

УДК 652.4:547.562/563

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ АЛКИЛИРОВАНИЯ, СОСТАВА СЫРЬЯ И ВИДА КАТАЛИЗАТОРА НА СООТНОШЕНИЕ ПОЛУЧАЕМЫХ ОРТО- И ПАРА-АЛКИЛФЕНОЛОВ

© 2017 г. С. В. Котов<sup>1,\*</sup>, В. А. Тыщенко<sup>1</sup>, И. М. Зерзева<sup>2,\*\*</sup>, А. В. Тарасов<sup>2</sup>,  
Г. В. Тимофеева<sup>1</sup>, Н. С. Котова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ОАО “Средневолжский научно-исследовательский институт по нефтепереработке”, Новокуйбышевск, Россия

<sup>2</sup>ООО “Новокуйбышевский завод масел и присадок”, Россия

\*E-mail: sekr@svniinp.ru

\*\*E-mail: nkzmp@nzmp.ru

Поступила в редакцию 03.03.2016 г.

Установлено, что температура и длительность процесса оказывает влияние на соотношение изомеров алкилфенолов (АФ) в зависимости от вида того или иного катализатора. Алкилирование фенола линейными  $\alpha$ -олефинами приводит к превышению выхода орто-АФ над пара-изомерами по сравнению с используемыми разветвленными олефинами.

**Ключевые слова:** алкилирование фенола, олигомеры этилена, сульфокатионитный катализатор, орто-/пара-алкил(C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>)фенолы.

DOI: 10.7868/S0028242117020095

В современном производстве ряда присадок к маслам (например, Детерсол) используются алкил(C<sub>16</sub>–C<sub>18</sub>)фенолы, синтез которых осуществляется алкилированием фенола высшими олефинами – промышленными олигомерами этилена (ОЭ) в присутствии сульфокатионитов. Указанные АФ представлены в виде орто-/пара-изомеров, соотношение которых непосредственно связано с реакционной способностью и обеспечением антиокислительной и детергентно-диспергирующей эффективности получаемых из АФ алкилсалицилатных присадок. В случае присутствия пара-алкилфенолов синтез Кольбе идет активнее, но и антиокислительные свойства присадки снижаются. Это обуславливает не только научный, но и практический интерес этих исследований. В литературе есть ряд публикаций [1–5], посвященных изучению закономерностей получения орто-/пара-изомеров. Согласно классическому взгляду, при катализе протонными кислотами преимущественно образуется более термодинамически стабильный пара-изомер (при равновесии соотношение пара-/орто-АФ равно 1.3–1.8). С другой стороны, известно, что при алкилировании фенола линейными  $\alpha$ -олефинами в присутствии бензолсульфокислоты и ионообменной смолы КУ-2 в продуктах реакции преобладают орто-изомеры, а при алкилировании разветвленными олефинами – пара-алкилфенолы, что прямо свидетельствует о влиянии стерического фактора. При ал-

килировании фенола олигомерами этилена [2], практически не содержащими 2-алкилзамещенных  $\alpha$ -олефинов, соотношение орто- и пара-изомеров АФ находилось на уровне (2.75–3.13) : 1. Это было связано с более слабыми стерическими затруднениями занятия орто-положения первичным или вторичным катионом по сравнению с третичным.

По вопросу влияния параметров и особенностей катионитного катализатора на выход изомеров имеются самые разные точки зрения. Согласно [1], при алкилировании фенола линейными (C<sub>9</sub>, C<sub>16</sub>)алкенами на макропористых катализаторах марка сульфокатионита и условия процесса и практически не влияют на соотношение орто-/пара-АФ. Напротив, в [2–4] указывается, что соотношение орто-/пара-АФ зависит от катализатора, увеличивается при повышении температуры, а с длительностью процесса не меняется. Авторы [5] предположили, что активность и селективность катионитов в значительной степени связана со строением их функциональных групп, зависящих от способа сульфирования матрицы. Косвенным подтверждением различного строения функциональных групп свидетельствует то, что ряд сульфокатионитов обеспечивает соотношение орто-/пара-АФ в широком интервале от 1.07 до 3.45.

Для комплексного решения этих вопросов были проведены исследования на ряде макропористых сульфокатионитов на влияние пара-

**Таблица 1.** Содержание изомеров олефинов в технических ОЭ

Содержание изомеров, моль %	Образец ОЭ производства		
	ОАО “Нижнекамскнефтехим”	фирма “Ineos”	фирма “Shell”
Линейные $\alpha$ -олефины	54.30	64.10	94.50
Олефины с винилиденовыми связями	29.20	28.80	отс.
Олефины с внутренней двойной связью	16.50	7.10	5.40

**Таблица 2.** Основные свойства макропористых сульфокатионитов

Катализатор	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Диаметр пор, Å	Общая обменная емкость, экв/кг	Максимальная рабочая температура, °С	Содержание влаги, %
Lewatit K 2640	33	410	5.20	140	2
Tulsion 66 MP	35	450–500	5.00	130	2
Amberlyst 70	36	220	2.55	190	53–59
Relite EXC8D	40–50	200–300	5.00	140	45–55
Amberlyst 36Dry	33	240	5.40	150	1.65

метров процесса алкилирования на соотношение *орто*-/*пара*-АФ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения влияния параметров процесса алкилирования фенола олефинами на соотношение *орто*-/*пара*-АФ химического состава и качества полученных АФ, были использованы промышленные олигомеры этилена (ОЭ), состав которых приведен в табл. 1.

В олефинах содержалось, мас. %: C<sub>14</sub> до 2, C<sub>16</sub> 57–67, C<sub>18</sub> 28–38, C<sub>20</sub> до 3.

Фенол по ГОСТ 23519-93 марка А перед началом эксперимента дополнительно очищали перегонкой под вакуумом.

В качестве катализатора алкилирования использовали ряд макропористых сульфокатионитов, основные свойства которых приведены в табл. 2. Все иониты использовались в виде воздушно-сухих Н<sup>+</sup>-форм. Сульфокатиониты Lewatit K 2640, Tulsion 66 MP и Amberlyst 36 Dry поступали в осушенной форме, а катализаторы Relite EXC8D и Amberlyst 70 содержали от 45 до 55% воды. Их предварительно осушали около 24 ч методом конвекции до постоянного веса при температуре 110°С.

Алкилирование проводили в четырехгорлом реакторе периодического действия, снабженном мешалкой, обогревом, обратным холодильником и термометром. Контролируемые показатели протекания процесса – степень превращения олигомеров этилена; химический состав получаемой реакционной массы (методом высокoeffек-

тивной жидкостной хроматографии ВЭЖХ). Отгон непрореагировавшего сырья (фенола и ОЭ) исследовали на содержание фенола кулонометрическим методом. Перед каждой серией испытаний катализатор предварительно активировали в смеси фенола и олигомеров этилена в течение 1 ч при температуре синтеза. На проактивированный катализатор загружали расчетное количество реагентов и проводили реакцию в заданных условиях. Температура 373–443 К, время синтеза – от 2 ч в присутствии 6.5% катализатора в расчете на реакционную массу. Мольное соотношение олигомеров этилена к фенолу – от 1 : 2.5 до 1 : 6.

От реакционной массы отгоняли непрореагировавшие фенол и ОЭ. Получаемые после перегонки кубы анализировали методом ВЭЖХ на содержание *орто*-/*пара*-АФ, алкилфениловых эфиров (АФЭ) и диалкилфенолов (ди-АФ) на хроматографе фирмы “Knauer” с набивной колонкой (сорбент с привитыми аминопропиловыми группами); подвижная фаза – смесь гексана с изопропиловым спиртом в соотношении 97.8 : 2.2 об. %, спектрофотометрический детектор на длине волны испускания 254 нм. Анализ показывал, что концентрация в реакционной массе побочных продуктов – алкилфениловых эфиров не превышала 2–5, а диалкилфенолов 1–2 мас. %.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Влияние температуры процесса алкилирования фенола олигомерами на соотношение *орто*-/*пара*-изомеров АФ.** Исследования, проведенные на ряде макропористых сульфокатионитов на предмет

**Таблица 3.** Влияние температуры в процессе алкилирования фенола промышленными ОЭ на соотношение *орто*/*пара*-АФ\*

Катализатор	Соотношение <i>орто</i> -/ <i>пара</i> - АФ при температуре, К			
	373	388	398	408
Lewatit K 2640	1.29/2.70	1.30/2.77	1.32/2.68	1.30/2.69
Tulsion T-66 MP	1.15/2.53	1.13/2.45	1.25/2.46	1.50/2.71
Amberlyst 70	1.00/2.65	1.17/2.75	1.27/2.78	1.43/2.86
Relit EXC 8D	0.84/2.02	1.38/2.39	1.38/2.16	1.20/2.28
Amberlyst 36 Dry**	1.27	1.41	1.44	2.11

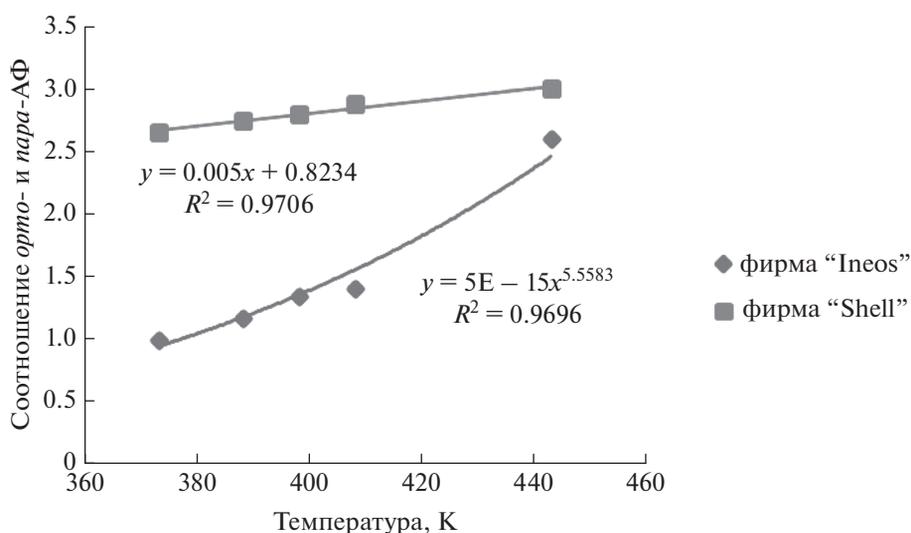
\* В числителе указано соотношение *орто*-/*пара*- АФ, установленное в процессе алкилирования фенола ОЭ фирмы “Ineos”, а в знаменателе при алкилировании ОЭ фирмы “Shell”; \*\* использовали ОЭ производства ОАО “Нижнекамскнефтехим”.

влияния температуры алкилирования на соотношение *орто*-/*пара*- АФ, приведены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3. данных можно сделать однозначный вывод, что вид сульфокатионита существенно влияет на соотношение *орто*-/*пара*-изомеров, и по-разному также влияет рост температуры. Так, повышение температуры на 35°C в условиях проведения синтеза на Relit EXC 8D, Amberlyst 70 и Amberlyst 36 Dry приводит к росту соотношения *орто*-/*пара*-изомеров более, чем на 40–50%. Напротив, это соотношение практически не меняется в широком интервале температур применения Lewatit K 2640, что позволяет получать на основе ОЭ фирмы “Ineos” продукты с оптимальным для качества присадок соотношением *орто*-/*пара*-АФ, равным 1.3. По мере влияния роста температуры на повышение соотношения *орто*-/*пара*-АФ катализаторы можно расположить в следующий ряд: Amberlyst 70 > Amberlyst 36 Dry > Relit EXC 8D > Tulsion 66 MP. Этот ряд коррелирует с рядом изомеризацион-

ной активности того или иного катализатора в превращение *пара*- в *орто*-АФ. На соотношение *орто*-/*пара*-АФ при алкилировании в присутствии Lewatit K 2640 температура существенного влияния не оказывает, что свидетельствует о том, что изомеризационная активность Lewatit K 2640 незначительна. На термостабильном катализаторе Amberlyst 70 было изучено влияние температур в широком интервале до 443 К на соотношение *орто*- и *пара*-изомеров АФ (рис. 1.).

Повышение температуры от 373 К до 443 К приводит к росту соотношения *орто*-/*пара*-изомеров АФ от 1.0 до 2.7, то есть практически по экспоненциальной зависимости. Сопоставительный анализ данных, приведенных в табл. 3 и рис. 1, свидетельствует о том, что линейные  $\alpha$ -олефины при алкилировании фенола преимущественно занимают *орто*-положение. Рост температуры при алкилировании линейными  $\alpha$ -олефинами на изученных катализаторах довольно слабо влияет на выход *орто*-изомеров АФ, выход которых во всех



**Рис. 1.** Влияние температуры при алкилировании фенола ОЭ фирм “Ineos” или “Shell” (ОЭ к фенолу 1 : 2.5) в течение 2 ч в присутствии катализатора Amberlyst 70 на соотношение полученных *орто*-/*пара*- изомеров АФ.

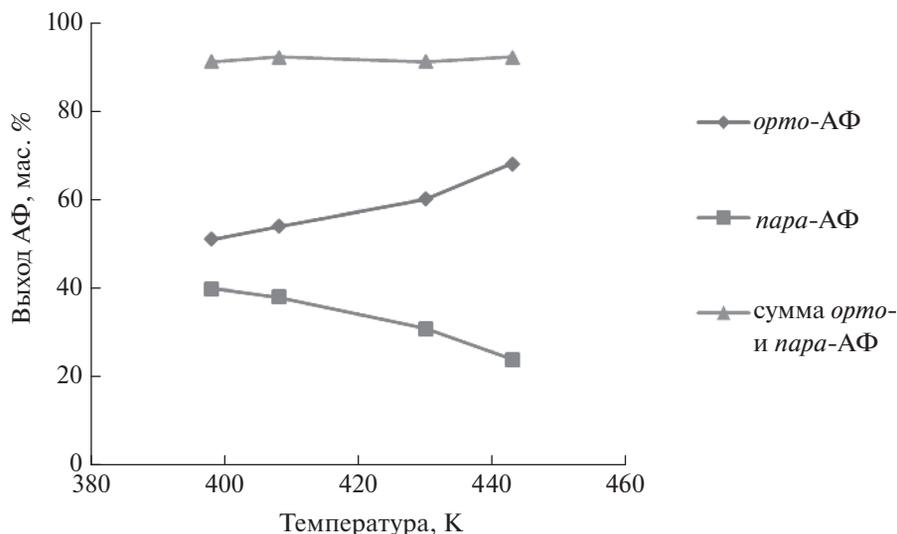


Рис. 2. Влияние температуры на выход моно-АФ, орто- и пара-АФ при времени реакции 2 ч в присутствии катализатора Amberlyst 70 на ОЭ фирмы “Ineos” и их мольном соотношения к фенолу 1 : 6.

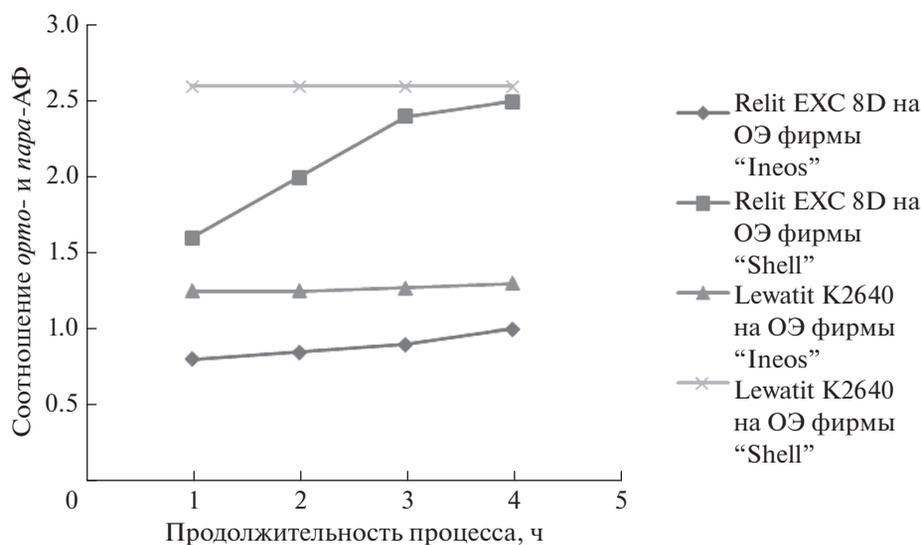


Рис. 3. Влияние продолжительности процесса на соотношение орто-/пара- изомеров АФ, полученных при температуре 373 К, и соотношения ОЭ к фенолу 1 : 6.

случаях превышает выход пара-АФ в 2–2.9 раза. Очевидно также, что при повышении температуры алкилирования влияние структуры карбкатиона (линейный или разветвленный, вторичный или третичный) на реакционную способность для замещения в орто-положение в значительной степени нивелируется. В проведенных при различных температурах экспериментах (рис. 2.) явным образом видно, что на Amberlyst 70 наблюдается изомеризация пара-АФ в орто-АФ, причем этот процесс с повышением температуры ускоряется. Другим путем невозможно объяснить повышение выхода орто-АФ и соответствующее сни-

жение выхода пара-АФ в условиях постоянства содержания в реакционной массе суммы моно-АФ.

**Влияние продолжительности процесса алкилирования фенола олигомерами на соотношение орто-/пара-изомеров АФ.** Проведенные исследования показали, что длительность процесса алкилирования оказывает влияние на соотношение образующихся изомеров в зависимости от вида того или иного катионита (рис. 3.).

Так, в условиях синтеза в присутствии Relit EXC 8D соотношение орто-/пара-изомеров АФ возрастает за 3 ч более чем в полтора раза. В тех же самых условиях в присутствии Lewatit K 2640 это

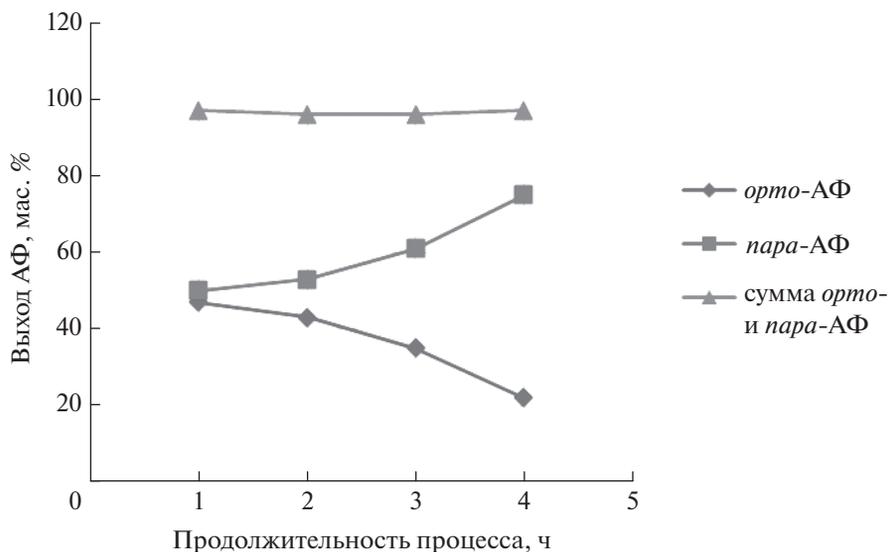


Рис. 4. Влияние длительности алкилирования на выход моно-АФ, орто-/пара- изомеров АФ при температуре 388 К в присутствии катализатора Amberlyst 70 на ОЭ фирмы "Ineos" в соотношении к фенолу 1 : 6.

соотношение совершенно не изменяется, причем это наблюдается в присутствии как линейных, так и разветвленных олефиновых алкилирующих агентов. В условиях использования ОЭ фирмы "Ineos", соотношение орто-/пара-изомеров АФ хотя и растет по времени реакции, но тем не менее не достигает 1.0, т.е. в течение 4 ч синтеза преобладает образование пара-изомеров АФ. В присутствии ряда макропористых сульфокатионитов в течение процесса алкилирования наблюдается изомеризация пара-АФ в орто-АФ (рис. 4).

В ряду Relit EXC 8D > Amberlyst 70 > Amberlyst 36 Dry > Tulsion 66 MP наблюдается рост соотношения орто-/пара-изомеров при повышении времени процесса. На соотношение орто-/пара-АФ при алкилировании в присутствии Lewatit K2640 длительность процесса существенного влияния практически не оказывает. Следует также отметить, что соотношение фенола ОЭ в исходной смеси не влияет на получаемое соотношение орто-/пара-АФ, как установлено экспериментами на всех изученных катализаторах.

Таким образом, было установлено, что рост температуры и длительность процесса оказывают влияние на соотношение изомеров АФ в зависимости от вида того или иного катионита. Природа ряда также сульфокатионитов существенно влияет на соотношение образующихся изомеров с течением длительности процесса алкилирования. В то же время, при алкилировании фенола ОЭ в при-

сутствии Lewatit K2640 длительность реакции никакого влияния на соотношение орто-/пара-изомеров АФ не оказывает. При алкилировании на изученных видах атионитах доля фенола к ОЭ в сырье не влияет на соотношение орто-/пара-АФ.

Алкилирование фенола линейными  $\alpha$ -олефинами приводит к превышению выхода орто-АФ над пара-изомерами по сравнению с используемыми разветвленными олефинами в 1.8–2.7 и более раз. Представленный материал, тем не менее, не позволяет установить зависимость между поровой структурой и каталитической активностью сульфокатионитов, которая, очевидно, определяется различием структур их активных центров.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чернышов Д.А. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.13). СамГТУ. Самара. 2013.
2. Рудяк К.Б., Котов С.В., Тыщенко В.А., Котова Н.С., Тимофеева Г.Н., Фомин В.Н., Тарасов А.А. // Научно-технический вестник ОАО "НК "Роснефть". 2011. № 3. С. 42.
3. Котова Н.С. Автореф. дис. на соиск. учен. степ. канд. хим. наук (02.00.13). СамГТУ. Самара. 2012.
4. Котова Н.С. Тимофеева Г.В., Тарасов А.В., Моисеев И.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2011. № 2. С. 28.
5. Котов С.В., Тарасов А.В., Тимофеева Г.А., Котова Н.С., Зерзева И.М. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2013. № 4. С.40.