

УДК 665.652.4:547.562/.563

КИНЕТИКА АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА 1-ГЕКСАДЕЦЕНОМ НА СУЛЬФОКАТИОНИТЕ TULSION T-66 MP DRY

© 2016 г. С. В. Котов, П. В. Наумкин¹, Т. Н. Нестерова¹,
Н. С. Котова, И. А. Гусева, А. П. Тарасов²

ОАО «Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск,
E-mail: sekr@svniip.ru

¹Самарский государственный технический университет, Самара
E-mail: Nesterovatn@yandex.ru, NaumkinPV@gmail.com

²ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок», г. Новокуйбышевск
Поступила в редакцию 17.02.2015 г.

Изучена кинетика жидкофазного алкилирования фенола 1-гексадеценом при 373–403 К в присутствии макропористого сульфокатионита Tulsion T-66 MP Dry. Определены кинетические характеристики основных реакций.

Ключевые слова: алкилирование фенола, 1-гексадецен, сульфокатионитный катализатор, константы скорости реакций.

DOI: 10.7868/S0028242115050081

Алкилирование фенола α -олефинами является важным процессом, обеспечивающим получение алкилфенолов – полупродуктов при промышленном получении для целого ряда присадок к автомобильным маслам и топливам [1–3]. Несмотря на интенсификацию исследований алкилирования фенола на цеолитах [4, 5], оксидах вольфрама и циркония, на сульфатированном цирконии и др. [6–8] практическому использованию сульфокатионитов (СК) отдается предпочтение (начиная с шестидесятых годов прошлого столетия и до сих пор) как при производстве разветвленных, так и линейных алкилфенолов [9–14]. За этот период был пройден значительный путь – от становления технологий на первых СК (полный пробег которых измерялся 30–40 сутками) до реализации процессов, которые могут эксплуатироваться в течение 1.5 и более лет без замены катализатора [13]. Естественно, создание таких технологий требует эффективного и, что очень важно, своевременного научного сопровождения. Процесс, который рассматривается в данной работе, претерпевает в настоящее время весьма значительные изменения, обусловленные появлением на мировом рынке катализаторов новых высокоактивных СК. Однако с научным сопровождением этих процессов дело обстоит иначе. Кинетические исследования алкилирования фенола выполнены в основном в 60–90 годах прошлого столетия и относятся к СК, производимым в то время – КУ-2 [15–19], гелевому КУ-2-8 чс [10], макропористому КУ-23 [10] и другим [20]. Для

СК современных марок кинетическая информация только начинает поступать [11–13, 21].

На современном этапе развития технологий совершенствование рассматриваемого процесса осуществляется путем применения новых эффективных макропористых СК, к ряду которых относится Tulsion T-66 MP Dry. Изучению кинетики алкилирования фенола 1-гексадеценом на этом катализаторе и посвящена данная работа, которая представляется важной в практическом отношении и интересной в научном плане.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных реагентов использовали: фенол (УК САНОРС), перегнанный под вакуумом, его концентрация по результатам газо-жидкостной хроматографии составила 99.5 мас. %; 1-гексадецен-1 марки Neodene 16 (Shell, Product codes: V1144/V1237), полученный олигомеризацией этилена, содержал не менее 92 мас. % алкенов C_{16} и не более 4 мас. % алкенов C_{14} и ниже и 4 мас. % C_{18} и выше. Катализатором алкилирования являлся макропористый (диаметр пор 450–500 Å) сульфокатионит Tulsion T-66 MP Dry в H^+ форме, который поставляется в обезвоженном виде с содержанием влаги не более 1 мас. %.

Алкилирование фенола проводили в реакторе, снабженном обогревающей рубашкой и мешалкой. Поддержание постоянной температуры (± 0.5 К) осуществлялось за счет циркуляции теплоносителя (полиметилсилоксан 200) в рубашке реактора.

Для обеспечения точного отсчета времени от начала реакции и процесса активации (набухания) катализатора загрузку компонентов осуществляли в определенной последовательности. В первую очередь в реактор загружали фенол, далее расчетное количество катализатора Tulsion T-66 MP Dry (в H^+ -форме). Масса катализатора составляла $10 \pm 1\%$ от массы смеси фенола, 1-гексадецена и катализатора.

Смесь нагревали и после достижения необходимой температуры перемешивали 1 ч для активации катализатора. Затем одновременно вводили 1-гексадецен в мольном отношении 6 : 1 к фенолу и начинали отсчет времени реакции. Максимальное время реакции составляло 180 мин при температуре 373 и 383 К и 120 мин при 393 и 403 К.

По истечении нужного времени реакции перемешивание прекращали, и весь полученный алкилат отделяли от катализатора декантацией. Отбор реакционных масс осуществляли с периодичностью 0, 5, 15, 30, 60, 90, 120 (и 180) мин. От отобранных таким образом реакционных смесей отделяли перегонкой под вакуумом не вступившие в реакцию исходные реагенты. При температуре паров 70–100°C и остаточном давлении 6 мм рт. ст. осуществлялась отгонка фенола, при 163–192°C и 6 мм рт. ст. – алкилирующего агента. По количественным результатам разгонок определяли содержание фенола и не прореагировавших алкенов.

Получаемые после перегонки кубовые продукты анализировали методом вискоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на содержание гексадецилфениловых эфиров (ГдФЭ), ди-гексадецилфенолов (диГдФ), *орто*-гексадецилфенолов (*орто*-ГдФ) и *пара*-гексадецилфенолов (*пара*-ГдФ). Анализ ВЭЖХ выполнялся на хроматографе Клауег с набивной колонкой (сорбент с привитыми аминопропильными группами); подвижная фаза – смесь гексана с изопропиловым спиртом в соотношении 97.8 : 2.2 об. %; спектрофотометрический детектор на длине волны испускания 254 нм. Составы реакционных масс, полученных при различных температурах, приведены в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты, представленные в табл. 1, показывают, что при 393 и 403 К за 30 мин достигается полная конверсия гексадецена, что превосходит требования, предъявляемые к промышленному алкилированию фенола α -олефинами с длинной алкильной цепью. С другой стороны, температура 403 К является предельной по термической стабильности катализатора Tulsion T-66 MP Dry и при переходе к промышленной реализации процесса, осуществляемой в условиях неточного температурного регулирования, может привести к потере активности катализатора за счет термиче-

ского разрушения. При снижении температуры алкилирования до 373 и 383 К полная конверсия гексадецена достижима при времени контакта более 60 мин. То есть данный температурный режим является более предпочтительным для промышленного процесса, поскольку в таком случае получасовое различие во времени реакции не является основным требованием, особенно когда принципиально важно сохранение активности катализатора. Высокая активность Tulsion T-66 MP Dry особенно заметна в сопоставлении с данными, полученными в [14] на Amberlyst 36 Dry, где полная конверсия олефинов была достигнута за 2–3 ч при 408 К, однако, в указанной работе в качестве алкилирующего агента была использована смесь α -олефинов C_{16} , C_{18} , что несколько снижает скорость алкилирования.

Не только температура алкилирования является параметром, регламентируемым в промышленном процессе. При производстве алкилсалицилатных присадок важно также получить алкилат требуемого качества с минимальным содержанием алкилфениловых эфиров. В работе [12] на примере алкилирования фенола 1-ноненом на Amberlyst 36 Dry было показано, что процесс характеризуется сложной системой превращений – нонилфениловые эфиры являются промежуточными продуктами в образовании нонилфенолов. Очевидно, что в случае алкилирования фенола 1-гексадеценом система протекающих реакций будет не менее сложной.

Кривые накопления продуктов алкилирования при 373 К (рисунок) показывают, что образование ГдФЭ и их последующая изомеризация в ГдФ происходят с достаточно высокой скоростью. Так, за 15 мин от начала алкилирования содержание ГдФЭ достигает наивысшей концентрации 1.9 мас. %, затем происходит постепенное расходование ГдФЭ.

При более высоких температурах исследования вид кинетических кривых схож с результатами, представленными на рисунке. Содержание эфиров ниже и достигает 1.6 и 1.2 мас. % за 15 мин при 383 и 393 К соответственно.

Во всех опытах было установлено, что к конечной точке эксперимента (2 ч) алкилфениловые эфиры присутствуют в алкилате, и их концентрация в среднем составляет 0.4 мас. %.

Соотношение между *пара*-ГдФ и *орто*-ГдФ в первой пятиминутной пробе при 373 К достигает 2.6 и остается неизменным на протяжении всего эксперимента. Изменение температуры не приводит к принципиальным изменениям установленной величины соотношения между позиционными изомерами. Причиной этого является то, что в условиях эксперимента с использованием Tulsion T-66 MP Dry взаимные превращения между *орто*- и *пара*-изомерами практически отсутствуют, как и в случае гексадецилфенолов при каталитическом процессе на Amberlyst 36 Dry [12].

Таблица 1. Состав реакционной массы при различных температурах

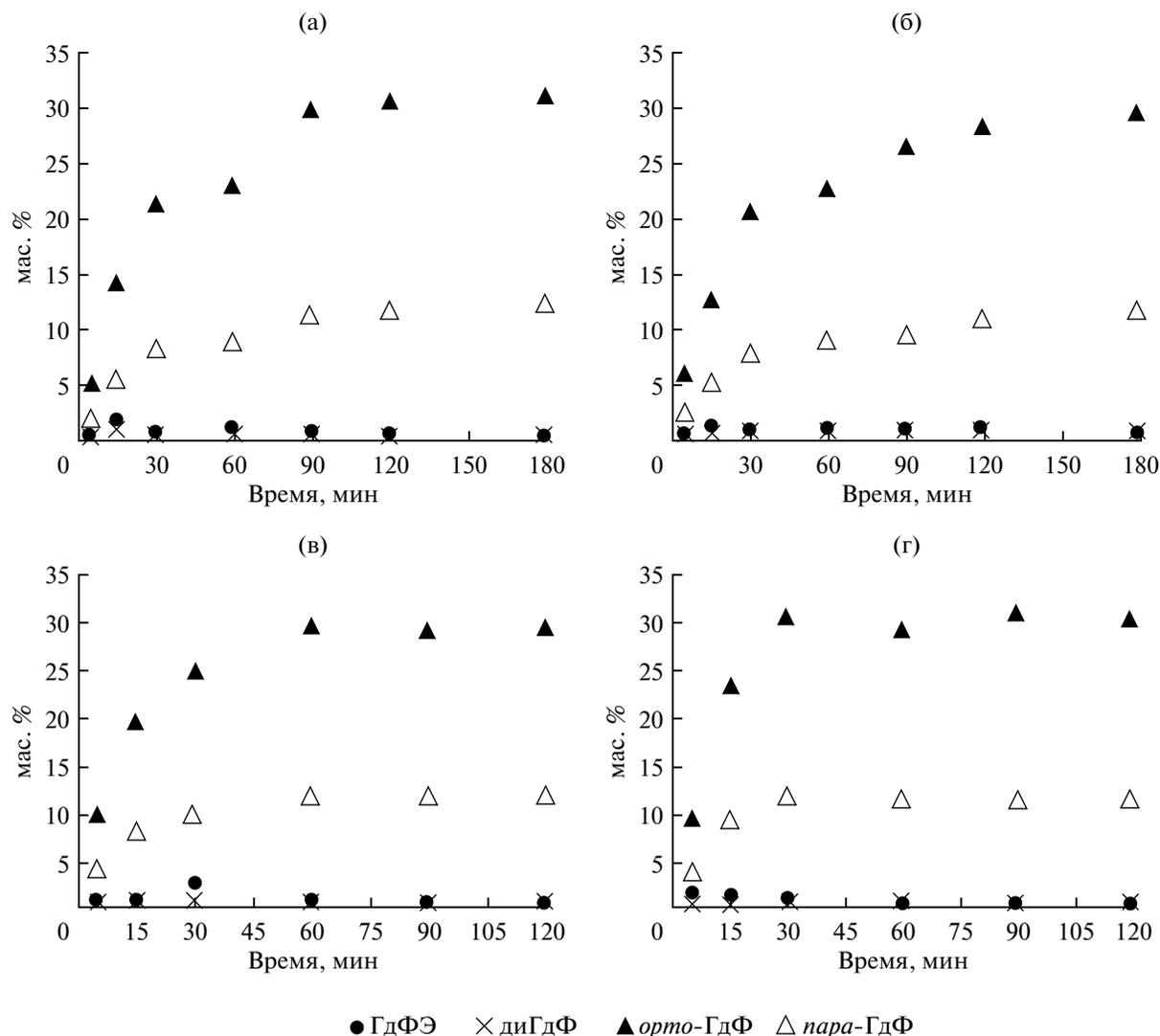
Время, мин	Моль/кг катализатора					
	Фенол	1-Гексадецен	ГдФЭ	диГдФ	орто-ГдФ	пара-ГдФ
<i>T</i> = 373 К						
0	71.64	12.39	0.000	0.00	0.00	0.00
5	54.98	7.03	0.151	0.05	1.15	0.44
15	52.63	3.65	0.434	0.14	3.30	1.28
30	49.94	2.34		0.07	5.01	1.90
60	47.23	1.75	0.259	0.07	5.30	2.05
90	44.61	0.00	0.175	0.07	6.82	2.57
120	41.18	0.00	0.153	0.06	6.58	2.57
180	41.16	0.00	0.085	0.05	6.78	2.65
<i>T</i> = 383 К						
0	72.29	12.49	0.000	0.00	0.00	0.00
5	54.97	8.58	0.133	0.05	1.41	0.56
15	49.91	7.18	0.258	0.08	3.05	1.18
30	41.70	3.31		0.07	4.21	1.58
60	47.77	3.10	0.293	0.08	5.42	2.11
90	47.13	1.60	0.173	0.07	6.32	2.24
120	45.74	0.00	0.204	0.07	6.56	2.49
180	42.10	0.00	0.099	0.06	6.25	2.44
<i>T</i> = 393 К						
0	70.22	12.27	0.000	0.00	0.00	0.00
5	54.46	5.59	0.176	0.06	2.29	0.89
15	48.49	1.73		0.06	4.28	1.67
30	51.57	0.00	0.335	0.08	6.03	2.35
60	47.69	0.00	0.154	0.07	7.19	2.88
90	44.47	0.00	0.094	0.06	6.52	2.59
120	47.89	0.00	0.097	0.06	7.11	2.84
<i>T</i> = 403 К						
0	71.80	12.70	0.000	0.00	0.00	0.00
5	53.36	5.27	0.355	0.07	2.21	0.88
15	51.28	1.27	0.282	0.07	5.72	2.25
30	43.25	0.00	0.213	0.07	7.00	2.73
60	45.28	0.00	0.078	0.06	6.71	2.67
90	48.54	0.00	0.063	0.07	7.75	2.95
120	44.40	0.00	0.056	0.06	6.93	2.64

На основе экспериментальных данных (табл. 1) рассчитаны значения констант скорости для реакций, приведенных в табл. 2. Для суммарной реакции с константой скорости $k(\Sigma 1)$ использован интегральный метод, во всех остальных случаях – дифференциальный. Количественная информация для каждой из двух реакций – с константами скорости $k(\Sigma 2)$ и $k(\Sigma 3)$, $k(4)$ и $k(5)$, $k(6)$

и $k(7)$ – обрабатывалась совместно с критерием оптимизации:

$$\sum_n \left[\left(\frac{dC_i}{d\tau} \right)_{\text{эксп}} - \left(\frac{dC_i}{d\tau} \right)_{\text{расчет}} \right]^2,$$

где n – количество измерений.



Вид кинетических кривых для продуктов алкилирования фенола 1-гексадецемом при различных температурах: а – 373 К, б – 383 К; в – 393 К; г – 403 К.

Результаты расчета приведены в табл. 2 и свидетельствуют о том, что во всех случаях превращения гексадецилфениловых эфиров в соответствующие алкилфенолы характеризуются на порядок большими значениями констант скорости, чем алкилирование фенола с образованием эквивалентных гексадецилфенолов.

Соотношения между константами скорости для алкилирования фенола в *орто*- и *пара*-положения ароматического ядра ($k(4)/k(6)$), также как для изомеризации эфиров в соответствующие *орто*- и *пара*-алкилфенолы ($k(5)/k(7)$) или для текущих концентраций *орто*- и *пара*-изомеров несколько превосходят статистическую величину и находятся на уровне 2.2–2.7 для всего диапазона варьируемых температур. Схожий факт был установлен авторами [12] в системе нонилфенолов.

Объяснения этому эффекту в литературе не найдено. Данный вопрос требует дополнительной проработки.

Значения энергий активации и предэкспоненциальных множителей для исследованных реакций приведены в табл. 3.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена кинетика алкилирования фенола 1-гексадецемом при 373, 383, 393 и 403 К на сульфокатионите Tulsion T-66 MP Dry, при мольном соотношении фенол: 1-гексадецен, равном 6.0. Определены кинетические характеристики изученных реакций.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках

Таблица 2. Значения эффективных констант скорости [кг(кат)/(моль мин)] реакций

Реакция	k_i	373 К		383 К		393 К		403 К	
		k_i	τ , мин						
1-Гексадецен + + Фенол → → Σ (ГдФЭ + ГдФ)	$k(\Sigma 1)$	5.3×10^{-4}	90	3.5×10^{-4}	60	1.8×10^{-3}	30	2.1×10^{-3}	15
1-Гексадецен + + Фенол → → Σ (ГдФЭ)	$k(\Sigma 2)$	4.6×10^{-5}	60	2.9×10^{-5}	60	5.5×10^{-5}	30	1.0×10^{-4}	15
Фенол + ГдФЭ → → Фенол + Σ (ГдФ)	$k(\Sigma 3)$	5.2×10^{-4}	180	2.8×10^{-4}	180	3.8×10^{-4}	120	1.8×10^{-3}	120
1-Гексадецен + + Фенол → <i>орто</i> -ГдФ	$k(4)$	2.6×10^{-4}	60	2.3×10^{-4}	60	5.5×10^{-4}	15	4.2×10^{-4}	15
Фенол + ГдФЭ → → Фенол + <i>орто</i> -ГдФ	$k(5)$	3.8×10^{-3}	180	1.7×10^{-3}	180	6.8×10^{-3}	120	1.2×10^{-2}	120
1-Гексадецен + + Фенол → <i>пара</i> -ГдФ	$k(6)$	9.9×10^{-5}	60	8.3×10^{-5}	60	2.2×10^{-4}	15	2.4×10^{-4}	15
Фенол + ГдФЭ → → Фенол + <i>пара</i> -ГдФ	$k(7)$	1.4×10^{-3}	180	7.7×10^{-4}	180	2.7×10^{-3}	120	4.4×10^{-3}	120

Таблица 3. Значения энергий активации ($E_{\text{акт}}$) и предэкспоненциальных множителей (k_0) реакций

Реакция	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$\lg(k_0)$, [кг(катализатора)/(моль мин)]
1-Гексадецен + Фенол → Σ (ГдФЭ + ГдФ)	71 ± 21	6.5 ± 2.8
1-Гексадецен + Фенол → Σ (ГдФЭ)	36 ± 15	0.6 ± 2.0
Фенол + ГдФЭ → Фенол + Σ (ГдФ)	50 ± 28	3.5 ± 3.8
1-Гексадецен + Фенол → <i>орто</i> -ГдФ	29 ± 13	0.5 ± 1.7
Фенол + ГдФЭ → Фенол + <i>орто</i> -ГдФ	59 ± 25	5.6 ± 3.3
1-Гексадецен + Фенол → <i>пара</i> -ГдФ	45 ± 12	2.2 ± 1.6
Фенол + ГдФЭ → Фенол + <i>пара</i> -ГдФ	57 ± 21	5.0 ± 2.8

базовой части государственного задания ФГБОУ ВПО «СамГТУ» (код проекта: 1708).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд., перераб. Л: Химия, 1985. С. 312.
- Lubricant additives: chemistry and applications / Editor, Leslie R. Rudnick. 2nd ed. CRC Press. P. 777.
- Данилов А.М. Применение присадок в топливах. М: Химиздат, 2010. С. 368.
- Kondamudi K., Elavarasan P., Dyson P., Upadhyayula S. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2010. V. 321. № 1–2. P. 34.
- Korenev D.K., Zavorotnyi V.A., Kelarev V.I., Lagutina T.A. // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2003. V. 39. № 1–2. P. 72.
- Sarish S., Devassy B., Böhringer W., Fletcher J., Halligudi S. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. V. 240. № 1–2. P. 123.
- Yadav G., Kumar P. // Applied Catalysis A: General. 2005. V. 286. № 1. P. 61.
- Waghlikar S., Mayadevi S., Sivasanker S. // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 306. № 1. P. 106.
- Ronchin L., Vavasori A., Toniolo L. // J. Molecular Catalysis A: Chemical. 2012. V. 355. P. 134.
- Ремпель Р.Д. Дис. ... канд. хим. наук: Новокуйбышевск. 1986. 250 с.
- Воронин И.О., Нестерова Т.Н., Стрельчик Б.С., Журавский Е.А. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 6. С. 723.
- Чернышов Д.А., Нестерова Т.Н., Наумкин П.В. // Бутлеровские сообщения. 2012. Т. 31. № 9. С. 119.
- Чернышов Д.А. Дис. ... канд. хим. наук: Самара. 2013. 191 с.
- Фомин В.Н., Котов С.В., Зерзева И.М., Тимофеева Г.В., Тарасов А.В., Терехин А.А., Котова Н.С., Моисеев И.К. // Катализ в промышленности. 2011. № 1. С. 25.
- Воль-Эпштейн А.Б., Гагарин С.Г. Каталитическое превращение алкилфенолов // М.: Химия, 1973. 224 с.
- Цветков О.Н. Автореферат дисс. канд. техн. наук. М.: Институт горючих ископаемых, 1966. 28 с.
- Заворотный В.А., Белов П.С., Капустин П.П. Сульфокатиониты – катализаторы современных нефтехимических процессов // М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990. 77 с.
- Цветков О.Н., Монастырский В.Н., Широков А.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1972. № 12. С. 12.
- Заворотный В.А. Дис. ... докт. хим. наук. ГАНГ им. И.М. Губкина. 1996. 214 с.
- Buttersack C., Strauss K., Widdecke H. // Reactive Polymers. 1987. V. 5. P. 171.
- Павлов О.С., Филимонова Е.И., Соболева Л.М., Карсаков С.А., Бычков Б.Н., Соловьев В.В. // Изв. ВУЗов Химия и химическая технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 52.