

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 657.6:66

ИННОВАЦИОННЫЕ ИДЕИ В ПРОЦЕССЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ**Е.Я. КОРБУТ***(Представлено: канд. хим. наук, доц. С.В. ПОКРОВСКАЯ)*

Рассмотрены теоретические основы процесса алкилирования фенола, а также перспективные направления совершенствования технологий производства алкилфенола на примере предприятия СООО «ЛЛК-Нафтан». Способ решения задачи заключается в замене алкилирующего агента и катализатора на более эффективный, обладающий улучшенными физико-химическими и эксплуатационными характеристиками, вводе нового оборудования в эксплуатацию, а именно выпарного аппарата, для улучшения качества разделения продуктовой смеси.

Применение смазочных масел, легированных современными присадками, обуславливает длительную и безотказную работу энергетических установок и оборудования. Качество масла может быть улучшено при введении одних присадок и совершенно не изменится при введении других того же функционального действия, поэтому присадки относятся к наукоемкой продукции, характеризующейся тем, что затраты на разработку сопоставимы с затратами на организацию их промышленного производства [1].

Процесс производства алкилфенола и додецилфенола состоит из стадий приготовления реакционной смеси, алкилирования фенола тетрамерами пропилена на катионообменном катализаторе, фракционирования додецилфенола. Однако использование сульфокатионита как катализатора вводит значительные ограничения в технологию ведения процесса алкилирования, а именно: максимальная температура в реакторе 120°С вследствие отрыва кислотных активных сульфогрупп от дивинилстирольной матрицы, меньшая селективность реакции синтеза монододецилфенола, следовательно, снижается качество целевого продукта.

Анализ патентной литературы идентифицировал возможность усовершенствования процесса получения додецилфенола путём замены низкотемпературной катионной смолы на более термически устойчивые цеолиты типа морденит. Вследствие пористой структуры цеолита с определённым размером каналов, возрастает селективность целевой реакции синтеза монододецилфенола. Монододецилфенолы при дальнейшей реакции с пентасернистым фосфором и последовательной нейтрализацией цинковыми белилами образует присадку вниинп-353, от стерической ориентации которой зависит возможность дальнейшего синтеза присадок с более сложной структурой.

Важно отметить влияние фактора чёткости разделения продуктовой смеси из реактора, так как именно по содержанию примесей оценивают пригодность использования продукта для синтеза присадок. Патентный поиск литературы определил возможность установки выпарного аппарата для разгрузки колонн блока алкилирования по фенолу и предотвращения термодеструкции, уменьшения кислотных отложений.

Рассмотрена возможность замены сырья: в качестве алкилирующего агента целесообразно использование альфа-олефинов, которые имеют тенденцию к присоединению в п-положение в кольце молекулы фенола, а также исключает образование дидодецилфенолов.

Таким образом, задачей модернизации цеха №1 предприятия сооо «ЛЛК-Нафтан» являлось увеличение селективности процесса алкилирования, рациональное использование сырья, улучшение разделения продуктовой смеси.

Целевым продуктом реакции алкилирования является монододецилфенол. В процессе важную роль играет вид алкилирующего агента. Необходимо, чтобы селективность реакции образования монододецилфенола увеличилась. При алкилировании тетрамерами пропилена, выход целевого продукта достигает 42% на продукт [2].

В таблице 1 приведём сравнительные характеристики альфа-олефинов и тетрамеров пропилена.

Таблица. – Характеристики альфа-олефинов и тетрамеров пропилена

Свойство	Альфа-олефины (C ₁₂)	Тетрамеры пропилена
Внешний вид	Прозрачная жидкость без механических примесей	Прозрачная жидкость с желтоватым оттенком
Плотность при 20 °С г/см ³	0,76	0,785
Фракционный состав:		
– Начало кипения, °С	–	170

Окончание табл.

Свойство	Альфа-олефины (C ₁₂)	Тетрамеры пропилена
– Конец кипения, °С	–	215
Содержание олефинов, % масс.:		
– C ₁₂	98,0	94,0
– Выше C ₁₂	1,0	5,0
– Ниже C ₁₂	1,0	1,0
Содержание влаги, % масс.	0,0100	0.05
Бромное число г Br ₂ /100г	83–95	110–120

Можно сделать вывод о целесообразности использования альфа-олефинов в качестве алкилирующего агента, так как исходя из стерического фактора синтеза целевого продукта додецилфенола, вероятность получения п-додецилфенола даёт возможность для синтеза в дальнейшем присадки ВНИИНП-353 как сырья для дальнейшего получения присадок ВНИИНП-354 и ВНИИНП-714. Плотность альфа-олефинов фракции C₁₂ ниже, чем тетрамеров пропилена, следовательно, уменьшатся затраты на смешение исходных реагентов для алкилирования, уменьшатся энергетические затраты на процесс. С экологической точки зрения, более выгодно алкилирование альфа-олефинами, за счёт длинных углеводородных хвостов додецилфенол на 60% быстрее разлагается, чем додецилфенол, полученный при алкилировании тетрамерами пропилена [3].

Более того, согласно данным [4], при алкилировании ароматических углеводородов α -олефинами с 10–14 атомами углерода ароматические углеводороды с длинными боковыми цепями имеют значительно более высокий выход 2-фенильного изомера, который является предпочтительным, потому что углеводородные хвосты в результате дальнейшего сульфирования вещества, придают моющие свойства и свойство солюбилизации.

Также было замечено, что алкилирование фенола α -олефинами с длинной углеродной цепью имеет ряд проблем. Чем больше длина углеводородного хвоста α -олефина, тем меньшая объёмная скорость необходима, так как растворимость реагентов уменьшится соответственно. Так как α -олефины хуже смешиваются с жидким алкилфенолом, есть необходимость в установке предварительного смесителя сырья перед мешалкой. В дополнение, использование длинноцепочечных α -олефинов как реагентов может привести к формированию коксовых отложений на поверхности катализатора. Чем выше молекулярная масса α -олефина, тем сложнее контролировать образование вторичных продуктов, а именно дидодецилфенолов.

Кроме того, есть и положительные стороны использования α -олефинов в качестве алкилирующего агента. Большая конверсия сырья, селективность реакции образования монододецилфенола и срок службы катализатора также увеличивается.

Согласно источнику [5], мольное отношение α -олефинов к фенолу составляет от 10:1 до 3:1, α -олефинов к катализатору от 20:1 до 2:1, выход монозамещённых ароматических углеводородов 80%, среди которых 70% алкилированы в пара-положение. Температура в реакторе может варьироваться от 20 °С до 260 °С, при этом предпочтительны температуры в диапазоне от 100 °С до 170 °С. В качестве катализатора рассматривается морденит с размерами пор 6,7–7,5 Å.

Таким образом, с помощью внедрения новых технологий появляется возможность увеличения эффективности процесса алкилирования, а также увеличить рентабельность продукции за счёт селективности протекания целевой реакции алкилирования и увеличения выхода целевого продукта.

Обеспечение высоких темпов производства высококачественных смазочных масел за рубежом во многом связано с более масштабным применением высокоэффективных присадок. Актуальность данной темы обусловлена необходимостью повышения технико-экономических показателей работы установок по производству соответствующих компонентов присадок. Рассмотрен механизм процесса алкилирования, сделаны соответствующие выводы о структуре алкилирующего агента, на основании патентной литературы в роли алкилирующего агента предложен додецен-1.

Предложена и обоснована схема модернизации реакторного блока установки. Проанализирован рынок катализаторов для процесса алкилирования, в результате дано обоснование использованию новых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рудник, Л.Р. Присадки к смазочным материалам. Свойства и применение : пер. с англ. / Л.Р. Рудник ; под ред. А.М.Данилова. – СПб. : Профессия, 2013. – 928 с., ил.
2. ТР -2010 -01-2. Промышленный технологический регламент по процессу алкилирования цеха алкилфенольных присадок ООО «ЛЛК-Нафтан».
3. Манг, Т. Смазки. Производство, применение, свойства : справ. : пер. с англ. / Т. Манг, У. Дрезель ; под ред. В.М. Школьников. – СПб. : Профессия, 2010. – 944 с.
4. Process and system for alkylation of aromatic compounds : pat. US 6315964. Unated States Patent. Date of Patent nov.13.2001/ John F. Knifton; Prakasa Rao Anantanenl, both of Austin; Melvin Stockton, Georgetown, all of TX (US).
5. Alkylation of aromatics with alpha-olefins : pat. US 4731497. Unated States Patent. . Date of Patent nov.15.1998/ Roger A. Grey, West Chester, Pa. Atlantic Richfield Company, Los Angeles, Calif.