Аминолит, как и гликолиз отличается от других процессов химической переработки (метанолиза и гидролиза) тем, что он не приводит к образованию побочных химических соединений. К недостаткам можно отнести, трудность выделения конечного продукта простыми технологическими способами очистки (кристаллизация и дистилляция).

1.2.2 Гликолиз полиэтилентерефталата

Гликолиз полиэтилентерефталата один из самых распространенных способов утилизации ПЭТ. Первый патент на технологию был опубликован в

1965г. [96] и до настоящего времени процесс гликолиза ПЭТ изучается и оптимизируется. Основными продуктами процесса являются мономер – N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталат, димеры, олигомеры, этиленгликоль. В качестве гликолизирующих агентов используют: этиленгликоль [97], диэтиленгликоль[98], пропиленгликоль[98], дипропиленгликоль[100], бутиленгликоль [100], триэтиленгликоль [101], полиэтиленгликоль [102], тетраэтиленгликоль [103], плюроник L31 (терполи (оксиэтилен)-поли(оксипропилен)-поли (оксиэтилен)) [103], политетраметиленоксид [103], бутандиол[100]. В зависимости от выбранного гликоля, выход продуктов варьируется от 17 % до 98% [104 - 107].

Этиленгликоль (ЭГ) является наиболее часто используемым в реакциях гликолиза ПЭТ. В различных работах [108 - 110] соотношение ПЭТ к ЭГ варьируется от 1 до 10. В работе [111] показано, что при соотношении ПЭТ: ЭГ= 1: 5 выход олигомеров при температуре 170°C и продолжительности реакции 5 ч. достигало 96,67 % и лишь 3,33 % мономера N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат (БГЭТ), а при температуре 190°C и времени 6 ч. выход олигомеров составлял 88,87%, мономера 11,13%. В работе [104] с целью увеличения выхода мономера БГЭТ использовали микроволновое излучение мощностью 450 Вт, соотношение ПЭТ:ЭГ варьировалось от 1:2 до 1:6. При соотношении ПЭТ:ЭГ = 1:6 и микроволновом воздействии в течение 30 мин. выход БГЭТ достигал 98% .

Вторым по популярности гликолем является диэтиленгликоль (ДЭГ). Основными продуктами являются также мономер (БГЭТ), олигомеры (от димеров до гексамеров БГЭТ) [112-117]. Зависимость молярного соотношения ДЭГ к молекулярному весу звена ПЭТ изучалась в работе [118] показано, что при соотношении 100: 1, 120:1 (ДЭГ: ПЭТ) средневязкостная масса олигомеров (M_n) составляла 500-650 г/моль⁻¹, а при соотношении 160:1 и 250:1 M_n = 420-550 г/моль⁻¹. Диэтиленгликоль часто применяют в случае, если необходимо получить олигомеры БГЭТ с небольшим средневязкостным весом.

Третьим по популярности гликолем является пропиленгликоль (ПГ). Реакцию гликолиза пропиленгликолем проводят до получения олигомеров, с дальнейшей модификацией до ненасыщенных полиэфирных смол [117-119] .

К числу редко используемых гликолей относят триэтиленгликоль, неопентилгликоль, тетраэтиленгликоль, полиэтиленгликоль, политетраметиленоксид и т.д.

К примеру, в работе [120] неопентилгликоль использовали с ПЭТ в соотношении 1:6, на выходе получали мономер, который далее использовался для получения полиэфиров путем реакции полиэтерификации с адипиновой кислотой, изофталевой кислотой и триметилпропаном. Полученные полиэфиры служили сырьем для получения полиуретановых покрытий для стальных поверхностей.

В работах [121,122] гликолиз проводили в смеси нескольких диолов. К примеру, смесь (ДЭГ+ПГ+ ЭГ) в равных соотношениях использовали для получения мономера при температуре реакции 200-240°C, катализатор

тетрабутилортотитан [121]. Смеси (ДЭГ+ТЭГ) и (ДЭГ+ПГ), где содержание ДЭГ составляло 50%, использовали для получения гликолизированных продуктов и полиэфирных смол [122].

Реакция гликолиза является реакцией переэтерификации и может протекать без применения катализатора, но с увеличением времени реакции. Выбор катализатора для реакции гликолиза является важным параметром.

На основании анализа литературных данных выявлено, что основными катализаторами переэтерификации являются соли и смеси солей натрия [120], калия [97], лития [97], титан [103], магния [107], цинка [40], алюминия [123], железа [103]. Отмечается, что важным условием выбора катализатора является растворимость в реакционной смеси. Самыми распространенными являются ацетаты цинка, магния, кальция, натрия, кобальта, олова. Активность этих катализаторов изучалась в работе [123], в качестве критерия автор использовал электроотрицательность металлов. Проведенные лабораторные испытания позволили автору выявить ряд активности катализаторов, которая увеличивается в ряду ацетат $Zn >$ ацетат $Mg >$ ацетат $Ca >$ ацетат Na .

Авторами [124] показано, что деполимеризация ПЭТ увеличивается в ряду ацетатов металлов: $Zn^{2+} > Mn^{2+} > Co^{2+} > Pb^{2+}$. Помимо ацетатов были испытаны хлориды металлов Zn^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Di (didymium) [106]. Показано, что наибольшей каталитической активностью обладал хлорид Zn , выход БГЭТ составил 73%, далее $DiCl_3 > MgCl_2 > LiCl > FeCl_3$. Катионы Zn показали наибольшую каталитическую активность в сравнении с другими катионами металлов.

В работе [125] проведены исследования, целью которых являлось выяснение наиболее эффективного аниона цинка (ацетат, стеарат, сульфат). Активность определялась по выходу БГЭТ и выявлена следующая зависимость %: ацетат Zn (78% БГЭТ) > стеарат Zn (65% БГЭТ) > сульфат Zn (25% БГЭТ).

В последние годы в литературных источниках часто встречается использование ионных жидкостей в качестве катализаторов в реакциях деполимеризации ПЭТ.

Установлено, что применение в качестве катализатора *щелочной ионной жидкости* типа 1 –бутил-метилимидазол гидроксила ($[Bmim]OH$) выход БГЭТ составляет 71,2% [126], при использовании (3-амино-пропил) -трибутил-фосфониум глицина ($[3a-C_3P(C_4)_3][Gly]$) и (3-амино - пропил) -трибутил-фосфониум аланина ($[3a-C_3P(C_4)_3][Ala]$) выход БГЭТ достигал 100% [127].

Степень деполимеризации с использованием *кислотной ионной жидкости* 1-бутил-3-метилимидазолбикарбоната ($[Bmim]HCO_3$) достигала 11% [126]; 1-бутил-3-метилимидазол дигидроген фосфата ($[bmim] H_2PO_4$) – 6,9% [127]; 1-бутил-3-метилимидазол гидрогенсульфат а ($[bmim] HSO_4$)– 0,5%, при этом БГЭТ не образовывался [127].

Нейтральные ионные жидкости такие как 1-бутил-3-метилимидазол хлорид ($[Bmim]Cl$), в сравнении с *кислотными*, повышали степень деполимеризации ПЭТ до 28,9% и выход БГЭТ до 6%; 1-бутил-3-метилимидазол бромид ($[Bmim]Br$) до 10,7%, выход БГЭТ -0% [120].

В работе [127] показана возможность увеличения степени деполимеризации в присутствии 1-бутил-3-метилимидазол хлорида ([bmim] Cl) до 44% и 98,7% при использовании 1-бутил-3-метилимидазол бромида ([bmim] Br)]

Установлено [128], что при использовании ионных жидкостей содержащих металл формулы [bmim]₂[CoCl₄] (bmim = 1-бутил-3-метилимидазол) выход БГЭТ достигал 77,8%; [bmim]₂[ZnCl₄] – 77,4%; [bmim]₂[NiCl₄] – 64,3%; [bmim]₂[FeCl₄] – 58,9%; [bmim]₂[MnCl₃] – 72,1%, [bmim]₂[CuCl₄] – 9,8% и [bmim]₂[CrCl₄] – 4,2%.

При деполимеризации ПЭТ используют также специфические катализаторы такие как, тетрабутоксититан [129], тетраизопропоксидтитан [103], Zn-Al -гидротальцит [123], цеолиты [120].

В настоящее время технология гликолиза используется компанией Shell Polyester [4]. Технологическая схема представлена на рисунке 2.

Этиленгликоль в избытке подается к промытому и высушенному ПЭТ, добавляется катализатор (на схеме не указано) в реактор с мешалкой при температуре 170-190°C и времени 4 ч, затем реакционная масса подается в смеситель, где смешивается с горячей водой. Насосом смесь подается на фильтр, где разделяется на непрореагировавший ПЭТ и водный раствор, содержащий БГЭТ, катализатор и этиленгликоль. Водный раствор подается на электрофильтр, где разделяется на БГЭТ и водный раствор ЭГ. БГЭТ подается на сушку (на схеме не показано), а водный раствор ЭГ направляется на дистилляцию, на выходе получают воду и этиленгликоль, который направляется на смешение со свежей порцией этиленгликоля [130].

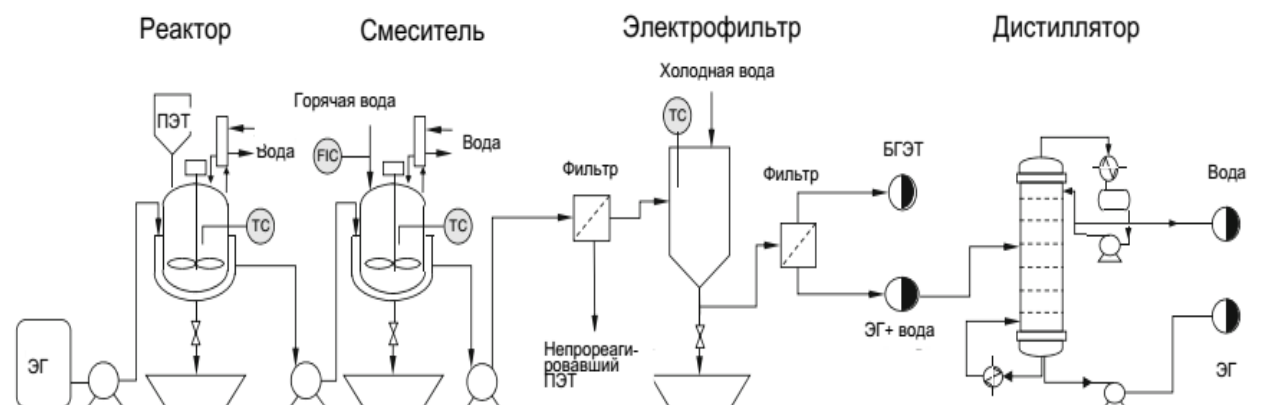


Рисунок 2 – Упрощенная схема гликолиза ПЭТ [130]

Рассмотренный выше процесс гликолиза ПЭТ имеет свои достоинства и недостатки. К достоинствам процесса можно отнести:

- доступность сырья (этиленгликоль, катализаторы);
- возможность интеграции обычного предприятия по производству ПЭТ (восстановленный БГЭТ может смешиваться с первичным БГЭТ).
- процесс проводится при атмосферном давлении.

К недостаткам процесса можно отнести:

- процесс гликолиза не удаляет пигменты и красители;
- процесс не проводится, если сополимеры имеют низкую степень деполимеризации;
- трудоемкий процесс выделения БГЭТ.

1.2.3 Новые материалы на основе продуктов переработки бытовых отходов полиэтилентерефталата

Переработанные бытовые отходы ПЭТ можно условно поделить на две категории:

- ПЭТ полимер, полученный путем механической переработки;
- ПЭТ мономеры и олигомеры, полученные химическим способом.

ПЭТ восстановленный механическим способом служит основным сырьем для получения:

- волокна (штапельное волокно, нити, нетканое полотно, волокна наполнители);
- пленки, упаковочные ленты, листы;
- емкости для не пищевых продуктов;
- емкости для пищевых продуктов;
- конструкционные пластмассы.

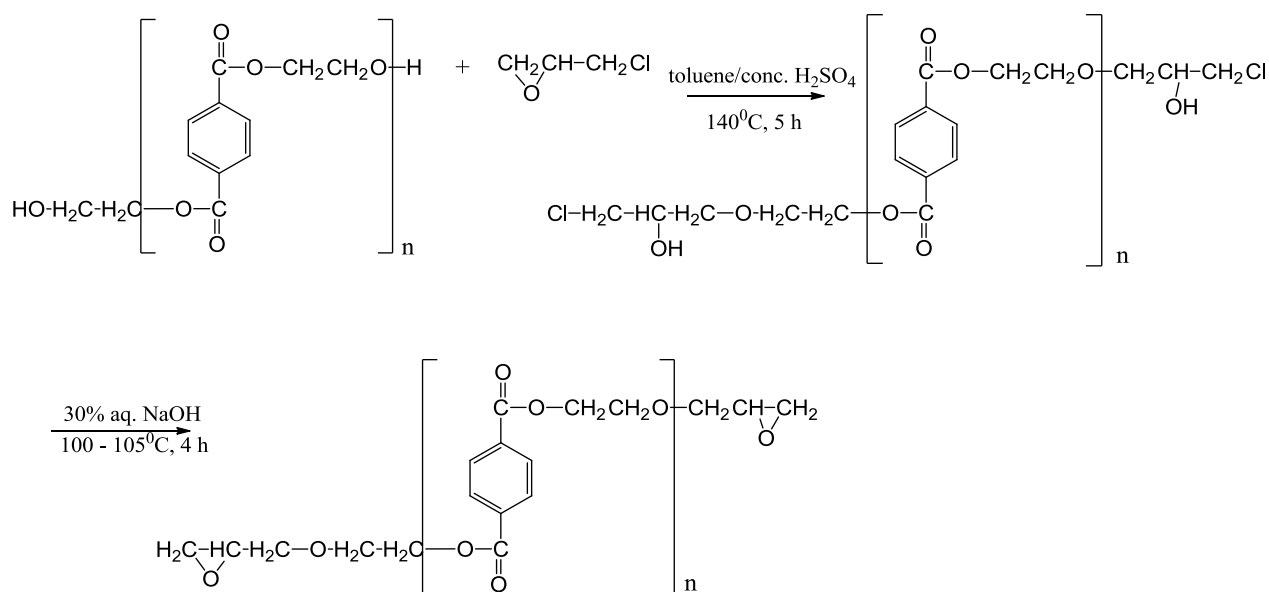
Мономеры и олигомеры, полученные химическим способом, могут быть успешно модифицированы в различные продукты нефтехимического синтеза (рисунок 3).



Рисунок 3 – Применение мономеров и олигомеров ПЭТ

Олигомеры, полученные гликолизом ПЭТ диэтиленгликолем, использовали для получения эпоксидных смол, реакцией с эпихлоргидрином [119]. Эпоксидные смолы подвергали реакции с акриловыми или метакриловыми кислотами. Полученные виниловые эфиры сшивали с ненасыщенными полиэфирными смолами и стиролом с получением защитного покрытия для стальной поверхности.

В работе [131] рассматривали получение эпоксидной смолы путем добавления эпихлоргидрина и концентрированной серной кислоты в реакционную смесь, состоящую из ПЭТ, диэтиленгликоля и толуола. По завершению реакции проводилась нейтрализация серной кислоты карбонатом кальция, и на последнем этапе дегидрогалогенирование 30%-ным раствором гидроксида натрия с выделением эпоксидной смолы. Схема реакции приведена ниже:



В других источниках [132-134], приводятся исследования получения ди- и тетра- глицидил эпоксидной смолы реакцией эпихлоргидрина с различными мономерными продуктами деполимеризации ПЭТ ди- и триэтаноламином [133, 134], диэтиленгликолем [134], триметилолпропаном [134], этиленгликолем [132].

Мономеры и олигомеры ПЭТ были использованы для получения полиолов, которые в свою очередь при взаимодействии с изоцианатами, образовывали полиуретаны [135]. Авторы использовали олигомеры ПЭТ, получаемые при различных исходных соотношениях ПЭТ к этиленгликолю. Олигомеры вступали в реакцию полиэтерификации с адипиновой кислотой, а после с 4,4- дифенилметан диизоцианатом.

В работе [136] полиэфирные полиолы синтезировали из мономера, получаемого деполимеризацией ПЭТ неопентилгликолем с последующей модификацией продукта гликолиза кислотами (адипиновой, изофталевой) или

триметилпропаном. Взаимодействием полиэфирного полиола с изоцианатами были получены полиуретановые покрытия.

Авторами работы [137] получены анионные полиуретановые покрытия на основе продуктов деполимеризации пропиленгликоля, триэтиленгликоля, полиэтиленгликоля (ПЭГ-400) с изофрон диизоцианатом, диметилпропионовой кислотой и этилендиамином.

Интересные исследования приводятся в работе [138]. Полиэфироуретаны получают на основе биоматериалов реакцией полимеризации поликапролактондиола, полиола, диметилпропионовой кислоты и 1,4-бутандиола. Полиол получали деполимеризацией ПЭТ полиэтиленгликолем (ПЭГ-400) и касторовым маслом.

Ненасыщенные полиэфирные смолы (НПС) в основном получают полиэтерификацией гликолей с малеиновым или фталевым ангидридом. Как отмечается в работах [65,139-140], изменение соотношения гликолей (диэтиленгликоль, пропиленгликоль, этиленгликоль) в процессе деполимеризации позволил получать ненасыщенные полиэфирные волокна с различными механическими свойствами.

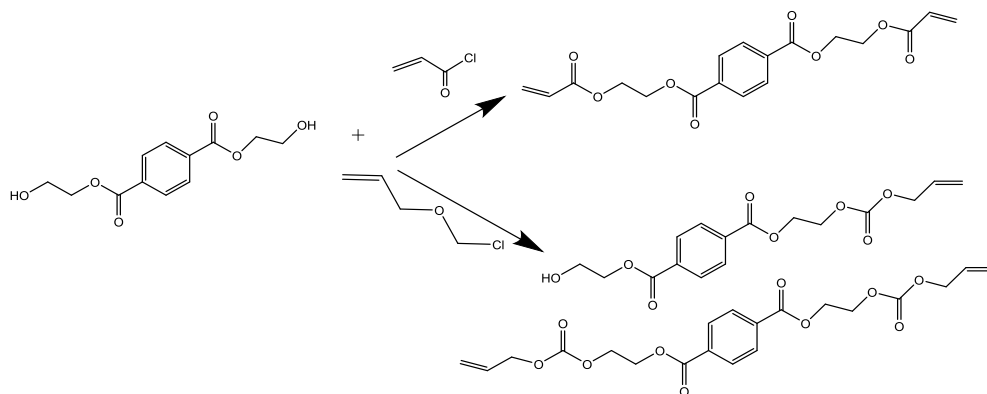
Ненасыщенные полиэфирные смолы могут заменять цемент или силикат при производстве полимербетон. Так в работе [140] авторами синтезирован быстроотвердевающий полимербетон, путем смешения стирол-полиэфирной смолы и мраморной или базальтовой крошки в соотношении 12:88% по массе соответственно. Ненасыщенные полиэфирные смолы были получены из реакции гликолизованных олигомеров ПЭТ с малеиновым ангидридом и адипиновой кислотой. Затем НПС смешивали со стирольными мономерами, в соотношении 60:40 % по массе, 2 % метилкетонпероксидом в качестве инициатора и 0,5% нафтената кобальта в качестве ускорителя. В другой работе [141] продукты деполимеризацией ПЭТ, ЭГ, ДЭГ, 2метил - 1,3-пропандиола, представляющую собой смесь олигомеров подвергли реакции с малеиновым ангидридом и дициклопенсином. Полученный НПС использовали для синтеза полимербетона путем смешения со стиролом.

Термостойкие полиэфирные смолы в работе [142] получены на основе БГЭТ с последующей полиэтерификацией с малеиновым ангидридом и сшивкой со стиролом.

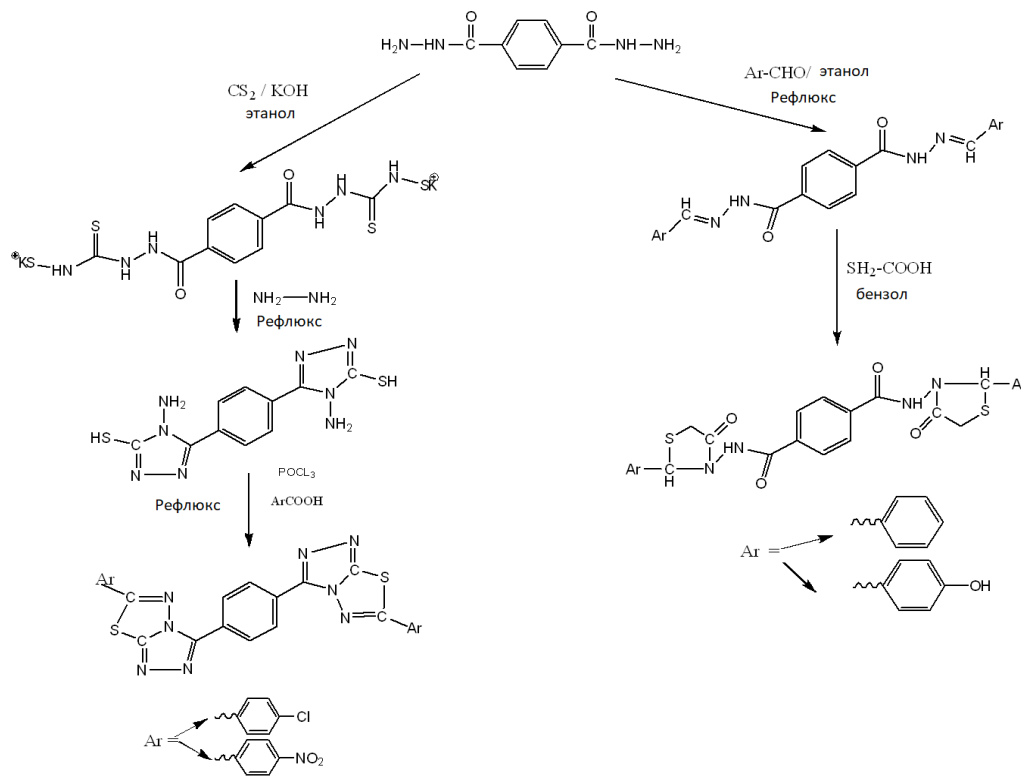
Акриловые мономеры и олигомеры можно синтезировать на основе продуктов гликолиза ПЭТ. В работе [143] олигомеры ПЭТ, полученные при гликолизе ПЭТ диэтиленгликолем, участвовали в синтезе с метакрилоилхлоридом, в присутствии триэтанолamina. Полученный акриловый олигомеры использовали для получения УФ- отверждающей пленки. В работах [115,116] также получали УФ отверждаемые мономеры, путем модификации олигомеров БГЭТ, путем замены гидроксильных групп на акрильные и метакрильные группы. Новые олигоэфиры испытывались как УФ отверждаемые мономеры в виде смесей с коммерческими диакрилатными и диметакрилатными мономерами, так и в неизменном виде. Полученные

авторами результаты показали хорошую стойкость к ультрафиолетовому излучению, а также стойкость к механическому воздействию.

N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат [144] использовали для синтеза акрилового и алил бифункциональных мономеров, которые использовались как сшивающие агенты. Бифункциональный акриловый мономер (бис (2-(акрилоилокси)этил)терефталат был получен по реакции БГЭТ с акрилоилхлоридом, триэтиламино и ацетоном. 2-(((алилокси)карбонил)окси)этил (2-гидроксиэтил) терефталат и бис(2-(((алилокси)карбонил)окси)этил)терефталат были получены по реакции БГЭТ с алилхлороформатом, пиридином, ацетоном, при комнатной температуре и времени 24 ч.



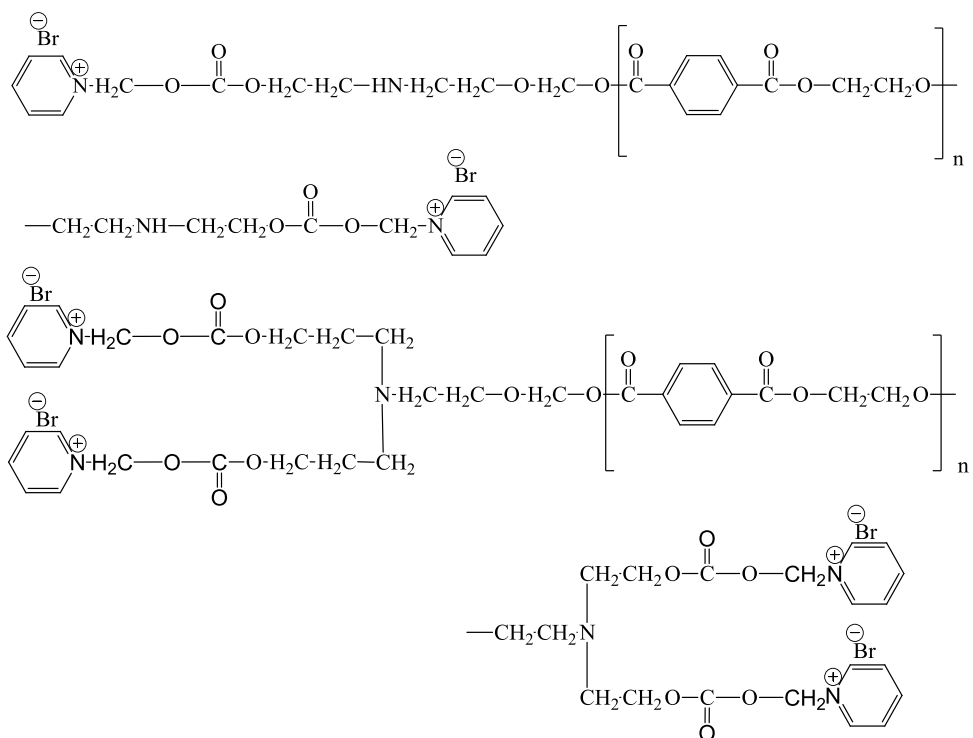
Антибактериальные препараты [145] бис-1,2,4,-триазоло(3,4-b) -1,3,4-триазол и 4-бис фенил -4 триозолидинон были получены на основе продуктов амминолиза ПЭТ гидразином по схеме ниже.



Дигидразид обрабатывали ароматическими кислотами в присутствии оксихлорида фосфора при температуре кипения в течение 5 ч. Антибактериальную активность определяли по методу диффузии. *Escherichia coli* (ATTC-25922), *Klebsiella pneumoniae* (ATCC 10031), *Bacillus cereus* (ATTC-10702), *Salmonella typhimurium* (ATTC23564) были использованы для исследования антибактериальной активности. Синтезированные авторами препараты показали высокую антибактериальную активность.

Текстильные красители в работе [146] получали на основе реакции БГЭТ с п-нитробезоил хлоридом, а затем с N, N- диэтиланилином. Полученный краситель оранжевого цвета использовался для окраса полиэфирных волокон.

Катионные ПАВ синтезированы на основе амидов терефталевой кислоты бис-(2-гидрокиэтилен) - терефталат амида (аминолиз ДЭА) и бис- (4-гидрокиэтилен) - терефталатамида (аминолиз ТЭА) [147]. Синтезированный АПАВ применяли для удаления печатных чернил с поверхности полиэтилена низкой плотности. Структура синтезированных авторами анионных поверхностно-активных веществ (АПАВ) представлена ниже:



Таким образом, продукты химической переработки полиэтилентерефталата применяют с целью получения новых и уже известных модификации олигомеров, полимеров, мономеров, а также для производства поверхностно-активных веществ, реагентов нефтепромысловой химии и антибактериальных препаратов.

1.3 Реагенты, применяемые в нефтепромысловой химии

Область нефтепромысловой химии это достаточно новое научное направление, сформированное как отдельная ветвь в последние годы. По

определению из работы [148] нефтепромысловая химия – это наука о причинах и методах предотвращения и устранения проблем, возникающих при добыче, транспортировке и первичной подготовке нефти, и газа. Нефтепромысловая химия включает в себя вопросы по проблеме:

- солеотложений, возникающих при транспортировке нефти и газа;
- коррозии нефтепромыслового оборудования;
- водонефтяным эмульсиям и реагентами деэмульгаторам;
- асфальтопарафиновых отложений;
- другим проблемам, решаемым с помощью реагентов нефтепромысловой химии, в частности противотурбулентным присадкам, поглотителям кислорода и сероводорода.

Солеотложения представляют собой отложения неорганических твердых осадков, накапливающихся на поверхности подъемных труб, насосном оборудовании, трубопроводе и на др. видах нефтепромыслового оборудования. Отложения солей осложняют добычу нефти, приводят к выходу из строя дорогостоящего оборудования, трудоемким ремонтным работам. В основном причинами отложения солей являются смешение несовместимых вод (пластовая вода и закачиваемая вода), изменение давления или температуры при транспортировке нефти [149].

Пластовая вода обычно содержит избыток следующих ионов:

- катионов: Ca^{2+} , Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Na^{+} , K^{+} ;
- анионов: Cl^{-} , HCO_3^{-} , SO_4^{2-} .

Наличие выше перечисленных ионов обуславливает возможность образования труднорастворимых солей: CaCO_3 , FeCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 , SrSO_4 , FeS .

Для предупреждения и предотвращения образования выделения осадков малорастворимых солей применяют различные химические методы ингибиторной защиты. В качестве ингибиторов солеотложения применяют [150]:

- фосфоновые кислоты;
- эфиры фосфорных кислот;
- винилидендифосфоновая кислота и ее соли;
- фосфорноватистая кислота;
- фосфонаты – эфиры и соли фосфоновых кислот;
- винилсульфоновая кислота и ее соли;
- ненасыщенные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты;
- соли и эфиры винилуксусной кислоты;
- виниловые спирты;
- винилхлорид;
- акриламид;
- водорастворимые анионные полимеры сложных эфиров акриловой, метакриловой или цианакриловой кислот.

Исходя из литературных данных [151] фосфорсодержащие ингибиторы замедляют рост кристаллов, изменяя кристаллическую решетку неорганических

солей, полимерные ингибиторы подавляют образование кристаллов солей из зародышей, а полиакрилаты адсорбируясь на поверхности кристаллов, препятствуют взаимодействию кристаллов.

Промышленные ингибиторы имеют защитный эффект ингибирования солеотложений от 75-90 % при концентрации ингибитора 5 – 30 ppm [148].

Другой причиной снижения эксплуатации систем транспорта и хранения нефти и газа является коррозия, которая приводит к экономическим потерям и нанесению вреда экологии. Средства, ежегодно затрачиваемые на проведение мероприятий по защите нефтяного оборудования от коррозии, составляют порядка 20% от стоимости оборудования [152]. Коррозия нефтепромыслового оборудования является электрохимической, вследствие присутствия в добываемой продукции минерализованной водной фазы и растворенных в ней кислорода, сероводорода и CO_2 [148].

По типу коррозионной среды выделяют : кислые и нейтральные. Коррозия в кислой среде обусловлена содержанием преимущественно продуктов сероводорода и углекислого газа, а коррозия в нейтральной среде кислородом воздуха [153].

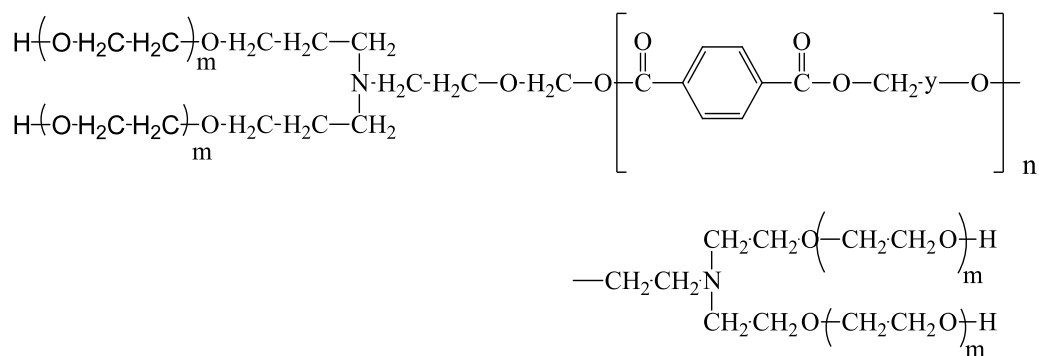
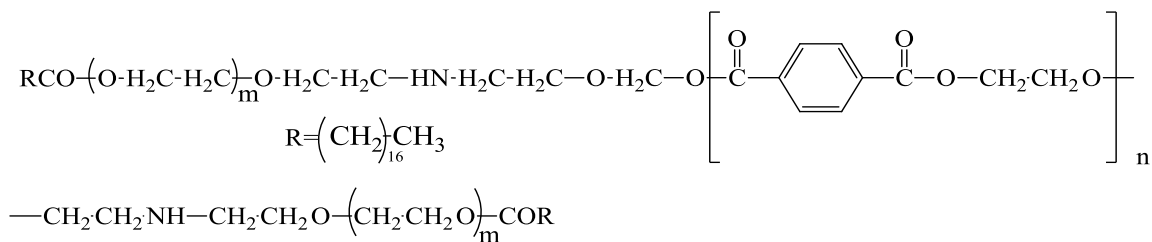
В настоящее время ингибирование внутри промыслового оборудования является основным методом защиты от внутренней коррозии [154]. В качестве ингибиторов коррозии применяют [155-156]:

- азотсодержащие реагенты (первичные амины, диамины, амидоамины, димеризованные амидо-амины, оксиэтилированные первичные амины, алкипиридины, имидазолы и др.);
- фосфорсодержащие реагенты (эфиры фосфорных кислот, фосфаты, фосфонаты и др.);
- неорганические ингибиторы (нитраты, молибдаты, хроматы);
- олигомеры акриловой и метакриловых кислот;
- морфолин и его производные;
- отходы производства капролактама;
- модифицированные отходы ПЭТ;
- прочие ингибиторы содержащие в структуре гетероатомные соединения (азот, серу, фосфор, кислород).

Обращает на себя внимание работа авторов [157] по исследованию коррозионной защиты в кислотных средах амидами терефталевой кислоты полученных деполимеризацией ПЭТ диэтаноламином (ДЭА) и триэтаноламином (ТЭА). Степень защиты в среде 1М HCl при концентрации 400 ppm составила 77,2 и 79,2 соответственно.

В работе [158] ПЭТ подвергали деполимеризации триэтаноламином, с последующей этерификацией с бромуксусной кислотой в присутствии катализатора стеарата магния. Полученный эфир бромуксусной кислоты вступал в реакцию с тиомочевинной с образованием ингибитора коррозии, применяемый в кислых средах. Степень защиты в среде 2М HCl при концентрации 400 ppm составила 87,1 %.

По данным исследования авторов работы [163] неионогенный ПАВ синтезировали на основе амидов терефталевой кислоты полученной деполимеризацией ПЭТ диэтаноламином и триэтаноламином. Далее олигомеры амидов терефлеовой кислоты вступали в реакцию с полиэтиленгликолями с различной средне весовой молекулярной массой 400, 1000 и 4000 г/моль с получением НПАВ:


$$\begin{array}{c} \text{H}-(\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C})_{\text{m}}-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{HN}-\text{H}_2\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\left[\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}\right]_{\text{n}} \\ \text{---CH}_2\text{CH}_2\text{NH---CH}_2\text{CH}_2\text{O---C}(=\text{O})\text{---O---}(\text{CH}_2)_{16}\text{CH}_3 \end{array}$$


37

материалы широкого спектра использования, в том числе для нефтепромысловой химии (деэмульгаторы, ингибиторы коррозии). Поэтому можно предложить, что проведение дальнейших работ по разработке новых путей и методов модификации продуктов деполимеризации ПЭТ с целью создания высокоэффективных реагентов является необходимой и важной как с теоретической так и с практической точки зрения.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Материалы и методы исследования

Полиэтилентерефталат - измельченная бесцветная бутылка, получена от компании КазПЭТполимер, молекулярная масса равна 46700, $t_{пл} = 256^{\circ}\text{C}$; не растворим в органических растворителях.

Полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат (Твин-80) фирмы AppliChem использовался без дальнейшей очистки, представлял собой смесь различных изомеров. Твин-80 маслянистая жидкость от светло-желтого до янтарного цвета, с приближенно $M.м. = 1310$ г/моль, $\rho^{20} = 1,07-1,31$ г/см³, растворим в амидных растворителях, спиртах, в воде, в бензоле, не растворим в минеральных маслах.

N,N-диметилфороамид (ДМФА) встряхивали с КОН, и перегоняли над СаО. Представляет собой бесцветную жидкость. Смешивается с большинством органических растворителей, за исключением углеводов. $M.м. = 73$ г/моль, $t_{кип} = 149^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,9445$ г/см³ [165].

Полифосфорная кислота (115 %) фирмы «Sigma-Aldrich» использовалась без дальнейшей очистки. Представляет смесь фосфорных кислот, вязкая, от бесцветного до светло-желтого цвета. $M.м. = 170$ г/моль, $\rho^{25} = 2,06$ г/см³, $t_{кип} = 300^{\circ}\text{C}$ [166].

Ортофосфорная кислота (85%) водный раствор фирмы «Sigma-Aldrich» использовалась без дальнейшей очистки. Бесцветная сиропообразная жидкость без запаха, растворима в этаноле, и других растворителях. $M.м. = 98$ г/моль, $t_{пл} = 40^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 158^{\circ}\text{C}$, $\rho^{25} = 1,685$ г/см³ [166].

Фосфорный ангидрид (V) фирмы «Sigma Aldrich» использовался без дальнейшей очистки. Гигроскопичный белый порошок. $M.м. = 141,94$ г/моль, $t_{кип} = 340^{\circ}\text{C}$, $\rho^{25} = 2,3$ г/см³ [166].

Пара-толуолсульфоокислота моногидрат (98,5%) фирмы «Sigma-Aldrich» использовалась без дальнейшей очистки. Представляет собой бесцветные гигроскопичные кристаллы, расплывающиеся на воздухе, растворимые в спиртах, ацетоне, амидных растворителях, в воде. $M.м. = 172$ г/моль, $t_{пл} = 104^{\circ}\text{C}$ [165].

Трипропиламин фирмы «Sigma Aldrich» использовался без дальнейшей очистки. Желтая жидкость, с резким запахом аммиака. Плохо растворим в воде, хорошо растворяется в эфирах, спиртах. $M.м. = 143,2$ г/моль, $t_{кип} = 155^{\circ}\text{C}$, $t_{пл} = -93,5^{\circ}\text{C}$, $\rho^{25} = 0,753$ г/см³ [165].

Диэтиловый эфир фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дальнейшей очистки. Растворим в этиловом спирте, бензоле, в воде. $M.м. = 74,12$ г/моль, $t_{кип} = 34,65^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,714$ г/см³ [165].

о-Ксилол фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дальнейшей очистки, смешивается со спиртами и эфирами. $M.м. = 106,17$, $t_{кип} = 144^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,8802$ г/см³ [165].

Этилацетат фирмы «Sigma-Aldrich» использовали без дополнительной очистки. Бесцветная жидкость, М.м. = 88,11 г/моль, $t_{пл} = -83,6^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 77,1^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,9001 \text{ г/см}^3$ [165].

Бензол фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дальнейшей очистки. М.м.=78,11 г/моль, $t_{пл} = 5,5^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 80,1^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,879 \text{ г/см}^3$ [165].

Ацетон фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дополнительной очистки. $t_{пл} = -95,35^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 56,24^{\circ}\text{C}$, $t_{восп} = -18^{\circ}\text{C}$, $d_4^{20} = 0,7908$, $\eta_D^{20} = 1.3558^{\circ}\text{C}$, смешивается с органическими растворителями [165].

Метанол фирмы «Sigma-Aldrich» использовался без дополнительной очистки. Хорошо смешивается с органическими растворителями. М.м =32,04 г/моль, $t_{пл} = -95,35^{\circ}\text{C}$, $t_{кип} = 64,7^{\circ}\text{C}$, $\rho^{20} = 0,7918 \text{ г/см}^3$ [165].

2.2 Приготовление растворов

Кислота хлористоводородная, раствор 0,1 Н (готовилась из фиксанала);

Натрия гидроксид, раствор 20%, 100 г натрия гидроксида растворяли в 500 мл. дистиллированной воды;

Трилон Б, раствор 0,05 моль/дм³ эквивалента, 9.307 г трилона Б помещали в мерную колбу объемом 1000 мл., приливали 150-200 мл. дистиллированной воды, растворяли при нагревании в водяной бане. После растворения охлаждали и доводили объем дистиллированной водой до метки, фильтровали [167].

Аммиачный буферный раствор pH 10. Аммония хлорида 27. г растворяли в 100 мл. воды дистиллированной, смешивали со 175 мл. аммиака водного концентрированного, приливали воду дистиллированную до объема 500 мл. [167]. Если pH полученного раствора меньше 10, приливали аммиак водный концентрированный. Если pH раствора больше 10, к нему добавляли аммония хлорид;

Магния сульфат, раствор 0,1 моль/дм³ (готовили из фиксанала) [167];

Хромоген черный специальный ЕТ-00. 0,5 г индикатора растирали в фарфоровой ступке с 50 г натрия хлорида [167];

Мурексид. 0,5 г индикатора растирали в фарфоровой ступке с 50 г натрия хлорида [167];

Для приготовленного раствора трилона Б определяли значение истинной концентрации [167]. В коническую колбу объемом 200-250 мл отмеривали пипеткой Мора 5 мл 0,1н раствора сульфата магния, добавляли 90-95 мл воды дистиллированной, 10 мл аммиачного буферного раствора, 0,1 г смеси индикатора хромогена черного ЕТ-00 с натрием хлоридом. Перемешивали до растворения и титровали приготовленным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в чисто синюю.

Согласно закону эквивалентности рассчитывают концентрацию Трилона Б:

$$N_T = \frac{N_{\text{MgSO}_4} \cdot V_{\text{MgSO}_4}}{V_T} \quad (1)$$

где : N_{MgSO_4} – концентрация раствора сульфата магния, моль/дм³ эквивалента; V_{MgSO_4} – объем раствора сульфата магния, взятый для титрования, см³; V_T – объем трилона Б, пошедший на титрование, см³.

Для приготовления растворов имитирующий состав пластовых вод, применяемых для оценки эффективности ингибирования солеотложения использовали следующие составы [167]:

- солевой состав, моделирующий карбонатные отложения: $Ca^{2+} = 1083$ мг/дм³, $Mg^{2+} = 253$ мг/дм³, $Na^+ = 11527$ мг/дм³, $HCO_3^- = 1598$ мг/дм³, $Cl^- = 19428$ мг/дм³. Для получения имитата предварительно готовятся два раствора: А и Б. Раствор А содержит кальция хлорида 3000 мг/дм³ и магния хлорида (шестиводного) 2110 мг/дм³. Раствор Б – натрия хлорида 27700 мг/дм³ и натрия гидрокарбоната 2200 мг/дм³

- солевой состав, моделирующий гипсовые отложения: $Ca^{2+} = 4911$ мг/дм³, $Mg^{2+} = 148$ мг/дм³, $Na^+ = 11623$ мг/дм³, $SO_4^{2-} = 8792$ мг/дм³, $Cl^- = 20507$ мг/дм³. Для получения имитата предварительно готовятся два раствора: А и Б. Раствор А содержит кальция хлорида 13600 мг/дм³. Раствор Б – натрия хлорида 18800 мг/дм³, магния хлорида (шестиводного) 1240 мг/дм³ и натрия сульфата 13000 мг/дм³.

Для приготовления растворов имитирующий состав пластовых вод, применяемых для оценки эффективности защиты от коррозии использовали следующие составы мг/дм³: $Ca^{2+} = 1100$, $Mg^{2+} = 380$, $HCO_3^- = 976$, $Cl^- = 14045$. Для получения имитата предварительно готовили два раствора [167]:

- раствор А содержал кальция хлорида 6092 мг/дм³ и магния хлорида (шестиводного) 6350 мг/дм³;

- раствор Б содержал натрия хлорида 36297 мг/дм³ и натрия гидрокарбоната 2687 мг/дм³.

2.3 Химический рециклинг полиэтилентерефталата

Методика проведения реакции гликолиза полиэтилентерефталата

В трехгорловую колбу, оснащенную мешалкой, обратным холодильником, термометром, помещали полиэтилентерефталат (ПЭТ), этиленгликоль в мольном соотношении 1:10 соответственно и ацетат натрия (1 % масс.) от массы ПЭТ. Реакцию деполимеризации проводили в токе аргона. Температура процесса составляла 180-190°C, время 5 ч. Продукты реакции охлаждали до комнатной температуры, затем промывали горячей водой через стеклянный фильтр. Фильтрат помещали в холодильник при температуре 5°C на 48 часов, с целью осаждения мономера (БГЭТ). После осаждения БГЭТ, снова отфильтровывали и просушивали при температуре 40°C до постоянной массы. Степень превращения ПЭТ достигался более 95%.

Методика проведения реакции аминоллиза полиэтилентерефталата

В трехгорловую колбу, оснащенную мешалкой, обратным холодильником, термометром, помещали полиэтилентерефталат (ПЭТ), моноэтаноламин в мольном соотношении 1:6 соответственно и ацетат натрия (1 %масс.) от массы ПЭТ. Реакцию деполимеризации проводили в токе аргона.

Температура процесса составляла 170-175°C, время 5 ч. Продукты реакции охлаждали до комнатной температуры, затем промывали горячей водой через стеклянный фильтр. Фильтрат помещали в холодильник при температуре 5 °C на 48 часов, с целью осаждения мономера БГЭТА. После осаждения БГЭТА, снова отфильтровывали и просушивали при температуре 40°C, до постоянной массы. Степень превращения ПЭТ достигался более 92%.

2.4 Синтез неионогенных ПАВ

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром помещали 0,1 моль N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата, паратолуолсульфокислоту (0,007 моль) и приливали 0,1 моль полиоксиэтиленсорбитан моноолеата. Реакцию проводили в токе аргона. Температура процесса составляла 190-195°C, время 5 ч. В связи с тем, что катализатор содержался в незначительном количестве, то удаление было затруднено, в связи с чем, катализатор после реакции не удалялся. Выход продуктов составил 96% [169-174171].

2.5 Синтез эфиров фосфорных кислот

Методика фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата полифосфорной кислотой

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода аргона помещали 0,1 моль БГЭТ, 0,2 моль диметилформамида нагревали до 70 °C, до полного растворения. При постоянном перемешивании добавляли 0,1 моль полифосфорной кислоты (в расчете на P₂O₅) и температуру поднимали до 140°C. Время реакции 5 ч. Процесс фосфорилирования полифосфорной кислотой контролировали с помощью ³¹P-ЯМР спектроскопией. Реакционный раствор охлаждали до температуры 80 °C и приливали воду с целью гидролиза полифосфорной кислоты, пиррофосфатов БГЭТ. Гидролиз проводили в течение 3 часов. Экстракцию ДМФА проводили при помощи делительной воронки. Водный раствор реакционной массы поместили в делительную воронку, а затем промывали дихлорэтаном. Воду отгоняли на роторном испарителе. Для удаления остатков ортофосфорной кислоты реакционную массу растворили в метаноле, поместили в делительную воронку, прилили диэтиловый эфир и отмывали сначала 0,1 н раствором соляной кислоты, а затем водой. В делительной воронке отделили верхний слой содержащий диэтиловый эфир и эфиры фосфорной кислоты от нижнего. Диэтиловый эфир отгоняли на роторной испарителе, продукт сушили в лиофильной сушке. Выход эфиров фосфорных кислот составил 30% [174].

Методика фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата ортофосфорной кислотой

Экстрактор Сокслета устанавливали на круглодонную колбу, в которой находился экстрагирующий растворитель (бензол) для удаления образующейся воды, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и

трубкой для ввода аргона. В Сокслет засыпали молекулярные сита размером 2-4°А. В колбу помещали 0,1 моль N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата, приливали 1,0 моль диметилформаида, 0,2 моль ортофосфорной кислоты, 0,1 моль трипропиламина и 50 мл бензола. Температура реакции 140-145°С, время реакции 5 часов. Вода, образованная в ходе процесса реакции, связывалась в азеотропную смесь с бензолом и удерживалась на молекулярных ситах. Процесс фосфорилирования ортофосфорной кислотой контролировали с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопией. По окончании реакции, бензол и диметилформамид отгоняли на ротационном испарителе. Продукты переводили в соли натрия, раствором 0,1н NaOH, щелочь отмывали этиловым спиртом. Полученный продукт сушили до постоянного веса. Выход эфиров фосфорных кислот составил 16%.

Методика фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата фосфорным ангидридом (V)

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода аргона, помещали 0,1 моль БГЭТ, 0,5 моль диметилформаида при постоянном перемешивании поднимали температуру до 70 °С. Колбу с растворенным БГЭТ охлаждали в холодильной камере при температуре 5°С в течение 30 минут. После охлаждения к реакционной массе при постоянном перемешивании присыпали 0,1 моль фосфорного ангидрида. Температуру постепенно поднимали до 110°С, время реакции 5 часов. Процесс фосфорилирования фосфорным ангидридом контролировали с помощью ^{31}P -ЯМР спектроскопией. После охлаждения до комнатной температуры, ДМФА экстрагировали этилацетатом. Выход эфиров фосфорных кислот составил 93%.

Методика фосфорилирования N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида полифосфорной кислотой

В трехгорловую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода аргона помещали 0,1 моль БГЭТА, 0,2 моля диметилформаида при постоянном перемешивании нагревали до 90°С до полного растворения. При постоянном перемешивании добавляли 0,1 моль полифосфорной кислоты (в расчете на P_2O_5) и температуру поднимали до 140°С, время реакции 6 часов. После полного охлаждения, продукт оседал на дно колбы, ДМФА сливали. С целью гидролиза полифосфорной кислоты к реакционной массе добавили дистиллированную воду, процесс проводили при температуре 80°С в течение 3 часов. Продукт растворяли в метаноле. После приливали дихлорэтан, с целью экстракции остатков ДМФА. Непрореагировавший БГЭТА отфильтровывали, а воду отгоняли. Продукт отмывали метанолом и высушивали. Выход эфиров фосфорных кислот составлял 87%.

2.6 Физико-химические исследования мономеров ПЭТ, синтезированных НПАВ и эфиров фосфорных кислот

Исследование физико-химических свойств мономеров полиэтилентерефталата, а также синтезированных поверхностно-активных веществ проводились в Университете Коннектикута (США), Университете Лотарингии (Франция), Лаборатории Инженерного профиля КазННТУ с применением методов: ЯМР, ИК, СЭМ, ДСК, ТГА.

^1H -, ^{13}C -, ^1H - ^1H COSY, ^{31}P - ЯМР спектры были получены в дейтерированных растворителях (диметилсульфоксид, вода) на спектрометре Bruker Avance 300 и 400 Mhz;

ИК-спектры с преобразованием Фурье N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата, продуктов фосфорилирования БГЭТ, БГЭТА и НПАВ снимали на спектрометре марки Cary 660 FTIR в диапазоне 4000-400 cm^{-1} при комнатной температуре. Образцы готовили в таблетке с KBr;

Характеристическая вязкость образцов полиэтилентерефталата была измерена в вискозиметре Уббелюде ($d=0,73$ мм, $K=0,77 \cdot 10^3$ $\alpha=0,95$) при температуре 25°C в м-крезоле, [175]. Характеристическую вязкость определяли по уравнению Соломона-Куита [67].

$$[\eta] = \frac{(2 \left(\frac{t}{t_0} - \ln \frac{t}{t_0} - 1 \right))^{1/2}}{c} \quad (2)$$

где: c –концентрация, t - время истечения раствора, t_0 - время истечения растворителя.

Среднюю молекулярную массу (M_n) определяли по уравнению Марка-Хаувинка [176]:

$$M_n = \sqrt[\alpha]{\frac{[\eta]}{K}} \quad (3)$$

Где α и K -константы для системы полимер-растворитель ;

Растворимость и устойчивость растворов ПАВ при 25 °С оценивали визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете сразу после приготовления и периодически в течение интервала времени от 2 ч. до 3 сут. Если по истечении 3 дней раствор сохранял прозрачность, то ПАВ в данном растворителе считался растворимым и использовался в дальнейших исследованиях. Если наблюдалось выпадение осадка, отделение ПАВ в отдельную фазу или помутнение раствора («высаливание»), исследования ПАВ в данном растворителе не продолжали [177];

Поверхностное натяжение водных растворов неионогенных ПАВ на границе раздела жидкость-воздух измеряли методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на тензиометре фирмы Kruss. Принцип действия данного прибора заключался, в определении силы, прикладываемой для отрыва кольца с поверхности раздела

фаз. Измерения проводили в термостатируемой ячейке при температуре 25°C, с погрешностью измерения порядка 1 % [178];

Расчет гидрофильно-липофильного баланса вели по следующей формуле Гриффина [179]:

$$\text{ГЛБ} = 20 \cdot \frac{M_{\text{Г}}}{M} \quad (4)$$

где : $M_{\text{Г}}$ молекулярная масса гидрофильной части молекулы, M молекулярная масса всей молекулы

Термостабильность анализируемых растворов ПАВ (концентрация ПАВ от 0,01 до 0,12 % масс.) в различных растворителях оценивали визуально на фоне листа белой бумаги в проходящем свете после 3-часового термостатирования при температуре 60 °С. Признаком термостабильности образца ПАВ в выбранном растворителе являлось отсутствие расслоения или осадкообразования и сохранение раствора прозрачным [177].

Термогравиметрический метод анализа N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата, неионогенных ПАВ осуществлялся на термическом анализаторе NETZSCH TG 209F1 Libra. Скорость нагрева составляла 10°C в минуту в атмосфере инертного газоносителя аргона. Диапазон исследуемых температур начинался с 25°C до 500°C.

Исследование термических свойств неионогенных ПАВ, проводилось на дифференциально-сканирующем калориметре SENSYS EVO (Франция), скорость нагрева 10°C в минуту. Исследования проводили в инертной атмосфере.

Сканирующую электронную микроскопию снимали на электронном микроскопе JEOL JSM-6490LV. Съемку изображений минеральных отложений солей до и после обработки эфирами фосфорных кислот получали с использованием детектора вторичных электронов в режимах высокого и низкого вакуума при разрешении прибора в 100 µm.

Кинетические исследования процессов фосфорилирования БГЭТ и БГЭТА проводили на приборе Bruker Avance 400 Mhz и Bruker Avance 300 Mhz. Реакционные пробы отбирали каждый 30 минут затем приливали дейтерированную воду и снимали ³¹P ЯМР спектры . Для расчетов в качестве реперной точки принимали пик в области 0.0 ppm относящийся к ортофосфорной кислоте. Выход продуктов реакции фосфорилирования рассчитывали из отношений площадей интегрированных пиков.

2.7 Анализ структурно-группового состава нефти

Методика определения содержания асфальто-смолистых веществ

Исследования содержания асфальто-смолистых веществ в нефти месторождения Узень определяли по ГОСТ 11858-66 [180].

Методика определения содержания парафинов. Метод А [181].

Содержание парафинов в нефти определяли по ГОСТ 11851-85. Сущность метода А заключается в предварительном удалении асфальтово-смолистых веществ из нефти, их экстракции и адсорбции с последующим выделением парафина смесью ацетона и толуола при температуре минус 20°С.

2.8 Тест на деэмульсацию

Оценку деэмульгирующей эффективности синтезированного продукта конденсации N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитан-моноолеатом осуществляли на водонефтяной эмульсии с помощью процедуры боттл тест. В пробирку заливали водонефтяную эмульсию объемом 100 мл и помещали в термостат при температуре 60°С. Через 15 минут в пробирку приливали деэмульгатор в количестве 50 г/т, 100 г/т, 150 г/т и 200 г/т, смешивали и помещали в термостат при температуре 60°С на один час. Количество выделенной воды измеряли по шкале пробирки через 5, 10, 20, 40 и 60 минут соответственно. Степень деэмульсации рассчитывали по формуле:

$$Z\% = \frac{V}{V_0} \cdot 100\% \quad (5)$$

где: Z - степень деэмульсации, %;

V- объем выделившейся воды, мл,

V₀ – объем взятой водонефтяной эмульсии, мл.

2.9 Методика оценки эффективности ингибирующей способности эфиров фосфорных кислот БГЭТ и БГЭТА на отложения карбонатов кальция и сульфатов кальция в статических условиях

Оценка эффективности, ингибирующей способности ингибиторов на отложения солей карбонатов кальция и сульфатов кальция в статических условиях проводили по СТ-17-03-02 [167]. Статический лабораторный метод испытания ингибиторов солеотложений заключается в осаждении нагретом из исследуемой воды CaCO₃ и CaSO₄ без и в присутствии ингибитора солеотложений. В данной работе использовали имитаты пластовых вод хлоридно-кальциевого и сульфат-кальциевого типов.

Эффективность ингибиторов солеотложения определяли при концентрациях 10, 30, 50, 70, 100, 150 и 200 ppm. В бутылки емкостью 250 мл вносили 50 мл раствора 1, добавляли раствор ингибитора, затем приливали 50 мл раствора 2. Колбы закрывали крышками и термостатировали при температуре 75 °С в течение 5 часов. Затем пробы фильтровали и определяли содержание свободных ионов кальция. В конические колбы отбирали 10 мл фильтрата, добавляли 40 мл дистиллированной воды, 2,5 мл 20%-ного раствора натрия гидроксида и 10-15 мг смеси мурексида и натрия хлорида. Содержание ионов кальция рассчитывали по формуле:

$$X = \frac{V_t \cdot N_t \cdot 20.04 \cdot 1000}{10} \quad (6)$$

где: V_t – объем трилона Б, пошедшего на титрование, мл;
 N_t – молярная концентрация эквивалента раствора трилона Б, моль/дм³ эквивалента;
 10 – объем, взятый для титрования;
 20,04 – молярная масса эквивалента иона кальция, г/моль.
 Для сравнения параллельно проводили опыт без добавления ингибитора.

Эффективность действия ингибитора солеотложения ($\mathcal{E}_{\text{исо}}$, %) определяли по формуле:

$$\mathcal{E}_{\text{исо}} = \frac{C_p - C_x}{C_0 - C_x} \cdot 100\% \quad (7)$$

где: C_x – содержание ионов кальция в пробе, не содержащей ингибитор, мг/дм³;
 C_p – содержание ионов кальция в пробе, содержащей ингибитор, после термостатирования, мг/дм³;
 C_0 – содержание ионов кальция в исходном растворе, мг/дм³.

2.10 Оценка коррозионной защиты синтезированными ингибиторами в минерализованной среде

Согласно требованиям ГОСТ 9.506-87 использовался гравиметрический и электрохимические методы исследования [182]. Гравиметрические испытания основаны на методе измерения потери массы образцов после выдержки в минерализованной среде. Второй метод на измерение токов коррозии при малых величинах поляризации контрольных электродов [183]. Применение этих методов исследований позволяет получить более объективную информацию о поведении ингибиторов в минерализованной среде.

Метод гравиметрии

Испытания проводили в лабораторных условиях по методике [167]. В качестве рабочей среды использовали имитат пластовой воды. Скорость коррозии (p), степень защиты стали от коррозии (Z) определяли в соответствии с формулами (1) и (2):

$$p = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (8)$$

где $m_1 - m_2$ – изменение массы, г;
 S – площадь образца, м²;
 t – время испытания, ч.

$$Z = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \cdot 100\% \quad (9)$$

где p_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/м² ч;
 p_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/м² ч.

Метод снятия поляризационных кривых

Принцип электрохимического метода заключался в определении мгновенной скорости коррозии металла в испытуемых, не ингибированных и ингибированных средах путем измерения сопротивления линейной поляризации [167].

Потенциодинамические поляризационные измерения проводили на потенциостате «Autolab PGSTAT 302 N» в термостатируемой трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали сталь марки ст.3 ($d=1\text{ мм}$), а в качестве вспомогательного электрода (counter electrode) использовали платиновый электрод. Измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода (reference electrode) сравнения в насыщенном растворе KCl ($E=+203\text{ мВ}$), потенциалы приведены относительно данного электрода. В качестве рабочей среды использовали имитат пластовой воды. Перед измерениями поверхность электрода тщательно зачищали и полировали, затем обезжиривали ацетоном, промывали водой и сушили. Электроды погружали в исследуемый рабочую среду и выдерживали до установления стационарного потенциала. Устанавливали скорость развертки потенциала 15 мВ/с , начальные и конечные значения потенциала. Полученные графические данные обрабатывали используя программное обеспечение Nova 1.10.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Раздел посвящен синтезу новых реагентов комплексного действия на основе продуктов деполимеризации бытовых отходов полиэтилентерефталата, путем конденсации N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата с полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом, полифосфорной кислотой, фосфорным ангидридом, ортофосфорной кислотой, конденсации N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида с полифосфорной кислотой, а также изучение способностей разработанных реагентов к разрушению водонефтяной эмульсии, ингибированию коррозии и солеотложения.

3.1 Полиэтилентерефталат

В работе для рециклинга использовали, переработанные во флексы твердые бытовые отходы полиэтилентерефталата (преимущественно ПЭТ бутылки).

ПЭТ-флексу промывали раствором едкого натрия, затем водой и сушили до постоянной массы.

Сравнительные исследования физико-химических свойств первичного ПЭТ и ПЭТ флексы приведены в таблице 5.

Анализ данных ДСК-кривых (рисунок 4 –6) приведенных в таблице 5 свидетельствует, что температура плавления и температура стеклования первичного ПЭТ ниже, чем ПЭТ-флексы. Температура плавления ПЭТ-флексы составляла 256°C, температура стеклования 88°C (рисунок 4), для первичного ПЭТ температура плавления составляла 242-244 °C в зависимости от страны производителя (рисунок 5 - 6), вероятно это обусловлено способом изготовления ПЭТ изделий, так и содержанием кристаллической и стеклообразной аморфной фазы в полимере, которое зависит от скорости охлаждения расплава полимера при изготовлении ПЭТ бутылок, пленок, упаковочного материала и т.д.

ПЭТ-флекса в отличие от первичного полиэтилентерефталата характеризуется меньшим значением средневесовой молекулярной массы 46700 а.е.м., по сравнению с молекулярной массой первичного ПЭТ производства Китай 52500 а.е.м., Корея 55134 а.е.м. [6].

Таблица 5 – Физико-химические свойства первичного ПЭТ и ПЭТ-флексы

	М.М	T _{пл}	T _{стекл.}
ПЭТ-первичный (Китай)	52500	242	-
ПЭТпервичный (Корея)	55134	244	86
ПЭТ-флекса (КазПЭТ полимер)	46700	256	88

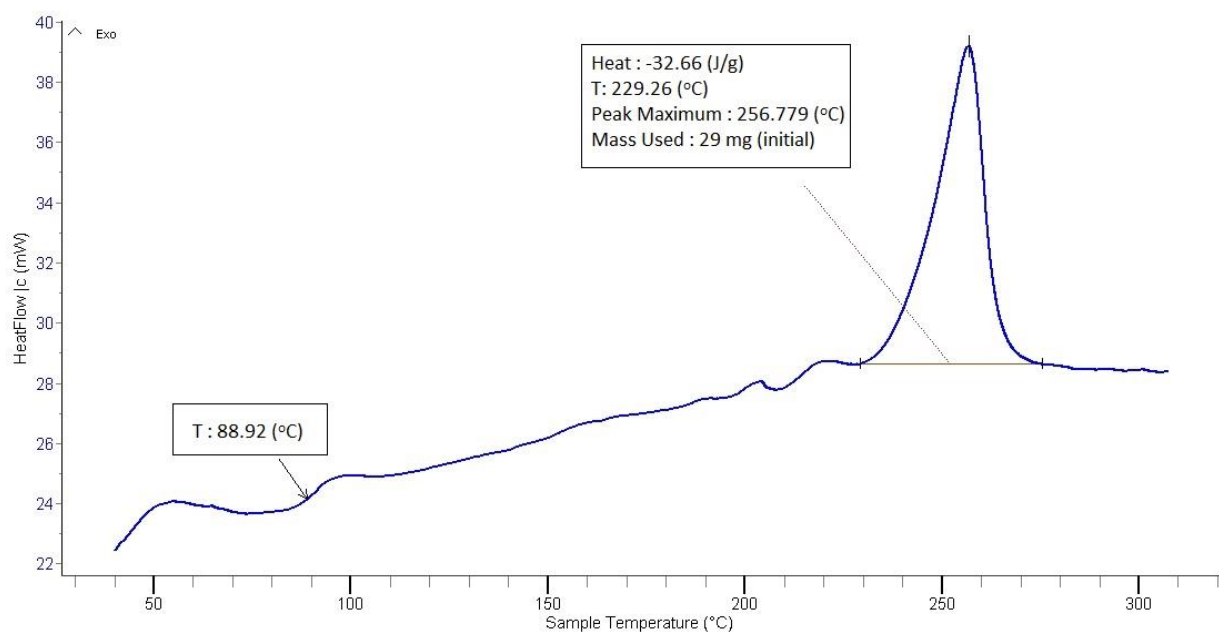


Рисунок 4 – ДСК кривая ПЭТ- флексы (производитель КазПЭТ полимер)

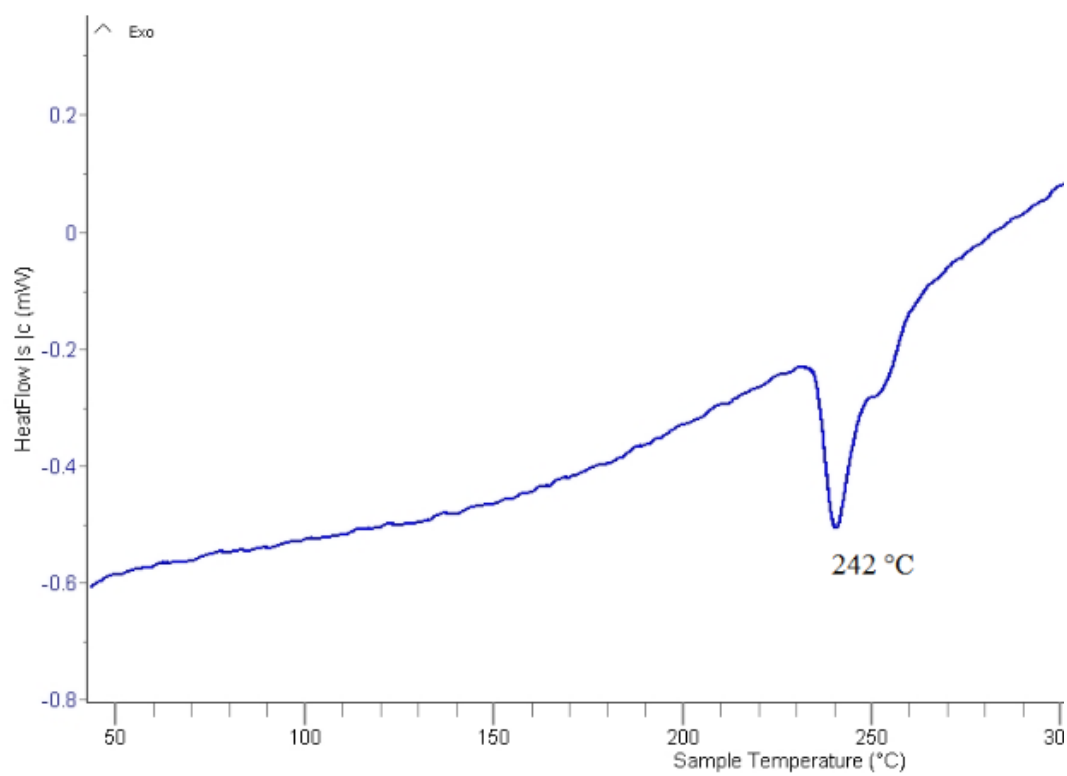


Рисунок 5 – ДСК термограмма ПЭТ (производитель Китай)

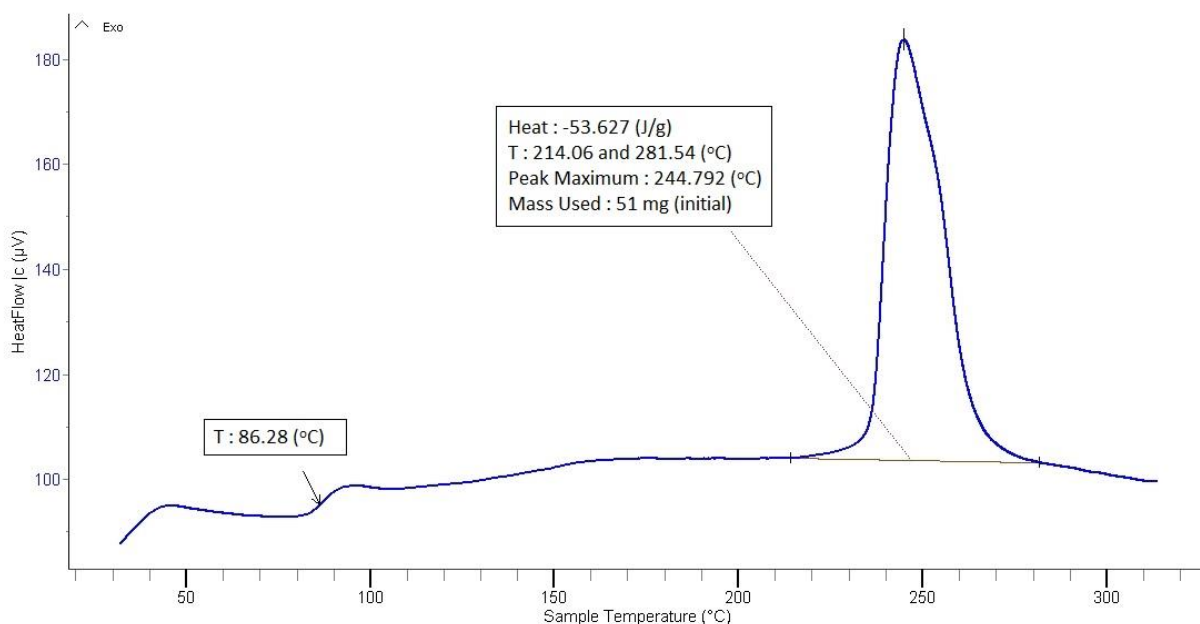


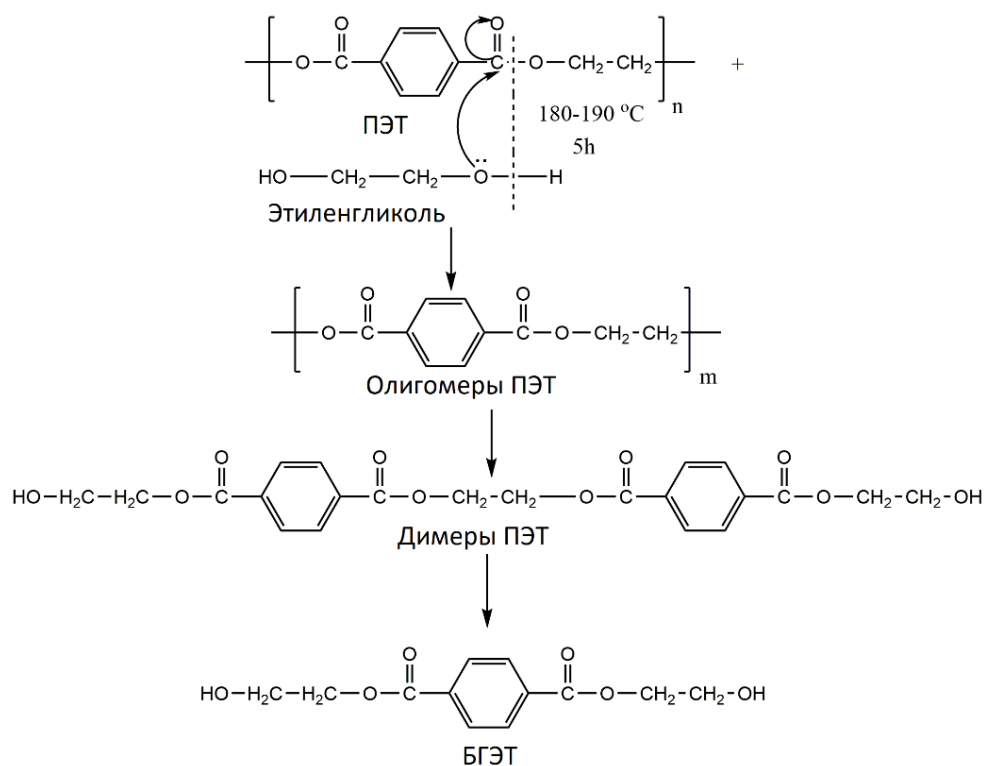
Рисунок 6 – ДСК термограммы ПЭТ (производитель Корея)

Отмечается [185], что уменьшение средневесовой молекулярной массы после механического способа переработки (экструзия и гранулирование) происходит из-за реакции расщепления цепи, вызванной присутствием воды и следов кислотных примесей, что в итоге приводит к ухудшению свойств полиэтилентерефталата. Поэтому перед исследователями стоит проблема по поиску новых, более лучших способов переработки вторичного ПЭТ сырья с целью получения перспективных материалов.

В качестве основного метода переработки полиэтилентерефталата был выбран химический способ (гликолиз и аминолиз) как наиболее рациональный и безопасный способ. Как отмечалось в главе 1.2 важной особенностью химического способа утилизации бытовых отходов ПЭТ является получение мономеров N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата (БГЭТ) и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида (БГЭТА) ценных продуктов для нефтехимического синтеза.

3.2 Гликолиз ПЭТ до N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата

В литературе описан [129, 182] механизм химической деструкции (разложение) ПЭТ этиленгликолем, согласно которому разрушение полимерной цепи ПЭТ происходит за счет процесса гликолиза сложноэфирной группы полимера при нуклеофильной атаке молекул этиленгликоля. Гидроксильная группа этиленгликоля образует связь с карбонильной группой сложного полиэфира, расщепляя цепь на олигомеры, димеры и БГЭТ. Общая схема процесса гликолиза представлена ниже.



В наших исследованиях мономер БГЭТ был использован для создания новых реагентов, и получен согласно методике описанной в разделе 2.3.

С целью подтверждения структуры полученного мономера были проведены ^1H -, ^{13}C - ЯМР, ИК спектроскопические анализы (рисунок 7–9).

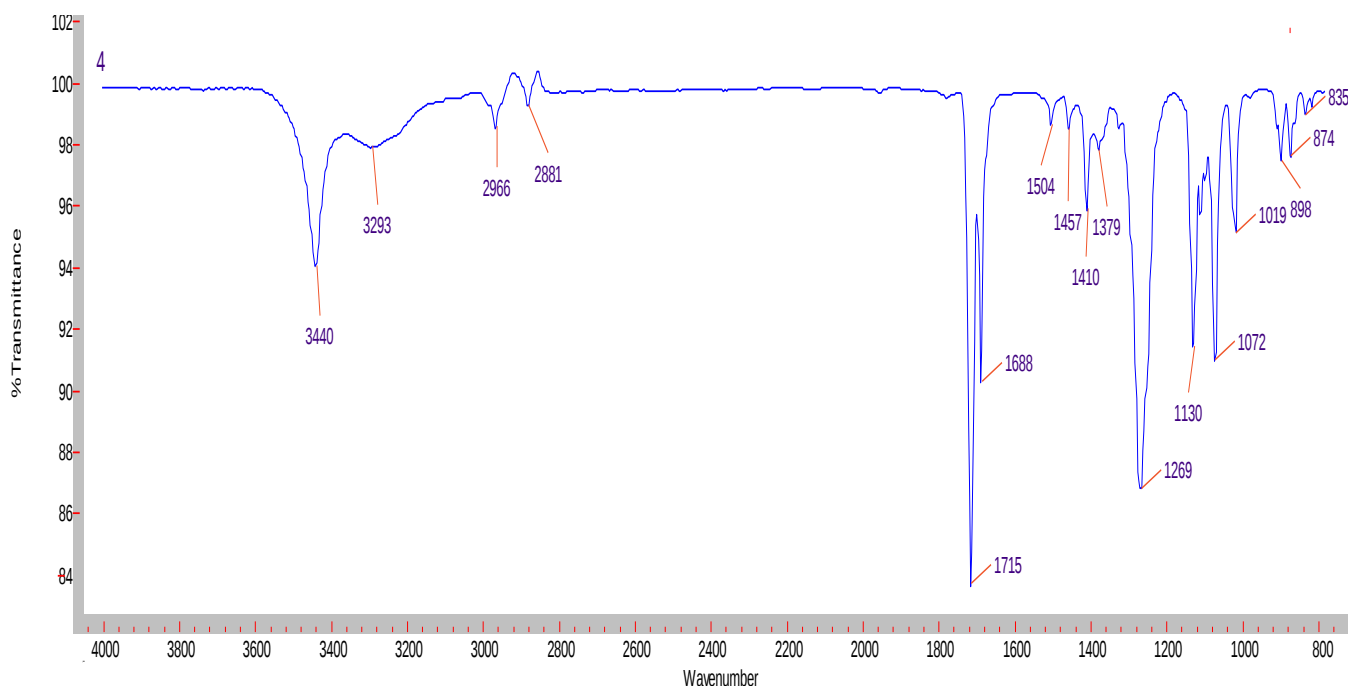


Рисунок 7 – Ик-спектр N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата

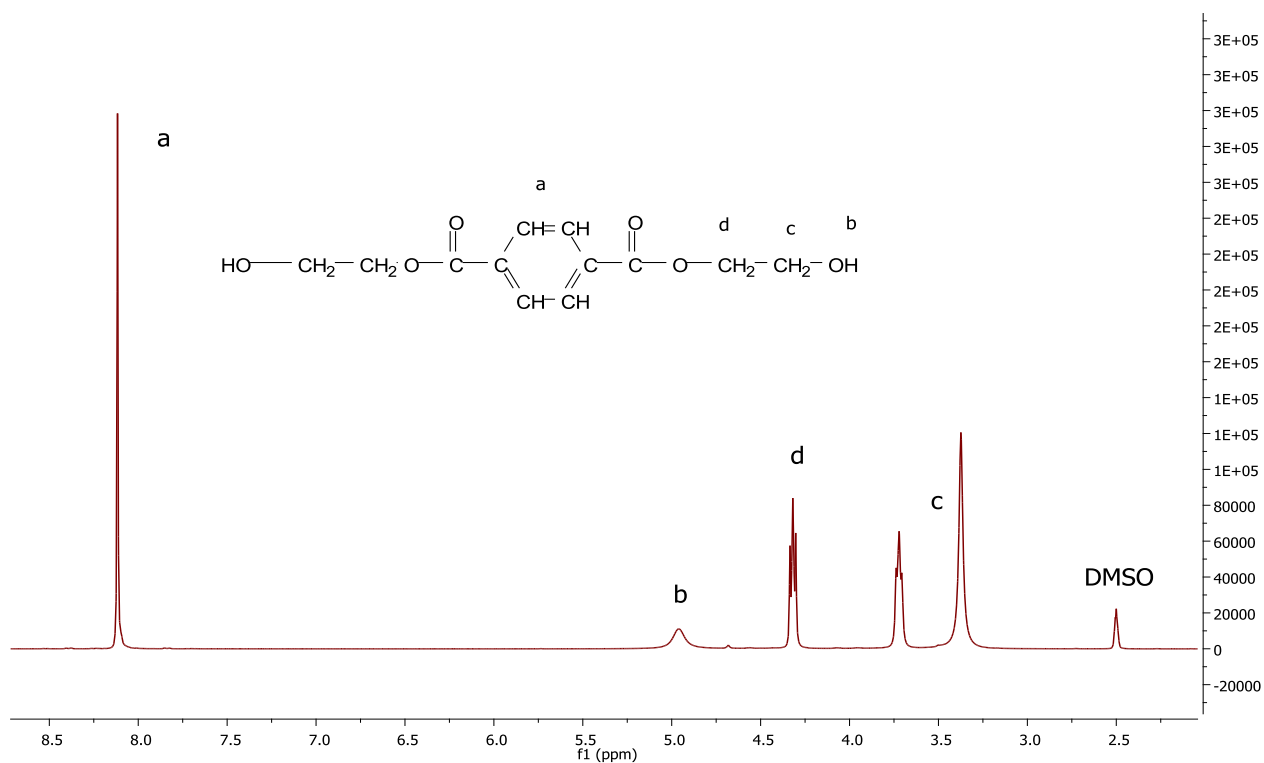


Рисунок 8 – ¹H- ЯМР спектр БГЭТ в d6-ДМСО

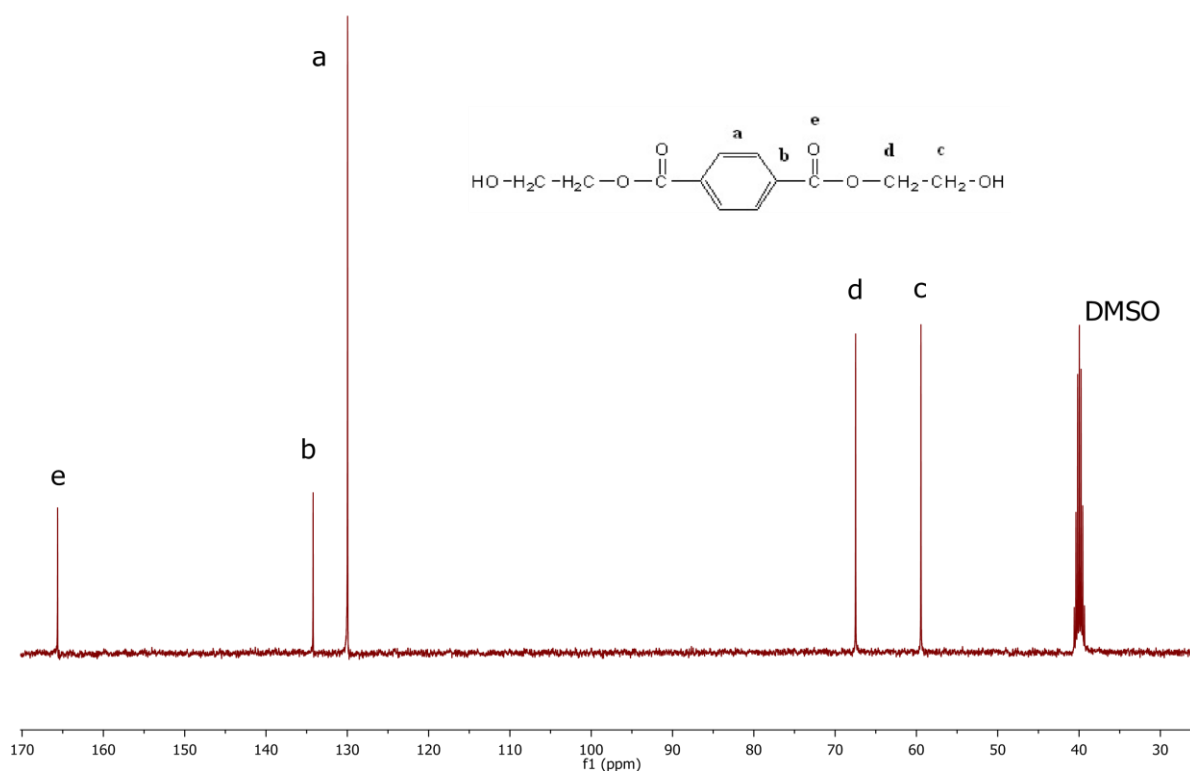


Рисунок 9 – ¹³C- ЯМР спектр БГЭТ в d6-ДМСО

ИК-спектр БГЭТ представлен на рисунке 7. В спектре БГЭТ в области 3440 см⁻¹ наблюдались полосы с большой интенсивностью, которые отнесены к валентным колебаниям групп ОН. Полосы поглощения 2966 см⁻¹, 1410 см⁻¹

отнесены к колебаниям C-H связей в CH_2 группах. Наличие полосы поглощения при 1504 см^{-1} соответствовало плоскостным колебаниям углеродного скелета (C=C) ароматических соединений. Полосы поглощения при 1379 см^{-1} , 1130 см^{-1} соответствовали валентным колебаниям терефталатов, при 1715 см^{-1} находилась полоса поглощения, отнесенная к колебаниям связи (C=O) [174].

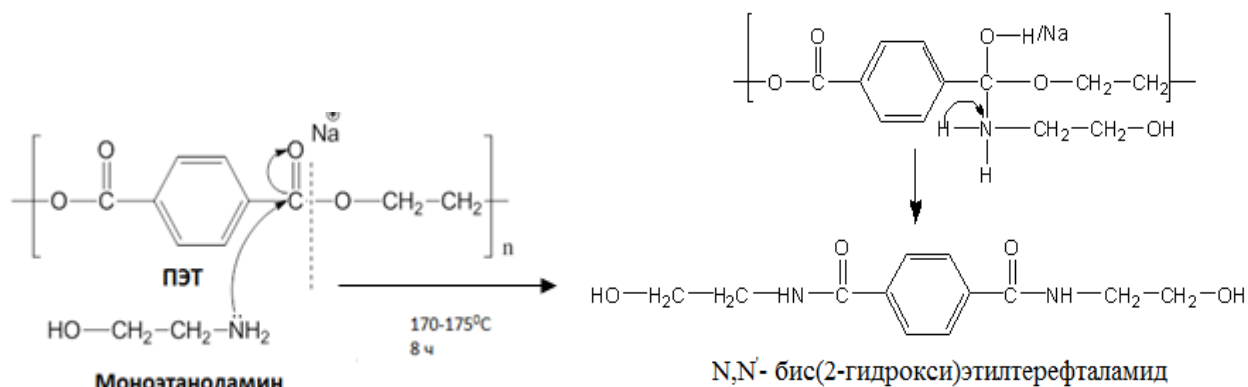
Структура синтезированного БГЭТ была также подтверждена методом ^1H - , ^{13}C - ЯМР спектроскопией (рисунок 8 - 9). Был снят и расшифрован ^1H -ЯМР спектр БГЭТ. Пик в области 8,11 (а) ppm отнесен к метиленовым протонам в бензольном кольце, 4,31 ppm (б) к протонам в гидроксильной группе в $-\text{OH}$. Пик в области 3,36 ppm (с) отнесен к протонам в метиленовой групп в $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Пик в области 3,72 ppm (д) соотносится к протонам в группе $\text{COO}-\text{CH}_2-$. Данные значения спектра ЯМР коррелируют со значениями в описанных в литературе [105].

Был снят и расшифрован ^{13}C -ЯМР спектр БГЭТ (рисунок 9). Пик в области 130 ppm (а) отнесен к колебаниям углерода в бензольном кольце. Пик в области 165 ppm (с) отнесен к колебаниям углерода в сложноэфирной части молекулы. Пик в области 67 ppm (д) отнесен к колебаниям углерода в связи $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$. Пик в области 59 ppm (с) к колебаниям углерода в связи $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Пик в области 134 ppm (б) колебания углерода в связи бензольное кольцо со сложной эфирной частью молекулы.

Таким образом основываясь на данных ИК-, ^1H -, ^{13}C - ЯМР спектроскопии, можно сделать вывод о том, что в результате осуществленного синтеза получен $\text{N,N}'$ - бис(2-гидрокси)этилтерефталат высокой чистоты.

3.3 Аминолиз ПЭТ до $\text{N,N}'$ - бис(2-гидрокси)этилтерефталамида

Реакцию деполимеризации ПЭТ моноэтаноламином проводили по методике описанной в разделе 2.3. В процессе аминолиза ПЭТ моноэтаноламином, отмечается [86,89] образование побочных продуктов, таких как этиленгликоль, димеры полиэтилентерефталата, олигомеры ПЭТ [94]. Согласно данным авторов [93,86] схему механизма реакции аминолиза ПЭТ моноэтаноламином можно представить в следующем виде:



Опираясь на данные и методику, описанную в работах [94-89] и приведенной в экспериментальной части 2.3 был осуществлен синтез БГЭТА. Для доказательства структуры состава и чистоты конечного продукта были привлечены методы: ИК-; ^1H -, ^{13}C - ЯМР спектроскопии (рисунок 10 – 12). На ИК-спектре (рисунок 10) БГЭТА в области 3290 см^{-1} и 1053 см^{-1} наблюдались полосы с большой интенсивностью, которые отнесены к валентным колебаниям групп ОН. Полосы поглощения при 1319 см^{-1} , 1554 см^{-1} , 3371 см^{-1} соответствовали деформационным колебаниям амидной группы ($-\text{N-H}$).

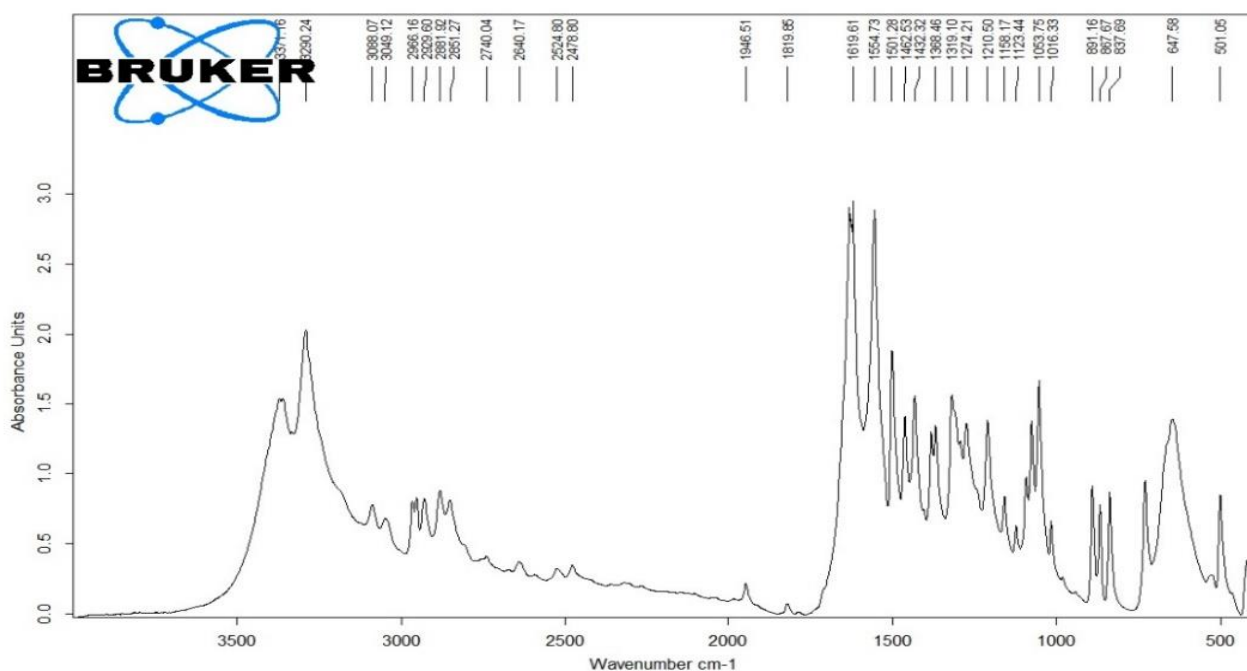


Рисунок 10 – Ик-спектр БГЭТА

На ^1H - ЯМР спектре (рисунок 11) область 7,92 (а) ppm была отнесена к метиленовым протонам в бензольном кольце, 8,52 (b) ppm к протону в амидной группе, 4,74 ppm (e) к протонам в гидроксильной группы $-\text{OH}$, 3,54 ppm (d) к протонам в метиленовой группе в $-\text{CH}_2-\text{OH}$, 3,36 ppm (c) к протонам в группе $\text{COO}-\text{CH}_2-$.

В спектре ^{13}C - ЯМР (рисунок 12) БГЭТА пик 127 ppm (a) отнесен колебаниям углерода в бензольном кольце. Пик в области 165 ppm (c) отнесен к колебаниям углерода в сложноэфирной части молекулы. Пик в области 60 ppm (d) отнесен к колебаниям углерода в связи $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$. Пик в области 42,8 ppm (e) к колебаниям углерода в связи $-\text{CH}_2-\text{OH}$. Пик в области 138 ppm (b) к колебаниям углерода в связи бензольное кольцо со сложной эфирной частью молекулы.

Таким образом на основании данных ^1H - и ^{13}C - ЯМР спектроскопии и сравнение полученных результатов с литературными источниками [86,89] был сделан вывод о том, что в результате реакции аминолиза ПЭТ моноэтаноламинол получен $\text{N,N}'$ - бис(2-гидрокси)этилтерефталамид высокой чистоты.

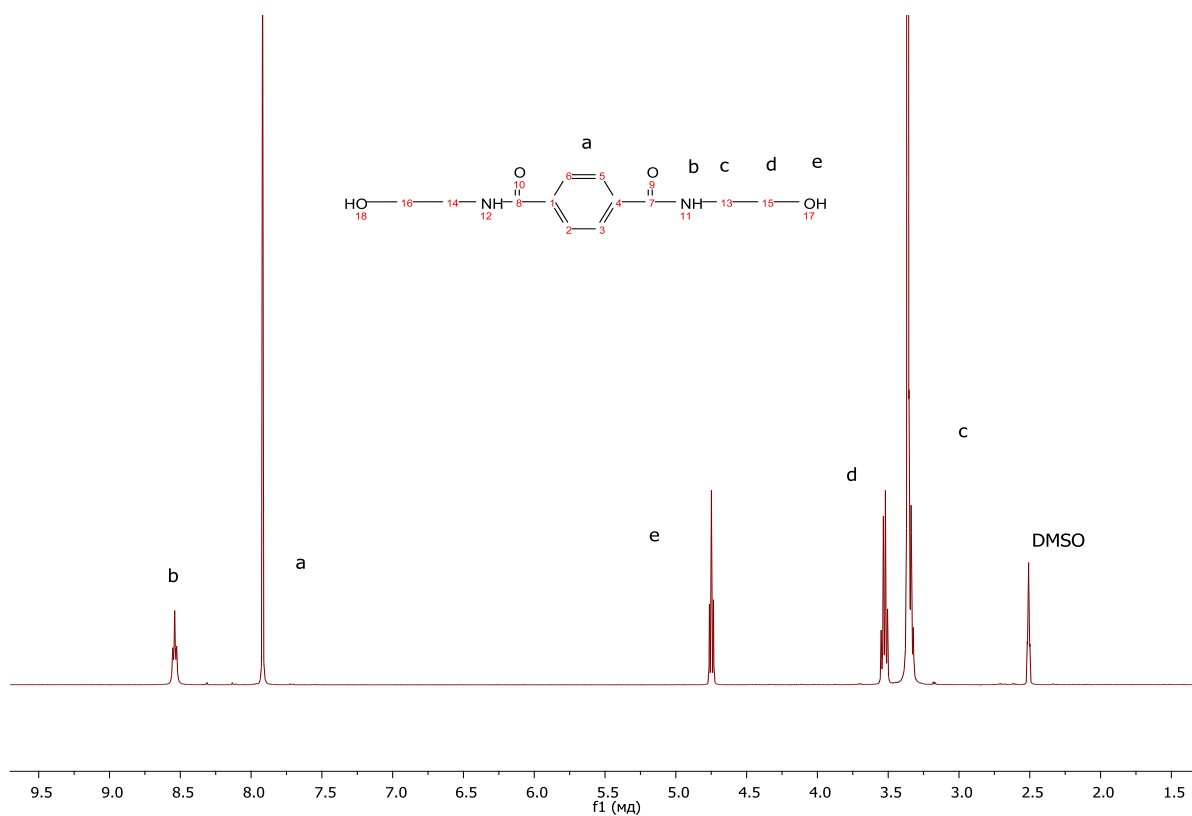


Рисунок 11 – ¹H- ЯМР спектр БГЭТА в d6-ДМСО

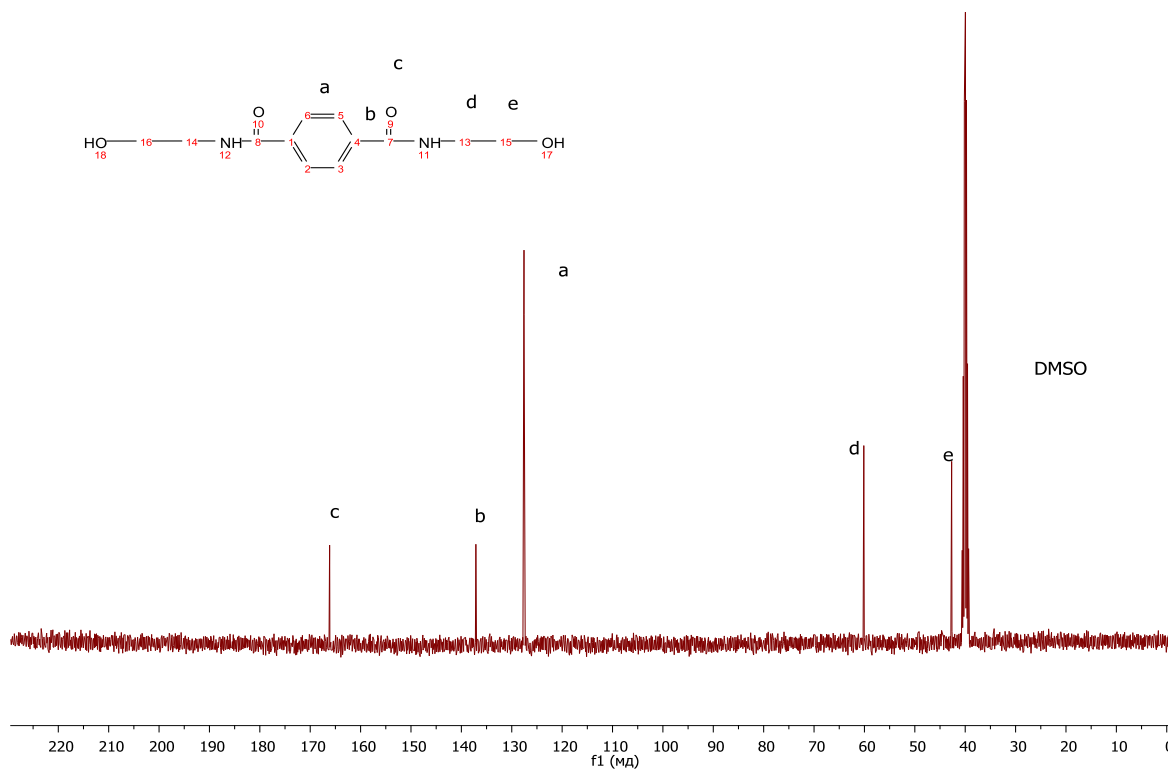


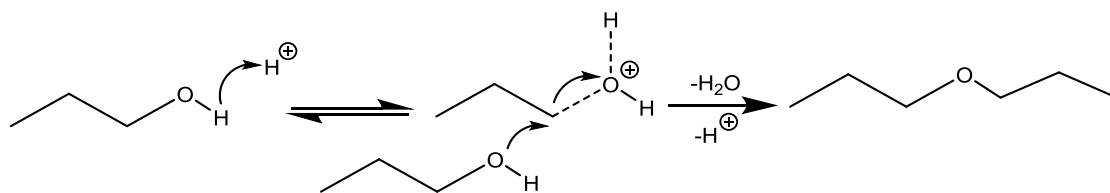
Рисунок 12 – ¹³C- ЯМР спектр БГЭТА в d6-ДМСО

3.4 Исследование состава и свойств, синтезированного эфира полиоксиэтиленсорбитанамоноолеата БГЭТ

Предварительные исследования позволили определить пути поиска сырья и условий синтеза новых эффективных неионогенных поверхностно-активных веществ, используемых на нефтепромыслах [186]. Неионогенные ПАВ (НПАВ) привлекают внимание тем, что имеют низкое значение критической точки мицеллообразования (ККМ), устойчивы при высоких концентрациях солей, мультивалентной катионной сопротивляемости, высоким температурам и т.д. [188]. В число НПАВ, применяемых на нефтепромыслах входят этоксилированные спирты и их модификации, этоксилаты алкилфенолов и алканоламиды жирных кислот.

В работе синтез НПАВ проводили методом каталитической этерификацией между оксиэтилированным спиртом и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталатом.

Изучение данных технической и патентной литературы [189-190] позволило сделать вывод о том, что в большинстве случаев кислотно-каталитическая этерификация с образованием несимметричных эфиров из двух спиртов протекает по механизму S_N2 -замещения:



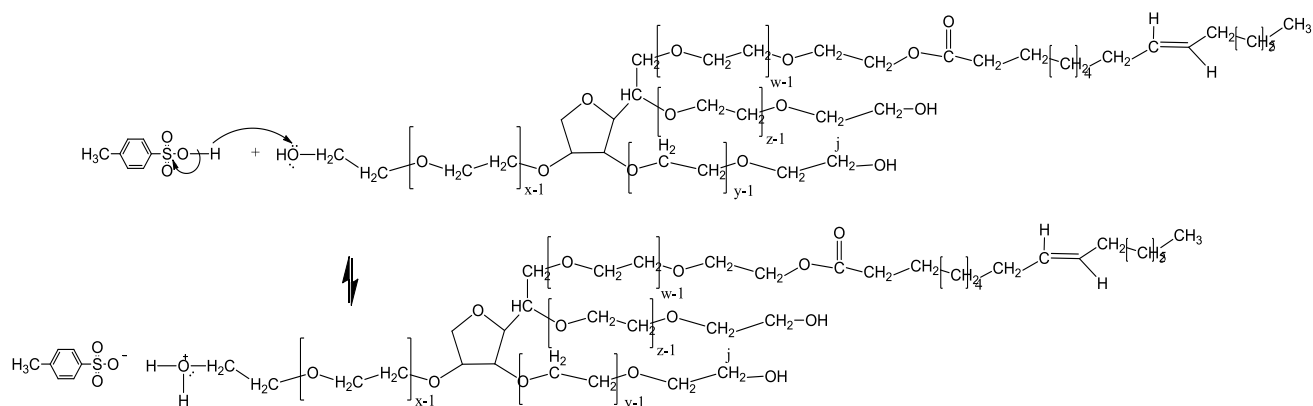
Применение катализаторов в сложнопротекающих реакциях этерификации приводит к увеличению скорости реакции [192]. Роль катализатора сводится к участию в образовании лабильных промежуточных соединений с исходным веществом. В присутствии катализатора снижается энергия активации, и механизм реакции протекает по более выгодному пути [193].

В качестве катализаторов применяют соединения различного типа: кислоты, ионообменные смолы, соли и др. Экспериментальные исследования изучаемого процесса показали, что оптимальным катализатором является паратолуолсульфокислота. Выбор катализатора был основан на том что, паратолуолсульфокислота не токсична, доступна, позволяет получать продукты с высоким выходом, и отличается высокой селективностью [194].

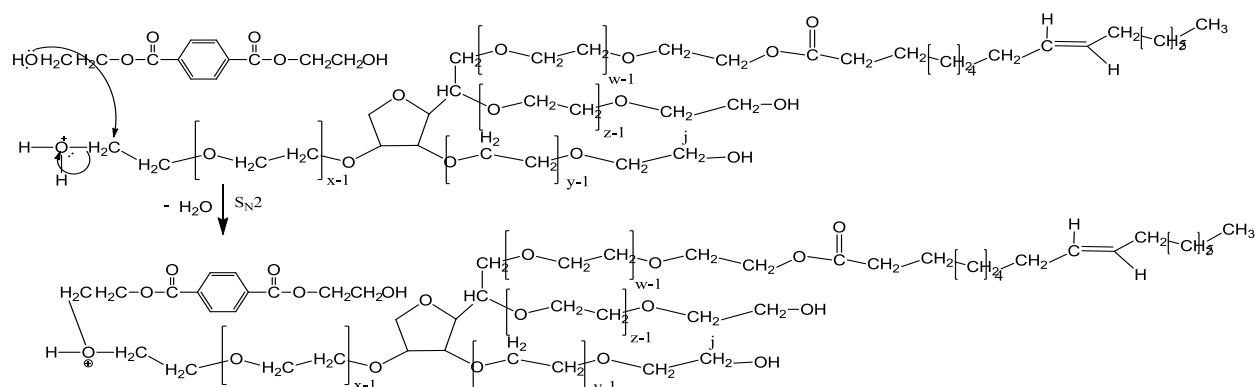
Синтез НПАВ проводили в трехгорловой колбе, оснащенную мешалкой, обратным холодильником, термометром. В колбу помещали 0,1 моль БГЭТ, паратолуолсульфокислоту (0,007 моль) и приливали 0,1 моль полиоксиэтиленсорбитанмоноолеата. Реакцию проводили в токе аргона. Температура процесса составляла 190-195°C, время 5 ч. В связи с тем, что катализатор содержался в не значительном количестве и удаление было затруднено, катализатор после реакции не удалялся. Выход продуктов составил 96%.

Кисотно-каталитическая этерификация между полиоксиэтиленсорбитантмоноолеатом и БГЭТ, согласно [189-190] основана на механизме S_N2 -замещения по схеме ниже.

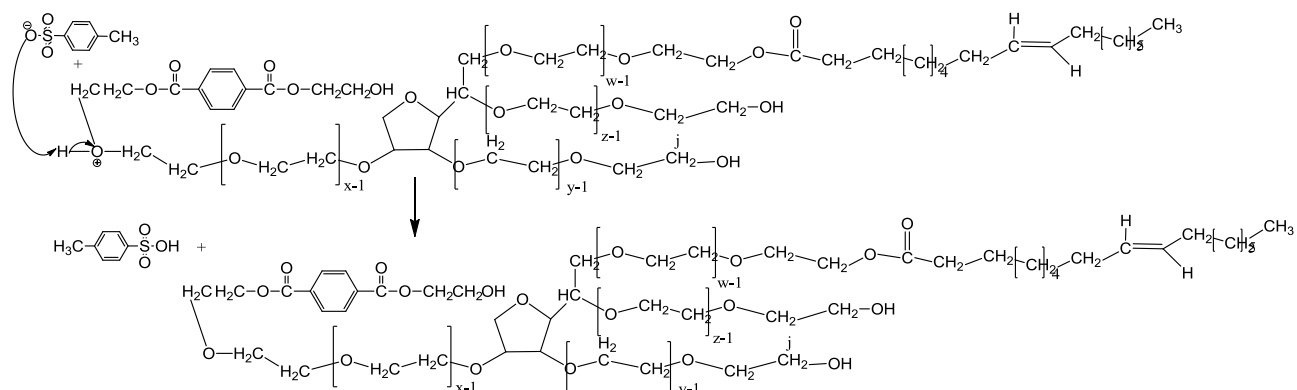
На первом стадии происходило протонирование кислорода Твин-80.



На втором этапе протонированный кислород одной из гидроксильной группы Твин-80 подвергся нуклеофильной атаке БГЭТ, с получением протонированного простого эфира.



На третьей стадии восстановление катализатора и получение эфира полиоксиэтиленсорбитантмоноолеат БГЭТ.



На первом этапе происходит протонирование Твин-80, так он является более основным в сравнении с БГЭТ. Следуя расчетным данным с использованием программы Marwin Sketch (плагин predicting pKa) были рассчитаны константы кислотностей (pKa) для Твин-80 pKa =14,64 для БГЭТ pKa =13,48. Синтез НПАВ в отсутствии катализатора осложнен, тем что оба соединения имеют близкие значения показателей константы кислотностей (pKa). В связи с чем проведение реакции конденсации без применения катализатора не целесообразно.

О ходе процесса судили на основании анализа проб БГЭТ отобранных из реакционной среды и осажденной в холодной дистиллированной воде (5°C). Пробу отбирали в количестве 5 мл, каждые 30 минут до 5 часов. Для оценки влияния температуры на процесс, реакцию проводили в интервале температур от 170°C до 190°C. Пробу растворяли в дистиллированной воде и охлаждали в холодильнике при температуре 5°C, в течение 5 часов. После осаждения БГЭТ, пробу отфильтровывали. Фильтр с БГЭТ просушивали до постоянной массы и взвешивали. Выход НПАВ рассчитывали по количеству прореагировавшего БГЭТ.

На рисунке 13 представлены графики зависимости выхода эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ от времени при различных температурных режимах (170-190°C).

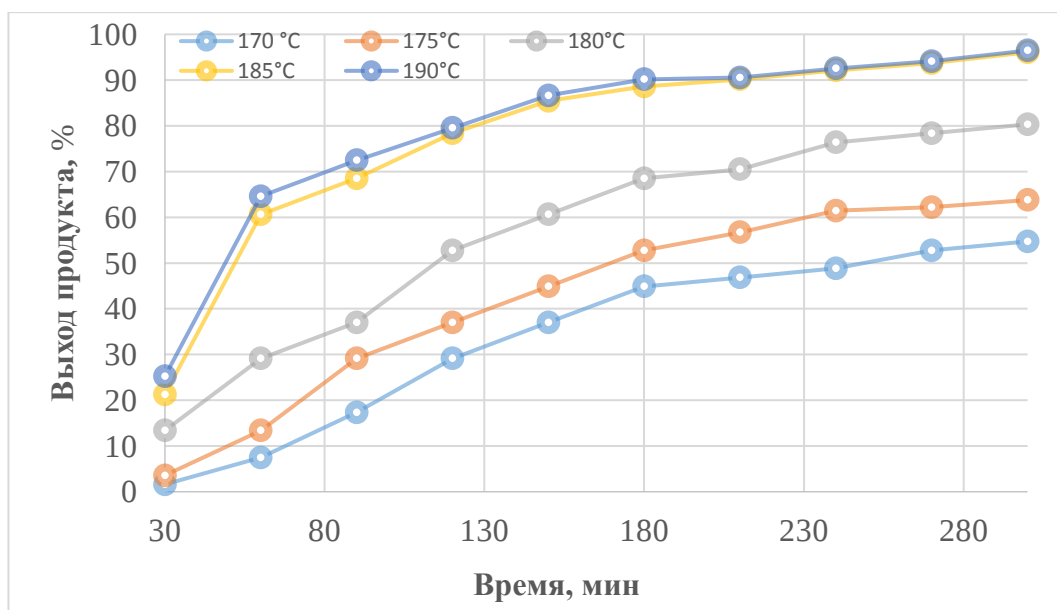


Рисунок 13 – Выход эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ от времени при различных температурах

Сравнительный анализ ИК-спектра синтезированного НПАВ (рисунок 15) с исходными мономерами Твин-80 (рисунок 14) и БГЭТ (рисунок 7), позволило сделать вывод о появлении новой полосы поглощения в области 1040 см⁻¹, которую можно отнести к простой эфирной связи - С-О-С, образованного ОН группой Твин-80 и ОН группой БГЭТ. В ИК спектре НПАВ

полоса поглощения 1723 см^{-1} обусловлена валентными колебаниями карбонильной группы сложного эфира. 1102 см^{-1} отнесена к ассиметричным валентным колебаниям (C-O-C). В области 947 см^{-1} , отнесена к колебаниям валентных групп –C-O-C. Полоса поглощения в области 2921 см^{-1} , 1457 см^{-1} отнесены к колебаниям СН связей в CH_2 группах олеиновой части. Полоса в области 2865 см^{-1} отнесена к валентным колебаниям СН в CH_3 . Полоса поглощения при 1270 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям сложной эфирной связи БГЭТ.

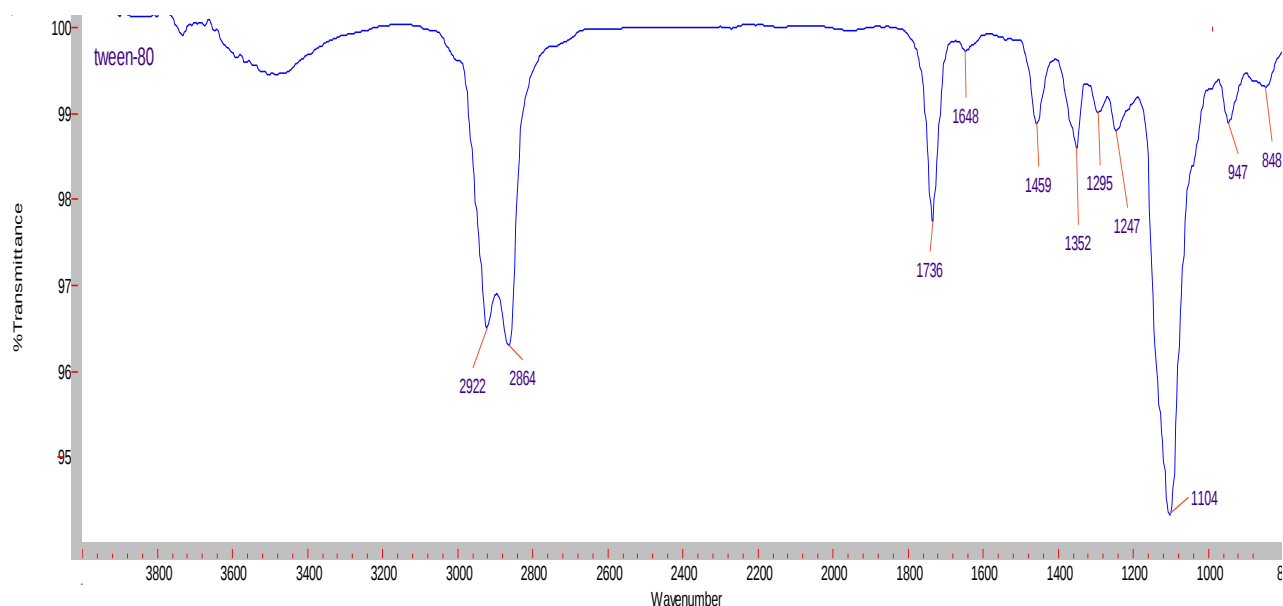


Рисунок 14 – ИК спектр Твин-80

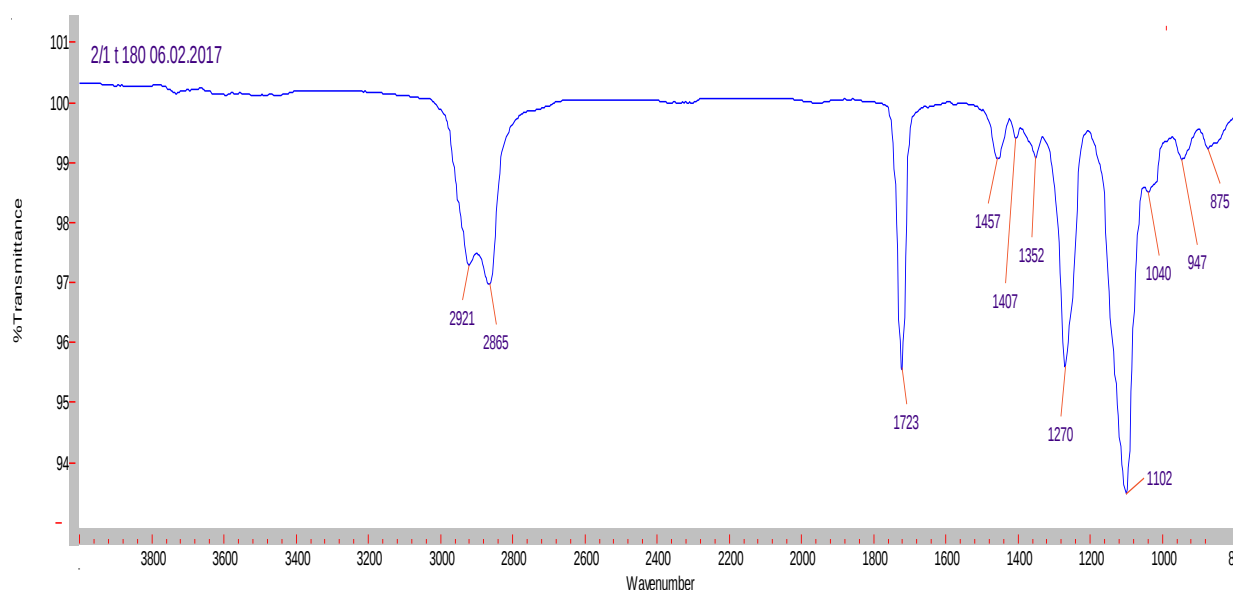


Рисунок 15 – ИК- спектр синтезированного НПАВ

Согласно литературным данным [195] простая эфирная связь не может быть однозначно доказана по ИК-спектрам поглощения. Таким образом, метод ИК-спектроскопии не позволяет точно предполагать структуру синтезированного продукта.

Для дальнейшего доказательства структуры полученного соединения, был проведен ^1H -ЯМР (рисунок 16) и ^{13}C -ЯМР (рисунок 17) спектроскопический анализ.

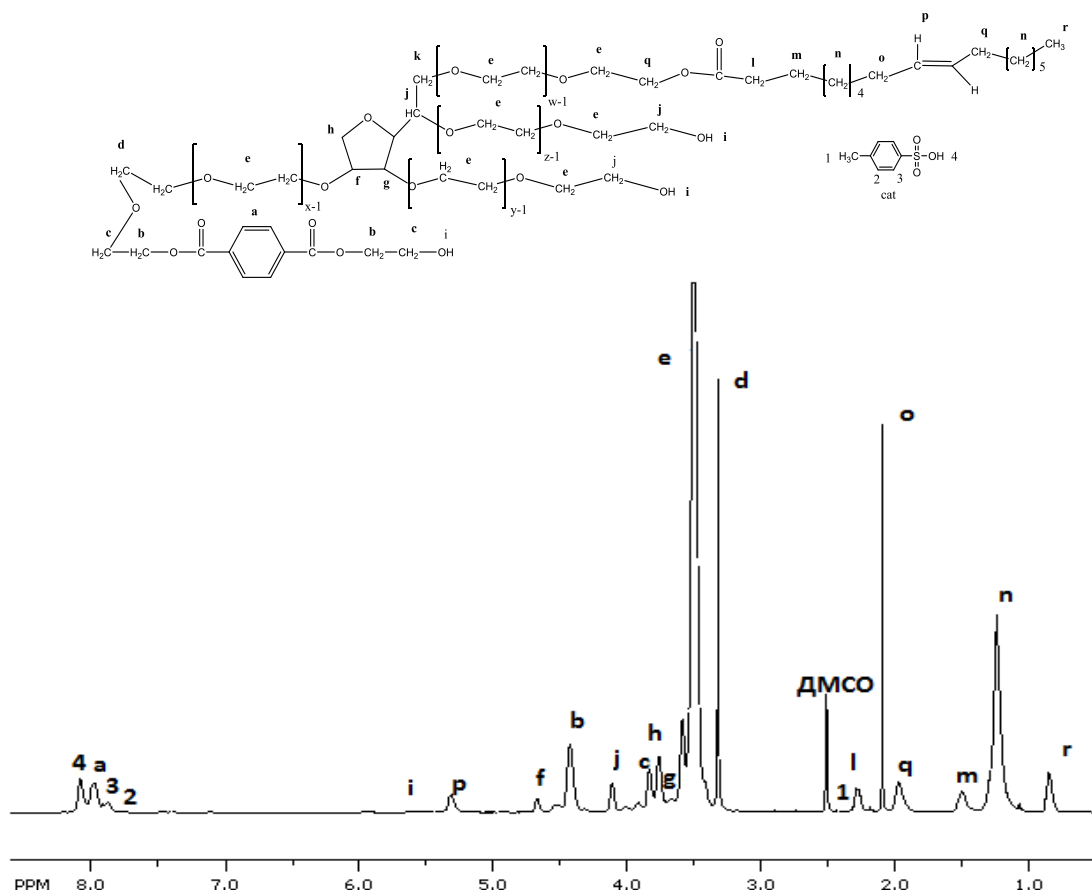


Рисунок 16 – ^1H ЯМР спектр эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ в d_6 -ДМСО

Анализ ^1H -ЯМР спектра (рисунок 16) позволил соотнести пики в области 7,97 (a) ppm к метиленовым протонам в бензольном кольце, однако наличие двух ароматических колец (ароматическое кольцо у катализатора, ароматическое кольцо у синтезированного соединения), приводило к тому, что спектры располагались близко друг к другу, тем самым значительно усложняли вид ароматической части спектра. В области 4,42 ppm (b) к протонам в метиленовой групп в $-\text{O}-\text{CH}_2-$. К основному пику характеризующей образование НПАВ являлось 3,83 ppm (c) $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и 3,31 ppm (d) $\text{O}-\text{CH}_2-$. 4.67 ppm (f) отнесен к протону в группе OH при БГЭТ. Пики в области 3.66 ppm (g) 3.75 ppm (h) 4.00 ppm (j) к протонам метиленовой группы сорбитанового кольца. 5.72 (p) отнесен к метиленовым протонам в $-\text{HC}=\text{CH}-$ связи в олеиновой составной молекулы. Пик в области 0.95 (r) ppm отнесен к протонам в группе CH_3 , пики 1.49 ppm (l), 1.23 (k), 2.27 ppm (p)

соответствовали протонам в CH_2 группах олеиновой части. Непрореагировавшие гидроксильные группы Твин-80 в области 5,54 ppm (i). Пик 3,50 ppm (e) отнесен к протонам метиленовой группы в $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$. Помимо основного продукта на ЯМР спектре также видно присутствие катализатора в области 8,08 ppm(4) пик отнесен к группе OH , 7.87 ppm(2) и 7.77 (3) отнесены к протонам метильной группы в бензольном кольце, 2.41 (1) отнесен к группе CH_3 .

Таким образом, метод ^1H -ЯМР -спектроскопии позволил сделать вывод, что в результате взаимодействия БГЭТ с полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом образовывался новый НПАВ, в ^1H - ЯМР спектре, которого пики 3,83 ppm (c) $-\text{CH}_2-\text{O}-$ и 3,31 ppm (d) $\text{O}-\text{CH}_2$, отвечали за образование новой простой эфирной связи. Также по ^1H - ЯМР спектру можно с точностью определить, что катализатор (паратолуолсульфокислота), не образовывал химической связи с синтезированным соединением.

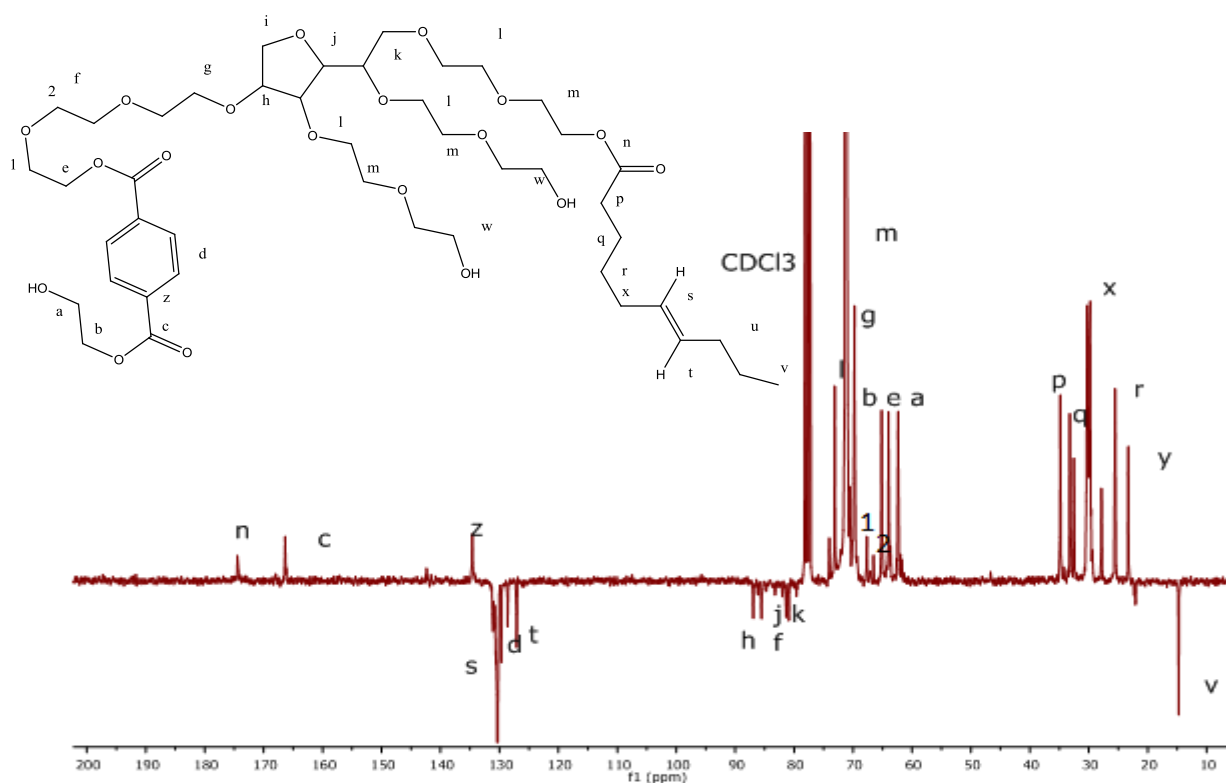
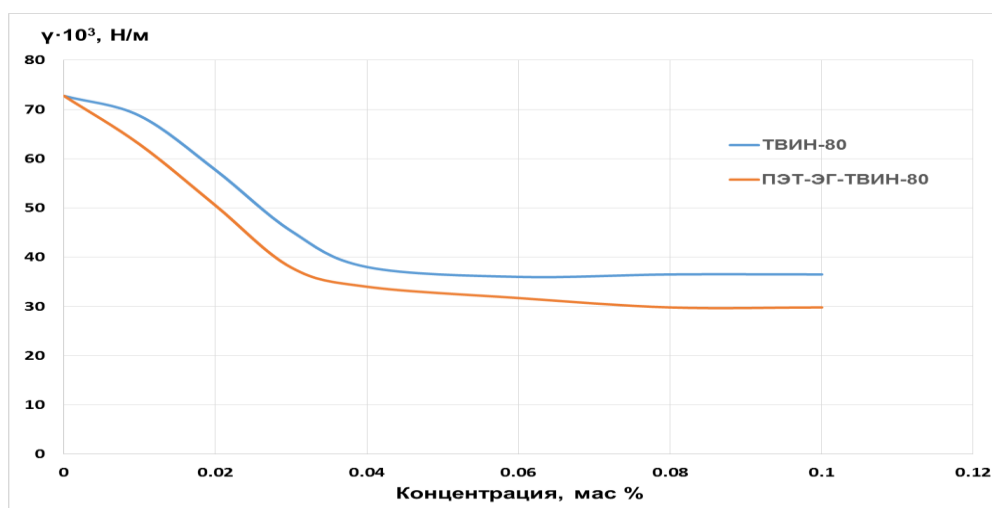


Рисунок 17 – ^{13}C ЯМР спектр эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата в CDCl_3

^{13}C - ЯМР спектр (рисунок 17) позволил соотнести пик в области 14.6 ppm (v) к колебаниям углерода в $-\text{CH}_3$ группе. Пики в области 34.8 ppm (p), 33.2 ppm (q), 30.2 ppm (x), 25.5 ppm (r), 23.4 ppm (y) соотнесены к колебаниям углерода в группе CH_2 . Пик в области 130,2 ppm (q) и 127.3 ppm (t) отнесены к колебаниям углерода в $-\text{CH}=\text{CH}-$ связи в олеиновой части молекулы. Пики в области 174,3 ppm (n) отнесены к колебаниям углерода в связи $\text{C}=\text{O}$ в олеиновой части молекулы. Полосы в области 87 ppm (h)ppm, 85.5 ppm (f), 81.5

(j) отнесены к колебаниям углерода в сорбитановом кольце. Сигналы области 128.7 (d) ppm к колебаниям углерода в бензольном кольце, 166.5 ppm (с) 134.5 (z) к колебаниям углерода сложноэфирной связи терефталата. Пики 73,2 ppm (l) и 71.5 ppm (m) отнесены к колебаниям углерода в $-\text{CH}_2\text{-O-}$ и $\text{O-CH}_2\text{-}$ соответственно. Пики в области 62.3 ppm (a), 64.1 (e), 65 ppm(b), 67.8 ppm (g), отнесены к колебаниям углерода в БГЭТ. Пики 66 ppm (1) и 69 ppm (2) отнесены к колебаниям углерода в новой эфирной связи $-\text{CH}_2\text{-O-}$ и $\text{O-CH}_2\text{-}$ соответственно.

Анализ структуры синтезированного продукта позволил предположить, что данное соединение может обладать поверхностно-активными свойствами. Поверхностные свойства Твин-80 и синтезированного НПАВ характеризовали по поверхностному натяжению. Количественная оценка способности НПАВ агрегировать с образованием мицелл, основана на определении величины критической концентрации мицеллообразования (ККМ) [179]. Измерения поверхностного натяжения растворов проводили при постоянной температуре и концентрациях от 0 до 0,1 масс%. На основании полученных данных построили изотерму поверхностного натяжения. Результаты исследования приведены на рисунке 18 и таблице 6.



1 – Твин-80; 2 – эфир полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ

Рисунок 18 – Изотермы поверхностного натяжения водных растворов неионогенных ПАВ

Таблица 6 – Коллоидно-химические характеристики неионогенных ПАВ

Реагент	Молекулярная масса	ГЛБ по Гриффину	ККМ*10 ⁻⁵ моль/л
Твин-80	1310	15	3
Эфир полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата	1546	12,5	1,9

Из рисунка 18 видно, что поверхностное натяжение с увеличением концентрации резко падало, а затем постепенно снижалось, до достижения своего минимального значения. Для синтезированного продукта ККМ ниже, чем для Твин-80, что указывало о большей поверхностной активности эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ.

Известно, что молекула ПАВ состоит из гидрофильной и липофильной части. Для количественной характеристики соотношений гидрофильных и липофильных свойств молекул используют значения чисел гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ). Расчет значений чисел ГЛБ вели по методике Гриффина описанной в разделе 2.6. Полученные результаты занесены в таблицу 6.

При разработке технологических параметров подготовки нефти необходимо учитывать совместимости химических вещества и технологических процессов. При не соблюдении совместимости требуются дополнительные технологические операции которые приводят к не нужным затратам, связанных с устранением неблагоприятных последствий их применения [177]. При исследовании совместимости учитываются следующие основные параметры:

- исследование растворимости ПАВ;
- исследование межфазного натяжения растворов ПАВ;
- исследование термостабильности ПАВ.

Определение растворимости для исходных и конечного продукта проводили в водной среде (дистиллированная вода и имитат пластовой воды), а также в органических растворителях: спирты, о-ксилол, гептан, бензол. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Растворимость исходных реагентов и конечного продукта

	БГЭТ	Твин-80	НПАВ
Вода	-	+	+
ДМФА	+	+	+
ДМСО	+	+	+
Этиловый спирт	-	+	+
Изобутиловый спирт	-	+	+
Изопропиловый спирт	-	+	+
Ацетон	+	+	+
О-ксилол	-	+	+
Бензол	-	+	+
Пиридин	-	+	+
Этилацетат	-	+	+
Гексан	-	-	-
Гептан	-	-	-
Имитат пластовой воды	-	+	+
БГЭТ – N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталат; ТВИН-80 – полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат НПАВ- эфир полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат БГЭТ			

Анализ таблицы 7 позволил сделать вывод о том, что в исследуемых средах при концентрации от 0,01 – 0,12% Твин-80 и синтезированный ПАВ растворимы в апротонных растворителях, в бензоле, дистиллированной воде и минеральной воде. Благодаря хорошей растворимости в воде и ароматических растворителях разработанный НПАВ можно использовать при различной степени обводненности нефти [195];

Исследование термостабильности растворов Твин-80 и синтезированного ПАВ изучали в минерализованной среде по методике описанной в разделе 2.6.

Устойчивость ПАВ к термосолевой среде является важным показателем возможности применения ПАВ в качестве деэмульгаторов, ингибиторов солеотложения и коррозии. Согласно исследованиям термостабильности растворов ПАВ было установлено, что в имитате пластовой воды при исследуемом диапазоне концентраций и температуре 60°C Твин-80 и синтезированный НПАВ показали хорошие результаты, оба ПАВ термостабильны и могут применяться в минерализованных среда (таблица 8).

Таблица 8 - Термическая стабильность НПАВ в минерализованной среде

Реагент	Термическая стабильность НПАВ в минерализованной среде (t =60°C)	
	выпадение осадка	прозрачность
Твин-80	-	+
эфир полиоксиэтиленсорбитантмоноолец БГЭТ	-	+

Термическую стабильность НПАВ оценивали при помощи ТГА/ДСК анализа. Методика проведения испытания описана в разделе 2.6. Термограмма ТГА/ДСК для синтезированного НПАВ представлена на рисунке 19, а данные из термограммы ТГА/ДСК Твин-80 были использованы из литературного источника [196].

В исследуемом образце синтезированного НПАВ наблюдались процессы, связанных с поглощением тепла (плавление) и выделение тепла (термодеструкция) на кривых ДСК проявлялись характерные пики. Из ДСК анализа синтезированного НПАВ:

1. Температурами начала пика, которая характеризовала начало процесса

плавления являлась $T_1=252\text{ }^{\circ}\text{C}$, и окончания пика $T_2=282\text{ }^{\circ}\text{C}$. Температура минимума пика составила 269°C .

2. Температура начала пика, которая характеризовала начало процесса являлась $T_1= 341^{\circ}\text{C}$, и окончания пика $T_2=389^{\circ}\text{C}$. Экзотермический пик указывал на процесс термической деструкции синтезированного продукта. Температура максимума пика составляла $T_3=349^{\circ}\text{C}$, которая характеризовала окончание процесса.

3. Температура начала пика, которая характеризовала начало процесса являлась $T_1 = 389^\circ\text{C}$, и окончания пика $T_2 = 450^\circ\text{C}$. Экзотермический пик указывал на вторичный процесс термической деструкции синтезированного продукта.

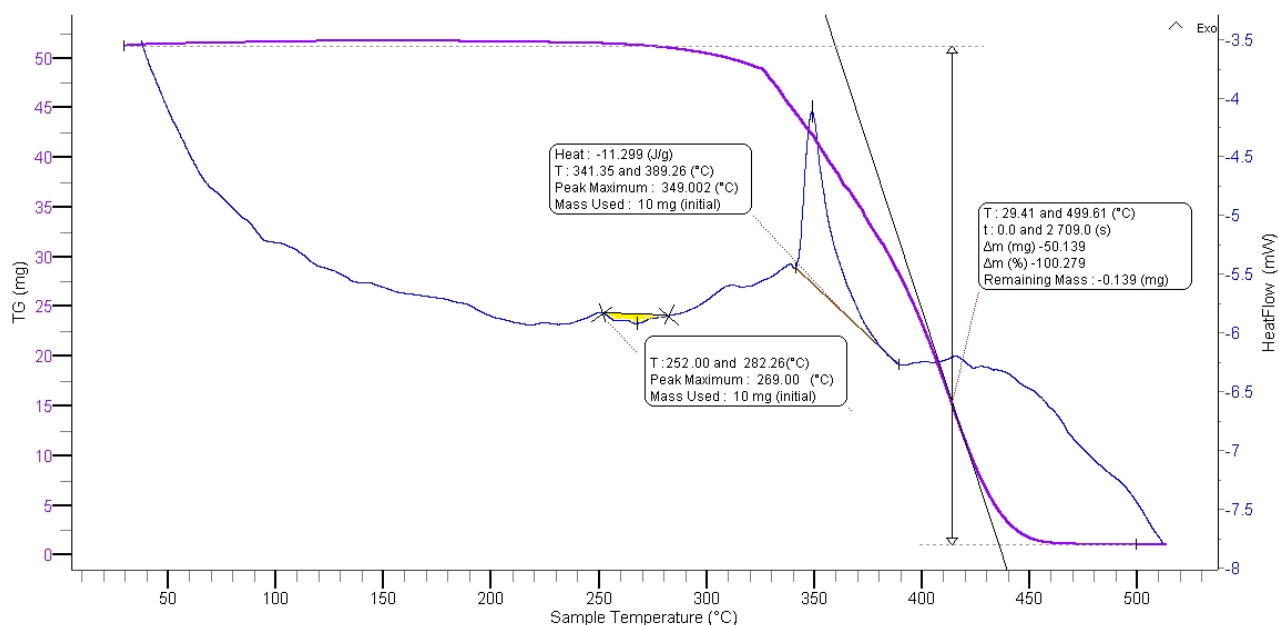


Рисунок 19 – ТГА/ДСК термограммы синтезированного НПАВ

На кривых ТГ изменение веса, протекало плавно, без аномалий. В процессе нагревания продукта до начала термической деструкции не отмечалось образование отдельных промежуточных соединений.

Анализ ТГ/ДСК термограммы указывал на протекание двух экзотермических реакций. При первой экзотермической реакции образец терял массу на 60 %, тогда как вторая экзотермическая реакция приводила к дополнительной потере массы на 15 %. Остальные 25 % разлагались пиролизом.

Первую экзотермическую стадию можно отнести к термической деструкции цепи окисиэтилена, который по литературным источникам [196,197] считается экзотермическим процессом.

Вторая экзотермическая стадия может быть связана со вторичным процессом разложения, процесс обрыва цепи, таких как рекомбинация.

Начало потери веса при анализе ТГ кривой задерживалось по сравнению с экзотермическим пиком ДСК. По-видимому, изменение кривой ТГ начиналось, когда образовывались летучие компоненты, т.е по окончании термической деструкции (иницирование цепи, продолжение цепи, обрыв цепи с образованием летучих компонентов) [197].

Из анализа термограммы ТГ/ДСК Твин-80 [124,196] :

- наблюдалось небольшой эндотермический пик (плавление) в области 130°C

- экзотермическая стадия термической деструкции цепи окисиэтилена при температура начала процесса 120°C и окончание процесса 240°C .

- вторая экзотермическая стадия связана со вторичным процессом разложения, протекала при температуре начала процесса 300°C и окончание процесса 380°C.

Анализ ТГА/ДСК термограмм показал, что полученный НПАВ обладал более высокой термической стабильностью с сохранением его эффективности, чем исходный продукт Твин-80.

Таким образом в результате взаимодействия БГЭТ и Твин-80, было получено новое высокоэффективное поверхностно-активное вещество, характеризующийся термостабильностью и возможностью применения в различных средах, в том числе высокоминерализованной.

3.5 Оценка эффективности деэмульсации синтезированного эфира полиоксиэтиленсорбитанмоноолеат N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата на нефтяной эмульсии месторождения Узень скважина № 5857

Месторождение Узень открыто в 1961 году, а в 1967 введено в эксплуатацию и практически, одновременно разработку залежи начали вести с площадным заводнением [198]. Продолжительная эксплуатация и заводнения пластов привели к тому, что на сегодняшний день обводненность пластов превышает 60%, что приводит к таким осложнениям как, отложения неорганических солей на внутренних поверхностях оборудования и трубопроводов, коррозии, а также интенсивному эмульсиобразованию [199].

Образование эмульсии при добыче нефти – основная причина больших потерь нефти, удорожания ее транспортировки и подготовки к переработке. Современные методы разрушения водонефтяных эмульсий основаны на использовании комплексных методов теплового воздействия с добавлением химических реагентов (деэмульгаторов).

Нефть месторождения Узень характеризуется средней плотностью (0,844–0,874 г/м³), с высоким содержанием парафина 16–22% и содержанием смол 8–20% (малосмолистые) [200]. В таблице 9 приведен структурно групповой состав образца нефти месторождения Узень скважина 5857 (групповой состав определяли по методике, приведенной в разделе 2.7).

Таблица 9 – Структурно-групповой состав нефти месторождения Узень скважина 5857

Месторождение	Структурно-групповой состав, %		
	Асфальтены	Смолы	Парафины
Узень	2,6	18,2	21,5

Степень обводненности эмульсии месторождения Узень определяли по методу Дина-Старка, которая составила 60 %. Эффективность деэмульгирующего действия эфира полиоксиэтиленсорбитантмоноолеат N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталата (далее ПЭТ-ЭГ-80) определяли по стандартной методике «бутылочной пробы», предварительно с подогревом

пробы до ввода реагентов (60 °С, в течение 10 минут). Деэмульгирующую эффективность определяли, как отношение выделившегося количества воды за один час к исходному объему воды в нефти [4].

Эффективность ПЭТ-ЭГ-80 подтверждена результатами, представленными в таблице 10. Для определения деэмульгирующей активности использовали конденсаты (разбавленные о-ксилолом 10 %-ные растворы) Рандем-2208 (далее Р-2208) и ПЭТ-ЭГ-80. Промышленный деэмульгатор Р-2208 поставляется в виде раствора концентрацией 50%, а ПЭТ-ЭГ-80 концентрацией 50% в растворе диметилформамида [169].

Наибольшую эффективность ПЭТ-ЭГ-80 проявил после отстаивания при 60°С в течение часа, для ПЭТ-ЭГ-80 максимальная степень деэмульсации составила - 71 % при концентрации 200 ppm и времени отстаивания 50 мин. [201]. Эффективность промышленного деэмульгатора составила 82 % при концентрации 200 ppm и времени отстаивания 40 мин.

Таблица 10 – Результаты определения эффективности деэмульсации водонефтяной эмульсии м.Узень скважина №5857 различными деэмульгаторами

Марка деэмульгатора	Количество, ppm	Степень деэмульсации, %						
		5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
ПЭТ-ЭГ-80	100	-	7	32	46	52	52	54
Р-2208		69	71	71	75	75	75	75
Твин-80		12	15	24	26	33	33	35
ПЭТ-ЭГ-80	200	7	11	64	69	69	71	71
Р-2208		71	76	78	80	82	82	82

Из данных таблицы 10 следует:

- при увеличении расхода реагентов, скорость деэмульсации и степень обезвоживания возрастала;
- реагент ПЭТ-ЭГ-80 обладал эффективностью близкой к промышленно применимому Р-2208 [169].

С целью увеличения степени деэмульсации и уменьшения времени отстоя нами были разработаны композиционные деэмульгаторы, на основе смеси синтезированного деэмульгатора ПЭТ-ЭГ-80 с промышленным реагентом Р-2208.

В таблице 11 показаны соотношение смеси компонентов по объему, а также результаты эффективности действия композитов на разрушение водонефтяной эмульсии.

Как видно из таблицы 11 уже при соотношении 1:2 (ПЭТ-ЭГ-80 : Р-2208) через 40 минут степень деэмульсации достигала 90%. А при соотношении 1:3 и 1:4 сократилось время проведения отстоя эмульсии, количество вводимого

деэмульгатора до 100 ppm, максимальная степень деэмульсации 90% была достигнута уже на 20 минуте.

Таблица 11– Результаты деэмульсации водонефтяной эмульсии месторождение Узень, скважина №5857, обводненность 60%, при T=60°C.

Композиционный состав соотношение ПЭТ-ЭГ-80: Р-2208	Количество, ppm	Степень деэмульсации, %						
		5 мин	10 мин	20 мин	30 мин	40 мин	50 мин	60 мин
1:1	100	32	75	77	79	79	79	79
1:2		72	80	86	88	90	90	90
1:3		85	87	90	90	90	90	90
1:4		82	86	90	90	90	90	90

Таким образом, сравнительный анализ таблиц 10 – 11 показал следующее:

- разработанный деэмульгатор ПЭТ-ЭГ-80 обладает высокими деэмульгирующими свойствами и может применяться наравне с промышленным деэмульгатором;
- композиционные составы разработанного реагента и промышленного деэмульгатора в сравнении с индивидуальными реагентами позволяют эффективно уменьшить время отстоя и увеличить степень деэмульсации до 90%.

3.6 Синтез эфиров фосфорных кислот

Фосфорорганические эфиры представляют большой интерес в индустрии поверхностно-активных веществ. В качестве ПАВ используются лишь моно- и диэфиры ортофосфорной кислоты [202]. Фосфорорганические эфиры обладают антикоррозионными, антибактериальными, смачивающими и диспергирующими свойствами, а также отлично растворяются в водных средах [203,204].

Согласно литературным источникам чаще всего в качестве фосфорилирующих агентов применяют фосфорный ангидрид, ортофосфорную кислоту, полифосфорную кислоту, хлорооксид фосфора, пирофосфорную кислоту и др. Выбор фосфорилирующего агента, а также условий проведения синтеза (температура, продолжительность, соотношение фосфорилирующих агентов к исходному спирту) влияет на эффективность и селективность реакции, в результате образуются в разном количестве моно-, диэфиры фосфорной кислоты, моно-, диэфиры пирофосфорной кислоты [205].

В наших исследованиях фосфорорганические эфиры были синтезированы с применением полифосфорной кислоты, ортофосфорной кислоты и фосфорного ангидрида.

3.6.1 Фосфорилирование БГЭТ полифосфорной кислотой

На первом этапе исследований в качестве фосфорилирующего агента была изучена полифосфорная кислота. Полифосфорная кислота (ПФК) представляет собой олигомер ортофосфорной кислоты. В промышленности получают либо дегидрированием ортофосфорной кислоты, либо нагреванием пятиоксида фосфора в среде ортофосфорной кислоты [206-207].

При дегидрировании H_3PO_4 получают полифосфорную кислоту, где степень полимеризации ниже 10, а при втором способе обычно степень полимеризации выше 10. Коммерческую полифосфорную кислоту производят концентрацией от 105% до 117%. Содержание P_2O_5 и физические состояния приведены в таблице 12 [208]. В данной работе использовалась полифосфорная кислота (115%, содержание P_2O_5 84%).

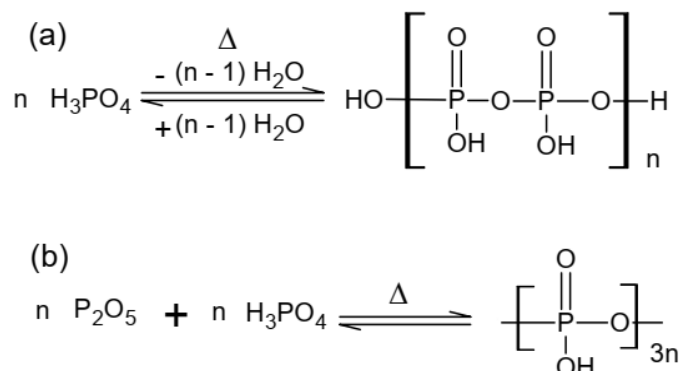


Таблица 12 – Содержание фосфорного ангидрида в ортофосфорной кислоте [208]

H_3PO_4 , (%)	P_2O_5 , (%)	Физическое состояние
100-113	72-82	Масло
113-124	82-90	Вязкий, смолистый
>124	90	прозрачный, кристаллический

Полифосфорная кислота, характеризуется линейной полимерной структурой, отмечается, что она менее реакционно активна, чем пятиокись фосфора, поэтому относительно мягко реагирует в процессах этерификации [209,210] и часто требует нагрева [208].

В настоящей работе моноэфир ортофосфорной кислоты БГЭТ получен реакцией полифосфорной кислоты с БГЭТ в среде апротонного растворителя (диметилформамид) по методике 2.5.

Исследование продуктов реакции во времени осуществляли методом ^{31}P ЯМР спектроскопией (рисунок 20).

Анализ ^{31}P ЯМР спектров (рисунок 20), показал, что в результате фосфорилирования БГЭТ полифосфорной кислотой на начальном этапе образовывались следующие продукты: моноэфир ортофосфорной кислоты

БГЭТ ($\delta(\text{ppm})=0,25$), ортофосфорная кислота ($\delta(\text{ppm})=0 \text{ ppm}$), моноэфир пирогосфорной кислоты БГЭТ $\delta(\text{ppm})=-10,95$, диэфир пирогосфорной кислоты БГЭТ $\delta(\text{ppm})=-11,25$.

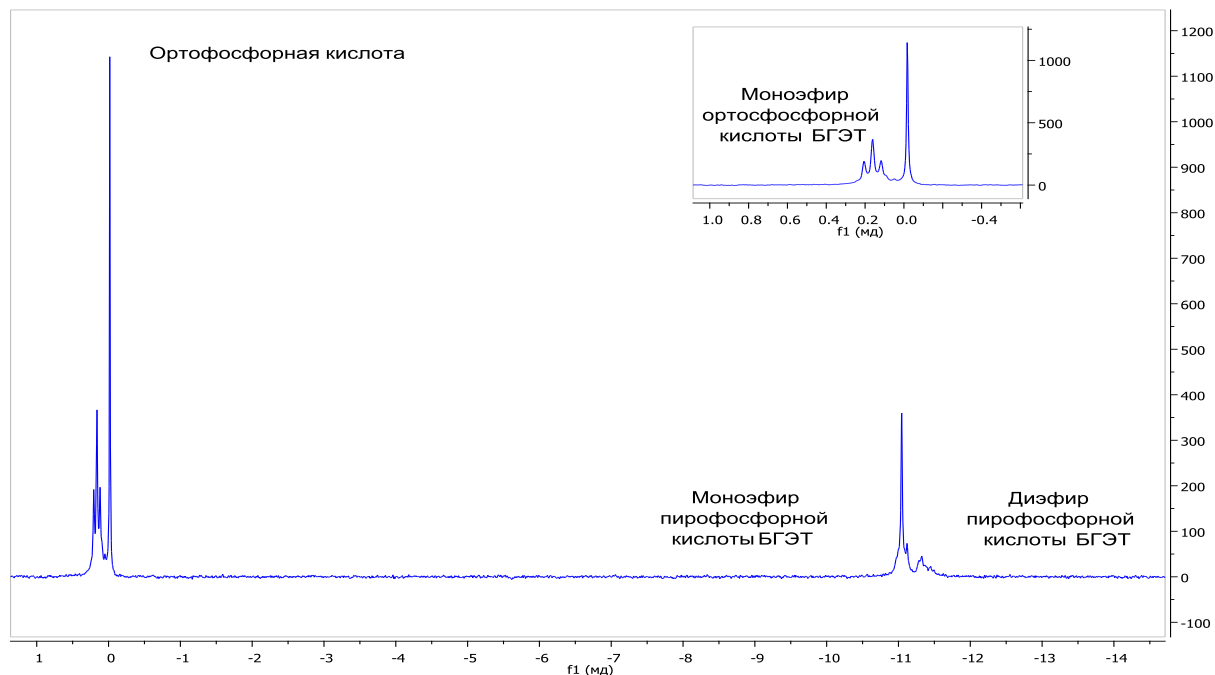


Рисунок 20 – ^{31}P -ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ ПФК до гидролиза

После проведения реакции фосфорилирования, к продуктам реакции приливалась дистиллированная вода, с целью гидролиза полифосфорной кислоты, моно- и диэфиров пирогосфорной кислоты БГЭТ, при температуре 80°C , и продолжительностью 3 часа. Гидролиз моно- и диэфиров пирогосфорной кислоты БГЭТ позволил увеличить выход моно- и диэфиров ортофосфорной кислоты БГЭТ, которые, как отмечалось выше, имеют промышленное значения в синтезе ПАВ. Согласно данным ^{31}P ЯМР (рисунок 21) в результате гидролиза пирогосфатов БГЭТ (моно- и диэфиры пирогосфорной кислоты БГЭТ) можно заметить увеличение содержания моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ и ортофосфорной кислоты ($\delta(\text{ppm})=0 \text{ ppm}$), а содержание моноэфиров пирогосфорной кислоты БГЭТ $\delta(\text{ppm})=-10,95$ и диэфиров пирогосфорной кислоты БГЭТ $\delta(\text{ppm})=-11,25$ заметно уменьшились.

Образование эфиров фосфорных кислот БГЭТ различного строения отмечано на COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектре (рисунок 22). Спектры снимали после гидролиза продуктов фосфорилирования. Структура эфиров фосфорных кислот БГЭТ схожа, поэтому на спектре мы наблюдали перекрытие некоторых пиков. Отличительные особенности у моно- и диэфиров фосфорных кислот БГЭТ являлась группа Р-ОН которая в разных положениях в структуре эфиров дают отличные сигналы.

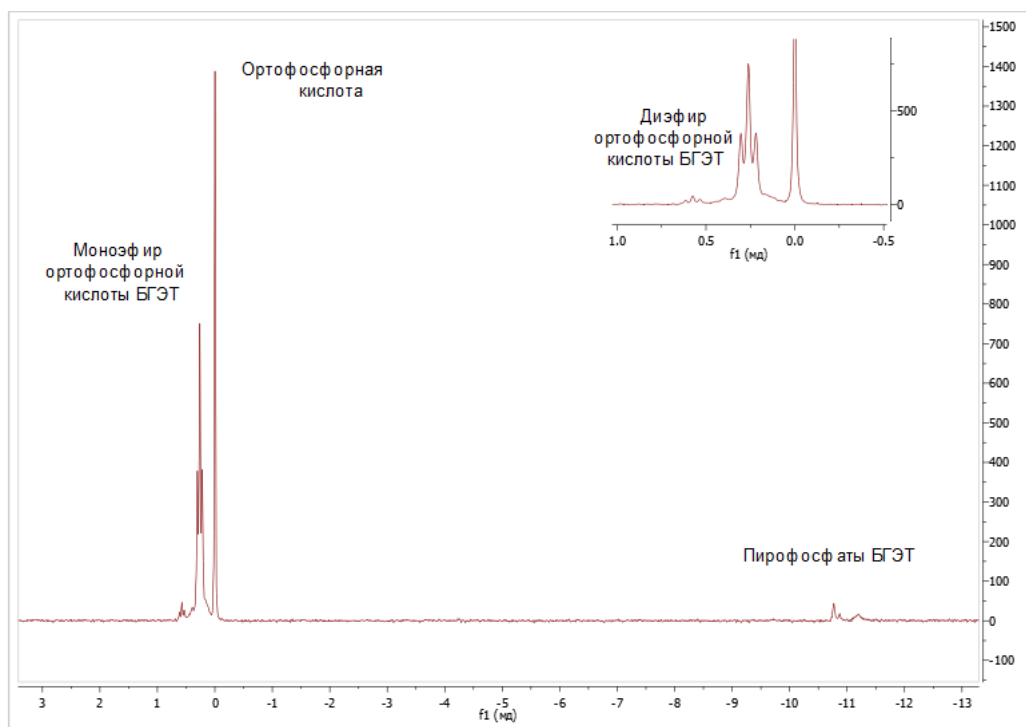


Рисунок 21 – ^{31}P -ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ после гидролиза

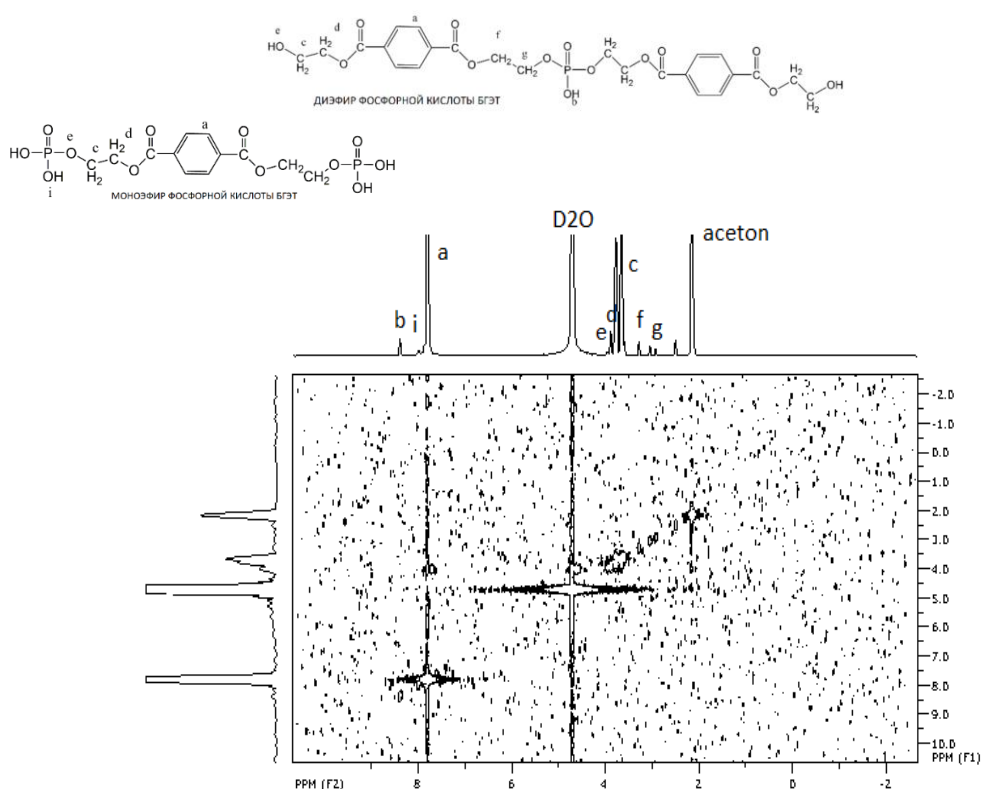


Рисунок 22 – Двумерная гомоядерная корреляционная спектроскопия ЯМР COSY продуктов фосфорилирования БГЭТ полифосфорной кислотой в D_2O

Из COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектра для диэфиров фосфорных кислот БГЭТ было выявлено, что группа $\text{CH}_2\text{-O}$ (3.58 ppm) и метиленовая группа при карбонильной группе $\text{-COO-CH}_2\text{-}$ (3.87 ppm) образовывали между собой кросс-пик. Также метиленовые группы расположенные в непосредственной близости к фосфорному эфиру давали следующие сигналы $\text{CH}_2\text{-O}$ области 3.06 ppm (с), а метиленовая группа при карбонильной группе $\text{-COO-CH}_2\text{-}$ давала сигнал в области 3.26 ppm (f). Метиленовые группы в бензольном кольце располагались на оси в области 7,81 ppm (a), а гидроксильная группа в P-OH располагалась в области 8,38 (b) ppm, гидроксильных группа OH располагалась в области 3,95 ppm (e). Также на COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектре зарегистрированы сигналы характерные для моноэфиров фосфорных кислот БГЭТ. Из COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектра метиленовые группы в $\text{CH}_2\text{-O}$ (с), $\text{-COO-CH}_2\text{-}$ (d), бензольное кольцо (a) имели одинаковое расположение на спектре как для моно- и диэфиров фосфорных кислот БГЭТ. А гидроксильная группа в P-OH располагалась в области 8,01 ppm.

Таким образом на основании ^{31}P - ЯМР и COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектроскопии в результате этерификации БГЭТ полифосфорной кислотой получены моно- и диэфиры ортофосфорной кислоты БГЭТ, моно- и диэфиры пирогосфорной кислоты (пирогосфаты) БГЭТ.

В связи с тем, что ортофосфорная кислота образовывалась в большом количестве, то удаление ортофосфорной кислоты, следовало проводить поэтапно [211]. Сложность процесса удаления ортофосфорной кислоты заключалась, в том что кислота, хорошо связывалась с эфирами фосфорной кислоты БГЭТ. Процесс удаления ортофосфорной кислоты многостадийный процесс [212].

На первом этапе после гидролиза моно- и диэфиров пирогосфорных кислот БГЭТ, вода и диметилформамид отгонялись в роторном испарителе, под низким давлением. На втором этапе продукты растворяли в метаноле, и далее экстрагировали диэтиловым эфиром. На третьем этапе экстракт отмывали 0,1 н раствором соляной кислоты, и еще несколько раз дистиллированной водой. Водная часть содержала в себе метанол, ортофосфорную кислоту, небольшое количество эфиров ортофосфорной кислоты БГЭТ, соляную кислоту. На четвертом этапе диэтиловый эфир отгоняли в роторном испарителе с охлаждающей ловушкой для диэтилового эфира. Для подтверждения структуры выделенного продукта были сняты ЯМР и ИК спектры.

Согласно анализу ^{31}P - ЯМР спектра (рисунок 23) сигналы в области $\delta(\text{ppm})=0,95$ и $-9,75$ можно отнести к моноэфиру ортофосфорной кислоты БГЭТ и моноэфиру пирогосфорной кислоты БГЭТ соответственно.

^1H -ЯМР спектр моноэфира фосфорной кислоты БГЭТ в целом (рисунок 24) аналогичен исходному ^1H - ЯМР спектру БГЭТ (рисунок 8) за исключением появления P-OH в области 8,34 ppm.

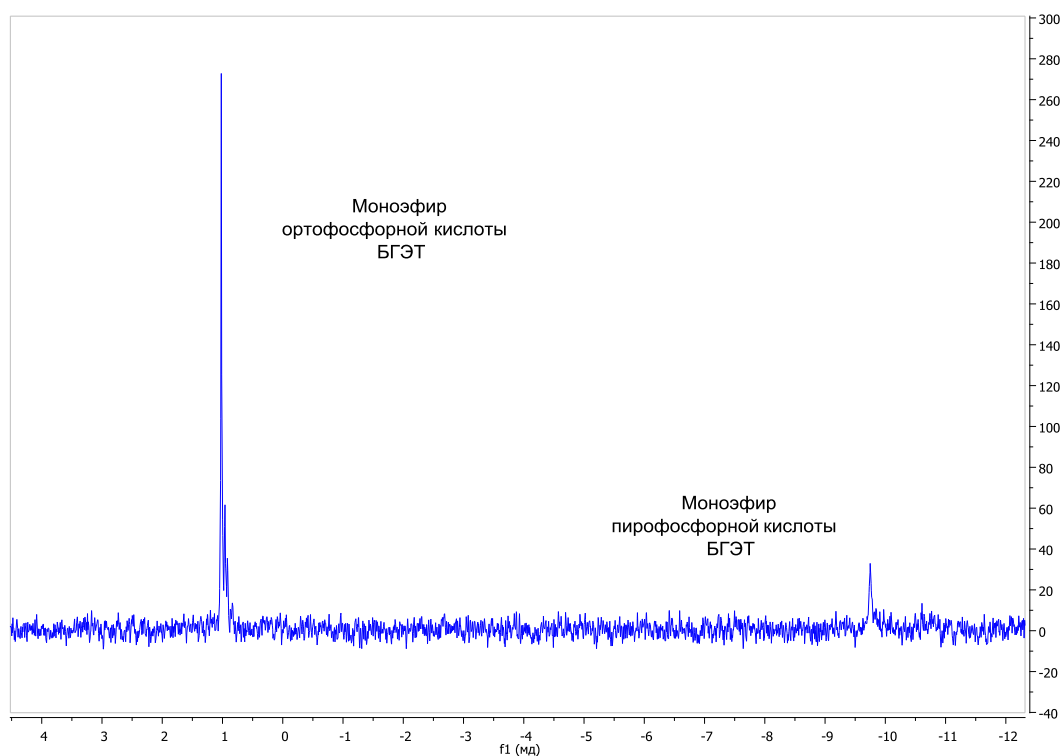


Рисунок 23 – ^{31}P -ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ после экстракции ортофосфорной кислоты

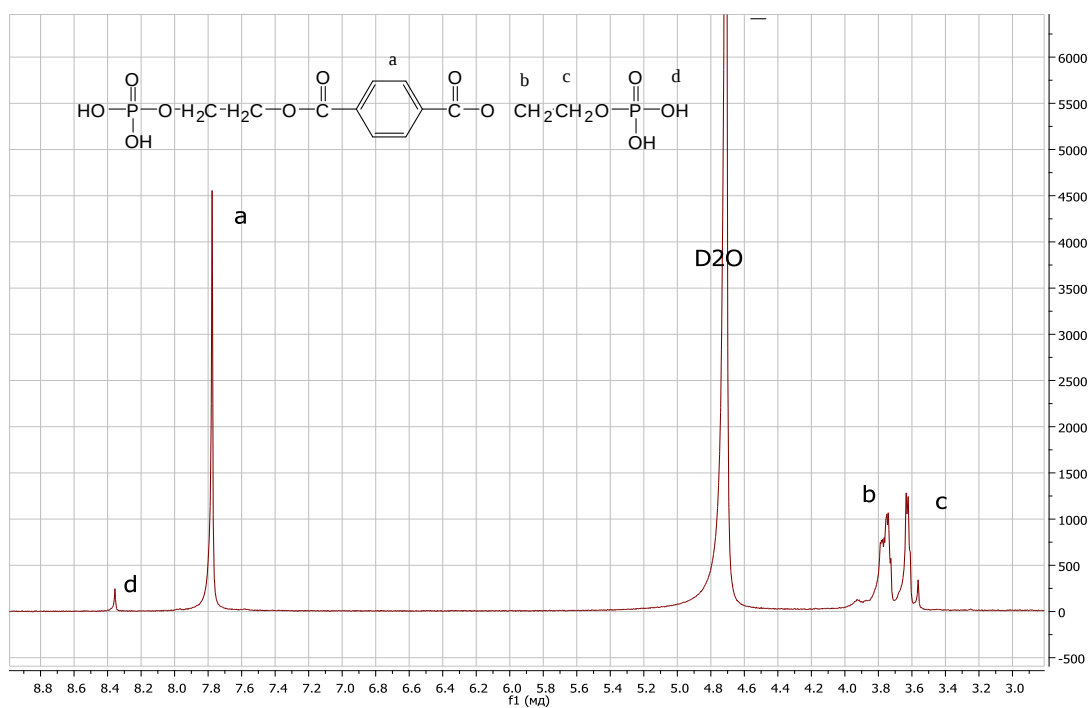


Рисунок 24 – ^1H - ЯМР спектр моноэфира фосфорной кислоты БГЭТ в D_2O

В ^{13}C ЯМР спектре моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ (рисунок 25) полоса в области 138 ppm (a) отнесена к колебаниям углерода в бензольном кольце. Пик в области 175 ppm (a) отнесен к колебаниям углерода в

сложноэфирной части молекулы. Пик в области 65 ppm (d) отнесен к колебаниям углерода в связи O-CH₂-CH₂. Пик в области 62 ppm (c) к колебаниям углерода в связи -CH₂-OH. Пик в области 128 ppm (b) колебаниям углерода в связи бензольное кольцо со сложной эфирной частью молекулы.

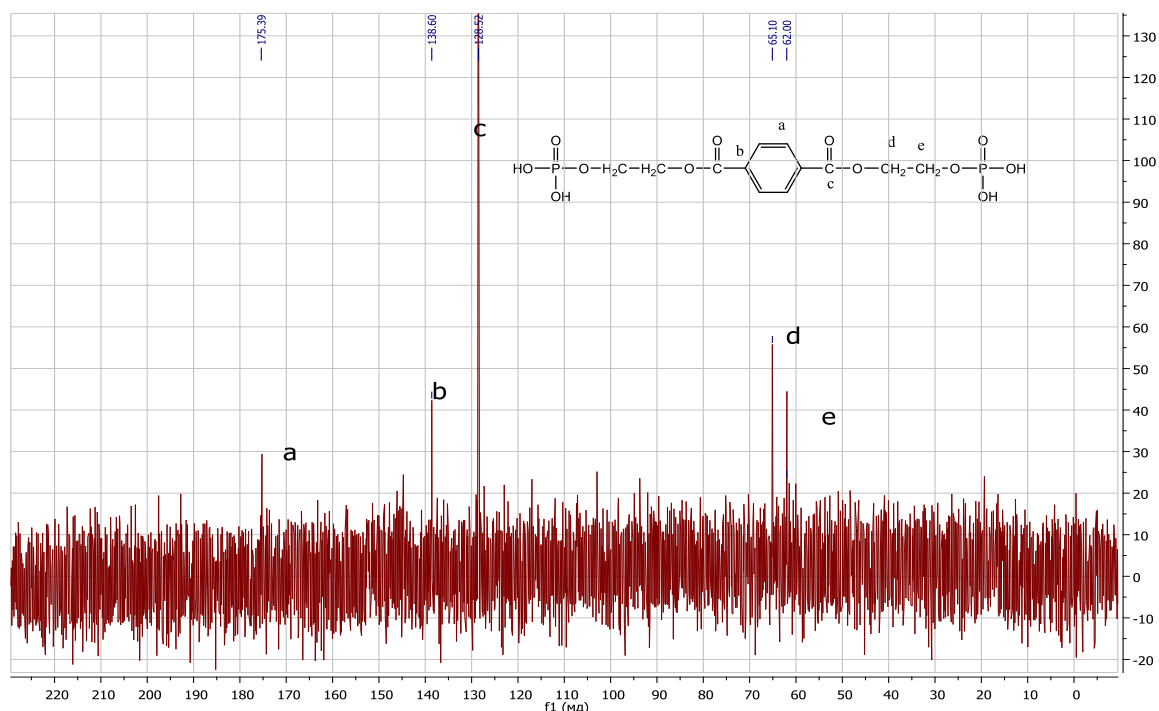


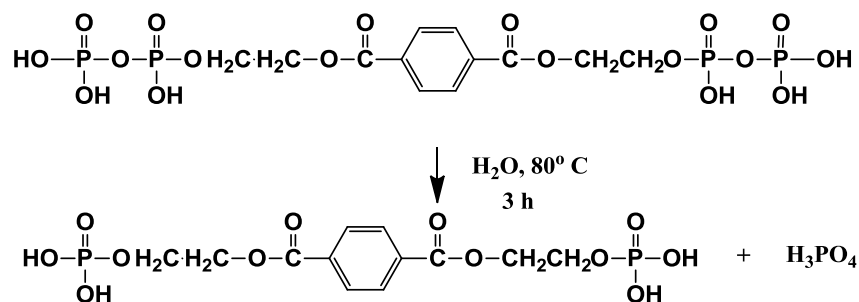
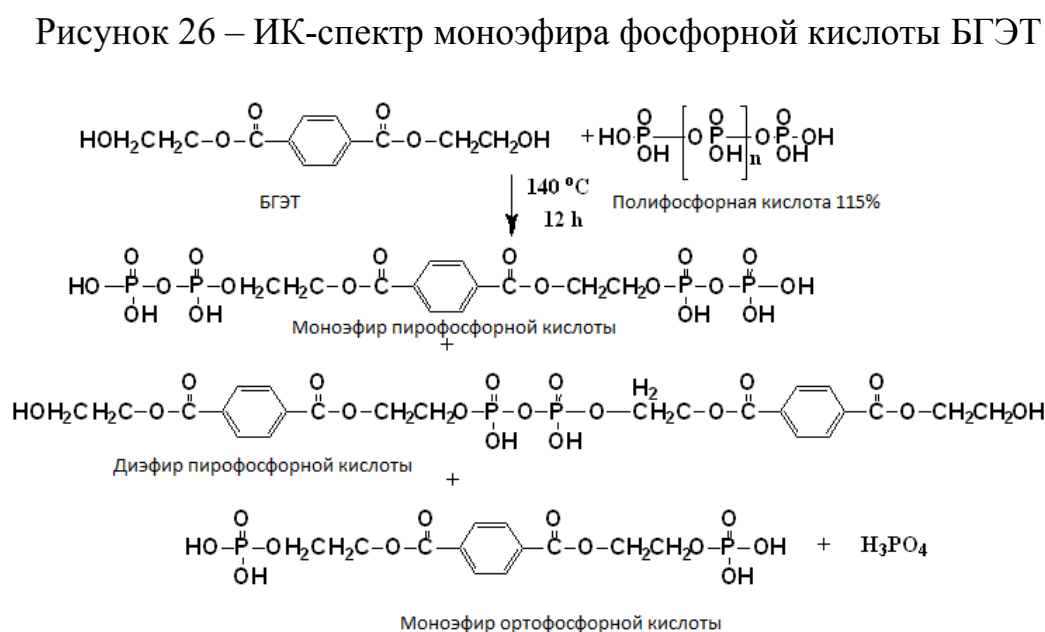
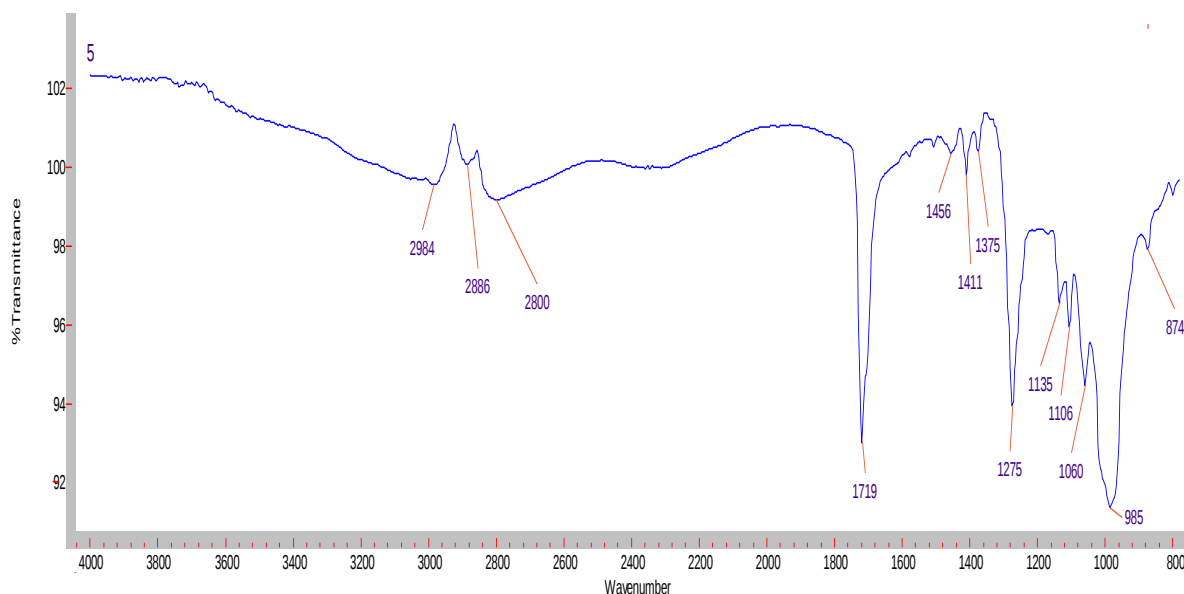
Рисунок 25 – ¹³C -ЯМР спектр моноэфира фосфорной кислоты БГЭТ в D₂O

В ИК- спектре наблюдалось наличие фосфорно-эфирных связей (рисунок 26), так в области 2800 см⁻¹ отнесен к колебаниям Р-ОН. В области 985 см⁻¹ отнесена к колебаниям Р-О-С. Полоса в области 1106 см⁻¹, отнесена к вибрационным колебаниям Р=О. Спектр показывал наличие карбонильной группы (C=O) в сложном эфире 1719 см⁻¹, Пики 2984, 2886 см⁻¹ отнесены к колебаниям СН связей в СН₂ группах. [174].

На основании полученных ³¹P-, ¹H-, ¹³C- ЯМР и ИК спектров можно предположить последовательность этапов протекания химической реакции фосфорилирования БГЭТ полифосфорной кислотой.

На первом этапе при взаимодействии кислоты с БГЭТ образовывались моноэфир ортофосфорной кислоты БГЭТ, ортофосфорная кислота, моноэфир пирогосфорной кислоты БГЭТ, диэфир пирогосфорной кислоты БГЭТ (рисунок 27).

На втором этапе после гидролиза пирогосфатов БГЭТ и полифосфорной кислоты увеличивалось содержание ортофосфорной кислоты, моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ и диэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ. Схема реакций представлена ниже (рисунки 28 – 29).



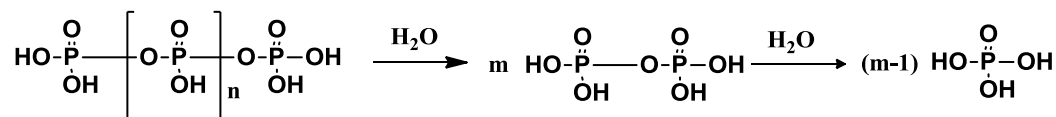


Рисунок 29 – Схема реакции гидролиза полифосфорной кислоты

На каждом из этапов образовывалась ортофосфорная кислота, которая сама по себе в дальнейшей реакции фосфорилирования не участвовала и являлась побочным продуктом.

Кинетические исследования фосфорилирования БГЭТ полифосфорной кислотой проводили по методике описанной в разделе 2.6. Исследование кинетики фосфорилирования полифосфорной кислотой изучали в промежутке температур от 100 до 140°C и времени от 30 минут до 48 ч.

На рисунке 30 представлены кривые зависимости выхода эфиров фосфорных кислот в результате реакции фосфорилирования полифосфорной кислотой и БГЭТ от времени в температурном интервале 100-140°C. По результатам анализа кинетических кривых было выявлено, что выход продуктов реакции до 5 часов составил 10%, 14%, 18%, 24% и 30% при 100°C, 110°C, 120°C, 130°C и 140°C, соответственно. Реакция замедлялась после 5 часов и дальнейшее увеличение времени реакции до 48 часов не значительно влияло на выход продукта реакции этерификации.

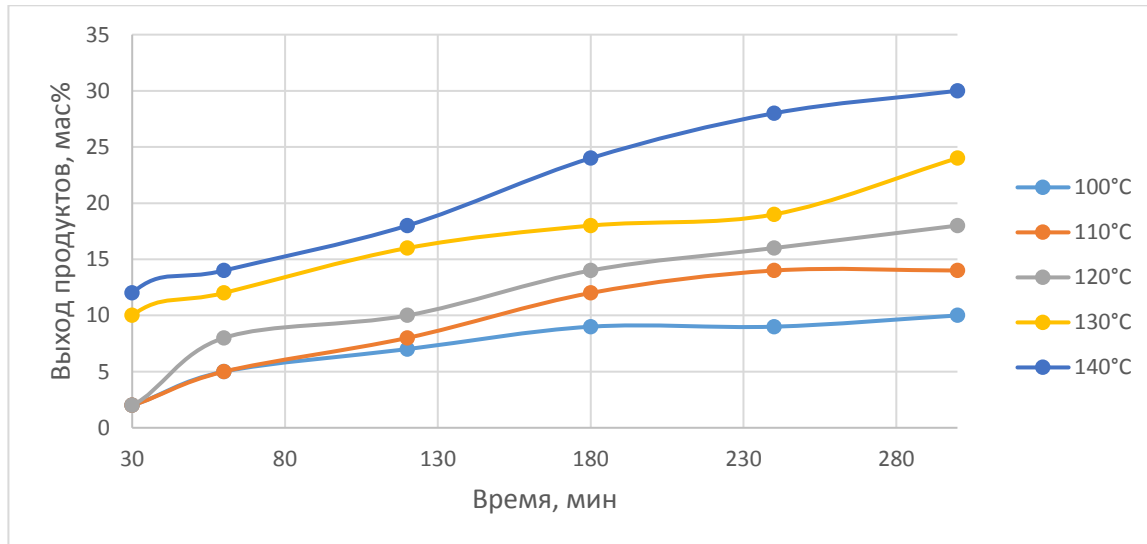


Рисунок 30 – Выход эфиров фосфорных кислоты БГЭТ от времени при различных температурах режимах (фосфорилирующий агент - полифосфорная кислота)

Из полученных данных следует, что оптимальная температура процесса составила 140°C при продолжительности реакции не более 5 часов.

Таким образом фосфорилирование БГЭТ полифосфорной кислотой приводит к образованию различных эфиров фосфорных кислоты БГЭТ,

максимальный выход продуктов составил 30%. Процесс фосфорилирование БГЭТ полифосфорной кислотой является многоступенчатым процессом и требует больших экономических затрат. Затраты связаны в первую очередь с удалением ортофосфорной кислоты, перегонкой диметилформамида, экстракцией диэтиловым эфиром и т.д.

3.6.2 Фосфорилирование БГЭТ ортофосфорной кислотой

Фосфорилирование БГЭТ ортофосфорной кислотой проводили по методике 2.5. По литературным источникам ортофосфорная кислота обладает слабой реакционной способностью в процессе фосфорилирования спиртов, поэтому реакцию фосфорилирования спиртов ортофосфорной кислотой проводят в присутствии катализаторов [211,213,214]. В качестве катализаторов используют третичные амины. В данной работе был выбран катализатор трипропиламин. Реакцию проводили в токе аргона, в среде апротонного растворителя ДМФА, с азеотропной перегонкой бензола и образующейся воды, при температуре близкой к кипению ДМФА. Продукты реакции переводили в соли натрия (натриевая соль моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ по методике описанной разделе 2.5).

Примечательно то, что продуктом фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой являлся лишь один продукт моноэфир ортофосфорной кислоты БГЭТ.

Исследование строения продукта фосфорилирования ортофосфорной кислотой осуществляли методом ^{31}P - ЯМР спектроскопией (рисунок 31).

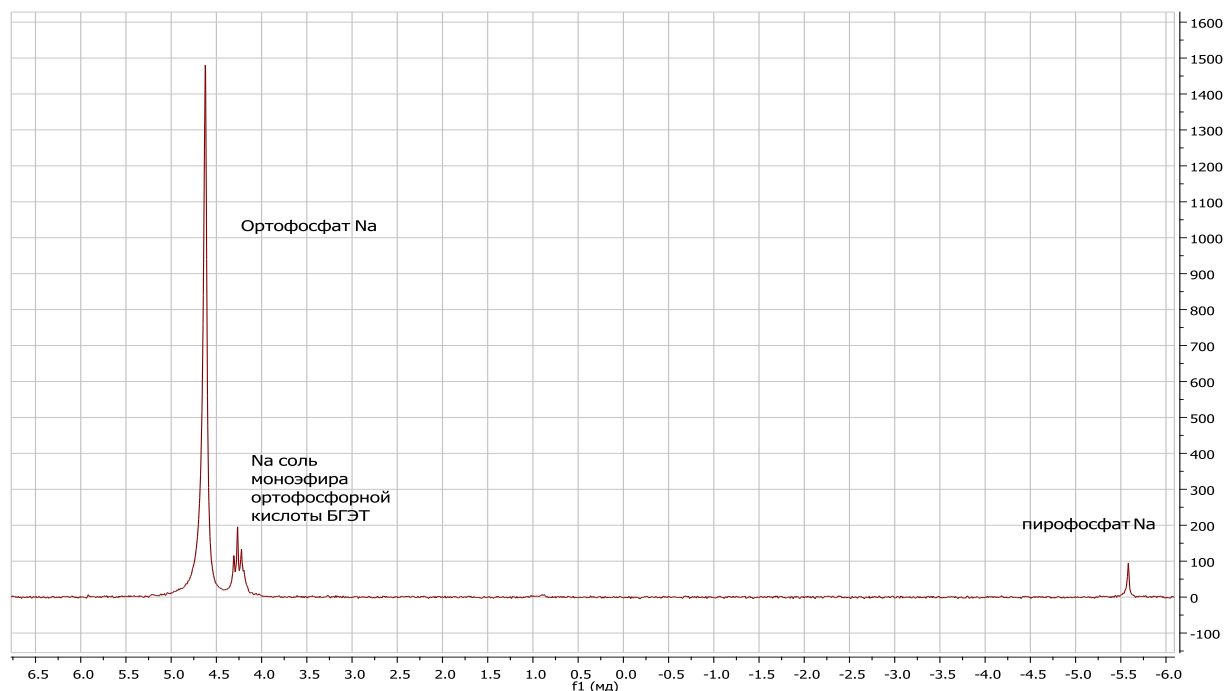


Рисунок 31 – ^{31}P - ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой

Исследования продуктов фосфорилирования методом ^{31}P - ЯМР показали, что в результате фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой получили следующие продукты: натриевая соль моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ ($\delta(\text{ppm})=4,25$), ортофосфат натрия($\delta(\text{ppm})=4,62\text{ppm}$), пирогосфат натрия $\delta(\text{ppm})=-5,58$.

Для подтверждения образования только одного продукта Na соли моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ был применен ^1H - ^1H -COSY ЯМР спектроскопический анализ (рисунок 32).

Из COSY (^1H - ^1H) ЯМР спектра было выявлено, что группа $\text{CH}_2\text{-O}$ (3,7 ppm) и метиленовая группа при карбонильной группе $\text{-COO-CH}_2\text{-}$ (3.85 ppm) образовывали между собой кросс-пик. Пик в области 7,81ppm можно отнести к метиленовым группам в бензольном кольце, а гидроксильная группа в P-OH располагалась в области 8,38 ppm. Других гидроксильных групп не обнаружено что свидетельствует, о том, что группа P-OH располагалась симметрично с обоих концов БГЭТ.

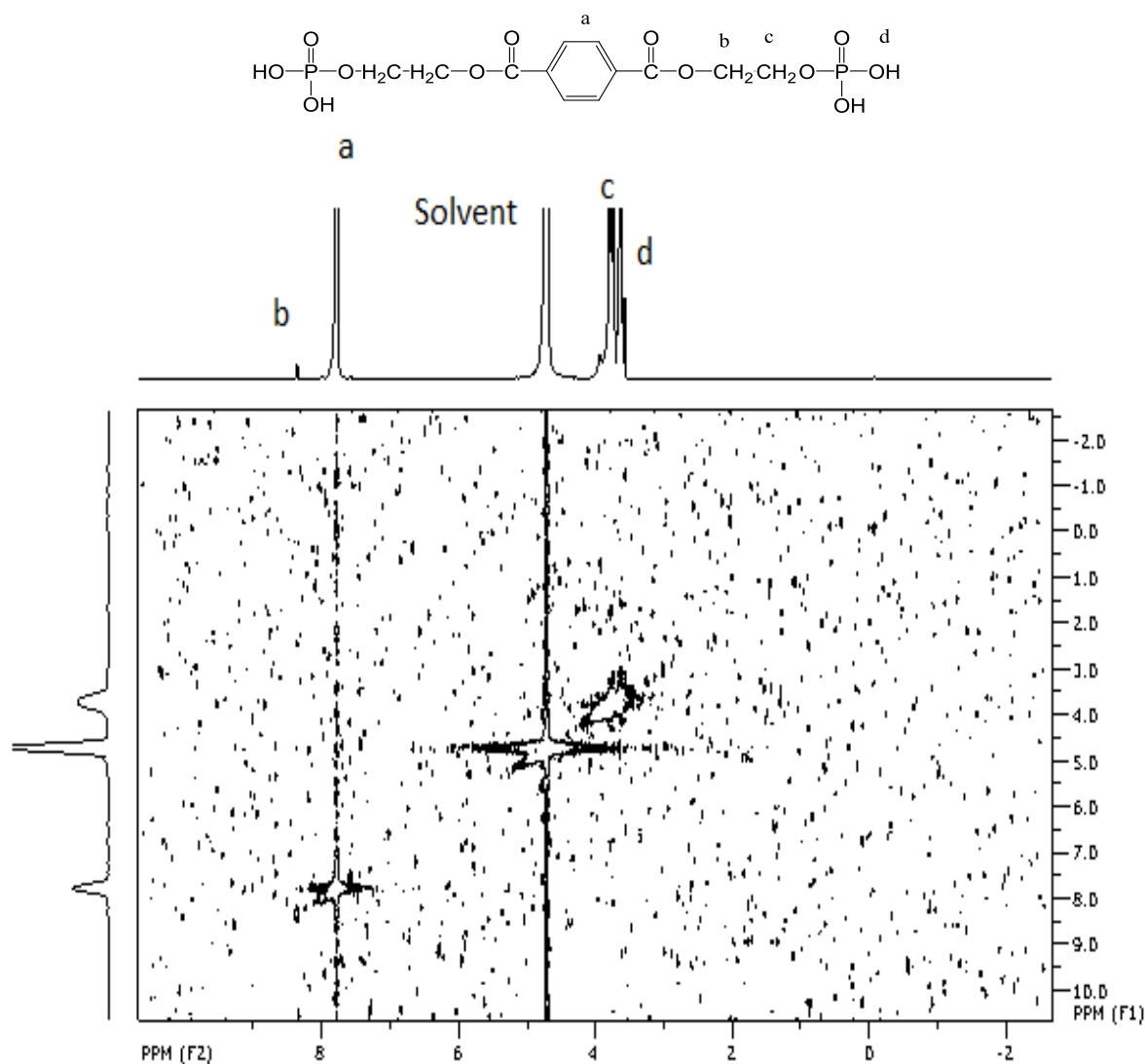
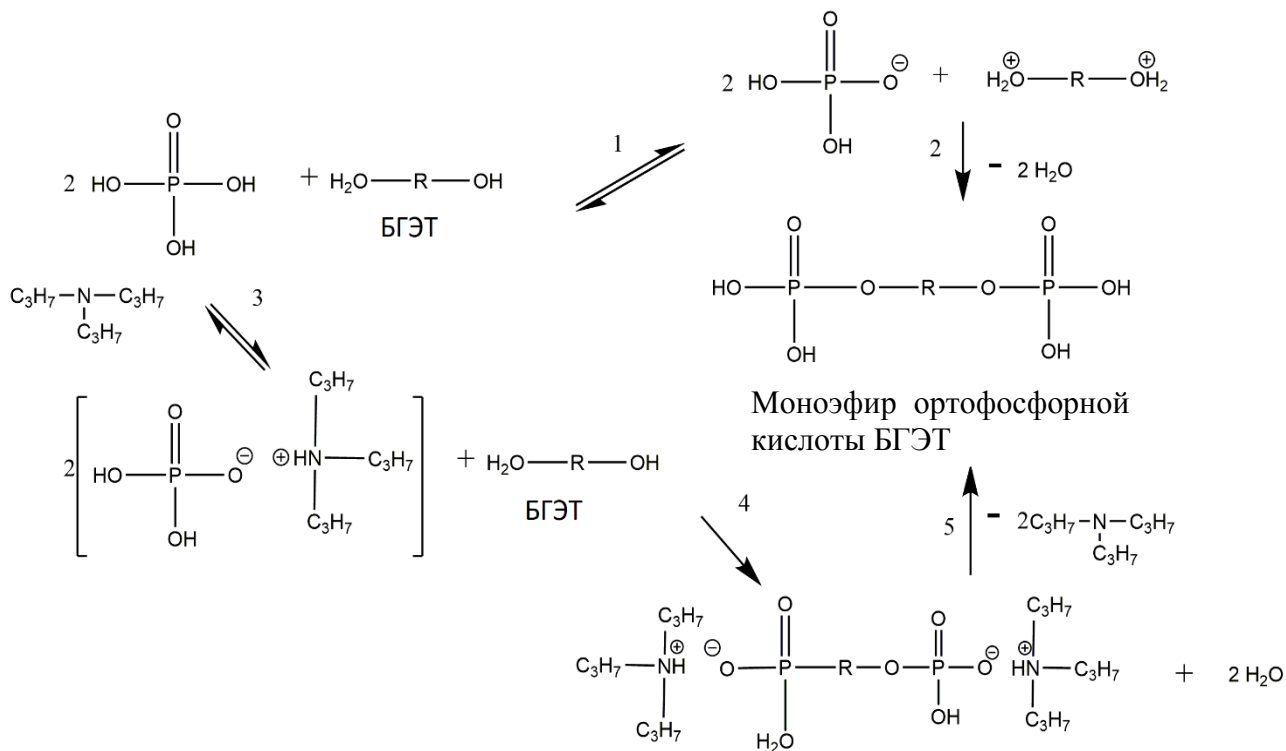


Рисунок 32 – Двумерная гомоядерная корреляционная спектроскопия ЯМР COSY моноэфир фосфорной кислоты БГЭТ в D_2O

На основании полученных ^{31}P - ЯМР спектров и литературных источников [213,214] синтеза эфиров фосфорных кислот с применением катализатора трипропиламина нами был предложен механизм образования моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ по следующей схеме:



Первый вариант **(1)** ортофосфорная кислота протонировала спирт, который вступал в реакцию с ортофосфорной кислотой **(2)** с одновременным отщеплением воды и образованием моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ.

Вероятнее всего второй вариант с участием катализатора трипропиламина наиболее рациональный. В равных эквимольных соотношениях ортофосфорная кислота и трипропиламин образовывали фосфат аммония **(3)**, который вступал в реакцию с БГЭТ **(4)**, образуя промежуточное соединение, с последующим восстановлением катализатора и образованием моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ **(5)**.

Исследование кинетики фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой изучали по методике описанной в разделе 2.6 при температура 140°C, времени от 30 мин до 5 часов. При исследовании кинетики фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой максимальный выход моноэфира составил всего 16% при температуре 140°C, в течении 5 часов. Увеличение времени ни как не отражалось на выходе продукта, при более низких температурах БГЭТ не вступал в реакцию с ортофосфорной кислотой. Увеличение температуры реакционной среды приводило к деструкции растворителя.

Таким образом фосфорилирование БГЭТ ортофосфорной кислотой приводило к образованию только одного продукта моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ, при этом максимальный выход продукта составил 16%. Процесс

фосфорилирования БГЭТ ортофосфорной кислотой является экономически не выгодным процессом, в первую очередь это связано с низкой селективностью процесса.

3.6.3 Фосфорилирование БГЭТ фосфорным ангидридом

Среди описанных выше фосфорилирующих агентов фосфорный ангидрид является наиболее часто применяемым промышленным реагентом для синтеза эфиров фосфорных кислоты [202]. Согласно литературным данным [208,214] фосфорилирование спиртов фосфорным ангидридом проходит при более низких температурах от 50°C до 110°C, в отличие от реакций фосфорилирования полифосфорной кислотой и ортофосфорной кислотой, где температура проведения реакции составляет свыше 140°C.

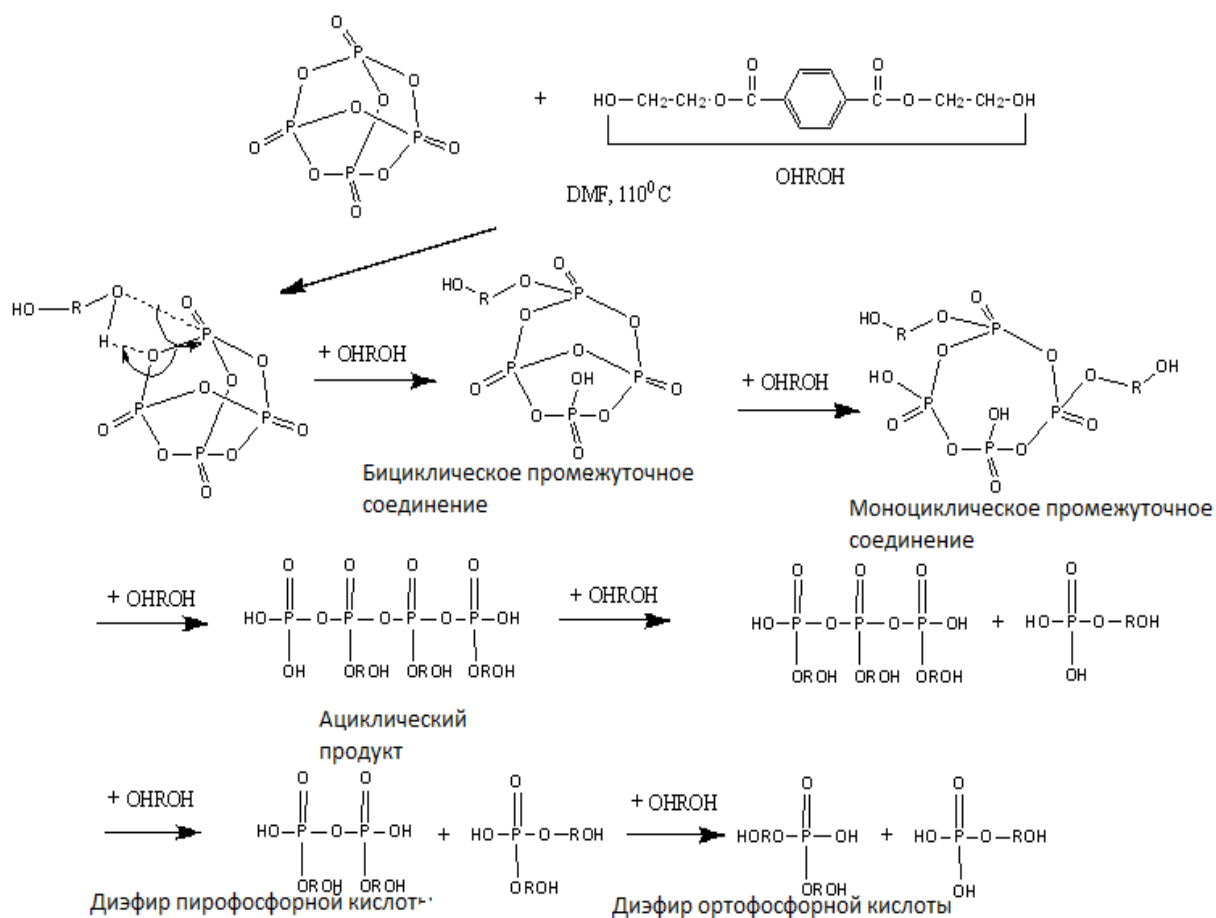
Фосфорилирование N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата проводили в присутствии фосфорного ангидрида по методике описанной в разделе 2.5.

Синтез эфиров фосфорных кислот проводили в трехгорловой колбе, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода аргона, помещали 0,1 моль БГЭТ, 0,5 моль диметилформамида. При постоянном перемешивании поднимали температуру до 70 °C. Колбу с растворенным БГЭТ охлаждали в холодильной камере при температуре 5°C в течение 30 минут. После охлаждения к реакционной массе при постоянном перемешивании присыпали 0,1 моль фосфорного ангидрида. Температуру постепенно поднимали до 110°C. Процесс фосфорилирования фосфорным ангидридом контролировали с помощью ³¹P-ЯМР спектроскопии. После охлаждения до комнатной температуры, ДМФА экстрагировали этилацетатом. Выход эфиров фосфорных кислот составил 93%.

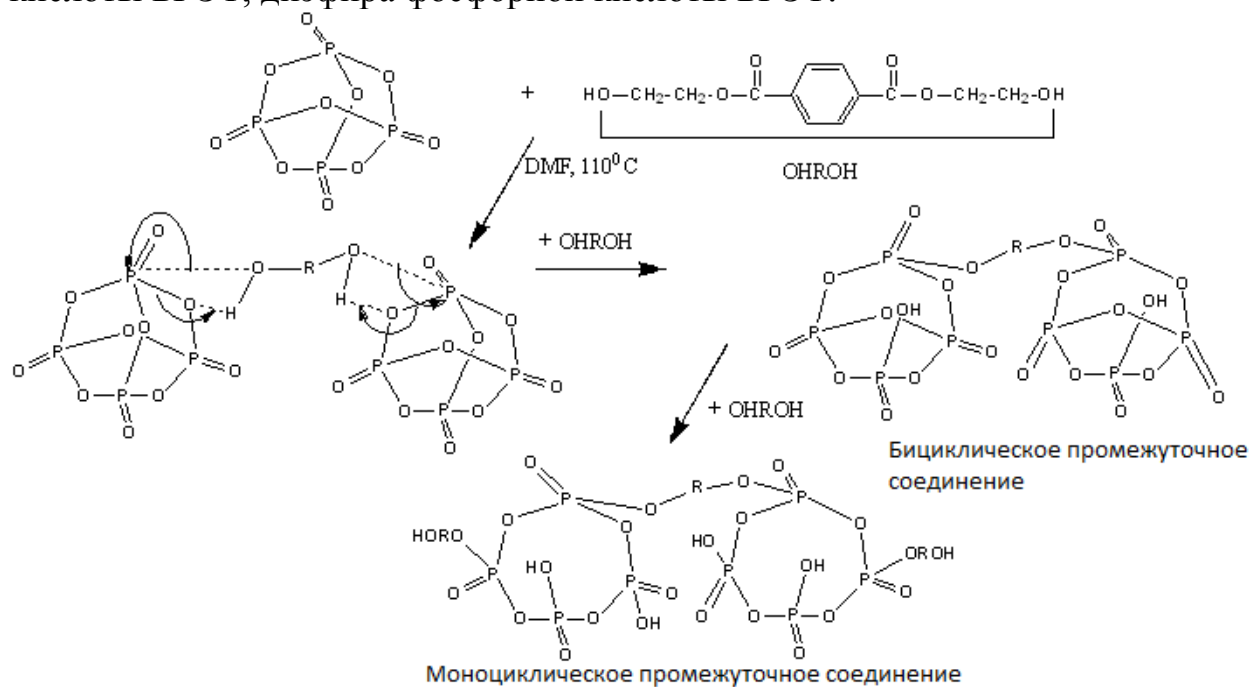
Согласно литературным источникам [205] фосфорный ангидрид используется как фосфорилирующий агент для алифатических и этоксилированных спиртов. Стехиометрическое соотношение получаемых моно- и диэфиров ортофосфоновых кислот близко к 50:50. Общая схема реакции носит сложный характер [208,214] и протекает через образование нескольких промежуточных соединений, которые в нормальных условиях трудно обнаружить. Анализ патентной и периодической литературы [208,209,214], в частности механизм реакции фосфорилирования спиртов фосфорным ангидридом предложенный Косолаповым Г.М. [215] позволил нам предложить только примерный механизм реакций, который основывается на тетраэдрической структуре фосфорного ангидрида.

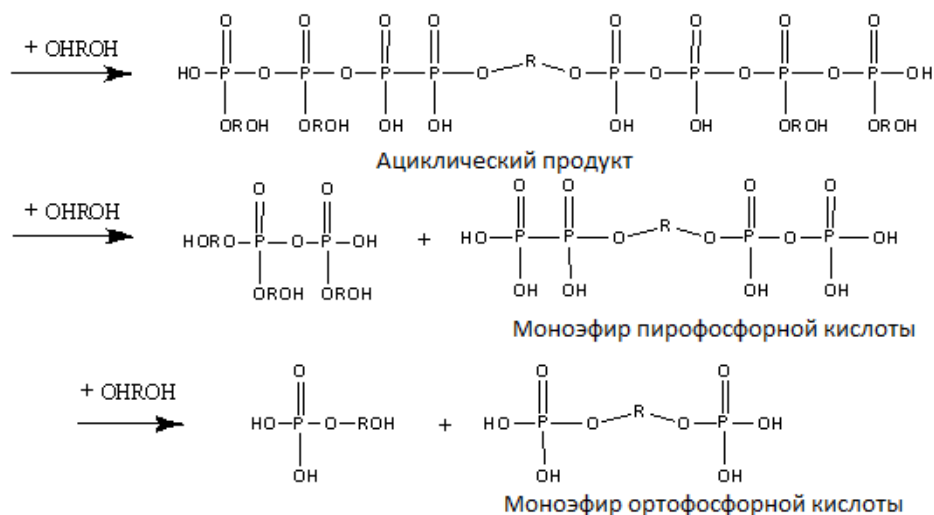
Согласно механизму реакции фосфорилирования спиртов Косолапова Г.М. в начале молекула спирта реагирует с одним из атомов фосфора в тетраэдре, в результате расщепляется примыкающая к фосфору кислородная связь и открывается тетраэдр с образованием бициклического промежуточного продукта. Далее образуется моноциклический и линейный продукт. Так как реакция фосфорилирования по сути является реакцией этерификации, то нежелательным и побочным продуктом является образование воды.

Предполагаемый механизм образования моноэфира пиродифосфорной кислоты БГЭТ, моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ:

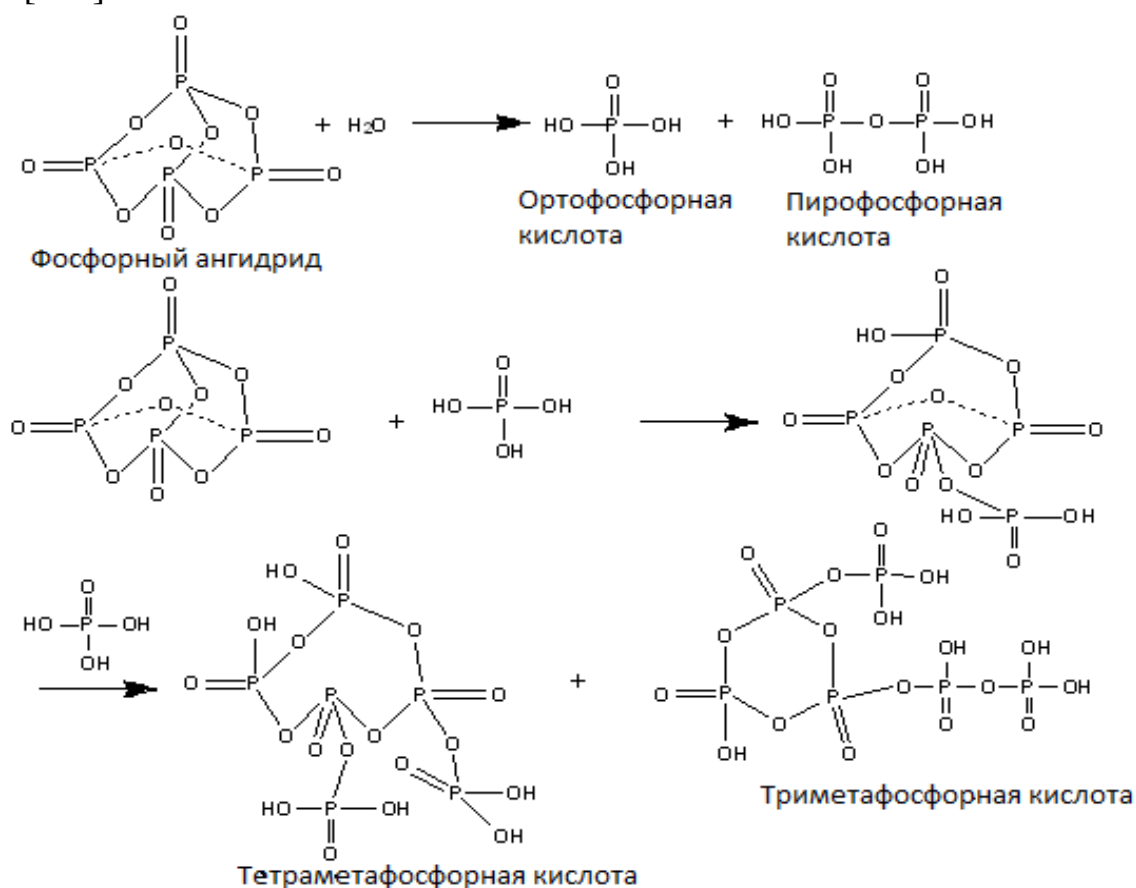


Предполагаемый механизм образования диэфира пиродифосфорной кислоты БГЭТ, диэфира фосфорной кислоты БГЭТ:





Предположительный механизм образования фосфорных кислот согласно работе[208]:



На схемах видно, что в результате фосфорилирования образовывалась смесь продуктов состоящая из пиродифосфата БГЭТ, моно- и диэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ, а также небольшое содержание непрореагировавшего фосфорного ангидрида, который в результате гидролиза образовывал смесь фосфорных кислот, преимущественно ортофосфорную.

Исследования кинетики фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом изучали методом ЯМР спектроскопии по методике, описанной в

разделе 2.6 при температуре от 70°C до 110 °C и времени от 30 минут до 6 часов.

На рисунке 33 показаны ^{31}P -ЯМР спектры продуктов фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом при температуре реакционной смеси 70°C и времени от 1 часа до 6 часов. Как видно из спектра с увеличением времени содержание полифосфорных кислот в области -24 ppm и -22 ppm и ортофосфорной кислоты уменьшалось, интенсивность пиков относящиеся к пиродифосфатам БГЭТ в области -11 ppm – 12 ppm увеличивались.

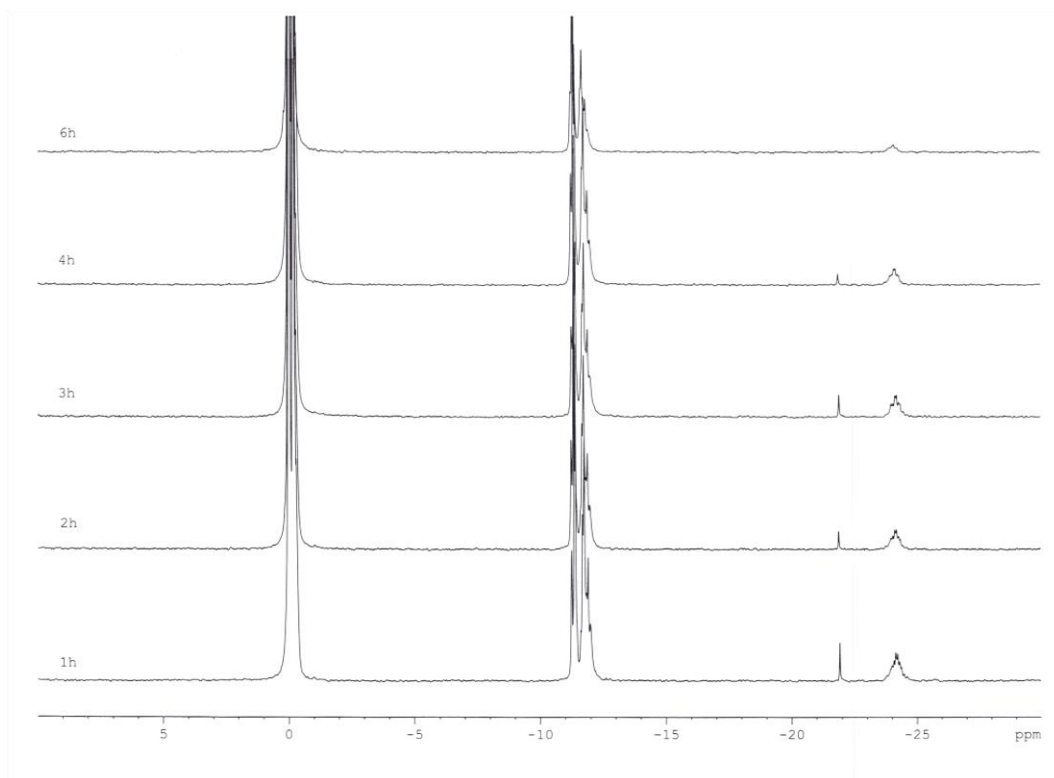


Рисунок 33 – ^{31}P -ЯМР спектры продуктов фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом при температуре 70°C

Анализ ^{31}P -ЯМР спектров позволил получить кривые зависимости выхода фосфорорганических продуктов полученные в результате реакции фосфорилирования фосфорным ангидридом от времени в температурном интервале 70-110°C.

На рисунке 34 представлены кривые зависимости выхода фосфорорганических продуктов, полученные в результате реакции фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом. По результатам анализа кинетических кривых было выявлено, что выход продуктов реакции (продолжительность 5 ч) составило 78%, 82%, 83%, 92% и 93%, при 70°C, 80°C, 90°C, 100°C и 110°C, соответственно. Реакция замедлялась после 5 часов и дальнейшее увеличение времени реакции до 72 часов не значительно влияло на выход продуктов.

Из полученных данных следует, что оптимальным температурным режимом является 100° C при продолжительности реакции не более 5 часов.

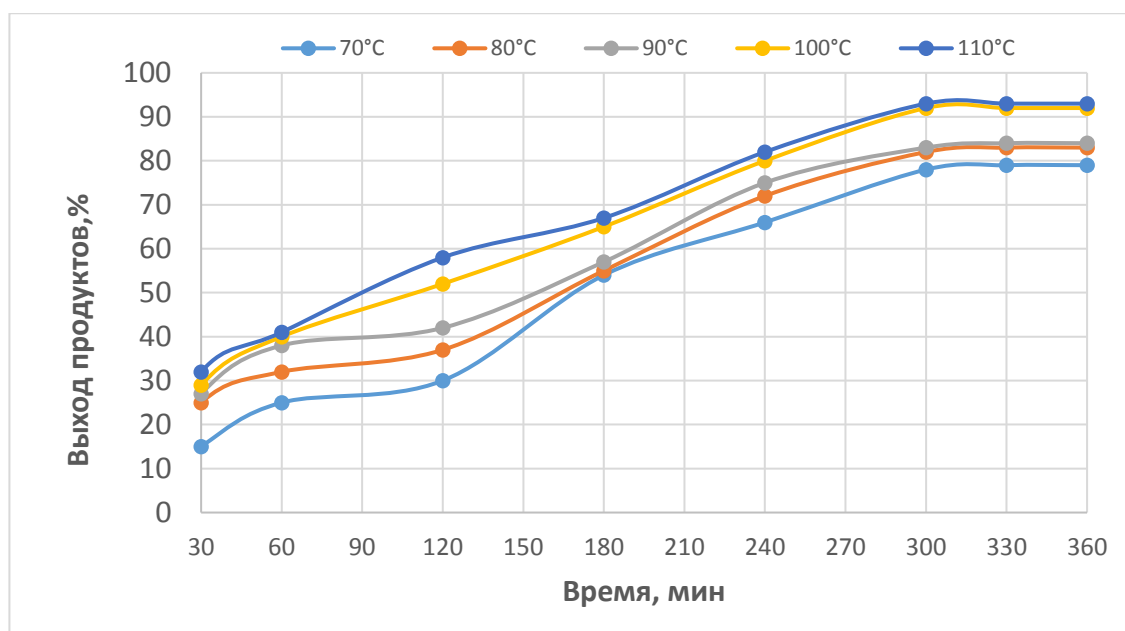


Рисунок 34 – Выход эфиров фосфорных кислот БГЭТ от времени при различных температурах режимах (фосфорилирующий агент - фосфорный ангидрид)

С целью выявления структур синтезированных соединений при оптимальном режиме (температура 100°C, время 5 ч) проведен ^{31}P - ЯМР спектрометрический анализ, полученные результаты приведены на рисунке 35.

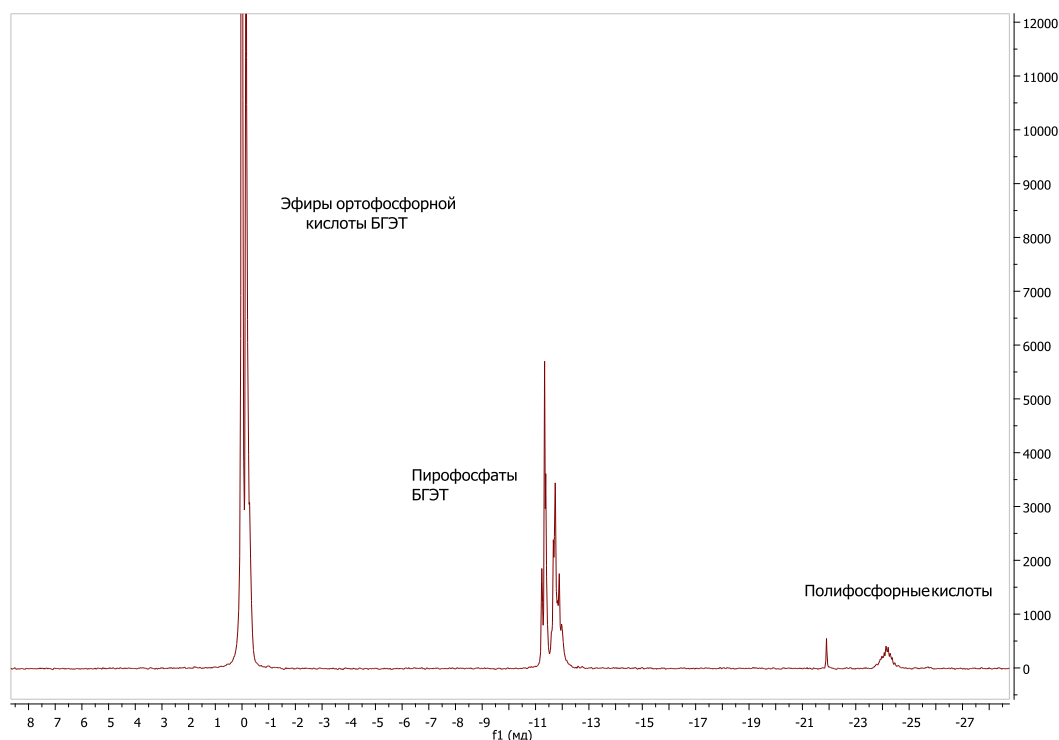


Рисунок 35 – ^{31}P - ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом до гидролиза

Как следует из анализа ^{31}P - ЯМР спектра (рисунок 35) в продукте реакции присутствуют полифосфорные кислоты (-24 ppm и -22 ppm). Пики в области -11 ppm – 12 ppm, отнесены к моно – и диэфирам пирогосфорной кислоты БГЭТ.

После гидролиза и очистки продуктов фосфорилирования БГЭТ (рисунок 36) в ^{31}P - ЯМР спектре обнаружены моноэфир ортофосфорной кислоты ($\delta(\text{ppm})=0,5$), диэфир ортофосфорной кислоты ($\delta(\text{ppm})=-0,9$), а содержание пирогосфатов БГЭТ заметно снизилось.

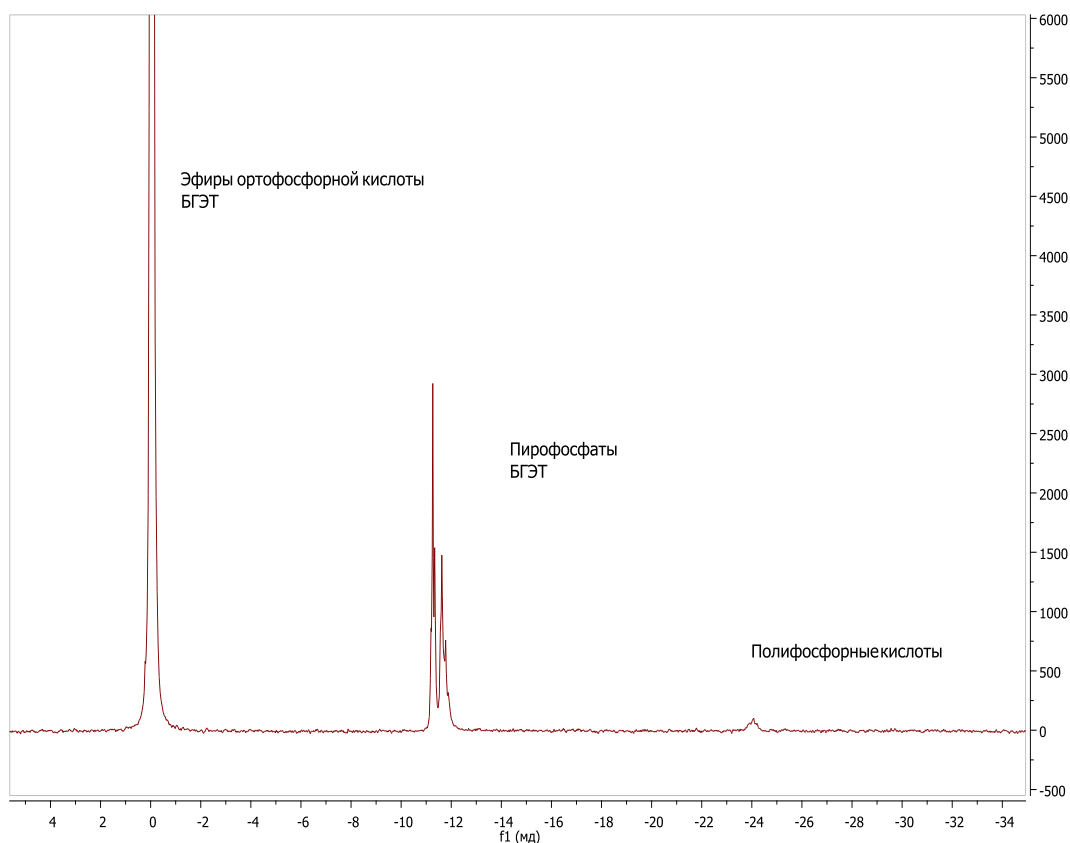


Рисунок 36 — ^{31}P ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом после гидролиза

Таким образом на основании полученных данных по фосфорилированию БГЭТ полифосфорной кислотой, ортофосфорной кислотой и фосфорным ангидридом можно сделать следующие выводы:

- фосфорилирование БГЭТ полифосфорной кислотой приводит к образованию моно- и диэфиров ортофосфорной кислоты БГЭТ, моно- и диэфиров пирогосфорной кислоты БГЭТ, выход всех фосфорорганических соединений составляет 30%;
- фосфорилирование БГЭТ ортофосфорной кислотой приводит к образованию только моноэфира ортофосфорной кислоты БГЭТ, выход составляет 16%;

- фосфорилирование БГЭТ фосфорным ангидридом приводит к образованию моно- и диэфиров ортофосфорной кислоты БГЭТ, моно- и диэфиров пиррофосфорной кислоты БГЭТ, выход всех фосфорорганических соединений составляет 92%;

- среди проведенных методов фосфорилирования БГЭТ наиболее подходящим фосфорилирующим агентом является фосфорный ангидрид, в связи с проведением синтеза при более низких температурах (100°C), в сравнении с фосфорилированием полифосфорной кислотой (140°C) и ортофосфорной кислотой (140°C), также высоким выходом в 92 % конечных продуктов.

3.6.4 Фосфорилирование БГЭТА полифосфорной кислотой

N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерeftаламид (БГЭТА) получаемый деполимеризацией ПЭТ моноэтаноламином применяется в качестве ингибитора коррозии в кислотных средах, однако не применяется в качестве ингибитора в нейтральных средах, так как нерастворяется в холодной воде и имеет нулевую степень защиты в минерализованной среде.

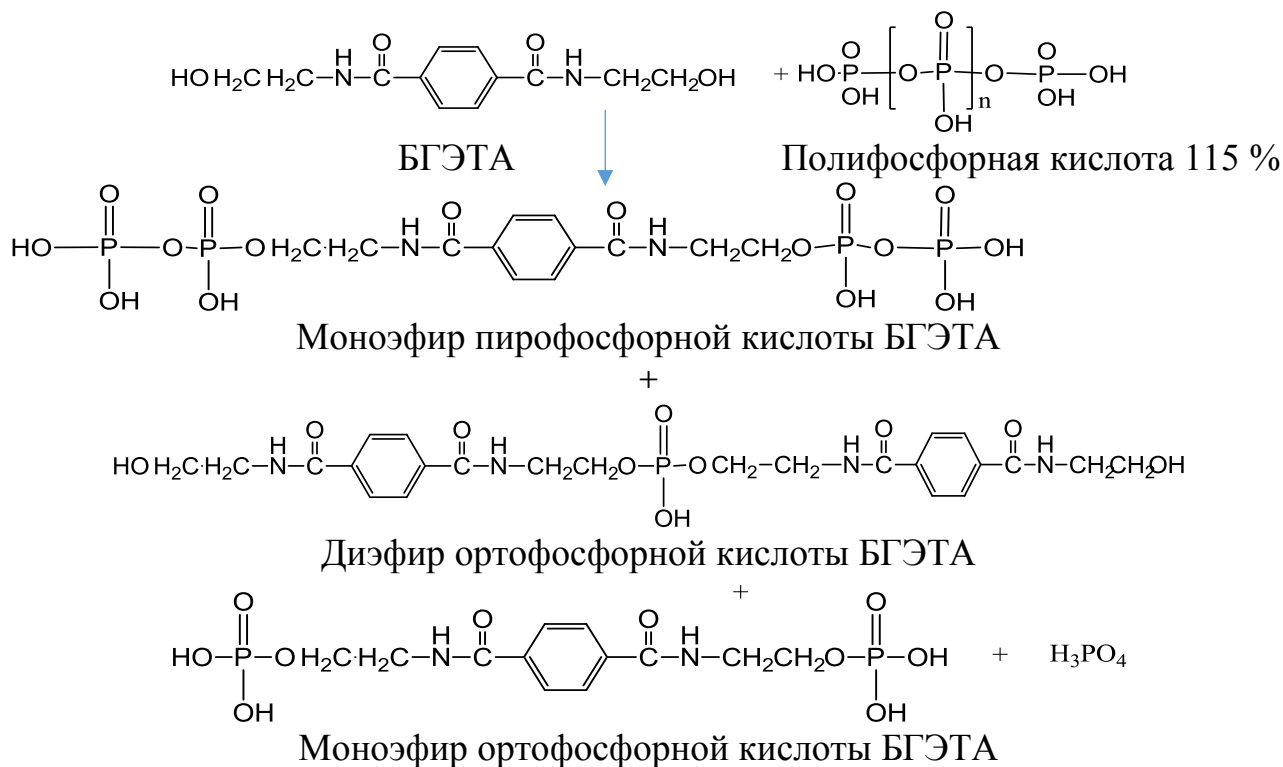
Комплексный реагент который можно применять как для защиты от коррозии так и солеотложения, обычно содержит в структуре гетероатомные соединения (азот, серу, фосфор, кислород). В связи, с чем модификация N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерeftаламида до амидоэфира фосфорной кислоты представляет собой большой интерес. Предполагаем, что разработанный амидоэфир фосфорной кислоты будем эффективным как ингибитор коррозии в нейтральных и кислотных средах, а также как ингибитор солеотложения.

N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерeftаламид это белый кристаллический порошок, с температурой плавления 207°C [65], растворимый в апротонных растворителях (ДМФА, ДМСО), спиртах и не растворимый в холодной воде.

Синтез эфиров фосфорных кислот БГЭТА проводили в трехгорловой колбе снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, трубкой для ввода аргона. В колбу помещали 0,1 моль БГЭТА, 0,2 моля диметилформамида при постоянном перемешивании, нагревали до 90°C до полного растворения. При постоянном перемешивании добавляли 0,1 моль полифосфорной кислоты (в расчете на P₂O₅) и температуру поднимали до 140°C, время реакции 6 часов. После полного охлаждения, продукт оседал на дно колбы, ДМФА сливали. С целью гидролиза полифосфорной кислоты к реакционной массе добавили дистиллированную воду, процесс проводили при температуре 80°C в течение 3 часов. Продукт растворяли в метаноле. После приливали дихлорэтан, с целью экстракции остатков ДМФА. Непрореагировавший БГЭТА отфильтровывали, а воду отгоняли. Продукт отмывали метанолом и высушивали. Выход эфиров фосфорных кислот составлял 87%. Схема реакции представлена ниже.

Кинетические исследования реакции фосфорилирования БГЭТА полифосфорной кислотой проводили методом ЯМР (Bruker Avance 400 Mhz). Реакционные пробы отбирали каждый 30 минут, охлаждали до комнатной

температуры, затем приливали дейтерированную воду и снимали ^{31}P - ЯМР спектры. Исследование кинетики фосфорилирования полифосфорной кислотой изучали в промежутке температур 100 - 140°C, при времени реакции от 30 минут до 12 ч. Для расчетов в качестве реперной точки принимали пик в области 0.0 ppm относящийся к ортофосфорной кислоте. Выход продуктов реакции рассчитывали из отношений площадей интегрированных пиков.



На рисунке 37 представлены кривые зависимости выхода фосфорорганических продуктов полученные в результате реакции фосфорилирования полифосфорной кислотой от времени в температурном интервале 130-140°C. При температурах ниже 130°C выход фосфорорганических продуктов незначителен.

Результаты анализа кинетических кривых свидетельствуют о том, что реакция замедлялась после 6 часов, дальнейшее увеличение времени реакции до 12 часов не значительно влияло на выход продуктов.

Из полученных данных следует, что оптимальная температура составила 140°C, при продолжительности реакции 6 часов.

Исследование строения синтезированных эфиров фосфорных кислот БГЭТА осуществляли методом ^{31}P - и ^1H - ЯМР спектроскопией (рисунок 38 – 39).

В ^{31}P - ЯМР спектре эфиров фосфорных кислот БГЭТА выявлено, образование следующих продуктов: моноэфир ортофосфорной кислоты БГЭТА ($\delta(\text{ppm})=0,33$), диэфир ортофосфорной кислоты БГЭТА ($\delta(\text{ppm})=0,13 \text{ ppm}$), моноэфир пирофосфорной кислоты БГЭТА ($\delta(\text{ppm})=-11,2$). Спектр имел

смещение, по-видимому связанной с присутствием растворителей (ДМФА, метанол).

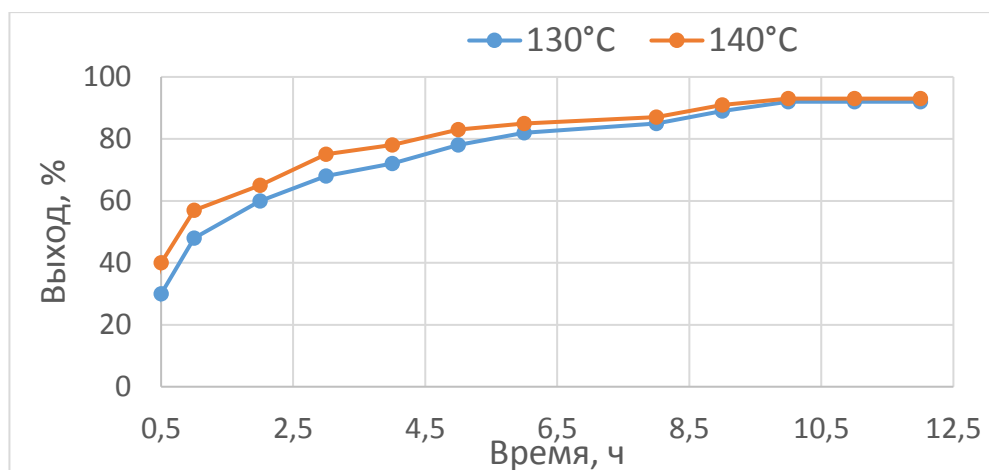


Рисунок 37 – Выход фосфорорганических продуктов синтезированных из полифосфорной кислоты и БГЭТА от времени при температурах 130°C, 140°C

Согласно ^1H - ЯМР спектру эфиров фосфорных кислот БГЭТА в области 7.8 (а) ppm находились метиленовые протоны в бензольного кольца. Полосы в области 8.27 (b) ppm отнесены к протону в амидной группе, Р-ОН, пики в области 7,65 ppm (с), 3.92 ppm (е) отнесены к протонам в метиленовой групп в $-\text{CH}_2\text{-OH}$, 3.62 ppm (d) отнесен к протонам в группе COO-CH_2 -. Также в спектрах присутствовали сигналы растворителей ДМФА, метанола и воды.

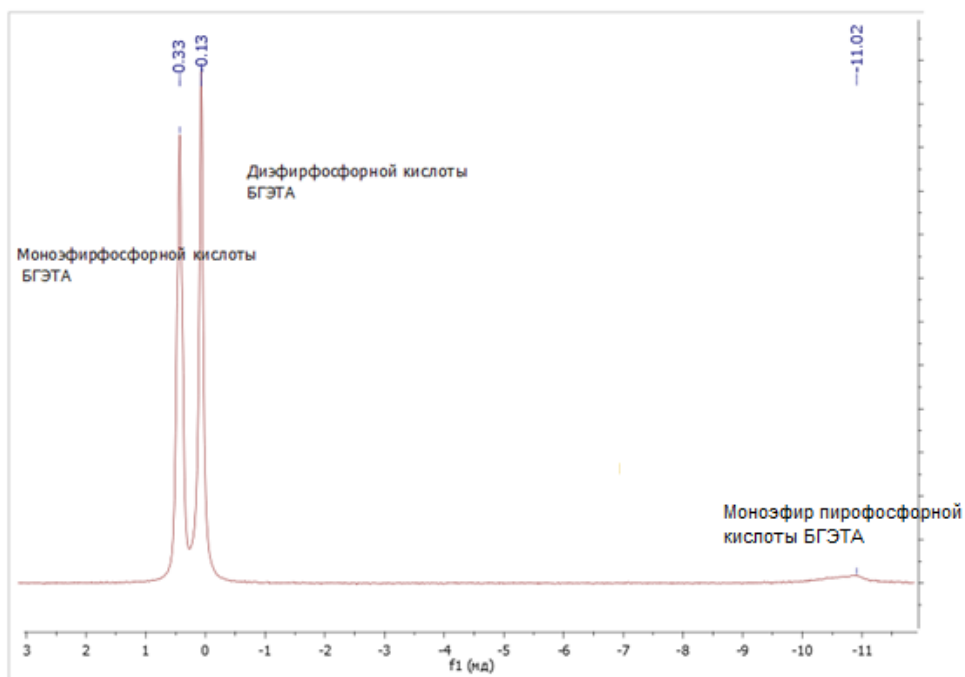


Рисунок 38 – ^{31}P -ЯМР спектр продуктов фосфорилирования БГЭТА

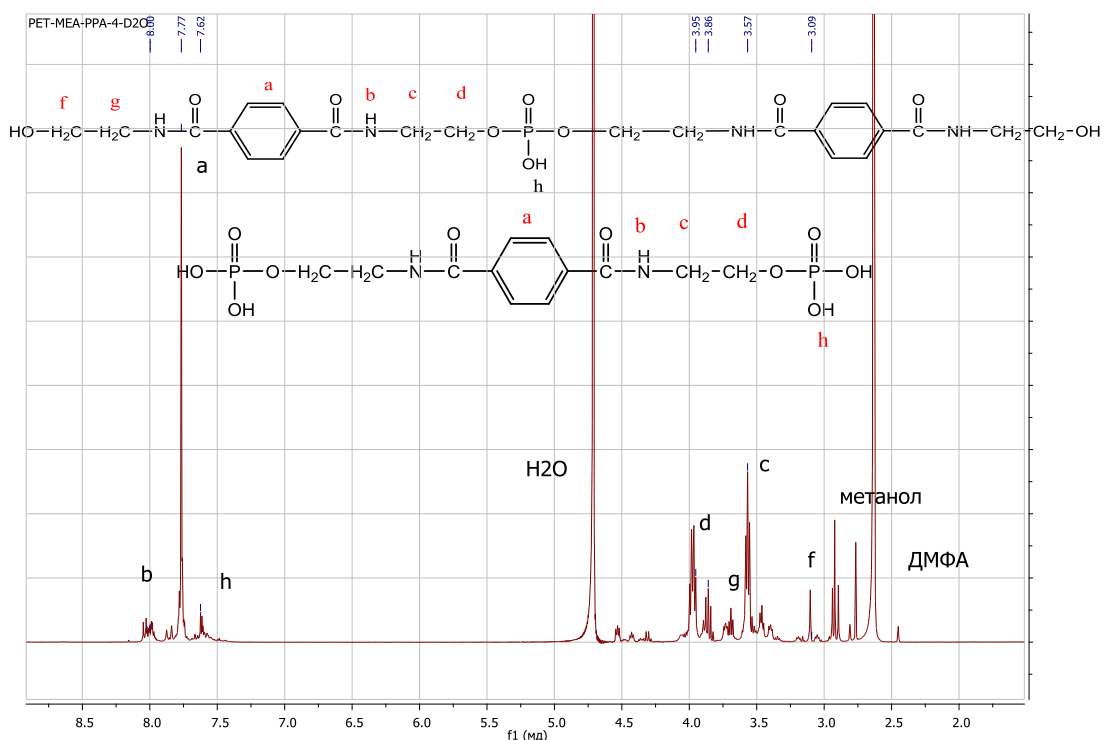


Рисунок 39 – ^1H ЯМР-спектр моно-и диэфира фосфорной кислоты N,N'-бис(2-гидрокси)этилтерефталамида в D₂O

На основании ^{31}P -, ^1H - ЯМР спектроскопии показано, что фосфорилирование N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида полифосфорной кислотой приводило к образованию моно- и диэфира ортофосфорной кислоты БГЭТА, моноэфира пиропосфорной кислоты БГЭТА, при оптимальном режиме (140°C, 6 ч.) с выходом фосфорорганических эфиров 87 %.

Таким образом, для дальнейших испытаний в качестве ингибиторов коррозии и солеотложения были использованы эфиры фосфорных кислот БГЭТ (смесь содержит в основном моно- и диэфиры ортофосфорной кислоты БГЭТ, в небольшом количестве пиропосфаты БГЭТ и фосфорные кислоты) полученные путем этерификации БГЭТ с фосфорным ангидридом, а также эфиры фосфорных кислот БГЭТА (моно-и диэфир ортофосфорной кислоты БГЭТА) полученные этерификацией БГЭТА с полифосфорной кислотой.

3.7 Влияние эфиров фосфорных кислот БГЭТ на коррозионно-механическое разрушение стали Ст3 при различных температурах

В условиях нефтедобычи и переработки металлические материалы находятся под воздействием высокой минерализованной среды, наличием в нем растворенных газов – кислорода, углекислого газа, сероводорода, хлористого водорода. Коррозионное разрушение нефтепромыслового оборудования приводит к экономическим потерям и нанесению вреда экологии [218].

Применение ингибиторов коррозии наиболее подходящий метод сохранения ресурсов нефтяного оборудования. Кроме того, ингибиторная защита — наиболее гибкий метод, легко адаптируемый к изменяющимся условиям эксплуатации оборудования [217].

Среди известных классов органических соединений применяемых в качестве ингибиторов коррозии органические эфиры фосфорной кислоты обладают комплексными свойствами и могут выступать в роли ингибиторов коррозии и солеотложения в нейтральных средах, поскольку обладают хорошей растворимостью в воде, высокой поверхностной активностью и могут прочно адсорбироваться на поверхности металлов, а также образовывать координационные комплексы с ионами Ca^{2+} [236]. В наших исследованиях эфиры фосфорных кислот были получены путем фосфорилирования БГЭТ фосфорным ангидридом (смесь содержит в основном моно- и диэфиры ортофосфорной кислоты БГЭТ, в небольшом количестве пиродифосфаты БГЭТ и фосфорные кислоты).

Исследования ингибиторной защиты согласно требованиям ГОСТ 9.506-87 проводят с помощью гравиметрических и электрохимических методов. Применение этих методов исследований позволяет получить более объективную информацию о поведении ингибиторов в минерализованной среде.

Испытания ингибиторной защиты стальной пластины марки Ст3 от коррозии синтезированных эфиров в качестве ингибиторов коррозии, на первом этапе исследований были осуществлены в минерализованной среде (по методике, описанной в главе 2.10) на стальной пластине марки Ст3 (таблица 13).

Таблица 13 – Композиционный состав стальной пластины

<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Ni</i>	<i>S</i>	<i>P</i>	<i>Cr</i>	<i>N</i>	<i>Cu</i>	<i>As</i>	<i>Fe</i>
0.14	0.15	0.4	0.3	0.05	0.04	0.3	0.0008	0.3	0.08	ост.

Скорость коррозии (p), степень защиты стали от коррозии (Z) определяли в соответствии с формулами (8) и (9) :

$$P = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot t} \quad (8)$$

где $m_1 - m_2$ – изменение массы, г;
 S – площадь образца, м^2 ;
 t – время испытания, ч.

$$Z = \frac{p_1 - p_2}{p_1} \cdot 100\% \quad (9)$$

где p_1 – скорость коррозии в среде без ингибитора, г/м² ч;
 p_2 – скорость коррозии в ингибированной среде, г/м² ч.

В таблице 14 [218] приводятся результаты гравиметрических исследований влияния температуры процесса на скорость коррозии, а также зависимость скорости коррозии от концентрации вводимого ингибитора. Эффективность ингибирования оценивалась коэффициентом торможения, показывающим во сколько раз ингибитор, замедляет скорость коррозии.

Таблица 14 – Влияние концентрации эфиров фосфорных кислот БГЭТ на скорость коррозионного разрушения Ст3 при различных температурах

Температура, С	Концентрация ингибитора ppm	Эффективность защиты, %	Степень заполнения поверхности, θ	Скорость коррозии (мг/см ² ·ч)
30	0			0.0209
	50	47.00	0.47	0.0111
	100	66.00	0.66	0.0071
	150	72.00	0.72	0.0058
	200	85.00	0.85	0.0031
40	0			0.0251
	50	44.17	0.4417	0.0140
	100	61.67	0.6167	0.0096
	150	70.83	0.7083	0.0073
	200	81.67	0.8167	0.0046
50	0			0.0292
	50	44.29	0.4429	0.0163
	100	60.00	0.60	0.0117
	150	67.86	0.6786	0.0094
	200	78.57	0.7857	0.0063
60	0			0.0376
	50	41.67	0.4167	0.0219
	100	58.33	0.5733	0.0180
	150	67.78	0.6778	0.0162
	200	70.56	0.7056	0.0111
70	0			0.0522
	50	36.00	0.36	0.0334
	100	50.80	0.5080	0.0257
	150	62.00	0.62	0.0237
	200	70.12	0.7012	0.0156

Анализ таблицы 14 позволяет сделать несколько основных выводов:

- повышение температуры способствовало значительному ускорению процесса коррозии. К примеру при температуре 30°С скорость коррозии неингибированной среды составляла 0,0209 мг/см²·ч, а при 70°С скорость

коррозии равнялась 0,0522 мг/см²·ч, т.е. скорость коррозии при повышении температуры на 40°C возрастала практически в 2,5 раза

- повышение концентрации ингибитора значительно снижало скорость коррозии, так при температуре 30°C и концентрации 200 ppm скорость коррозии равнялась 0,0031 мг/см²·ч, тогда как при 50 ppm, при той же температуре скорость коррозии равнялась 0,0111 мг/см²·ч.

Замедление процесса коррозии, протекающих в минерализованных средах, происходит из-за сокращения активной площади поверхности металла, вследствие адсорбции ингибитора и изменения энергии активации реагирующих веществ в процессе химической коррозии [219].

Используя данные влияния температуры на скорости коррозии рассчитывали энергию активации в присутствии и отсутствии ингибитора.

Связь между скоростью коррозии (мг/см²·ч) стальной пластины в нейтральной среде и температурой рассчитывали используя уравнение Аррениуса [220] :

$$V_{\text{кор}} = \lambda \exp\left(-\frac{E_a}{R(T + 273)}\right) \quad (10)$$

где: E_a – энергия активации, кДж/моль⁻¹

λ - предэкспоненциальный фактор

R -универсальная газовая постоянная Дж/моль·К

T - температура, °C

На рисунке 40 представлена диаграмма зависимости $\ln V_{\text{кор}}$ от $1/T$ без ингибитора и при проведении процесса в присутствии различных концентраций ингибитора. Экстраполяция до оси ординат давала значение $\ln \lambda$, а экстраполяция до оси абсцисс значение $-E_a/R$ (таблица 15).

Термодинамические параметры как энтальпии и энтропии процесса коррозии были рассчитаны используя альтернативное уравнение Аррениуса [221].

$$W = \frac{RT}{Nh} \exp\left(\frac{\Delta S_a^0}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_a^0}{R}\right) \quad (11)$$

где: h постоянная Планка (6.63×10^{-34} м²·кг·с⁻¹);

N число Авогадро (6.02×10^{23} моль⁻¹);

ΔS_a^0 энтропия активации, (Дж·моль⁻¹· К⁻¹);

ΔH_a^0 энтальпия активации, кДж/моль⁻¹

На рисунке 41 представлена диаграмма зависимости $\ln V_{\text{кор}}/T$ от $1/T$ без ингибитора и при введении различных концентрациях ингибитора, экстраполяция до оси абсцисс давала значения $-H_a/R$ (таблица 15).

Значения $-E_a/R$, рассчитанные энергии активации, значения $-H_a/R$ и рассчитанные значения энтальпии, полученные из рисунков 40 , 41 приведены

в таблице 15. Как видно из таблицы 15 для ингибитора коррозии при концентрации 50 ppm E_a составляла 22,78 кДж/моль и увеличивалась с увеличением концентрации ингибитора. Положительные значения энергии активации E_a и энтальпии H_a , указывали на эндотермическую природу процесса коррозии [237].

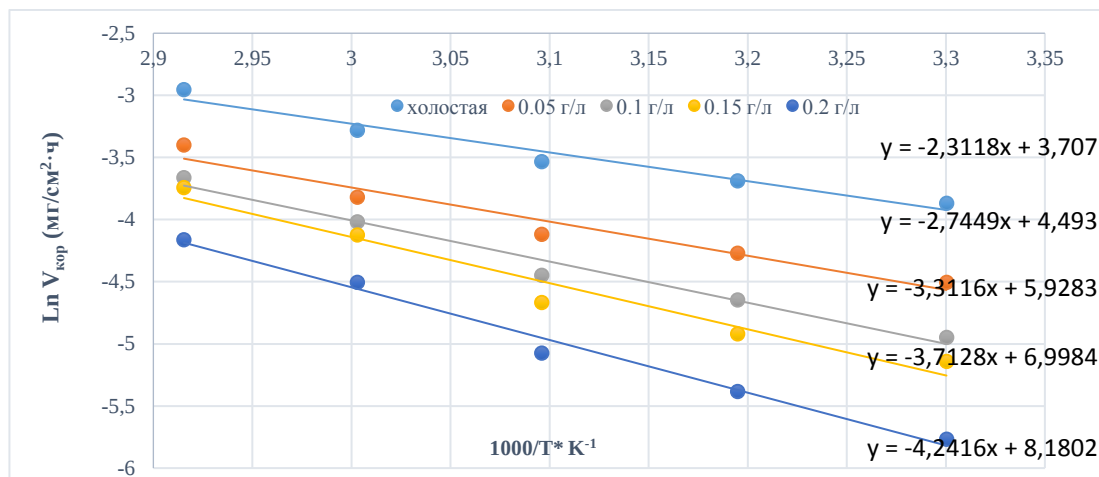


Рисунок 40 – Зависимость $\ln V_{кор}$ от $1/T$ без ингибитора и при различных концентрациях ингибитора

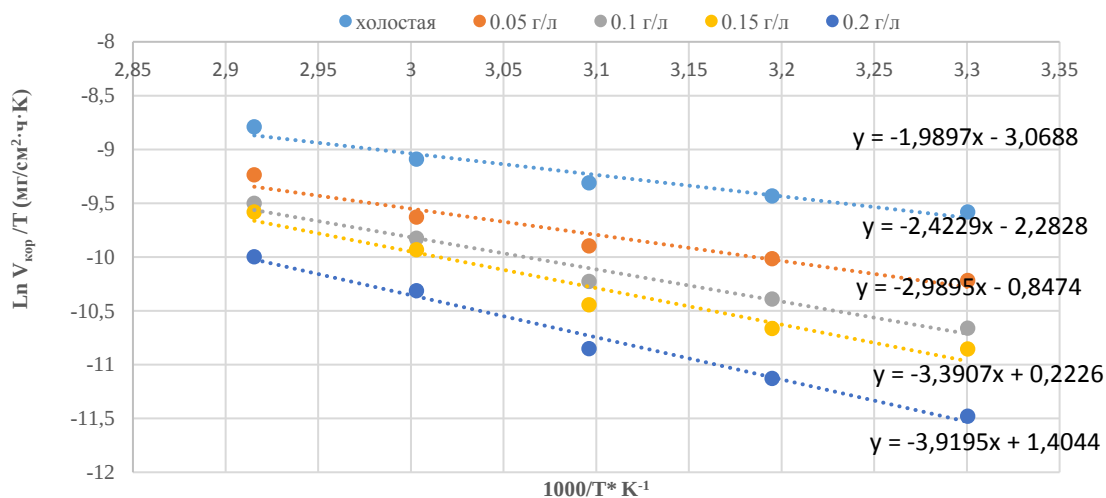


Рисунок 41 – Зависимости $\ln V_{кор}/T$ от $1/T$ без ингибитора и при различных концентрациях ингибитора

Характер адсорбции (физическая и химическая) устанавливают по построению изотермы адсорбции. Изотермы адсорбции строят, используя уравнения Лангмюра, Темкина, Фрумкина, Хил Де Боя, Парсона, Флори-Хьюганса и др. [220]. Все уравнение изотермы адсорбции включают в себя зависимость степени заполнения поверхности от различных концентраций ингибитора. Выбор уравнения изотермы адсорбции зависит от сходимости

полученных данных кривых с линией тренда. В данной работе использовали уравнение изотермы адсорбции Лангмюра :

$$\frac{C_{\text{инг}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{адс}}} + C_{\text{инг}} \quad (12)$$

где: $K_{\text{адс}}$ константа равновесия адсорбции – десорбции;

θ - коэффициент эффективности защиты;

$C_{\text{инг}}$ - концентрация ингибитора (ppm)

Таблица 15 – Значения параметров E_a , ΔH_a , процесса коррозии в отсутствие ингибитора и при различных концентрациях ингибитора коррозии

Концентрация ингибитора, ppm	E_a/R	E_a , кДж/моль ⁻¹	$-H_a/R$	ΔH_a , кДж/моль ⁻¹
0.	-2.31	19.205	-1.98	16.54
50	-2.74	22.7804	-2.42	20.14
100	-3.31	26.29	-2.98	24.85
150	-3.71	30	-3.39	28.19
200	-4.24	35	-3.91	32.58

Диаграмма зависимости $C_{\text{инг}}/\theta$ от $C_{\text{инг}}$ представлена на рисунке 42, где экстраполяция до оси ординат дает значение $K_{\text{адс}}$.

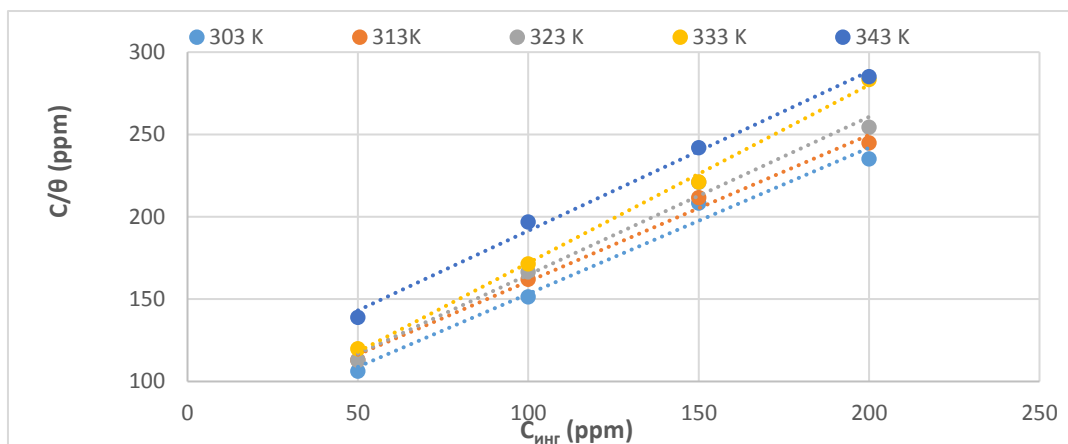


Рисунок 42 – Изотерма адсорбции Лангмюра

Свободную энергию Гиббса рассчитывали по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{адс}} = -R \cdot T \cdot \ln \cdot 55.5 \cdot K_{\text{адс}} \quad (13)$$

где

$\Delta G_{\text{адс}}$ - свободная энергия Гиббса процесса адсорбции;

T – температура, K;
55.5 - молярная концентрация воды в растворе.

В таблице 16 приведены значения константы равновесия адсорбции-десорбции $K_{\text{адс}}$ и свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{адс}}$.

Таблица 16 – Значения константы равновесия адсорбции-десорбции $K_{\text{адс}}$ и свободной энергии Гиббса $\Delta G_{\text{адс}}$

Температура, °C	$K_{\text{адс}}, *10^3 \text{ M}^{-1}$	$\Delta G_{\text{адс}}, \text{ кДж/моль}$
30	4.07	-31.048
40	2.172	-30.44
50	0.957	-29.208
60	0.464	-28.108
70	0.251	-27.204

Согласно исследованию авторов [220] значения энергии Гиббса выше -20 кДж/моль указывают на процесс физической адсорбции, а значения меньше -40 кДж/моль отнесен к химической адсорбции. Из полученных данных таблицы 16 следует, что ингибитор по своей природе склонен к физической адсорбции.

Таким образом синтезированный ингибитор показал высокую эффективность защиты от коррозии в минерализованной среде, при температуре 30°C и концентрации 200 ppm степень защиты ингибитора составила 85%. На основании данных термодинамических расчетов и изотермы адсорбции показано, что по механизму действия ингибитор склонен к физической адсорбции на поверхности металла.

3.8 Исследование влияния эфиров фосфорных кислот БГЭТ на поляризационные характеристики стали Ст3 в имитате пластовой воды

Электрохимическая коррозия, протекающая в магистральных трубопроводах транспортирующих товарную нефть (содержание воды от 0,5 до 1%) представляет собой самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс взаимодействия металлических материалов с окружающей электропроводящей средой (водой, водными растворами солей) и является гетерогенной электрохимической реакцией электролитов с металлами [222].

Известно, что при электрохимической коррозии процесс анодного растворения железа протекает по следующей реакции [223]:



Анодная реакции ионизации металла :



а также катодная реакции ассимиляции электронов, как реакция кислородной деполяризации :



Реакции описанные выше отнесены к первичным продуктам коррозии, так к продуктам вторичных процессов коррозии относят:



Потенциостатические измерения на поверхности металла (сталь марки ст.3) проводили на потенциостате в трехэлектродной ячейке. В качестве рабочего электрода использовали сталь марки Ст3 впрыснутую в фторопластовый кожух, а в качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод. Измерения проводили относительно хлорсеребряного электрода сравнения в насыщенном растворе KCl ($E=+203$ мВ). В качестве коррозионной среды использовали модель пластовой воды следующего состава мг/дм³: $\text{Ca}^{2+}=1100$, $\text{Mg}^{2+}=380$, $\text{HCO}_3^-=976$, $\text{Cl}^-=14045$.

Сначала определяли значение стационарного потенциала образца, в минерализованной среде. Для этого включили прибор и оставляли на 30 минут без нагрузки. В это время на поверхности металла происходила адсорбция активных ионов раствора, способствующих образованию на поверхности металла катодной и анодной области, которые приводили к протеканию электрохимической коррозии. После установления стационарного значения потенциала свободной коррозии $E_{\text{корр}}$, проводили поляризацию металлической поверхности образца в анодную и катодную область с шагом 0,15 мВ/с без и с введением ингибитора (эфиры фосфорных кислот БГЭТ). По полученным результатам строили потенциостатические поляризационные кривые.

Скорость коррозии и эффективность ингибирования рассчитывали по формуле:

$$V_{\text{корр}} = \frac{K \times M \times i_{\text{корр}}}{\rho \times n} \quad (14)$$

где: M и n молекулярная масса и валентность металла;

$K=0.00327$ мм·г/мкА·см·год коэффициент, который определяет единицу скорости коррозии (мм/год);

ρ плотность сталь 3 равная 7,86 г/см³.

$$\eta(\%) = \frac{i_{\text{корр (холостая)}} - i_{\text{корр (ингиб)}}}{i_{\text{корр (холостая)}}} \quad (15)$$

где: $i_{\text{корр (холостая)}}$ плотность тока (мкА·см⁻²) неингибированной среды;

$i_{\text{корр (ингиб)}}$ плотность тока (мкА·см⁻²) ингибированной среды

Потенциостатические кривые процесса коррозии без и с ингибитором (эфиры фосфорной кислоты БГЭТ) представлены на рисунках (43–48).

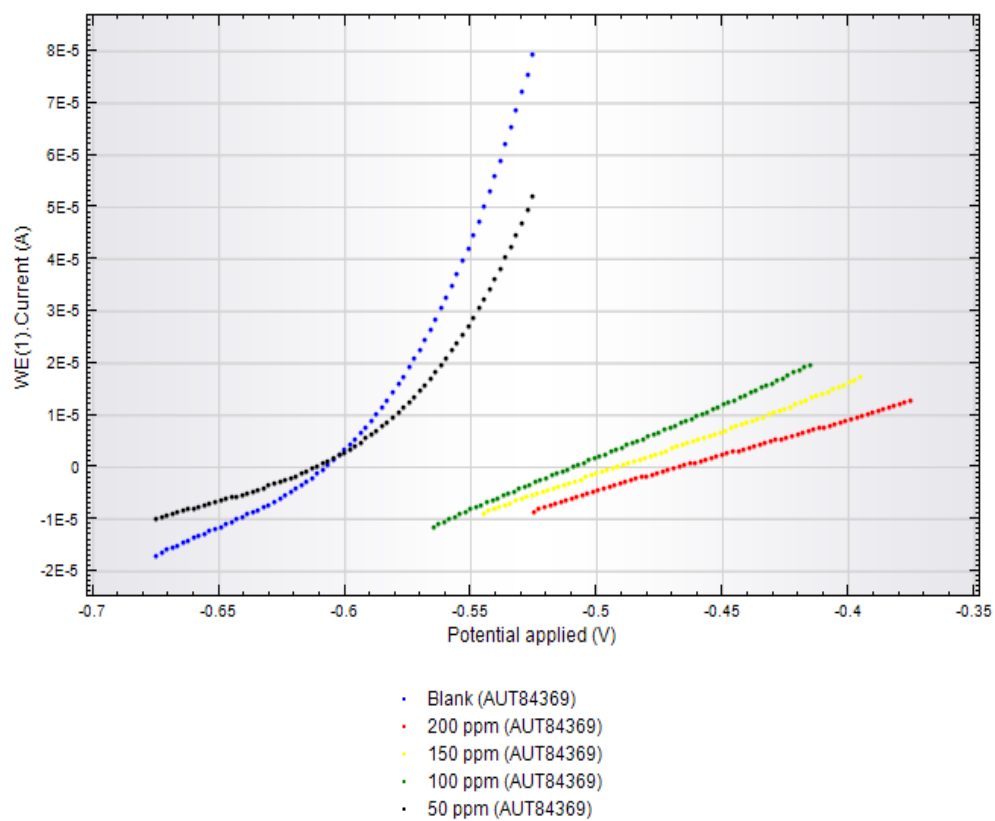


Рисунок 43 – Катодные и анодные кривые до обработки в полулогарифмические координаты

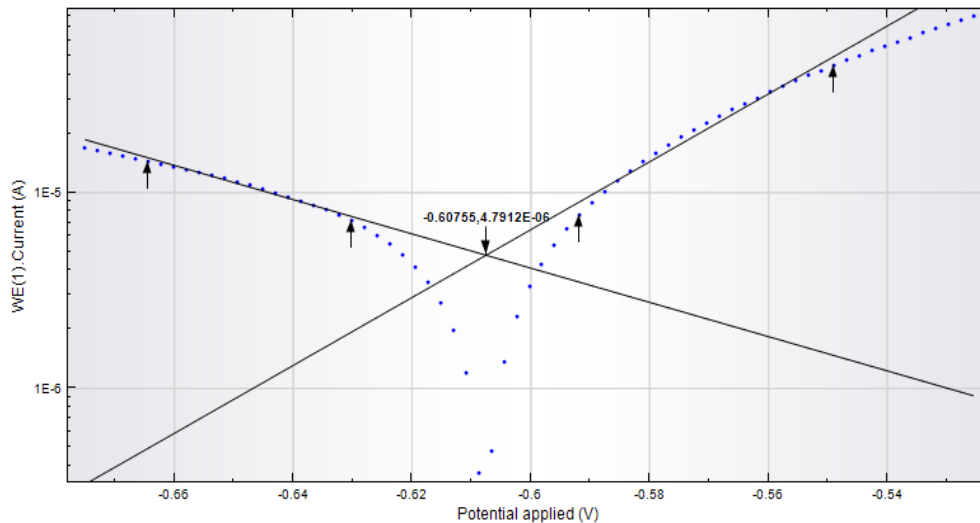


Рисунок 44 – Поляризационная кривая процесса коррозии в неингибированной среде

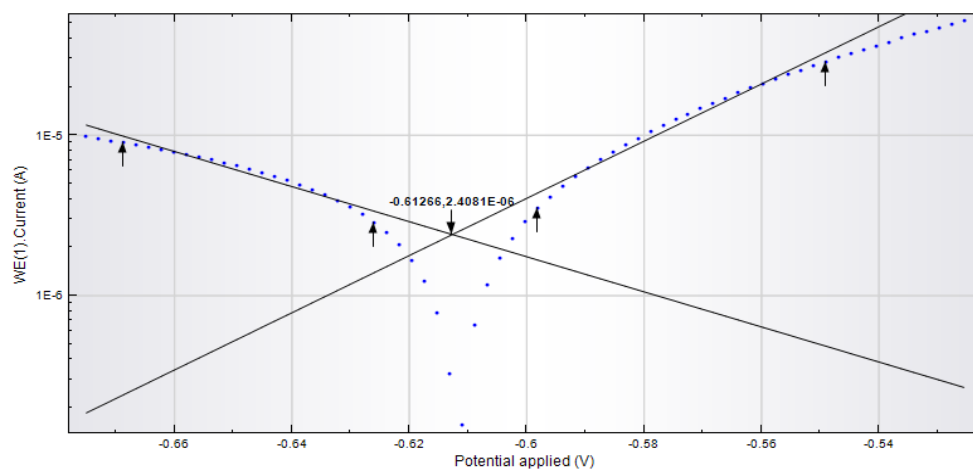


Рисунок 45 – Поляризационная кривая процесса ингибирования коррозии в количестве 50 ppm

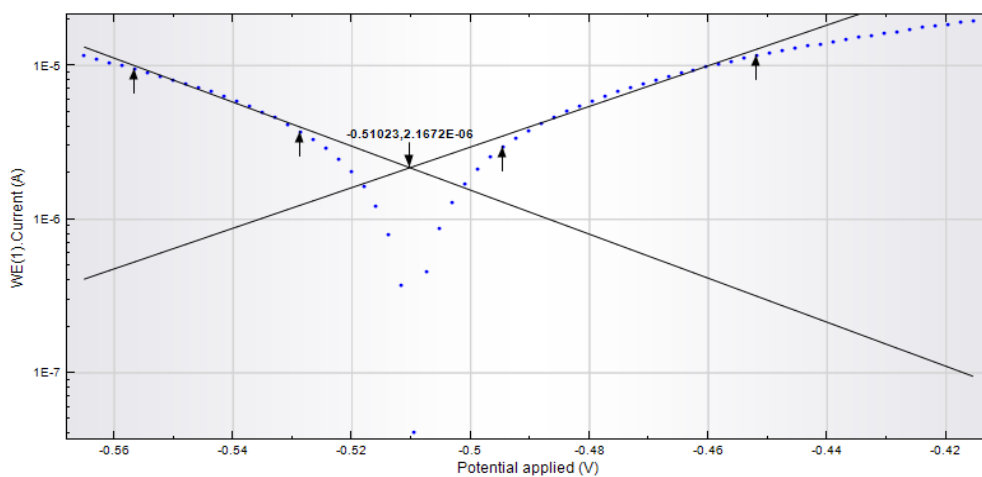


Рисунок 46 – Поляризационная кривая процесса ингибирования коррозии в количестве 100 ppm

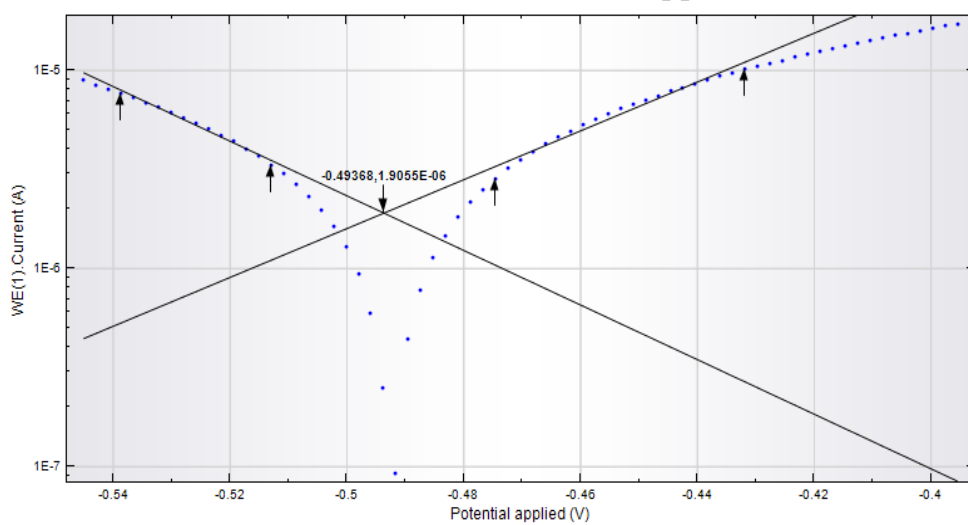


Рисунок 47 – Поляризационная кривая процесса ингибирования коррозии в количестве 150 ppm

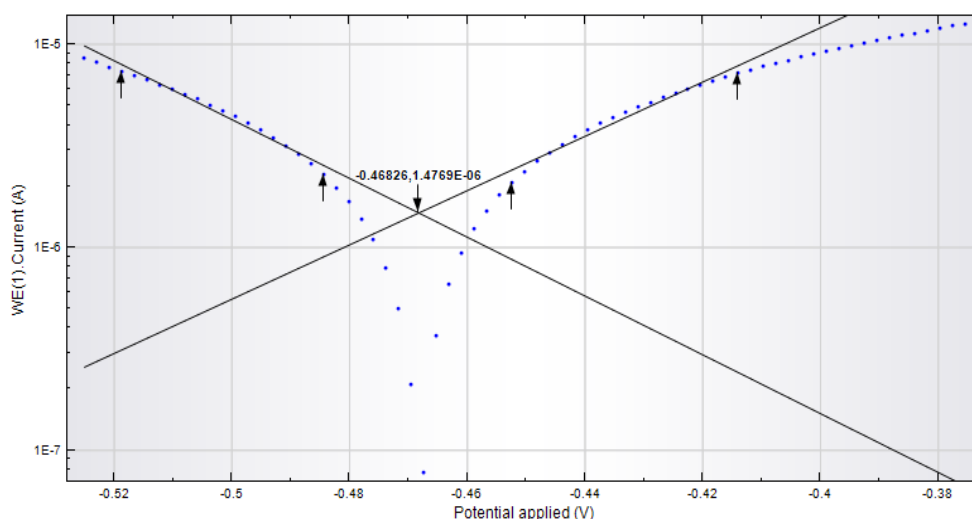


Рисунок 48 – Поляризационная кривая процесса ингибирования коррозии в количестве 200 ppm

Линейное уравнение, а также его коэффициенты, плотность тока и скорость коррозии образца определяли при помощи программного обеспечения Nova 1.10 (строили касательные прямые к кривым, для получения коэффициентов уравнения Тафеля в области нелинейной поляризации).

Данные по защитному эффекту η (%), потенциалам ($E_{\text{корр}}$) и плотности тока коррозии ($i_{\text{корр}}$), без введения и с введения приведены в таблице 17.

Таблица 17 – Результаты электрохимических испытаний в минерализованной среде с присутствием ингибитора и без ингибитора

Температура, °C	Концентрация ингибитора, ppm	$-E_{\text{корр}}$ (mV/SCE)	$i_{\text{корр}}$ ($\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η (%)
25	холостая	607.900	171.680	
	50	612.66	99.69	42.3
	100	510.232	74.02	56.8
	150	493.681	57.08	66.7
	200	468.261	49.93	70.9

Согласно данным введение ингибиторов коррозии в минерализованной среде приводило к снижению тока коррозии, а также оказывало влияние на парциальные электрохимические процессы, что проявлялось на поляризационных кривых в виде увеличения углов наклона катодной и анодной ветвей. Так значение $i_{\text{корр}}$ для холостой пробы составляло $171 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, а $i_{\text{корр}}$ после введения ингибитора (200 ppm) - $49.93 \mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$. Уменьшение силы плотности коррозионного тока приводило к уменьшению скорости коррозии. Стационарный потенциал $E_{\text{корр}}$ сместился в положительную область, так для холостой пробы $-E_{\text{корр}}$ составило 607.900 mV/SCE, после введения ингибитора (200 ppm) - $E_{\text{корр}}=468.261$ mV/SCE, что подтверждало уменьшение анодного

растворения металла. Степень защиты увеличивалась, с увеличением концентрации ингибитора, максимальное значение составило 70,9% при концентрации 200 ppm.

Электрохимические исследования показали, что применение эфиров фосфорных кислот БГЭТ значительно снижают скорость анодного растворения железа. Степень защиты составляет 70,9 % при концентрации 200 ppm.

При сопоставлении значений скорости коррозии ст.3 в минерализованной среде, определенных методами гравиметрии и снятия поляризационных кривых, установлено, что скорости коррозии, рассчитанные по поляризационным кривым, несколько меньше значения чем, определенные методом гравиметрии. Подобное несоответствие, скорее всего, связано с разной продолжительностью эксперимента [224].

3.9 Оценка эффективности ингибирования отложения карбонатов и сульфатов кальция эфирами фосфорных кислот БГЭТ и БГЭТА

Известные зарубежные технологии борьбы с образованием минеральных солей на поверхности технологического оборудования на нефтехимических комплексах основаны на обработки воды неорганическими производными фосфатов [225]. По экологическим меркам в системах водоподготовки имеются ограничения по концентрации неорганических фосфатов, в связи с тем что фосфаты служат питательной средой для водорослей и микроорганизмов, дефициту кислорода и вымиранию рыб, что может привести к биологическому загрязнению циркуляционной системы, а также водоемов, в которые отводится продувочная вода [226]. Одной из безопасных технологий обработки воды является использование органических фосфатов, такими как эфиры фосфорной кислоты, фосфоновые кислоты, так как в отличие от неорганических фосфатов они проявляют высокую устойчивость к гидролизу, термическую стойкость, замедляют накипеобразование при более низких концентрациях.

В своей работе Дятлова и др. исследователи [227] изучали влияние фосфорсодержащих ингибиторов на процесс кристаллизации CaCO_3 и CaSO_4 , и показали, что ингибиторы порогового действия способны в субстехиометрическом соотношении адсорбироваться на поверхности кристаллов осадкообразующих солей, в случае образования зародышей кристаллов они способны видоизменять форму зародыша и замедлять дальнейший рост. Отмечалось, что наибольшим эффектом обладали соединения сочетающие поверхностно-активные и комплексообразующие свойства, а также соединения с большим числом фосфоновых групп.

С целью выявления ингибирующей способности, эфиры фосфорных кислоты БГЭТ и БГЭТА были испытаны на различных моделях пластовых вод. Испытания проводили по методике описанной в разделе 2.9, при температуре 75 °С и концентрации ингибиторов от 10 до 200 ppm (рисунок 49 - 50).

Как следует из рисунков 49 разработанные ингибиторы проявляли достаточно высокую ингибирующую активность по отношению к отложениям

CaCO₃. Максимальная степень защиты от карбонатных солеотложений для эфиров фосфорных кислот БГЭТ составила 62% при концентрации 100 ppm, а для эфиров фосфорных кислоты БГЭТА - 100% при концентрации 30 ppm. Высокая эффективность ингибирования эфиров фосфорных кислот связана с несколькими факторами :

- рост кристаллов ингибируется, если кинетика адсорбции медленнее, чем молекулярный или ионный обмен между кристаллом и маточным раствором [228];
- соотношение скоростей адсорбции и десорбции ингибитора является мерой сродства ингибитора к данной поверхности кристаллов осадкообразующих солей [228].

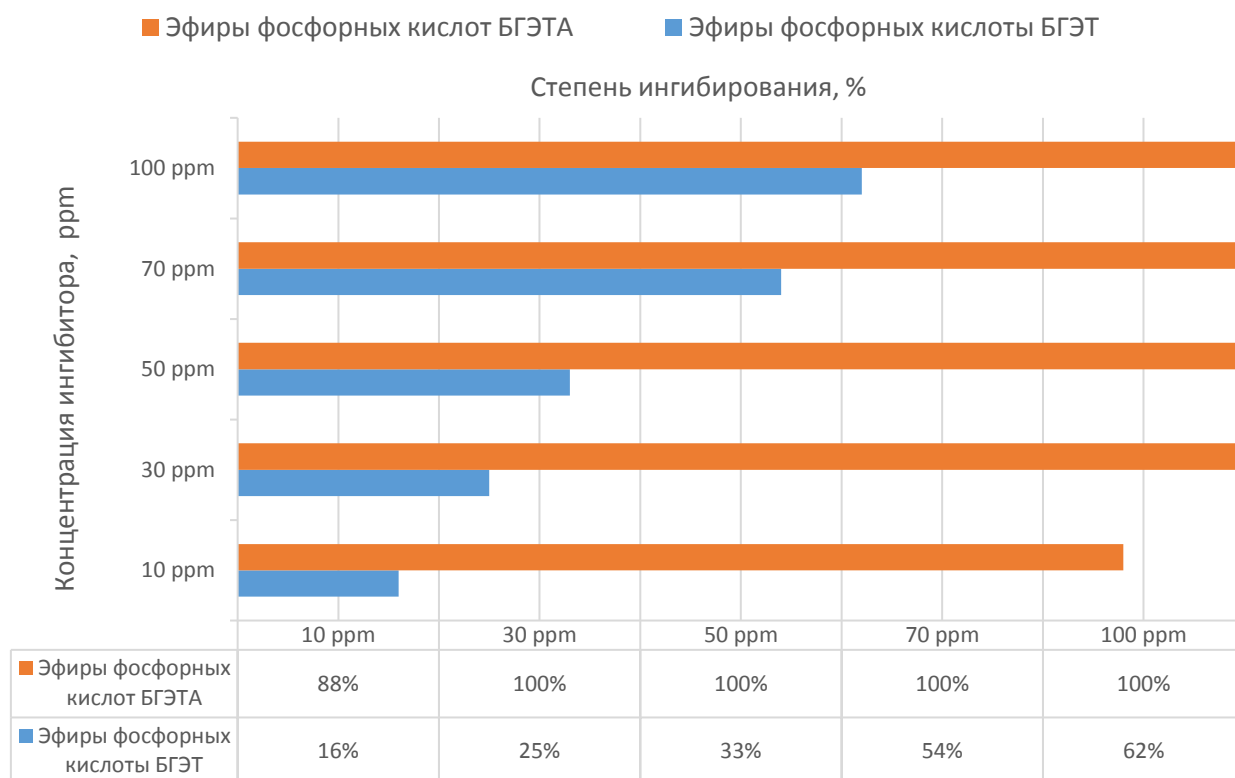


Рисунок 49 – Эффективность ингибиторной защиты эфиров фосфорных кислот от отложений CaCO₃

Аналогичная зависимость была обнаружена при изучении ингибирующей активности по отношению к отложениям CaSO₄ (рисунок 50). Максимальная степень защиты от сульфатных отложений для эфиров фосфорной кислоты БГЭТ составляла 100% при концентрации в 50 ppm, а для эфиров фосфорных кислот БГЭТА - 100 % при концентрации 5 ppm. Сравнивая результаты эффективностей ингибиторов от отложений CaCO₃ и CaSO₄ эфирами фосфорных кислот БГЭТ и БГЭТА, можно отметить, что ингибирование эфирами БГЭТА эффективней, вероятнее всего это связано с тем, что эфиры фосфорных кислот БГЭТА (моно и диэфиры ортофосфорной кислоты БГЭТА)

содержат дополнительные активные центры (атомы азота), а также имеют более удачное сочетание и взаимное расположение в молекулах донорных центров.

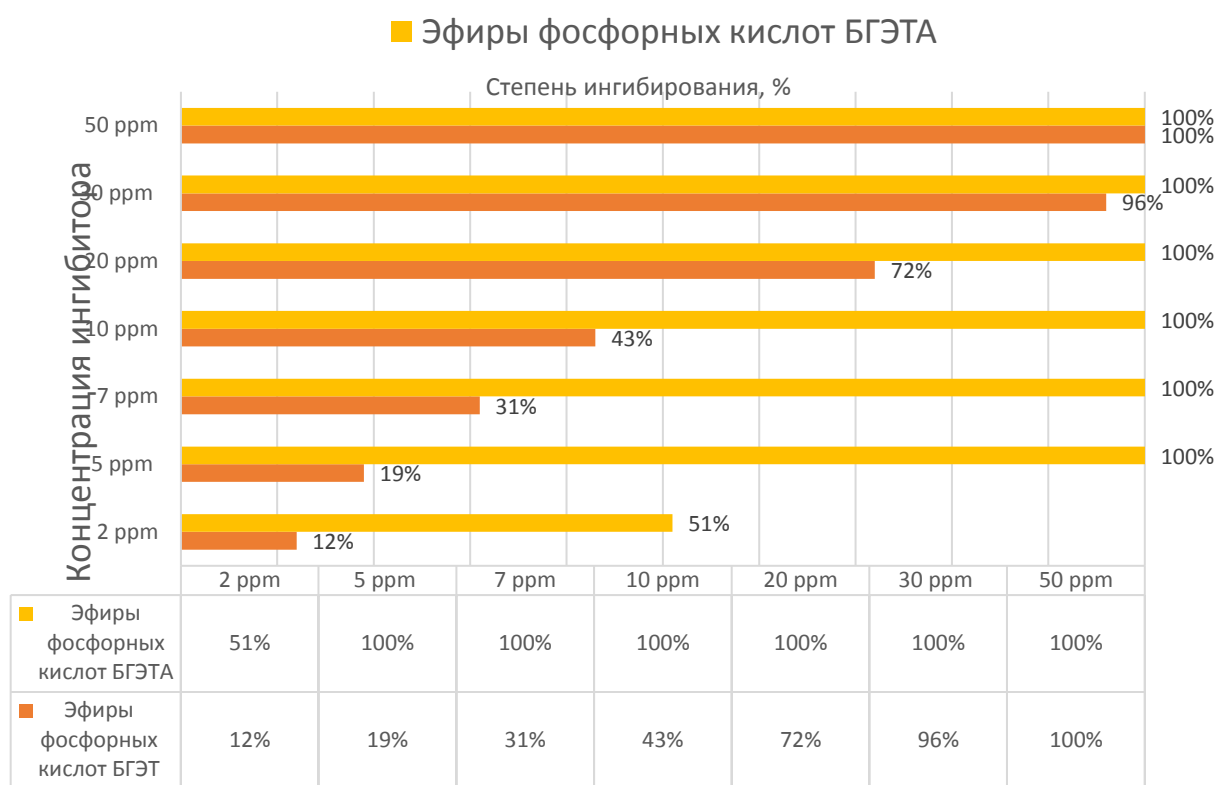


Рисунок 50 – Эффективность ингибиторной защиты эфиров фосфорных кислот от отложений CaSO_4

С целью изучения морфологии образующихся кристаллов CaCO_3 и CaSO_4 были проведены исследования образцов твердых осадков солей методом сканирующей электронной микроскопией. В работе авторов [229] отмечается, что CaCO_3 характеризуется свойством полиморфизма и хотя осадки имеют одинаковый химический состав, но характеризуются различной кристаллической структурой - кальцит, арагонит и ватерит. Арагонит в отличие от ватерита имеет более стабильную кристаллическую форму [230]. Ватерит при нормальных условиях (25°C , атмосферное давление) со временем переходит в более стабильную форму кальцит, а при температурах ($70\text{-}80^\circ\text{C}$) переходит сначала в арагонит, а затем в кальцит. В отличие от кальцита, арагонит и ватерит растворимы в воде. Авторы [231] связывают это с тем, что арагонит и ватерит имеют более низкие значения свободной поверхностной энергии в сравнении с кальцитом. Более того, в работах [232- 237] сообщалось, что в определенных условиях возможно образование еще двух форм карбонат кальция: моногидрат карбонат кальция и карбонат кальция гексагидрата.

В нефтепромысловой практике соли сульфата кальция представлены в виде трех модификаций - гипса ($\text{CaSO}_4 \times 2\text{H}_2\text{O}$), бассанита ($\text{CaSO}_4 \times 0,5\text{H}_2\text{O}$), ангидрит (CaSO_4). Согласно многочисленным исследованиям [238] было, установлено, что при температуре до 80°C преимущественно выпадает гипс, а после 120°C ангидрит, диапазон температур между 80°C и 120°C является переходным, где формируется бассанит.

Исследования отложений карбонатно-кальциевых и сульфатно-кальциевых солей изучали на сканирующем электронном микроскопе (JEOL JSM-6490LV). Морфологические исследования отложений проводили в статистических условиях при различном дозировании ингибиторов (рисунки 51 - 54).

На рисунке 51 представлены микрофотографии карбонатных осадков минеральных солей до и после обработки эфирами фосфорных кислот БГЭТА. Как видно из рисунка 51 различие в формировании кристаллов очевидно. Кристаллы, образованные без ингибитора находились в основном в форме кальцита, а так же видно небольшое содержание кристаллов арагонита. Фазовый состав осадка, полученного в присутствии эфиров фосфорных кислот БГЭТА преимущественно содержал кристаллы в форме ватерита и кальцита.

Аналогичная зависимость образования ватерита после обработки эфирами фосфорных кислот БГЭТ обнаружена при варьировании концентрации ингибитора (рисунок 52). При добавлении низких концентраций ингибитора (от 10 ppm и 30 ppm) преимущественно наблюдалось образование кальцита, но по мере увеличения концентрации (от 50 ppm до 100 ppm) ингибитора увеличивалось содержание ватерита.

Как показано ранее в работе [239] кристаллы карбоната кальция в форме ватерита и арагонита обладают более низкими значениями свободной поверхностной энергии по сравнению с кристаллами кальцита, что обуславливает их низкую адгезию к металлической поверхности, а также низкую когезию кристаллов между собой. В этой связи образование кристаллов карбоната кальция в форме ватерита и арагонита предпочтительно для нефтепромыслового оборудования.

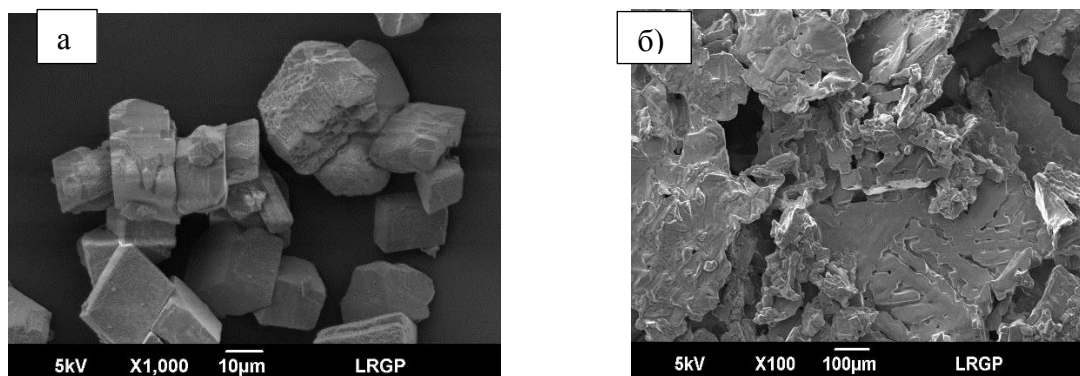


Рисунок 51 – Микрофотографии карбонатных осадков : а) без ингибитора и б) с ингибитором 10 ppm (эфиры фосфорных кислот БГЭТА)

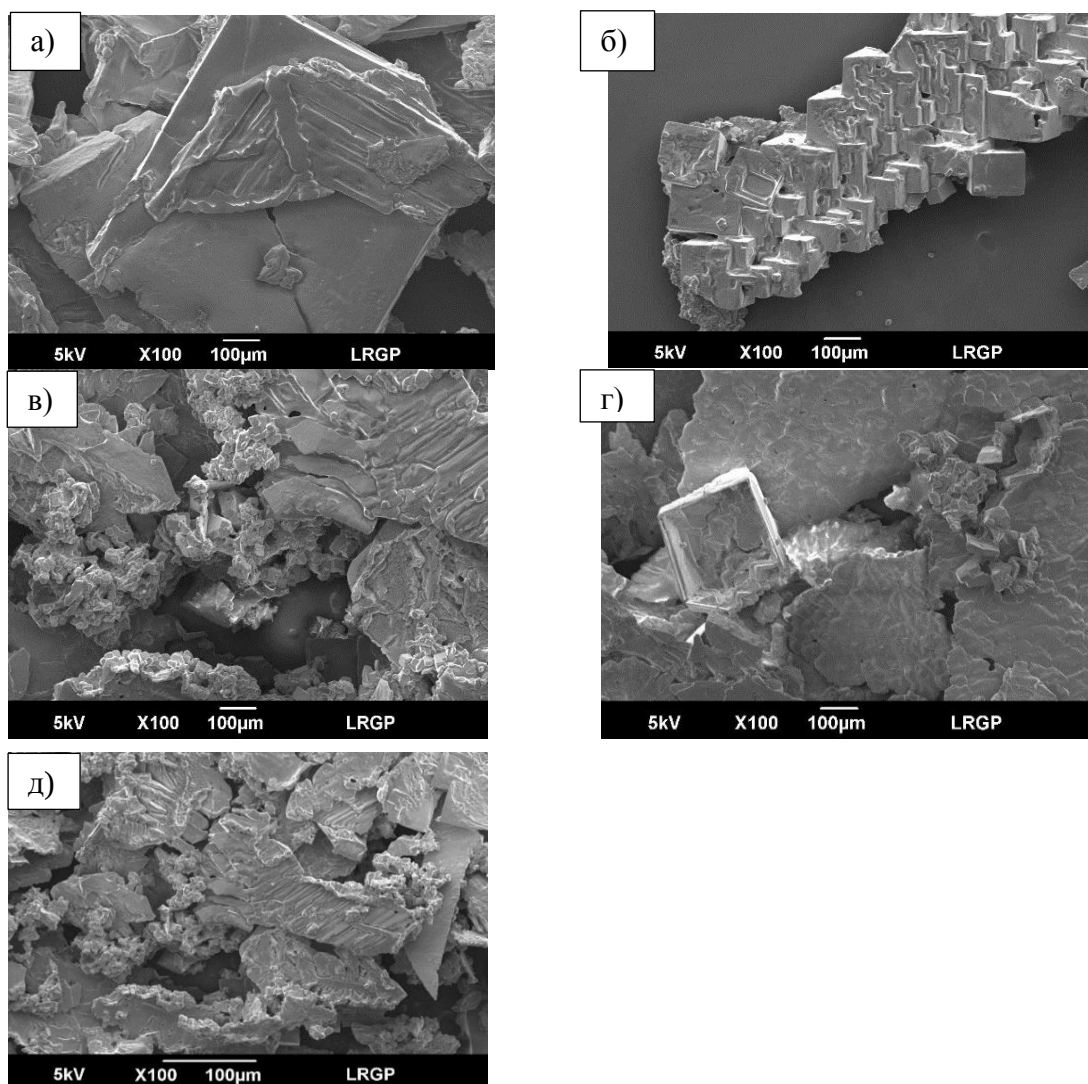


Рисунок 52 – Микрофотографии карбонатных осадков с ингибитором солеотложения (эфиры фосфорных кислот БГЭТ: а) 10 ppm; б) 30 ppm; в) 50 ppm; г) 70 ppm; д) 100 ppm)

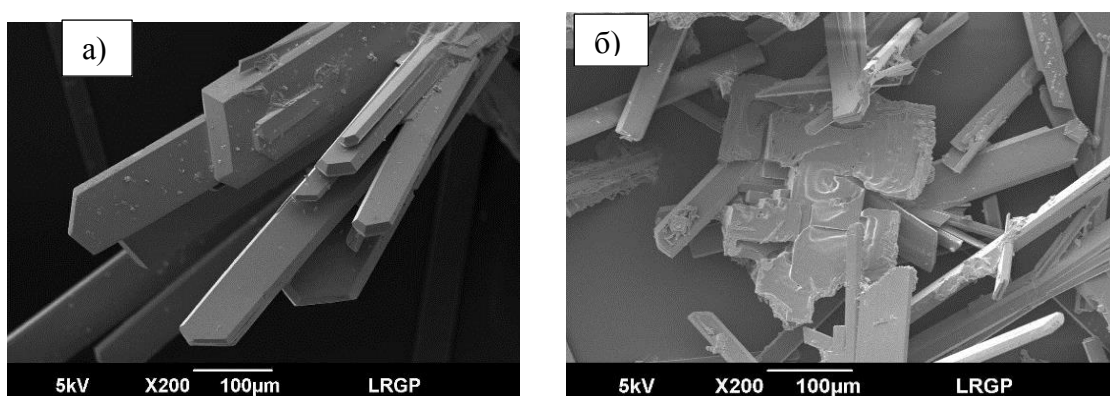


Рисунок 53 – Микрофотографии сульфатных осадков без ингибитора (а) и с ингибитором (эфиры фосфорных кислот БГЭТА : б) 2 ppm)

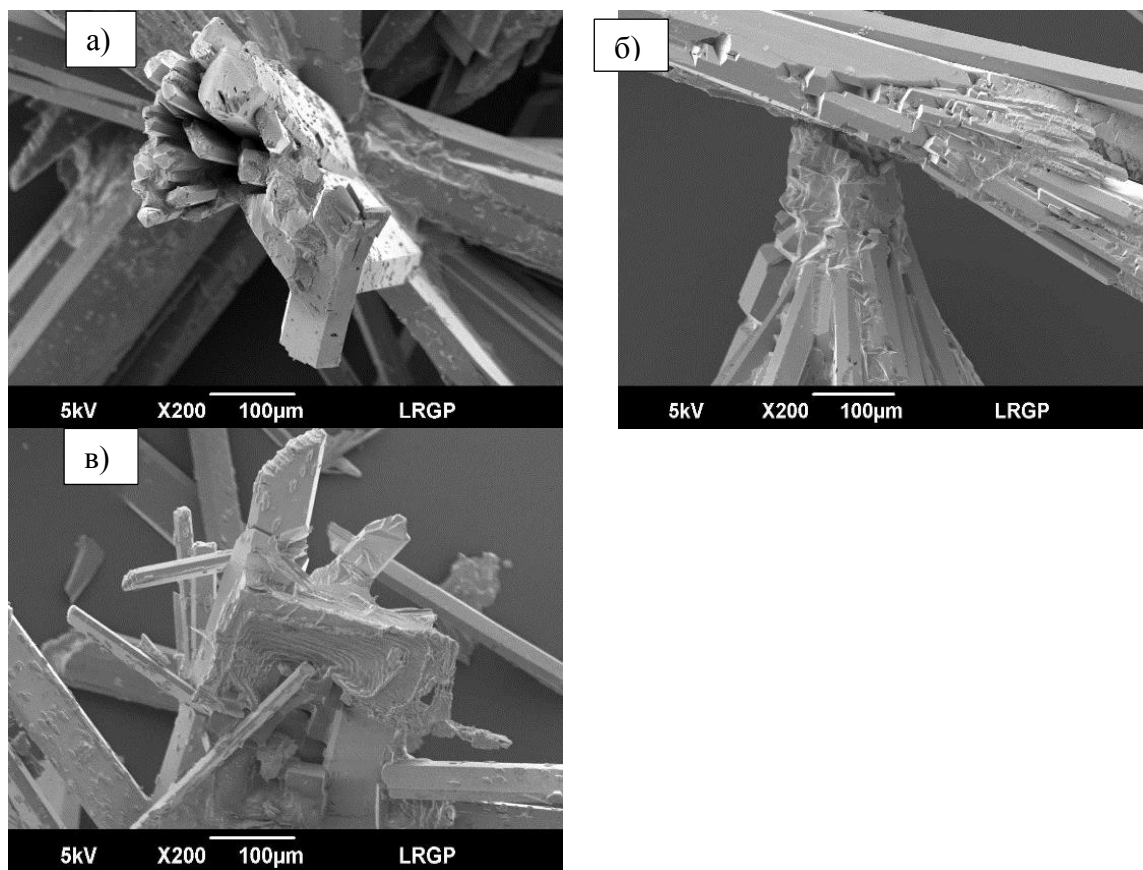


Рисунок 54 – Микрофотографии сульфатных осадков с ингибитором (эфиры фосфорных кислот БГЭТ: а) 5 ppm; б) 10 ppm; в) 20 ppm)

Из рисунка 53 видно, что структура отложений сульфатных осадков без ингибитора имеет структуры в виде гладких игл. При добавлении ингибитора эфиров фосфорных кислот БГЭТА (2 ppm), видно что размеры кристаллов уменьшились и начался процесс разрушения гипсовых отложений. Полное разрушение отложений достигнуто при концентрации 5 ppm.

Из рисунка 54 следует, что при концентрации эфиров фосфорных кислот БГЭТ от 5 ppm до 20 ppm наблюдается увеличение процесса разрушения кристаллов гипса. Полное разрушение отложения гипса достигалось при концентрации 50 ppm.

Таким образом на основании комплекса проведенных исследований можно сделать заключение, о том, что разработанные ингибиторы проявили высокую степень защиты от процессов отложения солей карбоната и сульфата кальция. Ингибитор на основе эфиров фосфорных кислот БГЭТА может эффективно применяться для ингибирования от сульфатно-кальциевых отложений при концентрации 5 ppm, и карбонатно-кальциевых отложений при концентрации 30 ppm. А ингибитор на основе эфиров фосфорных кислоты БГЭТ может применяться для ингибирования от сульфатно-кальциевых отложений при концентрации 50 ppm. Оба ингибитора могут изменять морфологию кристаллов солей карбоната кальция преимущественно в форму

ватерита, а также морфологию кристаллов солей сульфата кальция, путем разрушения его игольчатой структуры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенным исследования и полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

Впервые осуществлены исследования по изысканию путей и возможностей комплексного использования и применения бытовых отходов полиэтилентерефталата. Сделано заключение о том, что экономически целесообразна химическая модификация отходов ПЭТ.

Доработан и экспериментально осуществлен процесс деполимеризации ПЭТ этиленгликолем и моноэтаноламином, с образованием N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталата и N,N'- бис(2-гидрокси)этилтерефталамида. Структура и состав БГЭТ, БГЭТА доказаны методами: ИК-; ^1H -, ^{13}C - ЯМР спектроскопии.

Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез нового поверхностно-активного вещества в основе которого лежит реакция этерификации БГЭТ полиоксиэтиленсорбитанмоноолеатом. Изучен состав и структура нового реагента методами спектроскопических исследований : ИК-; ^1H -, ^{13}C - ЯМР. Предложен и обоснован механизм процесса, основанный на кинетических параметрах реакции этерификации. Изучена деэмульгирующая активность ПАВ при разрушении водонефтяной эмульсии месторождения Узень скважина № 5857, показано, что по степени разрушения водонефтяной эмульсии разработанный деэмульгатор не уступает лучшему промышленному аналогу. С целью уменьшения времени отстоя и увеличения степени деэмульсации разработаны композиционные составы для разрушения образцов нефтяных эмульсий на основе синтезированного ПАВ и промышленного деэмульгатора Рандем 2208. Показано, что новый композиционный состав в соотношении 1:3 и 1:4 (разработанный деэмульгатор: Рандем 2208) позволяет уменьшить время отстоя до 20 минут, уменьшить количество вводимого деэмульгатора до 100 ppm и увеличить степень деэмульсации до 90%.

Впервые теоретически обоснован и экспериментально осуществлен синтез новых фосфорорганических соединений – эфиров фосфорных кислот в основе которого лежат реакции фосфорилирования БГЭТ и БГЭТА полифосфорной кислотой, ортофосфорной кислотой и фосфорным ангидридом. Предложены и обоснованы механизмы процесса. Структура и состав фосфорорганических реагентов доказаны с использованием современных физико-химических методов анализа: ИК-; ^1H -, ^{31}P -, ^{13}C -, COSY (^1H - ^1H) - ЯМР спектроскопии.

Изучено влияние эфиров фосфорных кислот БГЭТ на коррозионно-механическое разрушение образцов пластин марки ст.3 в различных температурных интервалах, а также разрушение электрода марки ст.3 под действием проводящего электрического тока. Показано что, максимальный защитный эффект при методе гравиметрических испытаний составляет 85%, а

эффективность защитного действия при методе электрохимических испытаний составляет 70,9%, при концентрации ингибиторов 200 ppm.

Изучена ингибирующая активность разработанных эфиров фосфорных кислот БГЭТ и эфиров фосфорных кислот БГЭТА на модельных водно-солевых растворах. Установлено, что ингибиторы обладают комплексными действиями по отношению к карбонатным и сульфатным отложениям. Методом сканирующей электронной микроскопии, изучена морфология кристаллов до и после обработки ингибиторами, показано, что ингибиторы способны встраиваться в поверхности зародышей кристаллизации, вследствие чего прекращается рост кристаллов.

Оценка полноты решения поставленных задач. Поставленные на стартовом этапе работы цель и задачи, согласно проведенным экспериментальным исследованиям, решены полностью. Так, методами ИК- и ЯМР-спектроскопии подтверждены строение исходных мономеров, синтезированного ПАВ, эфиров фосфорных кислот БГЭТ и эфиров фосфорных кислот БГЭТА. Полученные реагенты использованы как деэмульгаторы, ингибиторы коррозии и солеотложения. Экспериментальные работы выполнены на современном оборудовании, с использованием широко апробированных методов исследования.

Рекомендация по конкретному использованию результатов исследования.

Полученные научные результаты вносят определенный вклад в теорию и практику применения модифицированных продуктов полиэтилентерефталата. На основе полученных результатов реагенты могут быть рекомендованы для использования в качестве реагентов для деэмульсации, ингибирования коррозии и солеотложения.

Результаты оценки научно-технического уровня выполненной диссертационной работы в сравнении с лучшими достижениями в данной области.

Научно-технический уровень полученных результатов диссертационной работы по разрушению водонефтяных эмульсий сопоставим с аналогичными мировыми исследованиями в данной области. Так в работах авторов [241] степень деэмульсации составляет 43-75 % и концентрациях свыше 200 ppm, что значительно ниже полученных нами результатов, которые достигают 90%.

Лучшие достижения в области ингибирования коррозии приведены в работах [242], при этом степень защиты от коррозии составляет 39-99%, разработанный же ингибитор (эфир фосфорных кислот БГЭТ) не уступает по степени защиты максимальная степень защиты составляет 85% при более низкой концентрации (200 ppm).

Достижения в области ингибирования солеотложений карбонатов и сульфатов кальция приведены в работах [243-244], отмечено, что максимальная степень защиты достигает от 50% до 100%. Разработанные ингибиторы проявляют активность при малых концентрациях, степень защиты достигает для сульфатных и карбонатных отложений 100%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ежегодный объем твердых бытовых отходов в Казахстане вырастет до 8 млн тонн к 2025 г. <https://www.zakon.kz/4704574-ezhegodnyjj-obem-tverdykh-bytovykh.html>. 18.04.2015.
- 2 Кудашев С.В., Желтобрюхов Т.И., Даниленко В.Ф.. Полиэтилентерефталат: особенности модификации, структура и направления рециклинга. Монография. — Волгоград: ВолгГТУ, 2014. — 148 с.
- 3 Айдапкелов Н.С. Охрана окружающей среды и устойчивое развитие Казахстана // Статистический сборник. — Нур-султан : Министерство национальной экономики Республики Казахстан, Комитет по статистике, 2019. — С.142-150.
- 4 Виктория Кучма. В Казахстане планируют открыть завод по переработке пластиковых бутылок. <https://kapital.kz/business/51530/v-kazahstane-planiruyut-otkryt-zavod-po-pererabotke-plastikovyh-butyllok.html>. 29.06.2016.
- 5 Омарова Ф. А., Мерекенова А.К. Деэмульгаторы для разрушения водонефтяных эмульсий на основе отходов полиэтилентерефталата // Материалы международной научной конференции студентов и молодых ученых «Фараби Әлемі»: тез.докл.научн.-техн.конф. - Алматы: КазНУ, 2016. — С. 314.
- 6 Шайер Дж.. Рециклинг пластмасс : наука, технология, практика. — СПб.: Профессия, 2012. — 635 с.
- 7 Alizera R., Jannette M.G. Chemical recycling of waste plastics for new materials production // Nature Reviews/ Chemistry. — 2017. — Vol.1. — P. 0046.
- 8 Беданокоев А. Ю., Бештоев Б. З., Микитаев М. А., Микитаев А. К., Сазонов В. В. Полиэтилентерефталат: новые направления рециклинга // Пластические массы. — 2009. — № 6. — С. 18–21.
- 9 Беляев П. С., Однолько В. Г., Соколов М. В., Макеев П. В., Шашков И. В. Утилизация и переработка твёрдых бытовых отходов: учеб. пособие для вузов /под ред. Клинков А. С. — Тамбов : ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2015. — 188 с.
- 10 Pat. 5148993 EP, Method for recycling treatment of refuse of plastic molded articles and apparatus therefor / Н. Kashiwagi.; publ. 22.09.1992. — 3 p.
- 11 Pat. 4355175 US, Method for recovery of terephthalic acid from polyester scarp / S. F. Pusztaszeri; publ. 19.10.1982. — 5 p.
- 12 Пат. 2433115, С1 Российская Федерация , Способ каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты / Шапкин Н. П.; опуб. 10.11.2011, Бюл.№ 31. — 7 с.
- 13 Постановление Правительства Республики Казахстана. Об утверждении Плана мероприятий по формированию в Казахстане нефтехимических комплексов мирового уровня и созданию первого казахстанского нефтехимического комплекса: утв. 13 октября 2006 года, № 989. https://online.zakon.kz/m/Document/?doc_id=30073590. 27.12.2006

- 14 Реализация проекта "Строительство комплекса глубокой переработки нефти". https://www.anpz.kz/modernization/investment_projects/drc
- 15 Нефтехимический технопарк создают в Атырауской области. https://www.inform.kz/ru/neftehimicheskij-tehnopark-sozdayut-v-atyrauskoj-oblasti_a3063494
- 16 Концепция по переходу Республики Казахстан к «зеленой экономике»: утв. 30 мая 2013 года, № 577. <https://adilet.zan.kz/rus/docs/U1300000577>. 30.05.2013.
- 17 Ибрагимов А. Наука и бизнес будущего Казахстана // Бизнес-Мир Казахстан. – 2017. – Т.4, №71. – С. 30-35.
- 18 В Казахстане с 2019 года внедряется отдельный сбор мусора. <https://ru.sputniknews.kz/society/20181002/7439411/musor-sbor.html>. 02.10.2018.
- 19 В Казахстане будут внедрять передовую модель обращения с отходами. <https://www.zakon.kz/4987436-v-kazahstane-budut-vnedryat-peredovuyu.html>. 25.09.2019
- 20 С 2019 года вступает в силу запрет на захоронение пластмассы, макулатуры и стекла. <https://www.zakon.kz/4939689-s-2019-goda-vstupayet-v-silu-zapret-na.html>. 02.10.2018
- 21 Глава 43. Экологические требования к полигонам захоронения и долговременным хранилищам отходов . Статья 301 Экологический кодекс РК: утв. 9 января 2007 года, № 212 https://online.zakon.kz/document/?doc_id=30085593#pos=445;-42_23.01.2007.
- 22 Cheng H., Tian M., Zhang L. Toughening of recycled poly(ethylene terephthalate)/glass fiber blends with ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer and maleic anhydride grafted polyethylene-octene rubber // Journal of Applied Polymer Science. – 2008. – Vol.109. – P. 2795–2801.
- 23 Raffa P. , Coltelli M-B., Castelvetro V..Expanding the application field of post-consumer poly(ethylene terephthalate) through structural modification by reactive blending // Journal of Applied Polymer Science. – 2014. – Vol. 131. – P. 40881/1–40881/11.
- 24 Evstatiev M., Fakirov S., Krasteva B., Friedrich K., Covas J. A., Cunha A. M. Recycling of poly(ethyleneterephthalate) as polymer-polymer composites // Polymer Engineering and Science. – 2002. – Vol. 42. – P. 826–835.
- 25 Hamzehlou S., Katbab A. A.Bottle-to-bottle recycling of pet via nanostructure formation by melt intercalation in twin screw compounder: Improved thermal, barrier, and microbiological properties // Journal of Applied Polymer Science. – 2007. – Vol.106. – P. 1375–1382.
- 26 Isabel M. Recycling polymeric wastes by means of pyrolysis // Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology. – 2002. – Vol.77, № 2. – P. 817-824.
- 27 Urbanova M., Subrt J., Galikova A., Pola J. IR laser ablative degradation of poly (ethylene terephthalate): Formation of insoluble films with differently bonded CO groups // Polymer degradation and stability. – 2006. – Vol. 91, № 10. – P. 2318-2323.

- 28 Nomura S., Kato K., Nakagawa T., Komaki I. The effect of plastic addition on coal caking properties during carbonization // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82, № 14. – P.1775-1782.
- 29 Parra J. B., Ania C. O., Arenillas A., Rubiera F., Pis J. J. High value carbon materials from PET recycling // *Applied Surface Science*. – 2004. – Vol.238, № (1-4). – P. 304-308.
- 30 Tokiwa Y., T.Suzuki. Hydrolysis of polyesters by lipases // *Nature*. – 1977. – Vol. 270. – P. 76–78.
- 31 Kawai F., Oda M., Tamashiro T., Waku T., Tanaka N., Yamamoto M., Mizushima H., Miyakawa T., Tanokura M. A novel Ca^{2+} -activated, thermostabilized polyesterase capable of hydrolyzing polyethylene terephthalate from *saccharomonospora viridis* AHK190 // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2014. – Vol.98. – P.10053– 10064.
- 32 Mueller R.J. Biological degradation of synthetic polyesters – Enzymes as potential catalysts for polyester recycling // *Process Biochemistry*. – 2006. – Vol.41. – P. 2124 -2128.
- 33 Donelli I., G.Freddi, Nierstrasz V. A, Taddei P. Surface structure and properties of poly-(ethylene terephthalate) hydrolyzed by alkali and cutinase // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol.95. – P.1542–1550.
- 34 Zhang J., Wang X., Gong J., Gu Z. A study on the bio - degradability of polyethylene terephthalate fiber and diethylene glycol terephthalate // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2004. – Vol.93. – P.1089–1096.
- 35 Hynek B., Jitka S., Zuzana W., David R. Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) with castor oil using microwave heating // *J.Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol.98, №11. – P. 2232-2243.
- 36 Hui W., Zengxi L., Yangling L., Xiangping Z., Suojian Z. Degradation of poly(ethyleneterephthalate) using ionic liquids // *Journal of Green Chemistry*. – 2009. – Vol.11. – P.1568-1575.
- 37 Pat. 4355175 US. – 2 p.
- 38 Yoshioka T., Sato T., Okuwaki A. Hydrolysis of waste PET by sulfuric acid at 150 °C for a chemical recycling // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1944. – Vol. 52. – P. 1353– 1355.
- 39 Carvalho G. M., Muniz E. C., Rubira A. F. Hydrolysis of post-consume poly(ethyleneterephthalate) with sulfuric acid and product characterization by WAXD, ^{13}C NMR and DSC // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – Vol. 91. – P. 1326–1332.
- 40 Karayannidis G. P., Chatziavgoustis A. P., Achilias D. S. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid by alkaline hydrolysis // *Advances in Polymer Technology*. – 2002. – Vol. 21. – P. 251.
- 41 Ohmura, S. D., Muroi C., Sakata H., Makoto Wada M., Miyoshi N. Depolymerization of Waste PET with Phosphoric Acid–Modified Silica Gel Under Microwave Irradiation // *Journal of Polymers and the Enviroment*. – 2016. – Vol.25, №2. – P. 250-257.

- 42 Yoshioka T., Okayama N., Okuwaki N. Kinetics of Hydrolysis of PET Powder in Nitric Acid by a Modified Shrinking-Core Model // *Industrial And Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol. 37. – P. 336-340.
- 43 Kosmidis V. A., Achilias D. S., Karayannidis G. P. Poly(ethylene terephthalate) recycling and recovery of pure terephthalic acid. Kinetics of a phase transfer catalyzed alkaline hydrolysis // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2001. – Vol. 286. – P. 640–647.
- 44 ⁴⁰ Там же P. 258.
- 45 Paliwal N. R., Mungray A. K. Ultrasound assisted alkaline hydrolysis of poly(ethylene terephthalate) in presence of phase transfer catalyst // *Polymer Degradation and Stability*. – 2013. – Vol. 98. – P. 2094–2101.
- 46 Zhang L. Kinetics of hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) wastes catalyzed by dualfunctional phase transfer catalyst: A mechanism of chain-end scission // *European Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 60. – P. 1–5.
- 47 Kao C.Y., Wan B.Z., Cheng W.H. Kinetics of hydrolytic depolymerisation of melt poly(ethylene terephthalate) // *Industrial And Engineering Chemistry Research*. – 1998. – Vol. 37. – P. 1228-1234.
- 48 Kazarian S. G. ATR-IR spectroscopy of superheated water and in situ study of the hydrothermal decomposition of poly(ethylene terephthalate) / Martirosyan G. G. // *Journal Of Physical Chemistry*. – 2002. – Vol. 4. – P. 3759–3763.
- 49 Liu Y., Wang M., Pan Z. Catalytic depolymerization of polyethylene terephthalate in hot compressed water // *The Journal of Supercritical Fluids*. – 2012. – Vol.62. – P. 226–231.
- 50 Noritake A., Hori M., Shigematsu M., Tanahashi M. Recycling of polyethylene terephthalate using highpressure steam treatment // *Polymer Journal*. – 2008. – Vol. 40. – P. 498–502.
- 51 Sato O., Arai K., Shirai M. Hydrolysis of poly(ethyleneterephthalate) and poly(ethylene 2,6-naphthalene dicarboxylate) using water at high temperature: Effect of proton on low ethylene glycol yield // *Catalysis Today*. – 2006. – Vol. 111. – P. 297–301.
- 52 Sharma V., Parashar P., Srivastava P., Kumar S., Agarwal D. D., Richharia N. Recycling of waste PET-bottles using dimethyl sulfoxide and hydrotalcite catalyst // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 129. – P. 1513–1519.
- 53 Siddiqui M. N., Achilias D. S., Redhwi H. H., Bikiaris D. N., Katsogiannis K. G., Karayannidis G. P. Hydrolytic depolymerization of PET in a microwave reactor // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2010. – Vol. 295. – P. 575–584.
- 54 Wang J., Xue L., Wang W., Jiao S. Synthesis of diisooctyl terephthalate (DOTP) plasticizer (in Chinese) // *Huaxue Shijie*. – 1991. – Vol. 32. – P. 208–210.
- 55 M., Iwaya, T., Sasaki, M., Goto, M. Supercritical methanol for polyethylene terephthalate depolymerization: Observation using simulator // *Waste Management*. – 2007. – Vol. 27, № 9. – P. 1167-1177.

- 56 Genta M., Iwaya T., Sasaki M., Goto M., Hirose T. Depolymerization mechanism of poly(ethylene terephthalate) in supercritical methanol // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2005. – Vol. 44. – P. 3894–3900.
- 57 Favaro S. L., Freitas A. R., Ganzerli T. A., Pereira A. G. B., Cardozo A. L., Baron O., Muniz E. C., Girotto E. M., Radovanovic E. PET and aluminum recycling from multilayer food packaging using supercritical ethanol // *Journal of Supercritical Fluids*. – 2013. – Vol. 75. – P. 138–143.
- 58 Liu S. , Wang Z., Li L., Yu S., Xie C., Liu F. Butanol alcoholysis reaction of polyethylene terephthalate using acidic ionic liquid as catalyst // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 130. – P. 1840–1844.
- 59 Nikje M.A., Nazari F. Microwave-assisted depolymerization of poly(ethylene terephthalate) [PET] at atmospheric pressure // *Advances in Polymer Technology*. – 2006. – Vol. 25. – P. 242–246.
- 60 Dutt K., Soni R. K. Synthesis and characterization of polymeric plasticizer from PET waste and its applications in nitrile rubber and nitrile–PVC blend // *Iranian Polymer Journal*. – 2013. – Vol. 22. – P. 481–491.
- 61 Liu S., Zhou L., Li L., Yu S., Liu F., Xie C., Song Z. Isooctanol alcoholysis of waste polyethylene terephthalate in acidic ionic liquid // *Journal of Polymer Research*. – 2013. – Vol. 20. – Iss.2. – P. 310.
- 62 Mendes L. C., Dias M. L., Rodrigues T. C. Chemical recycling of PET waste with multifunctional pentaerythritol in the melt state // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2011. – Vol. 19. – P. 254–262.
- 63 Chabert M. , Bounor-Legaré V., Mignard N., Cassagnau P., Chamignon C., Boisson F. Formation of new alkyl functionalized poly(ethylene terephthalate) oligomers through exchange reactions with titanium alkoxides in melt conditions // *Polymer Degradation and Stability*. – 2014. – Vol. 102. – P. 122–131.
- 64 Pat. 4973746 US. Process for converting pet scrap to diamine monomers / K.P.Blackmon, D.W.Fox, S.J.Shafer; pub. 27.11.1990. – 6 p.
- 65 Tawfik M. E., Eskander S. B. Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) waste using ethanolamine, sorting of the end products // *Polymer Degradation and Stability*. – 2010. – Vol. 95. – P. 187–194.
- 66 Soni R. K., Singh S. Synthesis and characterization of terephthalamides from poly(ethylene terephthalate) waste // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2005. – Vol. 96. – P. 1515– 1528.
- 67 Achilias D. S., Tsintzou G. P., Nikolaidis A. K., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P. Aminolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste in a micro - wave reactor // *Polymer International*. – 2011. – Vol. 60. – P. 500–506.
- 68 Sadeghi G.M., Shamsi R., Sayaf M. From aminolysis product of PET waste to novel biodegradable polyurethanes // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2011. – Vol. 19. – P. 522–534.
- 69 Merkel D. R., et al. Waste PET Chemical Processing to Terephthalic Amides and their Effect on Asphalt Performance // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2020. – Vol. 8, № 14. – P. 5615-5625

- 70 Goje A. S. et al. Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste for recovery of value added comonomeric product // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2004. – Vol. 43, № 2. – P. 407-426.
- 71 Collins M. J., Zeronian S. H., Marshall M. L. Analysis of the molecular weight distributions of aminolyzed poly (ethylene terephthalate) by using gel permeation chromatography // Journal of Macromolecular Science—Chemistry. – 1991. – Vol. 28, № 8. – P. 775-792.
- 72 Балакин В. М. и др. Структура и свойства продуктов аминоллиза ПЭТФ алифатическими аминами // Леса России и хозяйство в них. – 2013. – Т.1, № 44. – С. 118-120.
- 73 Dutt K., Soni R. K. Synthesis and characterization of bis-amino ethyl terephthalamide from PET waste and its applications as hardener in DGEBA // International Journal of Plastics Technology. – 2014. – Vol. 18, № 1. – P. 16-26.
- 74 Spychaj T., Pilawka R. The physicochemical characterization of an aminoester-type epoxy-resin hardener prepared from chemical degradation of poly (ethylene terephthalate) // Polimery. – 2001. – Vol. 46, № 11-12. – P. 803-811.
- 75 Nissen K. E. et al. Characterization of PET films modified by tetraethylenepentamine (TTEPA) // Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics. – 2001. – Vol. 39, № 6. – P. 623-633.
- 76 Baker Jr W. P. Etching of polyethylene terephthalate // Journal of Polymer Science. – 1962. – Vol. 57, № 165. – P. 993-1007.
- 77 Pat. PL310565, A1. Method of chemically degrading poly (ethylene terephthalate) / T.Spychaj, and D. Paszun; publ. 18.09.1995. – 5 p.
- 78 Zahn H., Pfeifer H. Aminolysis of polyethylene terephthalate // Polymer. – 1963. – Vol. 4. – P. 429-432.
- 79 Avny Y., Rebenfeld L. Chemical modification of polyester fiber surfaces by amination reactions with multifunctional amines // Journal of applied polymer science. – 1986. – Vol. 32., № 3. – P. 4009-4025.
- 80 Bui L. N. et al. Surface modification of the biomedical polymer poly (ethylene terephthalate) // Analyst. – 1993. – Vol. 118, № 5. – P. 463-474.
- 81 Fadeev A. Y., McCarthy T. J. Surface modification of poly (ethylene terephthalate) to prepare surfaces with silica-like reactivity // Langmuir. – 1998. – Vol. 14, № 19. – P. 5586-5593.
- 82 Yang P. et al. Facile Preparation of a Patterned, Aminated Polymer Surface by UV- Light- Induced Surface Aminolysis // Advanced Functional Materials. – 2005. – Vol. 15, № 9. – P. 1415-1425.
- 83 Fukushima K. et al. Advanced chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) through organocatalytic aminolysis // Polymer Chemistry. – 2013. – Vol. 4, № 5. – P. 1610-1616.
- 84 Bulak E., Acar I. The use of aminolysis, aminoglycolysis, and simultaneous aminolysis–hydrolysis products of waste PET for production of paint binder // Polymer Engineering & Science. – 2014. – Vol. 54, № 10. – P. 2272-2281.

- 85 Zhang L. et al. From aminolysis product of PET waste to value-added products of polymer and assistants // *Polymers and Polymer Composites*. – 2014. – Vol. 22, № 1. – C. 13-16.
- 86 Shukla, S. R., Aminolysis of polyethylene terephthalate waste / Harad, A. M. // *Polymer Degradation and Stability*. – 2006. – V.91, № 8. – P. 1850-1854.
- 87 Palekar V. S., Shah R. V., Shukla S. R. Ionic liquid-catalyzed aminolysis of poly (ethylene terephthalate) waste // *Journal of applied polymer science*. – 2012. – Vol. 126, № 3. – P. 1174-1181.
- 88 Aslan S., Immirzi B., Laurienzo P., Malinconico M., Martuscelli E., Volpe M. G., Savini L. Unsaturated polyester resins from glycolysed waste polyethyleneterephthalate: synthesis and comparison of properties and performance with virgin resin // *Journal of Materials Science*. – 1997. – Vol. 32, № 9. – P. 2329-2336.
- 89 Musale R. M., Shukla S. R. Deep eutectic solvent as effective catalyst for aminolysis of polyethylene terephthalate (PET) waste // *International Journal of Plastics Technology*. – 2016. – Vol. 20, № 1. – P. 106-120.
- 90 Parab Y. S., Shukla S. R. Novel synthesis, characterization of N1, N1, N4, N4-tetrakis (2-hydroxyethyl) terephthalamide (THETA) and terephthalic acid (TPA) by depolymerization of pet bottle waste using diethanolamine // *Journal of Macromolecular Science, Part A*. – 2013. – Vol. 50, № 11. – P. 1149-1156.
- 91 Spychaj T., Paszun D. New trends in chemical recycling of poly (ethylene terephthalate) // *Macromolecular Symposia*. – 1998. – Vol. 135. – №. 1. – P. 137-145.
- 92 Shah R. V., Borude V. S., Shukla S. R. Recycling of PET waste using 3-amino-1-propanol by conventional or microwave irradiation and synthesis of bis-oxazin there from // *Journal of applied polymer science*. – 2013. – Vol. 127, № 1. – P. 323-328.
- 93 More A. P., Kute R. A., Mhaske S. T. Chemical conversion of PET waste using ethanolamine to bis (2-hydroxyethyl) terephthalamide (BHETA) through aminolysis and a novel plasticizer for PVC // *Iranian Polymer Journal*. – 2014. – Vol. 23, № 1. – P. 59-67
- 94 Tawfik M. E., Ahmed N. M., Eskander S. B. Aminolysis of poly (ethylene terephthalate) wastes based on sunlight and utilization of the end product [bis (2-hydroxyethylene) terephthalamide] as an ingredient in the anticorrosive paints for the protection of steel structures // *Journal of applied polymer science*. – 2011. – Vol. 120, № 5. – P. 2842-2855.
- 95 Jain, A. Spectroscopic investigation of end products obtained by ammonolysis of poly (ethyleneterephthalate) waste in the presence of zinc acetate as a catalyst / Soni R. K. // *Journal of Polymer Research*. – 2007. – Vol. 14. – P. 475–481.
- 96 Pat. 4351927 US, Glycolized polyesters / A. W. McCollum, L. E. William, N. B. Stephen; publ. 28.09.1982. – 4 p.
- 97 Chen C.H., Chen C.Y., Lo Y.W., Mao C.F., Liao W.T. Studies of glycolysis of poly(ethyleneterephthalate) recycled from postconsumer soft-drink

bottles. II. Factorial experimental design // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 80. – P. 956–962.

98 Colomines G., Rivas F., Lacoste M.L., Robin J.J. Study of polyurethane formulations containing diols obtained via glycolysis of poly(ethylene terephthalate) (PET) by oligoesters diols through a reactive extrusion process // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2005. – Vol. 290. – P. 710–720.

99 V., Sirisook R., Chuayjuljit S. Synthesis of unsaturated polyester resin from postconsumer PET bottles: Effect of type of glycol on characteristics of unsaturated polyester resin // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2003. – Vol. 88. – P. 788–792.

100 Dębska B. A., Lichołai L. Study of the effect of corrosive solutions on selected physical properties of modified epoxy mortars // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 65. – P. 604–611.

101 Lu M., Kim S. Unsaturated polyester resins based on recycled PET: Preparation and curing behavior // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2001. – Vol. 80. – P. 1052–1057.

102 Shukla S. R., Kulkarni K. S. Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) waste // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2002. – Vol. 85. – P. 1765–1770.

103 Carné S. A., Collinson S. R. The selective recycling of mixed plastic waste of polylactic acid and polyethylene terephthalate by control of process conditions // *European Polymer Journal*. – 2011. – Vol. 47. – P. 1970–1976.

104 Lorenzetti C., Manaresi P., Berti C., Barbiroli G. Chemical recovery of useful chemicals from polyester (PET) waste for resource conservation: A survey of state of the art // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2006. – Vol. 14. – P. 89–101.

105 Ghaemy M., Mossaddegh K. Depolymerisation of poly(ethylene terephthalate) fibre wastes using ethylene glycol // *Polymer Degradation and Stability*. – 2005. – Vol. 90. – P. 570–576.

106 Pingale N. D, Palekar V. S., Shukla S. R Glycolysis of postconsumer polyethylene terephthalate waste // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2010. – Vol. 115. – P. 249–254.

107 Chaudhary S., Surekha P., Kumar D., Rajagopal C., Roy P. K. Microwave assisted glycolysis of poly(ethylene terephthalate) for preparation of polyester polyols // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2013. – Vol. 129. – P. 2779–2788.

108 Goje A. S. Mishra S. Chemical kinetics, simulation, and thermodynamics of glycolytic depolymerization of poly(ethylene terephthalate) waste with catalyst optimization for recycling of value added monomeric products // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2003. – Vol. 288. – P. 326–336.

109 Viana M. E., Riul A., Carvalho G. M., Rubira A. F., Muniz E. C. Chemical recycling of PET by catalyzed glycolysis: Kinetics of the heterogeneous reaction // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 173. – P. 210–219.

110 Duque-Ingunza I., López-Fonseca R., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J. I. López-Fonseca R., de Rivas B., Gutiérrez-Ortiz J. I. Synthesis of unsaturated polyester resin from glycolysed postconsumer PET wastes // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2013. – Vol. 15. – P. 256–263.

111 Krehula L. K., Hrnjak-Murgić Z., Jelenčić J., Andričić B. Evaluation of poly(ethyleneterephthalate) products of chemical recycling by differential scanning calorimetry // Journal of Polymers and the Environment. – 2009. – Vol. 17. – P. 20–27.

112 Karayannidis G. P., Achilias, D. S., Sideridou, I. D., & Bikiaris, D. N. Alkyd resins derived from glycolized waste poly (ethylene terephthalate) // European Polymer Journal. – 2005. – Vol. 41, № 2. – P. 201-210.

113 Roy P. K., Mathur R., Kumar D., Rajagopal C. Tertiary recycling of poly(ethylene terephthalate) wastes for production of polyurethane–polyisocyanurate foams // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2013. – Vol. 1. – P. 1062 – 1069.

114 Colomines G.A., Robin J.J. Boutevin B. X-ray diffraction of the crystallinity of glycolysates derived from PET // European Polymer Journal. – 2008. – Vol.44. – P. 2874–2885.

115 Farahat M. S. Mechanical characteristics of modified unsaturated polyester resins derived from poly(ethylene terephthalate) waste // Polymer International. – 2002. – Vol. 51. – P. 183–189.

116 Farahat M. S., Nikles D. E. On the UV Curability and mechanical properties of novel binder systems derived from poly(ethylene terephthalate) (PET) waste for solventless magnetic tape manufacturing, 2. Methacrylated oligoesters // Macromolecular Materials and Engineering. – 2002. – Vol. 287. – P. 353–362.

117 Essawy H. A., Tawfik M. E., Elsayed N. H. Effect of addition of glycolysis products of poly(ethyleneterephthalate) wastes to urea-formaldehyde resin on its adhesion performance to wood substrates and formaldehyde emission // Journal of Applied Polymer Science. – 2012. – Vol. 123. – P. 2377–2383.

118 Halacheva N., Novakov P. Preparation of oligoester diols by alcoholic destruction of poly (ethylene terephthalate) // Journal of Polymer. – 1995. – Vol.36, № 4. – P. 867-874.

119 Atta A. M., Abdel-Raouf M. E., Elsaed S. M., Abdel-Azim A. A. Curable resins based on recycled poly (ethylene terephthalate) for coating applications // Progress in organic coatings. – 2006. – Vol. 5, № 1. – P. 50-59.

120 Kathalewar M., Dhoptkar N., Pacharane B., Sabnis A., Raut P., Bhawe V. Chemical recycling of PET using neopentyl glycol: Reaction kinetics and preparation of polyurethane coatings // Progress in Organic Coatings. – 2013. – Vol .76, № 1. – P. 147-156.

121 Puangsansuk K., Opaprakasit M., Udomkichdecha W., Potiyaraj P. Effects of saturated acids on physical properties of UPE resins prepared from recycled PET products // Journal of Polymers and the Environment. – 2009. – Vol.17. – P. 65–70

122 Abdelaal M. Y., Sobahi T. R., Makki, M. S. Chemical transformation of pet waste through glycolysis // Construction and Building Materials. – 2011. – Vol.25, № 8. – P.3267-3271.

123 Zahedi A. R., Rafizadeh M., Taromi F. A. Optimizing synthesis of PET oligomers end capped with phthalic/ maleic anhydride via recycling of off grade PET using design of experiments // Journal of Thermoplastic Composite Materials. – 2014. – Vol.27. – P. 1256–1277.

124 Baliga S., Wong W. T. Depolymerization of poly (ethylene terephthalate) recycled from post- consumer soft- drink bottles // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 1989. – Vol. 27, № 6. – P. 2071-2082.

125 ¹⁰³ Там же. P.1974

126 Yue Q. F., Wang C. X., Zhang L. N., Ni Y., Jin Y. X. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET) using basic ionic liquids as catalysts // Polymer Degradation and Stability. – 2011. – Vol.96, № 4. – P. 399-403.

127 Wang H., Liu Y., Li Z., Zhang X., Zhang S., Zhang, Y. Glycolysis of poly (ethylene terephthalate) catalyzed by ionic liquids // European Polymer Journal. – 2009. – Vol.45, № 5. – P. 1535-1544.

128 Wang Q., Geng Y., Lu X., Zhang S. First-row transition metal-containing ionic liquids as highly active catalysts for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate)(PET) // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Vol.3, № 2. – P.340-348.

129 Achilias D. S., Redhwi H. H., Siddiqui M. N., Nikolaidis A. K., Bikiaris D. N., Karayannidis G. P.Glycolytic depolymerization of PET waste in a microwave reactor // Journal of Applied Polymer Science. – 2010. – Vol. 118, № 5. – P. 3066-3073.

130 Aguado A., Martínez L., Becerra L., Arieta-Araunabeña M., Arnaiz S., Asueta A., Robertson I. Chemical depolymerisation of PET complex waste: hydrolysis vs. glycolysis // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2014. – Vol. 16, № 2. – P. 201-210.

131 Czub P. Synthesis and modification of epoxy resins using recycled poly (ethylene terephthalate) // Polymers for Advanced Technologies. – 2009. – Vol. 20, № 3. – P. 183-193.

132 Bal K., Ünlü K. C., Acar I., Güçlü G. Epoxy-based paints from glycolysis products of postconsumer PET bottles: synthesis, wet paint properties and film properties // Journal of Coatings Technology and Research. – 2017. – Vol. 14, № 3. – P. 747-753.

133 Atta A. M., El-Kafrawy A. F., Aly M. H., Abdel-Azim A. A. New epoxy resins based on recycled poly (ethylene terephthalate) as organic coatings // Progress in Organic Coatings. 2007. – Vol. 58, № 1. – P. 13-22.

134 Atta A. M. Epoxy resin based on poly (ethylene terephthalate) waste: synthesis and characterization // Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology. – 2003. – Vol. 19, № 1. – P.17-40.

- 135 Vaidya U. R., Nadkarni, V. M. Polyester polyols for polyurethanes from pet waste: Kinetics of polycondensation // Journal of applied polymer science. – 1988. – Vol. 35, № 3. – P. 775-785.
- 136 121. Там же. P.149.
- 137 Stojiljkovic D. T., B-Simendic, J. K. Glycolyzed products from PET waste and their application in synthesis of polyurethane dispersions // Progress in organic coatings. – 2012. – Vol.74. – P.115-124.
- 138 Cakić S. M., Ristić, I. S., Cincović, M. M., Nikolić, N. Č., Nikolić, L. B., Cvetinov, M. J. Synthesis and properties biobased waterborne polyurethanes from glycolysis product of PET waste and poly (caprolactone) diol // Progress in Organic Coatings. – 2017. – Vol. 105. – P. 111-122.
- 139 Öztürk Y., Güçlü, G Unsaturated polyester resins obtained from glycolysis products of waste PET // Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2005. – Vol.43, № 5. – P. 1539-1552.
- 140 Tawfik M. E., Eskander S. B. Polymer concrete from marble wastes and recycled poly (ethylene terephthalate) // Journal of Elastomers & Plastics. – 2006. – Vol. 38, №. 1. – P. 65-79.
- 141 Kim J. et al. Synthesis and applications of unsaturated polyester resins based on PET waste // Korean Journal of Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 24, №. 6. – P. 1076-1083.
- 142 Bakar A., Ratnasari D., Ahmad I., Ramli A. Chemical recycling of PET waste from soft drink bottles to produce a thermosetting polyester resin // Malaysian Journal of Chemistry. – 2006. – Vol.8, № 1. – P. 22-26.
- 143 Karayannidis G. P. et al. Chemical recycling of PET by glycolysis: polymerization and characterization of the dimethacrylated glycolysate // Macromolecular Materials and Engineering. – 2006. – Vol. 291, № 11. – P. 1338-1347.
- 144 Cruz-Aguilar A. et al. Synthesis of acrylic and allylic bifunctional cross-linking monomers derived from PET waste // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing. – 2013. – Vol. 45, № 1. – P. 012007.
- 145 Palekar V. S., Damle A. J., Shukla S. R. Synthesis and antibacterial activity of some novel bis-1, 2, 4-triazolo [3, 4-b]-1, 3, 4-thiadiazoles and bis-4-thiazolidinone derivatives from terephthalic dihydrazide // European journal of medicinal chemistry. – 2009. – Vol. 44, № 12. – P. 5112-5116.
- 146 Shukla S. R., Harad A. M., Jawale L. S. Chemical recycling of PET waste into hydrophobic textile dyestuffs // Polymer Degradation and Stability. – 2009. – Vol. 94, №. 4. – P. 604-609.
- 147 El- Sherbiny S. I., Morsy F. A., Atta A. M. Synthesis of new cationic surfactants based on recycled poly (ethylene terephthalate) for deinking of solvent-based ink from low- density polyethylene surface // Journal of applied polymer science. – 2010. – Vol. 118, № 2. – P. 1160-1172.
- 148 Маркин А. Н., Низамов Р. Э., Суховерхов С. В. Нефтепромышленная химия: практическое руководство. Владивосток: Дальнаука, 2011. – 288 с.

149 Yuan M. D. et al. Investigation of scaling and inhibition mechanisms and the influencing factors in static and dynamic inhibition tests // CORROSION 98. – NACE International. – 1998. – Vol.67. – P. 1-3.

150 Бриков А.В., Маркин А.Н. Нефтепромысловая химия: Практическое руководство по борьбе с образованием солей. – М.: Де`Либри, 2018. – 335 с.

151 Tomson M. B. et al. Mechanisms of mineral scale inhibition // SPE production and facilities. – 2003. – Vol. 18, № 03. – P. 192-199.

152 Медведева М.Л., Прыгаев А.К. Коррозия и защита магистральных трубопроводов и резервуаров [Текст]: учеб. пособие / под ред. Мурадов А.В., – М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени И.М. Губкина, 2013. – 250 с.

153 Козлова Л. С., Сибилева С. В., Чесноков Д. В., Кутырев А. Е. Ингибиторы коррозии (обзор) // Авиационные материалы и технологии. – 2015. – Т.2, № 35. – С. 67-75.

154 Турдыматов А.А., Абдрахманов Н.Х. Абдрахманова К.Н. Ворохобко В.В. Эффективность химической ингибиторной защиты в борьбе с внутренней коррозией промысловых трубопроводов // Нефтегазовое дело. – 2016. – Т. 3. – С. 137-156.

155 Хайдарова Г. Р. Ингибиторы коррозии для защиты нефтепромыслового оборудования // Современные проблемы науки и образования. – 2014. – Т. 6. - С. 286-286.

156 Вагапов Р. К. Ингибиторная защита от коррозии нефтепромыслового оборудования и трубопроводов // Коррозия: материалы, защита. – 2007. – Т. 5. – С. 17-23.

157 Atta A. M., El-Sockary, M. A., & AbdelSalam, S. (2007). Recycled Poly (ethylene terephthalate) Waste Oligomers as Corrosion Inhibitors of Steel. Progress in Rubber Plastics and Recycling Technology. – 2007. – Vol.23, № 4. – P. 241-257.

158 Migahed M. A. Synthesis and evaluation of a new water soluble corrosion inhibitor from recycled poly (ethylene terphthalate) / Abdul-Raheim A. M., Atta A. M., Brostow W. Materials Chemistry and Physics. – 2010. – Vol.121, № 1-2. – P. 208-214.

159 Yasir A. H. Preparation and characterization of oligomer from recycled pet and evaluated as a corrosion inhibitor for C-steel material in 0.1 M HCl / Khalaf A. S., Khalaf M. N. // Open Journal of Organic Polymer Materials. – 2017. – Vol. 7, № 01. – P. 1.

160 Abd El-Hameed R. S. Aminolysis of polyethylene terephthalate waste as corrosion inhibitor for carbon steel in HCl corrosive medium // Advances in Applied Science Research. – 2011. – Vol. 2, №3. – P. 483-499.

161 Сладовская О. Ю., Отажонов С. И., Галина Л. А., Сладовский А. Г. Современные реагенты-деэмульгаторы для разрушения водонефтяных эмульсий // Вестник технологического университета. – 2018. –Т. 2, № 21. – С. 49-53.

162 Волков А. А., Балашова В. Д., Коновальчук О. Ю., Волкова И. И. К вопросу разрушения стабильных водонефтяных эмульсий // Нефтепромысловое дело. – 2013.-Т. 5. – С. 40-42.

163 S. M. Synthesis of some nonionic polymeric surfactants based on aminolized PET as corrosion inhibitors // International Journal of Polymeric Materials. – 2008. – Vol.57, № 6. – P. 615-634.

164 Atta A. M., Abdel-Rauf M. E., Maysour N. E., Abdul-Rahiem A. M., Abdel-Azim A. A. Surfactants from recycled poly (ethylene terephthalate) waste as water based oil spill dispersants // Journal of Polymer Research. – 2006. – Vol.13, № 1. – P. 39-52.

165 Гордон А. Спутник химика: Физико-химические свойства, методики библиография. – М.: Мир, 1976. – 604 с.

166 Жданов Ю. Ф. Химия и технология полифосфатов. – М.: Химия, – 1979. – 240 с.

167 Armarego W. L. Purification of laboratory chemicals. – Elsevier: Butterworth-Heinemann, 2017. - 717 p.

168 СТ-07.1-00-00-04 –Порядок проведения лабораторных и опытно-промысловых испытаний химических реагентов для применения в процессах добычи и подготовки нефти и газа / ОАО АНК «Башнефть»: утв. 13.02.2013, № 53. <http://www.bashneft.ru/files/iblock/6d1/uh-07.1-00-00-02.pdf>. 13.02.2013.

169 Патент В (11) 32546 Республика Казахстан. Деэмульгатор нефти и способ его получения / Бойко Г. И. , Сармурзина Р. Г.; Карабалин У. С., Любченко Н. П., Мерекенова А. К., Акчулаков Б. У., Бойко Е. А.; опубл. 11.12. 2017, Бюл.№ 24. – 5 с.

170 Патент В (11)32543 Республика Казахстан. Ингибитор коррозии металлов / Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Карабалин У.С., Мерекенова А. К., Акчулаков Б.У., Любченко Н.П., Аюкаева В.Н.; опубл. 11.12. 17, , Бюл.№ 24. – 5 с.

171 Патент В (11)32545 Республика Казахстан. Ингибитор солеотложения / Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Карабалин У.С., Мерекенова А. К., Акчулаков Б.У., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Исабаева Е.А., Бойко Л.С.; опубл. 11.12. 17, Бюл.№ 24. – 5 с.

172 Патент В (11)32544 Республика Казахстан. Состав для ингибирования солеотложения / Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Карабалин У.С., Мерекенова А. К., Акчулаков Б.У., Любченко Н.П., Шайхутдинов Е.М., Исабаева Е.А.; опубл. 21.12. 17, Бюл.№ 24. – 5 с.

173 Патент В (11)32367 Республика Казахстан. Состав для разрушения водонефтяных эмульсий / Сармурзина Р.Г., Бойко Г.И., Карабалин У.С., Мерекенова А. К., Акчулаков Б.У., Любченко Н.П., Елигбаева Г.Ж. , Бойко Л.С.; опубл. 16.08. 17, Бюл. № 17. – 5 с.

174 Merekenova A.K., Boiko G.I., Dergunov S.A., Sarmurzina R.G., Karabalin U.S., Lubchenko N.P. A new monoalkyl phosphate ester based on product derived from the recycling of a postconsumer polyethyleneterephthalate

waste // Journal of chemical technology and metallurgy. – 2018. – Vol.53, № 1. – P. 43-49.

175 Brandrup J., Immergut E.H., Grulke E.A. Polymer hand book - New York: WileyInterscience, 1999. – P.1536

176 Hiemenz P.C., Timothy L. P., (Eds.). Polymer Chemistry. – Boca Raton: CRC Press, 2007. – P. 608.

177 Силин М. А., Магадова Л. А., Гаевой Е. Г., Подзорова М. С., Мухин М. М. Исследование поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного типа, применяемых в составе технологических жидкостей // Территория нефтегаз. – 2011. – Т. 8. – С. 50-55.

178 Русанов А. И. Межфазная тензиометрия / Прохоров В. А. – СПб: Химия, 1994. – С. 400.

179 Gadhave A. Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value // International Journal of Science and Research. – 2014. – Vol. 3, № 4 – P. 573 – 575.

180 ГОСТ 11858-66. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания асфальтовосмолистых веществ. – Москва: Изд-во стандартов, 1987. – 8 с.

181 ГОСТ 11851-85. Нефть. Метод определения парафина. – Москва: Изд-во стандартов, 1986. – 14 с.

182 ГОСТ 9.506-87 Единая система защиты от коррозии и старения. Ингибиторы коррозии металлов в водно-нефтяных средах. Методы определения защитной способности. – Москва: Изд-во стандартов, 1988. – 16 с.

183 Краснопёрова, М. В. Изучение влияния некоторых аминов на коррозионное поведение стали // Молодой ученый. – 2009. – Т.12. – С. 113-116.

184 Dimitris S., Achilias L. A. Recent advances in the chemical recycling of polymers (PP, PS, LDPE, HDPE, PVC, PC, Nylon, PMMA) // Mater Recycl Trends Perspect. – 2014. – Т. 3. – С. 64.

185 Maeda Y., Mori H., Maeda T., Itoh O., Yamaguchi K., Kubota S., Nakayama A., Nawasaki K., Yamamoto N., Aiba S. Characterization of novel biodegradable copolyesters prepared from glycolyzed products of poly(ethylene terephthalate) // Journal of Applied Polymer Science. – 2002. – Vol.84. – P. 1838–1847.

186 ¹⁰⁵ Там же. P. 573

187 Мерекенова А.К., Бойко Г.И., Любченко Н.П. Деэмульгаторы для разрушения водонефтяных эмульсий на основе отходов полиэтилентерефталата // Труды Международные Сатпаевские чтения «Конкурентоспособность технической науки и образования», посвященной 25-летию независимости Республики Казахстан ». – Алматы: КазНТУ, 2016. – С.854-856.

188 Мерекенова А.К., Бойко Г.И., Любченко Н.П. Современные поверхностно-активные вещества для повышения нефтеотдачи пласта //

Труды Международных Сатпаевских чтений «Роль и место молодых ученых и реализации новой экономической политики Казахстана » Алматы: КазНТУ, 2016. – С.739-743.

189 Gray W. K. et al. The continuous acid-catalyzed dehydration of alcohols in supercritical fluids: a new approach to the cleaner synthesis of acetals, ketals, and ethers with high selectivity // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – Vol. 121, № 46. – P. 10711-10718.

190 Kim J. et al. Selective catalytic synthesis of unsymmetrical ethers from the dehydrative etherification of two different alcohols // *ACS Catalysis*. – 2014. – Vol. 4, № 11. – P. 3881-3885.

191 Hamburger R. et al. Autooxidation of polyoxyethylenic non-ionic surfactants and of polyethylene glycols // *Pharmaceutica Acta Helvetiae*. – 1975. – Vol.50, № 1-2. – P.10-17.

192 Яковлева Ю. В., Демидов П. А., Потехин В. В., Потехин В. М. Кинетика этерификации метакриловой кислоты метоксиполиэтиленгликолями при катализе п-толуол-сульфокислотой // *Известия Санкт-Петербургского Государственного Технологического Института (Технического Университета)*. – 2015. – Т. 29. – С. 31-35.

193 Горбачева С.В. Практикум по физической химии. – М.:Высшая школа, 1974. – 496 с.

194 Ren Y. M., Wu Z. C., Yang R. C., Tao T. X., Shao J. J., Gao Y. G., Li L. A simple procedure for the esterification and transesterification using p-toluene sulfonic acid as catalyst // *In Advanced Materials Research*. – 2013. – Vol. 781. – P. 259-262.

195 Liu Y., Gu J., Zhang J., Yu F., Wang J., Nie N., Li W. LiFePO₄ nanoparticles growth with preferential (010) face modulated by Tween-80 // *RSC Advances*. – 2015. – Vol.5, № 3. – P. 9745-9751.

196 Kishore R. S. K. et al. Degradation of polysorbates 20 and 80: studies on thermal autoxidation and hydrolysis // *Journal of pharmaceutical sciences*. – 2011. – Vol. 100, № 2. – P. 721-731.

197 Santacesaria E. et al. Thermal stability of nonionic polyoxyalkylene surfactants // *Journal of applied polymer science*. – 1991. – Vol. 42, № 7. – P. 2053-2061.

198 Муллаев Б., Абитова А., Саенко О., Туркпенбаева Б. Месторождение Узень. Проблемы и решения. Том 2. – Киев : Мультимедийное издательство Стрельбицкого, 2016. – 515 с.

199 Латыпов О. Р. Разделение водонефтяной эмульсии путем модификации технологических жидкостей // *Нефтегазовое Дело*. – 2015. – Т. 13, № 4. – С. 232-236.

200 Сармурзина Р. Г., Карабалин У. С., Акчулаков Б. У., Бойко Г. И., Любченко Н. П., Панова Е. С. Композиционные реагенты для разрушения сложных водонефтяных эмульсий месторождений Западного Казахстана // *НефтеГазоХимия*. – 2016. – Т. 4. – С.45 -50.

- 201 Тиесов Д.С., Бойко Г.И., Мерекенова А.К., Любченко Н.П., Сармурзина Р.С., Карабалии У. С. Новые полимерные НПАВ на основе модифицированных отходов потребления полиэтилентерефталата // Материалы I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференции. «Поликонденсационные процессы и полимеры». – М.: ИНЭОС РАН, 2019. – С.114.
- 202 Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
- 203 Гефтер Е.Л., Кобачник М.И. Фосфорорганические соединения, получаемые на основе циклических окисей // Успехи химии. – 1962. – Т.31, №.3. – С. 284-321.
- 204 Pat. 2372244 C.A. 40. 1029, US. Esters of phosphorus / Ch. Adams, E. Shoemaker; publ. 24.09.1946. – 3 p.
- 205 Russo A., Tonelli C., Barchiesi E. New developments in the synthesis and characterization of phosphate esters of linear (per)fluoropolyether monofunctional and difunctional macromonomers // Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. – 2005. – Vol. 43. – P. 4790–4804.
- 206 Masson J. F. Brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitumen // Energy & Fuels. – 2008. – Vol. 22, № 4. – P. 2637-2640.
- 207 Platonov V. A. Properties of polyphosphoric acid // Fibre Chemistry. – 2000. – Vol. 32, № 5. – P. 325-329.
- 208 Zoller U., Sosis P., Tracy J. D., Reiersen L. R. Handbook of detergents, part F: Production. – Boca Raton : CRC Press, 2008. – 593 p.
- 209 Clarke F. B., Lyons J. W. The alcoholysis of polyphosphoric acid // Journal of the American Chemical Society. – 1966. – Vol. 88, № 19. – P. 4401-4405.
- 210 Pat. 4874883 US. Process for the production and isolation of monoalkyl phosphoric acid esters / G. Uphues, U. Ploog, K. Bischof; publ. 17.10.1989. – 4 p.
- 211 Kurosaki T., Wakatsuki J., Imamura T., Matsunaga A., Furugaki H., Sasa Y. Monoalkylphosphate: Phosphation, Analysis and Properties // Jornadas Comite Espanol Detergent. – 1988. – Vol. 19. – P. 191-205.
- 212 Pat. 4,350,645 US. Method for producing a phosphoric monoester / T. Kurosaki, A. Manba; publ. 21.09.1982. – 5 p.
- 213 Sakakura A., Katsukawa M., Ishihara K. Selective synthesis of phosphate monoesters by dehydrative condensation of phosphoric acid and alcohols promoted by nucleophilic bases // Organic letters. – 2005. – Vol. 7, № 10. – P. 1999-2002.
- 214 Tracy D.J., Reiersen R.L. Commercial synthesis of monoalkyl phosphates // Surfactants and detergents. – 2002. – Vol. 5, № 2. – P. 169-172.
- 215 Kosolapoff G. M., Maier L. In Organophosphorus Compounds. – New York : Wiley-Interscience, 1976. – 881 p.
- 216 Казицына Л. А., Куплетская Н. Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектропии в органической химии. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. – 240 с.

217 Исламутдинова А. А., Хайдарова Г. Р., Дмитриев Ю. К., Сидоров Г. М. Синтез ингибиторов коррозии на основе четвертичных аммониевых соединений и анализ защитных свойств // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – Т.1. – С. 52.

218 Мерекенова А. К., Бойко, Г. И., Любченко Н. П., Сармурзина Р. Г., Карабалин У. С., Акчулаков Б.У., Бойко Л. С. Анализ ингибиторной защиты от коррозии новым поверхностно-активным веществом в модельной минерализованной среде // Вестник КБТУ, 2017. - №2,3. – С. 70-77.

219 Свиридова Е. И., Плетнев М. Ю., Понтрягина А. В. Влияние адсорбционных слоев эфирфосфатов и эфирокрбоксилатов на электрохимическую коррозию стали в нейтральных средах // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2015. – Т.58, №4. – С. 47-51.

220 Vinutha M. R., Venkatesha T. V. Thermodynamic, adsorption and corrosion inhibitive behaviour of benzyl nicotinate on cold rolled steel in sulphuric acid solution // Journal of Electrochemical Science Engineering – 2015. – Vol. 5, № 3. – P. 209-220.

221 Abdeli M., Ahmadi N. P., Khosroshahi R. A. Influence of bis-(2-benzothiazolyl)-disulfide on corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid media // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2011. – Vol.15. – P. 1867–1873.

222 Жук Н. П.. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Альянс., 2006. – 474 с.

223 Ahamad R. P., Quraishi M. A. Experimental and theoretical investigations of adsorption of fexofenadine at mild steel/hydrochloric acid interface as corrosion inhibitor // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2010. – Vol.14. – P. 2095–2105.

224 Есина М. Н. и др. Исследование эффективности ингибиторов коррозии серии «ИНКОРГАЗ» в модельной пластовой воде М1 // Вестник российских университетов. Математика. – 2014. – Т. 19, № 1. – С. 161-168.

225 Фрог Б. Н., Левченко А. П. Водоподготовка – М.: МГУ, 1996. – 606 с.

226 Бондарь Ю.Ф. Применение фосфорорганических соединений для борьбы с накипеобразованием в оборотных системах охлаждения / Маклокова В.П., Гронский Р.К. // Теплоэнергетика. – 1976. – №1. – С. 70–73.

227 Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.

228 Волошин А. И. и др. Ингибиторы для предотвращения солеотложения в нефтедобыче // Нефтепромысловое дело. – 2018. – №. 11. – 60 с.

229 Ogino T., Suzuki T., Sawada K. The formation and transformation mechanism of calcium carbonate in water // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1987. – № 51. – P.2757–2767.

230 Воробьев А. Д., Дормешкин О. Б., Матрунчик Ю. В., Крутько Н. П. Особенности кристаллизации карбоната кальция в присутствии органических фосфатов и карбоновых кислот // Вестник национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2014. – № 1. – С. 101-106.

231 Ридер Р. Дж. Карбонаты: минералогия и химия. – М.: Мир, 1987. – 496 с.

232 Brecevic L., Kralj D. On calcium carbonates: from fundamental research to application // Croatica Chemica Acta 80. – 2007. – № 3-4. – P. 467-484.

233 Giannimaras E.K., Koutsoukos P.G. Precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions in the presence of oxalate anions // Langmuir – 1988. – Vol. 4, № 4 – P.855-861.

234 Hull H., Turnbull A.G. A thermochemical study of monohydrocalcite // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – Vol.37, № 3. – P. 685- 694.

235 Kamiya K., Sakka S., Terrada K. Aragonite formation through precipitation of calcium carbonate monohydrate // Materials Research Bulletin. – 1977. – Vol.12, № 11. – P. 1095- 1102.

236 Чиркунов А. А., Горбачев А. С., Кузнецов Ю. И., Андреева Н. П. Адсорбция диоктилфосфата и ингибирование им растворения низкоуглеродистой стали в нейтральном растворе // Коррозия: материалы, защита. – 2012. – Т. 8. – С. 18-22.

237 Abdallah M., Al A.M., Fouda S.A. Phenylhydrazone Derivatives as Corrosion Inhibitors for α - Brass in Hydrochloric Acid Solutions // International journal of electrochemical Science. – 2009. – Vol.14. – P. 336.

238 Кащавцев В. Е., Мищенко И. Т. Солеобразование при добыче нефти. – М.: Орбита-М, 2004. - 432 с.

239 Высоцкий С. П., Головатенко Е. Л. Изучение влияния режимных факторов воды в системах теплофикации на осаждение карбоната кальция // Вести Автомобильно-дорожного института. – 2019. – №. 4. – С. 31-38.

240 Elfil H., Roques H. Role of hydrate phases of calcium carbonate on the scaling phenomenon // Desalination. – 2001. – Vol. 137. – P. 177-186.

241 Roodbari N. H., Badiei A., Soleimani E., Khaniani Y. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion // Arabian Journal of Chemistry. – 2016. – Vol.9. – P.806-S811.

242 Raja P. B., Sethuraman M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—a review // Materials letters. – 2008. – Vol. 62, №. 1. – P. 113-116.

243 He J. , Arensman D., Nasr-El-Din H. Effectiveness of calcium sulfate scale inhibitors in spent hydrochloric acid/seawater system // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2013.– Vol.4. – P. 159.

244 Khormali A., Petrakov D. G. Laboratory investigation of a new scale inhibitor for preventing calcium carbonate precipitation in oil reservoirs and production equipment // Petroleum Science. – 2016. – Vol. 13, № 2. – P.1-8.