

УДК 665.766.4

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА  
ТЕТРАМЕРАМИ ПРОПИЛЕНА НА МАКРОПОРИСТЫХ СУЛЬФОКАТИОНИТАХ  
В СООО «ЛЛК-НАФТАН»**

*канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ; А.В. ФАКЕЕВ; К.А. САДОВСКАЯ  
(Полоцкий государственный университет);  
К.П. АНТУХ  
(СООО «ЛЛК-Нафтан»)*

*Рассмотрены направления совершенствования процесса алкилирования фенола тетрамерами пропилена на макропористых сульфокатионитах. Представлены результаты исследования по сопоставлению каталитической активности ряда макропористых сульфокатионитов при различных условиях алкилирования фенола тетрамерами пропилена. Синтезирован компонент ВНИИ НП-353 на основе фосфоросернения додецилфенола. Рассмотрены химизм и стадии получения полифункциональной присадки ВНИИ НП-715. Приведены результаты аналитического контроля полученной присадки.*

**Ключевые слова:** нефтехимическая промышленность, производство фенольных присадок, алкилирование фенола, оптимизация производства, сульфокатионные катализаторы.

Повышение качества производимой продукции и снижение энергопотребления технологических процессов – актуальная проблема настоящего времени в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. С этой целью на предприятии СООО «ЛЛК-Нафтан» проводится ряд мероприятий инновационного характера. В их число входит совершенствование промежуточной стадии синтеза присадки ВНИИ НП 353 – процесс алкилирования фенола тетрамерами пропилена.

Алкилфенольные присадки являются одним из самых распространенных видов присадок к моторным маслам, что обусловлено широким спектром их эксплуатационных свойств, относительной доступностью исходного сырья и достаточно простой технологией производства по сравнению с другими видами присадок. Они придают маслам противокоррозионные, противоизносные и антиокислительные свойства.

Основу всех алкилфенольных присадок составляет алкилфенол, а в случае компонента присадки ВНИИ НП-353 – додецилфенол. Его получают путем взаимодействия фенола и тетрамеров пропилена в присутствии катиообменного катализатора [1].

В качестве катализатора в данный момент используется катионообменная смола TULSION T-66 MP DRY индийской компании «Thermax». В то же время на мировом рынке в последние годы появился широкий выбор сульфокатионитов различной активности. Подбор катализатора нового поколения для процесса алкилирования фенола и явился целью представляемой работы.

**Основная часть.** С целью улучшения качества целевого продукта и снижения энергозатрат на его производства в исследовательской лаборатории СООО «ЛЛК-Нафтан» были изучены варианты синтеза алкилфенольной присадки с участием катионообменных смол других производителей.

Объектами исследования являлись образцы катализаторов:

- AMBERLYST 15 DRY RESIN; 35 DRY RESIN; 36 DRY RESIN (производитель – DOW, Франция);
- АКВАСОФТ CAT 103 DR от компании «Transnov» SIA (производитель – Jiangyin Dingol Industrial and Trading Co. Ltd., Китай);
- Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269 от компании «PUROLITE S.R.L.» (производитель – România);
- Lewatit K2649 от компании «LANXESS» (производитель – Deutschland GmbH Kennedyplatz, Германия).

Образцы ионообменных смол представляют собой сильнокислотные полимерные катализаторы, основными компонентами которых являются: диэтилбензол полимер с этинилбензолом и этинилэтилбензолом, сульфированный (AMBERLYST 15 DRY RESIN, 35 DRY RESIN и 36 DRY RESIN); полистирол-сульфоновая кислота (АКВАСОФТ CAT 103 DR); макропористый полистирол с поперечными связями с дивинилбензолом (Purolite CT169, Purolite CT175, Purolite CT269); Lewatit K2649 – сильнокислотная макропористая смола на основе «сшитого» полистирола со сферической формой гранул, содержащая группы сульфокислоты [2]. Продукты предназначены для катализа органических реакций, ионообменных и/или адсорбционных процессов и специально оптимизированы для процессов алкилирования.

Целевым продуктом данной стадии синтеза алкилфенольной присадки является моноалкилфенол, побочным – диалкилфенол. Химизм синтеза алкилфенольной присадки представлен на рисунке 1.

Получение диалкилфенола является нежелательным по причине того, что следующей стадией получения присадки является реакция *фосфоросернения*. При фосфоросернении диалкилфенола имеет место эффект экранирования, который появляется вследствие наличия второй углеводородной цепи. Вторая алкильная группа, находящаяся в орто-положении, экранирует фенольную группу и пространственно затрудняет прохождение реакции [3]. Следовательно, при алкилировании фенола тетрамерами пропилена должна достигаться наибольшая конверсия алкенов с наибольшим выходом монододецилфенолов и наименьшим выходом дидодецилфенолов.

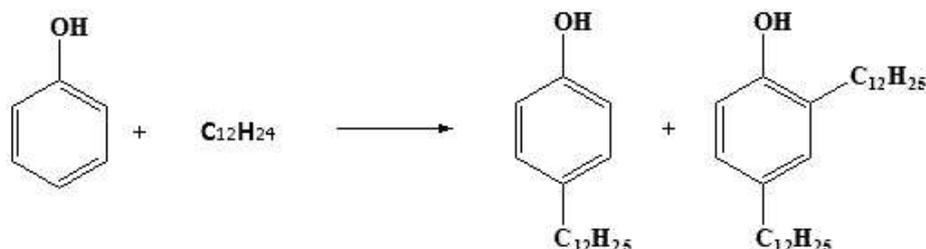


Рисунок 1. – Синтез алкилфенольной присадки

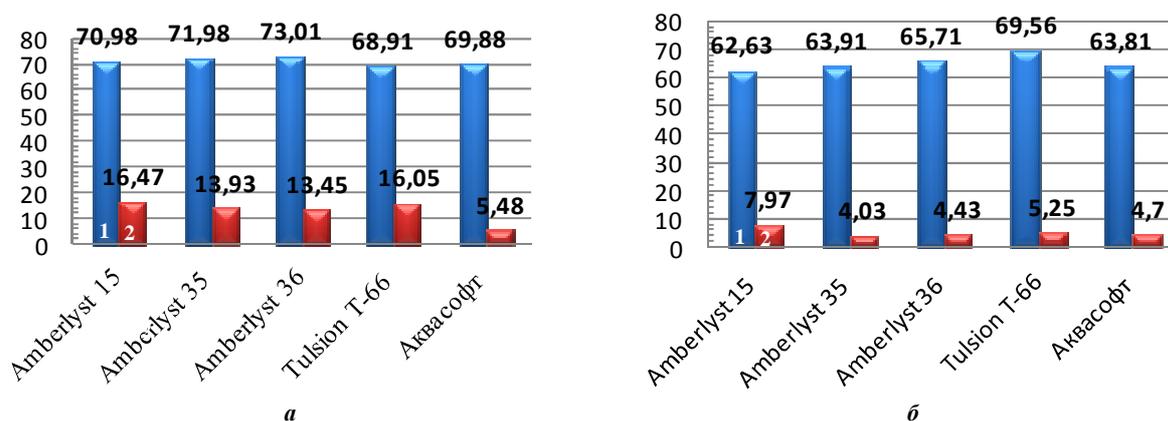
Синтез додецилфенола на основе исследуемых катализаторов осуществлялся в трёхгорлой реакционной колбе, температурный диапазон составлял 130...150 °С, соотношение фенол : алкен в зависимости от серии эксперимента находился на уровне [4]:

- 2 : 1 моль/моль, при загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси;
- 4 : 1 моль/моль, загрузке катализатора 20% по отношению к массе реакционной смеси;
- 4 : 1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% по отношению к массе реакционной смеси;
- 6 : 1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% по отношению к массе реакционной смеси.

Реперными точками были выбраны следующие параметры:

- концентрация монододецилфенолов;
- концентрация дидодецилфенолов;
- конверсия тетрамеров пропилена.

Результаты исследований в приведенных условиях отображены в виде диаграмм показаны на рисунке 2. (Здесь и далее, на рисунке 3, высокий столбик (1) диаграммы иллюстрирует содержание монододецилфенола; низкий столбик (2) – дидодецилфенола).



1 – содержание монододецилфенола, % масс. ; 2 – содержание дидодецилфенола, % масс.

Рисунок 2. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена 2 : 1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (а); при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена 4 : 1 моль/моль и загрузке катализатора 20% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (б); при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена 4 : 1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (в); при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена 6 : 1 моль/моль и загрузке катализатора 10% (масс.) по отношению к массе реакционной смеси (г)

(Окончание рисунка см. с. 103)

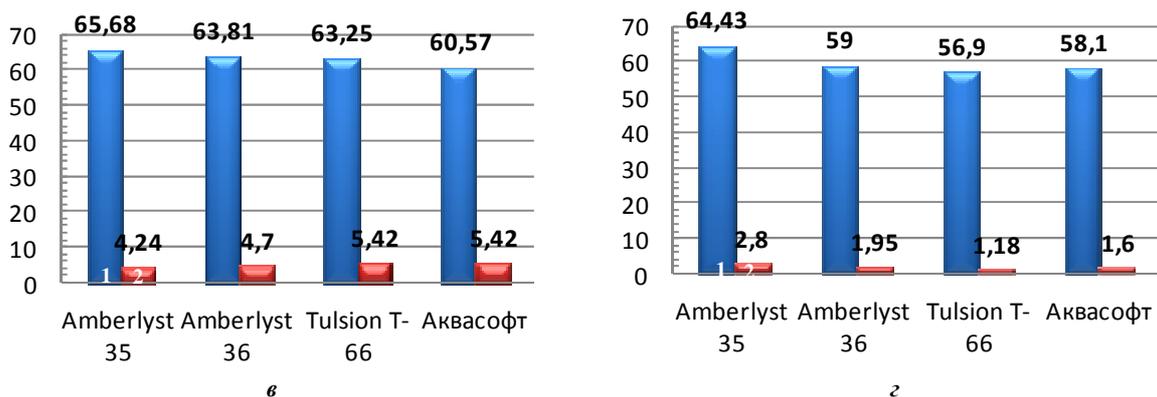


Рисунок 2. – Окончание

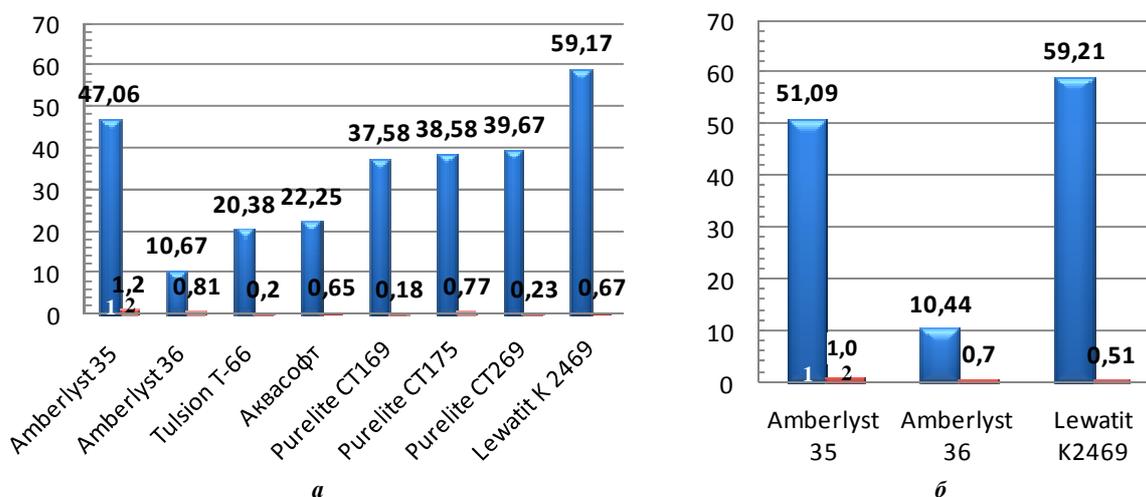
При мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена, равном б : 1 моль/моль, достигается, как видно из рисунка 2, наибольшая степень конверсии тетрамеров пропилена.

По результатам хроматографического анализа можно заключить, что при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена, равном б : 1 моль/моль, и загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена достигается при использовании сульфокатионита Amberlyst 36 DRY RESIN, наибольший выход монододецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Amberlyst 35 DRY RESIN, наименьший выход дидодецилфенолов – при использовании сульфокатионитов Аквасофт CAT 103 DR. Применение сульфокатионного катализатора Amberlyst 36 DRY RESIN приводит к сочетанию таких свойств, как: высокий уровень выхода монододецилфенолов, наибольшая конверсия тетрамеров пропилена и невысокое содержание дидодецилфенолов.

С целью исследования каталитических свойств ионообменных смол при более низких температурах была проведена дополнительная серия синтеза алкилфенола при следующих условиях [5]:

- температурный режим 70...80 и 55...60 °С;
- мольное соотношения фенол : тетрамеры пропилена, равное б : 1 моль/моль;
- загрузка катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси;
- продолжительность синтеза 180 минут.

Поскольку реакция алкилирования является экзотермической, то для достижения термодинамического равновесия целесообразно уменьшить подвод тепла к реакционной массе, что благоприятно для снижения энергозатрат на предприятии. При температуре 55...60 °С, мольном соотношении фенол : тетрамеры, равном б : 1 моль/моль, загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси наибольшая конверсия тетрамеров пропилена, наибольший выход монододецилфенолов достигается при использовании катализатора Lewatit K2649 (рис. 3).



1 – содержание монододецилфенола, % масс.; 2 – содержание дидодецилфенола,

Рисунок 3. – Результаты хроматографического анализа додецилфенола при мольном соотношении фенол : тетрамеры пропилена б : 1 моль/моль и загрузке катализатора 10% масс. по отношению к массе реакционной смеси при температуре 70...80 °С (а), при температуре 55...60 °С (б)

Таким образом, применение Lewatit K2649 в качестве катализатора алкилирования позволило увеличить выход монододецилфенола на 39%, конверсию тетрамеров пропилена – на 40%; снизить температуру реакции на 60...80 °С по сравнению с эксплуатируемым в настоящее время сульфокатионитом TULSION T-66 MP DRY индийской компании Thermax.

Значительное уменьшение регламентной температуры по сравнению с TULSION T-66 MP DRY (на 60...80 °С) будет иметь комплексный ожидаемый эффект:

- 1) экономия топлива, затрачиваемого на нагрев масла-теплоносителя;
- 2) снижение скорости коррозии аппаратов, что увеличивает их срок безопасной эксплуатации;
- 3) уменьшение тепловых потерь из-за меньшей разности температур с окружающей средой;

Повышение селективности процесса влечет за собой снижение потоков рециркуляции, уменьшая тем самым нагрузку на насосы, что приведет к существенной экономии электроэнергии и увеличению срока эксплуатации оборудования.

На основе додецилфенола получают компонент ВНИИ НП-353, химизм процесса представлен на рисунке 4.

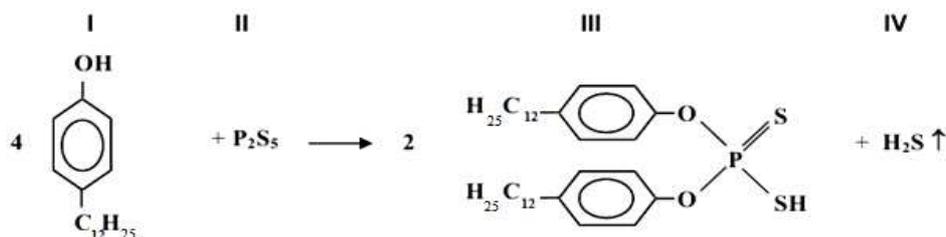
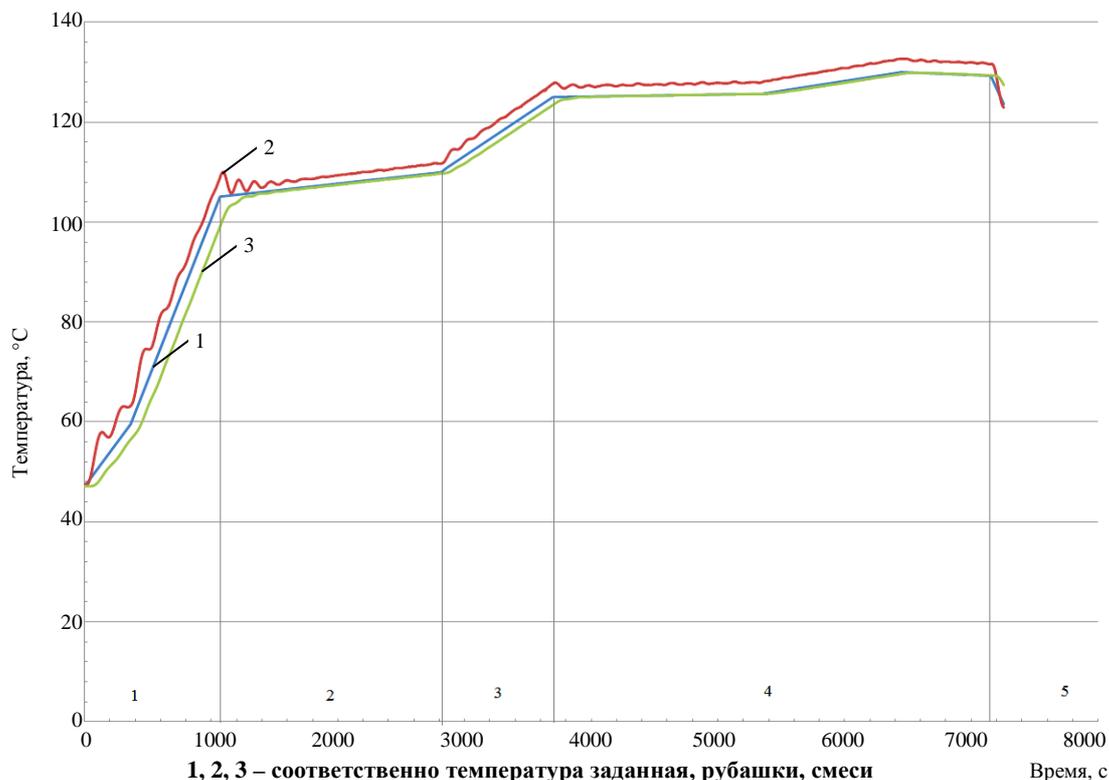


Рисунок 4. – Стадия фосфоросернения додецилфенола (компонент ВНИИ НП-353)

На следующем этапе исследования получена присадка дитиофосфорного типа ВНИИ НП-353 и ВНИИ НП-715 с использованием катализатора Lewatit K2649 и проведена оценка качества соответствия целевого продукта требованиям нормативно-технической документации.

При проведении синтеза компонента ВНИИ НП-353 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура реакционной смеси. На рисунке 5 изображен график изменения температуры рубашки реактора и температуры реакционной смеси в процессе приготовления компонента ВНИИ НП-353.



1, 2, 3 – соответственно температура заданная, рубашки, смеси

Рисунок 5. – Процесс приготовления компонента ВНИИ НП-353

На графике (рис. 5), зона 1 отображает нагрев реакционной смеси до начальной температуры проведения реакции, равной 107 °С, в течение 2 часов; зона 2 отображает выдержку реакционной смеси при конечной температуре 110 °С в течение 3 часов; зона 3 – нагрев реакционной смеси при конечной температуре 124 °С на протяжении 90 минут; зона 4 – выдержка реакционной смеси в течение 5 часов при конечной температуре 129 °С; зона 5 – охлаждение и слив смеси для аналитического контроля.

*Методика получения компонента ВНИИ НП-353.* Процесс проводится в реакторе, представляющем собой вертикальный аппарат объемом 10 л, с рамным перемешивающим устройством. Тепловой режим реакционной смеси регулируется температурой теплоносителя, подаваемого в рубашку реактора. Перед проведением технологического процесса в течение 20...30 минут реактор продувается азотом с расходом 40...70 Нм<sup>3</sup>/ч. Затем загружается необходимое количество додецилфенола и производится нагрев с включенным вакуумным насосом до 45...47 °С, после чего загружается пятисернистый фосфор при температуре 48 °С и непрерывной подаче азота в линию загрузки. По окончании подачи пятисернистого фосфора реакционные газы отводятся в вентиляцию, и продолжается подача азота с расходом 40...70 Нм<sup>3</sup>/ч при выключенном вакуумном насосе.

Качество полученного компонента ВНИИ НП-353 контролируется по значению кислотного числа.

В соответствии с нормативно-технической документацией кислотное число компонента ВНИИ НП-353 должно быть не менее 80 мг КОН/г, для полученного продукта оно составило 83,4 мг КОН/г, что соответствует требованиям [6].

Компонент ВНИИ НП-353 обладает антиокислительными и противокоррозионными свойствами. Однако для улучшения эксплуатационных свойств и усиления синергизма различных компонентов и функциональных групп проводится аминирование дидодецилдифенилдитиофосфорной кислоты диэтилентриамином (рис. 6) [7].

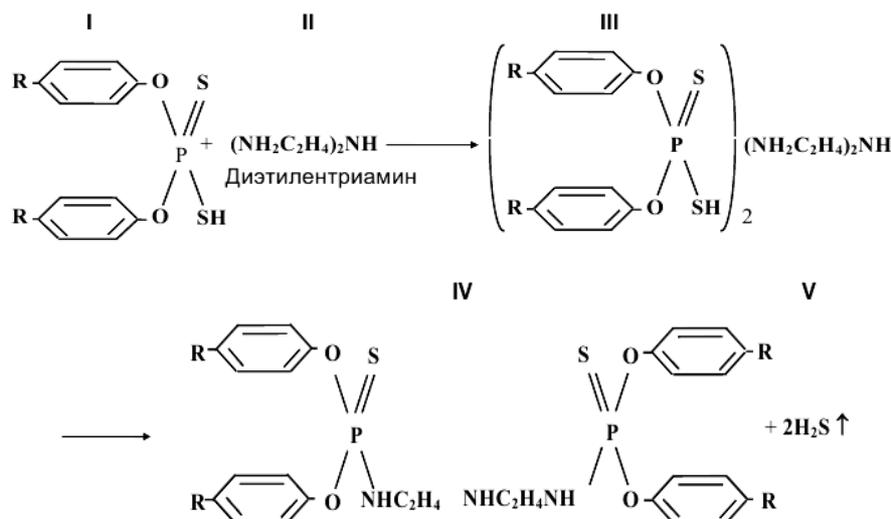


Рисунок 6. – Получение присадки ВНИИ НП-715

Готовая присадка ВНИИ НП-715 представляет собой раствор смеси амида и аминной соли в масле-разбавителе [8]. Содержание активных элементов в присадке: фосфора – 2,1% масс., серы – 2,8% масс., азота – 1,9% масс.

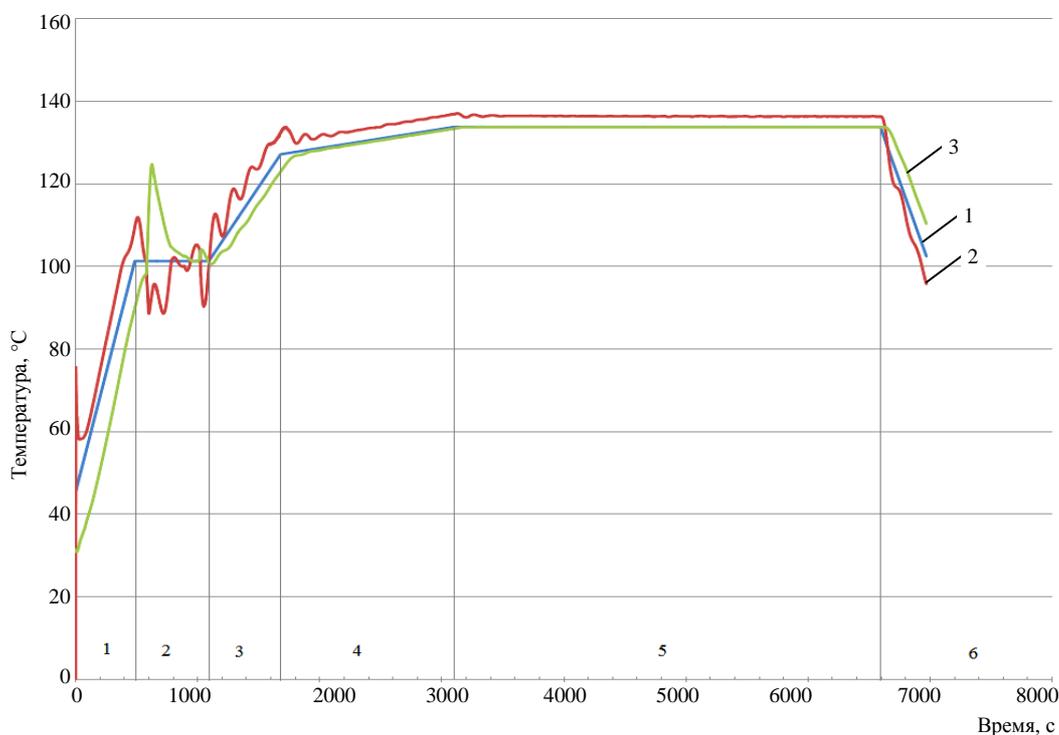
*Методика получения присадки ВНИИ НП-715.* Схема лабораторной установки для получения присадки ВНИИ-НП-715 аналогична той, что используется для получения компонента ВНИИ-НП-353.

В зоне 1 происходит загрузка компонента ВНИИ НП-353, масла-разбавителя в течение 30 минут и одновременно нагрев смеси. В зоне 2 происходит нагрев до 104 °С в течение 1 часа. После достижения температуры в реакторе 95...105 °С подается азот с расходом 30...40 Нм<sup>3</sup>/ч. В зоне 3 осуществляется загрузка ДЭТА (диэтилентриамин) в течение 50 минут и одновременный нагрев. В зоне 4 происходит нагрев смеси до конечной температуры, составляющей 135 °С. В зоне 5 – выдержка реакционной смеси в течение 5 часов, конечная температура составляет 139 °С. В зоне 6 – охлаждение до порядка 100 °С и прекращение подачи азота. Присадка сливается в емкость, производится отбор пробы для аналитического контроля.

При проведении синтеза ВНИИ НП-715 в лабораторных условиях регистрировалась температура рубашки реактора и температура смеси. На рисунке 7 изображен график температурного режима процесса.

Полученная присадка ВНИИ НП-715 представляет собой амидную соль диалкилфенилдитиофосфорной кислоты в минеральном масле.

Результаты аналитического контроля качества ВНИИ НП-715 приведены в таблице.



1, 2, 3 – соответственно температура заданная, рубашки, смеси

Рисунок 7. – Процесс получения присадки ВНИИ НП-715

Таблица – Результаты аналитического контроля качества ВНИИ НП-715

Показатели	Норма	Значение синтезированной присадки	Метод испытания
1 Внешний вид	Тёмно-коричневая маслянистая прозрачная жидкость	Соответствует	По п. 4.2 ТУ 38.1011226-89
2 Кинематическая вязкость при 100 °С, мм <sup>2</sup> /с	не ниже 27,00	63,36	ГОСТ 33-2000
3 Содержание серы, %	не менее 2,80	5,68	ГОСТ 1431-85
4 Содержание фосфора, %	не менее 2,100	2,56	ГОСТ 9827
5 Содержание азота, % масс.	не менее 1,90	1,9	Приложение 1 ТУ 38.1011226-89
6 Содержание механических примесей, %	не более 0,1000	0,048	ГОСТ 6370-83
7 Температура вспышки в открытом тигле, °С	не ниже 160	180	ГОСТ 4333-87
8 Растворимость в масле	Полная	Полная	По п. 4.3 ТУ 38.1011226-89
9 Цвет, единицы ЦНТ	Не более 5,0	1	ГОСТ 20284-74
10 Содержание воды, % масс.	Не более 0,100	0,03	ГОСТ 2477-65
11 Коррозионность на пластинке Рв	Отсутствие	Отсутствие	ГОСТ 20502-75
12 Плотность при 60 °С, г/см <sup>3</sup>	Не нормируется	942,1	ГОСТ 3900-85

Таким образом, видим, что в присадке ВНИИ НП-715 присутствуют органические соединения, содержащие одновременно серу, азот и фосфор. Совместное содержание этих элементов придает присадке полифункциональный спектр эксплуатационных свойств: противозадирные, противоизносные, антиокислительные, антикоррозионные.

**Заключение.** Результат проведенного исследования – присадка дитиофосфорного типа, полученная при соблюдении технологического регламента на выбранном катализаторе LEWATIT K 2649, соответствует требованиям нормативно-технической документации [6].

Замена катализатора позволит не только улучшить селективность процесса, но и значительно уменьшить энергозатраты производства.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чернышов, Д.А. Закономерности алкилирования фенола линейными ( $C_9...C_{16}$ ) алкенами на макропористых сульфокатионитах : дис. ... канд. хим. наук / Д.А. Чернышов. – Самара, 2013. – 148 с.
2. Synthesis and Characterization of Mesoporous Aluminum Silicate as a Remarkable Solid Acid Catalyst for Alkylation of Phenol with 1-Octene / Z. Mehraban [et al.] // Chinese journal of catalysis. – V. 28 (4). – 2007. – P. 357–363.
3. Immobilized Ionic Liquids as Lewis Acid Catalysts for the Alkylation of Aromatic Compounds with Dodecene / C DeCastro [et al.] // Journal of Catalysis. – 2000. – Vol. 196. – P. 86–94.
4. Шуйкин, Н.И. Каталитический синтез алкилфенолов / Н.И. Шуйкин, Е.А. Викторова // Успехи химии. – 2006. – № 10. – С. 1229–1259.
5. Alkylation of phenols and naphthols : пат. 731270, Великобритания. НКИС 2 С. / L.H. Groves, A. Lambert, H. Palfreeman // РЖХим. – 1957. – 28190П.
6. Присадки ВНИИ НП-353 : ТУ 38.101680-77.
7. Теоретические основы химмотологии / под ред. А.А. Браткова. – М. : Химия, 1985. – 320 с.
8. Кулиев, А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам / А.М. Кулиев. – 2-е изд., перераб. – Л. : Химия, 1985. – 312 с.
9. Присадки ВНИИ НП-715 : ТУ 38.1011226-89.

Поступила 07.08.2016

#### IMPROVING PHENOL ALKYLATION PROCESS OF TETRAMERS OF PROPYLENE ON MACROPOROUS STRONG-ACID CATION RESIN IN JV “LLK-NAFTAN”

S. POKROVSKAYA, A. FAKEYEU, K. SADOVSKAYA, K. ANTUH

*The directions of improvement of phenol alkylation process tetramers of propylene on macroporous sulphocationites are viewed. The article presents the results of a study, in which the catalytic activity of a series of macroporous strong-acid cation resin under various conditions of the alkylation of phenol by propylene tetramers are compared. The component VNII NP-353 based on dodecylphenol phosphorosulfurization is synthesized. The mechanisms and the steps of providing a multifunctional additive VNII NP-715 are viewed. The results of the analytical control of the resulting additive are represented.*

**Keywords:** petrochemical industry, production of phenolic additives, the alkylation of phenol, production optimization, sulphocationite catalysts.