

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 «Средневожжский 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-гексадецемом 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-гексадецемом 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), перегнаный 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 каталлизе Amberlyst 36 Dry [12].

Таблица 1. Состав реакционной массы при различных температурах

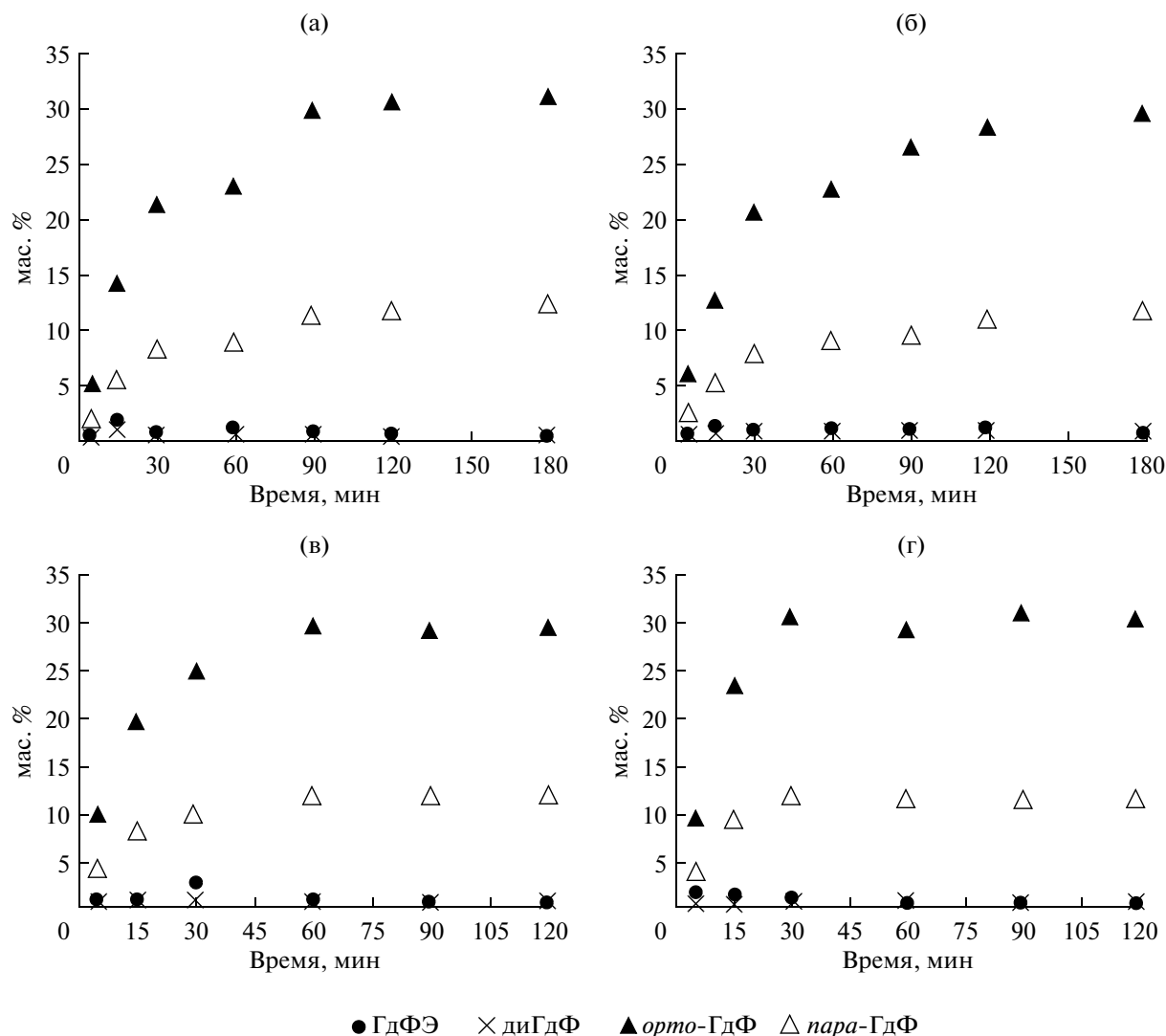
| Время, мин | Моль/кг катализатора | | | | | |
|------------------|----------------------|--------------|-------|-------|------------------|------------------|
| | Фенол | 1-Гексадецен | ГдФЭ | диГдФ | <i>орто</i> -ГдФ | <i>пара</i> -ГдФ |
| <i>T</i> = 373 К | | | | | | |
| 0 | 71.64 | 12.39 | 0.000 | 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-гексадеценом 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-гексадеценом 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 | k_i | τ , мин | k_i | τ , мин | 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., Журковский 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.