

Показано, что при использовании ВМК можно получать полиэтилен с широким и бимодальным ММР и более однородным распределением сомономера.

Работа поддержана РФФИ (грант 10-03-00136-а).

Литература

1. Cady L.D. // *Plast. Eng.* 1987. Vol. 43(1). P. 25.
2. Zhang M., Lynch D.T., Wanke S.E. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. Vol. 75. P. 960.
3. Faldi A., Soares J.B.P. // *Polymer.* 2001. Vol. 42, № 7. P. 3057.
4. Li Pi Shan C., Soares J.B.P., Pendilis A. // *Polymer.* 2002. Vol. 43, № 3. P. 767.
5. Deslauriers P.J., McDaniel M.P. // *J. of Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2007. Vol. 45. P. 3135.
6. Cipriani C., Trishman A. // *Chem. Eng.* 1982. Vol. 89. P. 66.
7. Budke C.C., Peat I.R. // *Plastic Eng.* 1992. Vol. 48. P. 19.
8. Alt F.P., Bohm L.L. // *Macromol. Symp.* 2001. Vol. 163. P. 135.
9. Пат. № 2257263 (РФ). Способ приготовления катализатора и процесс полимеризации этилена и сополимеризации этилена с альфа-олефинами с использованием этого катализатора / В.Е. Никитин, Т.Б. Микенас, В.А. Захаров. 2005.
10. Пат. № 2356911 (РФ). Способ получения полиэтилена и сополимеров этилена с α -олефинами с широким молекулярно-массовым распределением / В.А. Захаров, Т.Б. Микенас, В.Е. Никитин, А.А. Трегубов, Л.Г. Ечевская, М.А. Мацько. 2009.
11. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calor.* 2004. Vol. 76. P. 941.
12. *Drebushchak V.A.* // *J. Therm. Anal. Calor.* 2005. Vol. 79. P. 213.
13. *Randall J.C.* *Polymer Sequence determination.* New York: Academic, 1977.
14. *Echevskaya L.G., Zakharov V.A., Golovin A.V., Mikenas T.B.* // *Macromol. Chem. Phys.* 1999. Vol. 200. P. 1434.
15. *Bukatov G.D., Echevskaya L.G., Zakharov V.A.* // *Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization* / Eds W. Kaminsky, H. Sinn. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 1988.
16. *Захаров В.А., Ечевская Л.Г.* // *Высокомолекулярные соединения.* В. 1997. Т. 39. С. 1396.
17. *Echevskaya L.G., Matsko M.A., Mikenas T.B., Zakharov V.A.* // *Polym. Int.* 2006. Vol. 55. P. 165.
18. *Захаров В.А., Ечевская Л.Г., Микенас Т.Б.* // *Высокомолекулярные соединения.* В. 1991. Т. 32. С. 102.
19. *Nikolaeva M.I., Mikenas T.B., Matsko M.A. et al.* // *J. of Appl. Polym. Sci.* 2010. Vol. 115. P. 2432.

УДК 542.973

ОПТИМИЗАЦИЯ АЛКИЛФЕНОЛОВ – ПОЛУПРОДУКТОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПРИСАДОК НА МАКРОПОРИСТОМ СУЛЬФОКАТИОНИТЕ «AMBERLYST 36 DRY»

© 2010 г. В.Н. Фомин¹,
С.В. Котов², И.М. Зерзева¹,
Г.В. Тимофеева², А.В. Тарасов¹,
А.А. Терехин², Н.С. Котова²,
И.К. Моисеев³

¹ ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок»

² ОАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», Новокуйбышевск

³ НИЧ ГОУ ВПО «Самарский государственный технический университет»

Введение

Алкилфенолы (АФ) — компоненты диспергирующих присадок к маслам типа детерсол. Исследованиями [1] выявлена их перспективность в качестве мо-

ющих присадок к бензинам. До последнего времени на Новокуйбышевском заводе масел и присадок алкилирование осуществлялось в жидкой фазе в при-

сутствии сульфокатионита КУ2-8-ЧС, требовавшего сложной и дорогостоящей подготовки его к работе — осушки фенолом. Процесс шел в диффузионной области и характеризовался недостаточно высокой скоростью и селективностью. В связи с этим представляло практический и научный интерес использование макропористого сульфокатионита «Amberlyst 36 Dry» производства фирмы «Rohm & Haas». Данный катализатор ранее при алкилировании фенола олефинами не использовали. Активность олефинов в присутствии данного катализатора не определяли.

На Новокуйбышевском заводе масел и присадок заменяют катализатор КУ2-Х8-ЧС макропористым сульфокатионитным «Amberlyst 36 Dry» для увеличения выхода целевых продуктов алкилирования.

Данная работа посвящена исследованию основных закономерностей алкилирования фенола олигомерами этилена фракции C_{16} — C_{18} , содержащими разные количества олефинов с алкильным заместителем при двойной связи. Исследовалось влияние условий процесса — температуры, соотношения реагентов, длительности реакции и др. на выход и качество получаемых целевых и побочных продуктов алкилирования фенола в присутствии макропористого сульфокатионита «Amberlyst 36 Dry» для определения оптимальных условий процесса, обеспечивающих максимальный выход алкилфенолов необходимого качества.

Экспериментальная часть

Для изучения зависимости химического состава и качества АФ, полученных на катализаторе «Amberlyst 36 Dry», от условий процесса и струк-

Фомин В.Н. – ген. директор ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Тел.: (846) 353-14-29. E-mail: sekr_top@nzmpr.rosneft.ru.

Котов С.В. – докт. хим. наук, зам. ген. директора по продуктам нефтепереработки и нефтехимии ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке». Тел.: (846) 353-59-24. E-mail: sekr@svniipr.ru.

Зерзева И.М. – канд. тех. наук, науч. консультант ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». E-mail: sekr_top@nzmpr.rosneft.ru.

Тимофеева Г.В. – зав. лабораторией присадок и нефтехимических продуктов ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке». Тел.: (846) 353-59-24. E-mail: sekr@svniipr.ru.

Тарасов А.В. – гл. технолог ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». Тел.: (846) 275-07-65. E-mail: sekr_top@nzmpr.rosneft.ru.

Терехин А.А. – канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник лаборатории присадок и нефтехимических продуктов ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке» E-mail: sekr@svniipr.ru.

Котова Н.С. – мл. науч. сотрудник той же лаборатории. E-mail: KotovaNS@63.ru.

Моисеев И.К. – докт. тех. наук, заслуженный деятель науки РФ, профессор кафедры «Органическая химия» Самарского государственного технического университета. E-mail: orgchem@samgtu.ru.

турно-группового состава олигомеров этилена (ОЭ) были использованы олигомеры с разным содержанием изомеров, мол. %:

Образцы ОЭ.....	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Олефины:				
линейные α	48,50	54,30	64,10	94,50
с винилиденовыми связями.....	32,60	29,20	28,80	Отс.
с внутренней двойной связью.....	18,90	16,50	7,10	5,40

Образцы № 1, № 2 производства ОАО «Нижнекамск-нефтехим», № 3 — фирмы «Innovin», № 4 — «Shell».

Алкилирование проводили в четырехгорлом реакторе периодического действия, снабженном мешалкой, обогревом, обратным холодильником и термометром. Контролируемые показатели процесса — степень превращения ОЭ и химический состав получаемой методом ВЭЖХ реакционной массы. Отгон непрореагировавшего сырья (фенола и ОЭ) исследовали на содержание фенола кулонометрическим методом. Перед каждой серией испытаний катализатор предварительно активировали 1 ч в смеси фенола и ОЭ при температуре синтеза. На проактивированный катализатор загружали расчетное количество реагентов и вели реакцию в заданных условиях. Температуру реакции варьировали от 125 до 135 °С, время синтеза — от 2 до 4 ч в присутствии 6,5 % катализатора «Amberlyst 36 Dry» в расчете на реакционную массу. Мольное соотношение ОЭ с фенолом варьировали от 1 : 2,5 до 1 : 6. От реакционной массы отгоняли непрореагировавшие фенол и ОЭ. Полученная после их отгонки реакционная масса (технические АФ) является полупродуктом производства присадок к топливам и маслам. Количественное содержание компонентов в реакционной массе алкилирования определяли по методике ВНИИПКнефтехим жидкостным хроматографом «Кнауер» на набивной колонке, заполненной сорбентом с привитыми аминопропиловыми группами. В качестве подвижной фазы использовали смесь гексана с изопропиловым спиртом в соотношении, об.%, 97,8 : 2,2. Спектрохроматографические пики определяли спектро-фотометрическим детектором на длине волны испускания 254 нм.

Результаты и их обсуждение

В начале работы исследовали влияние содержания разных изомеров олефинов в технических ОЭ

Материальный баланс, состав реакционной массы, полученной на Amberlyst 36 Dry алкилированием фенола ОЭ с разным содержанием изомеров олефинов, и показатели качества полученных технических АФ

Образец ОЭ	$\tau_{\text{реакции}}$, ч	Непрореагировавшая часть, мас. %			Прореагировавшая часть, мас. %						Потери, мас. %	ν_{100}^2 , мм ² /с	$t_{\text{вспышки}}^3$, °С
		M^{*1}	Ф	ОЭ	M^{*1}	Ф	АфЭ	ди-АФ	о-АФ	п-АФ			
№ 1	2	30,36	100,0	Нет	68,44	0,03	4,95	5,64	51,32	38,09	1,20	6,06	210
	3	30,49	100,0	>>	68,33	0,01	2,16	6,00	54,25	37,59	1,18	6,41	210
№ 2	2	39,87	85,43	14,57	58,74	0,05	14,32	2,16	48,22	35,25	1,39	5,04	198
	3	38,27	88,69	11,31	60,47	0,02	11,87	2,14	48,13	37,84	1,26	5,32	196
№ 3	2	38,54	86,22	13,78	60,15	0,0	9,91	4,37	48,04	37,68	1,31	5,80	206
	3	36,98	93,75	6,25	61,41	0,0	10,51	3,90	48,29	37,30	1,61	5,66	200
	4	36,56	93,44	6,56	62,31	0,04	7,68	4,91	49,64	37,73	1,13	5,85	198
№ 4	2	47,06	77,90	23,10	51,35	0,0	17,81	2,04	58,77	21,38	1,59	4,62	204
	3	43,16	84,20	15,80	55,46	0,02	17,5	1,60	61,30	19,58	1,38	4,59	206

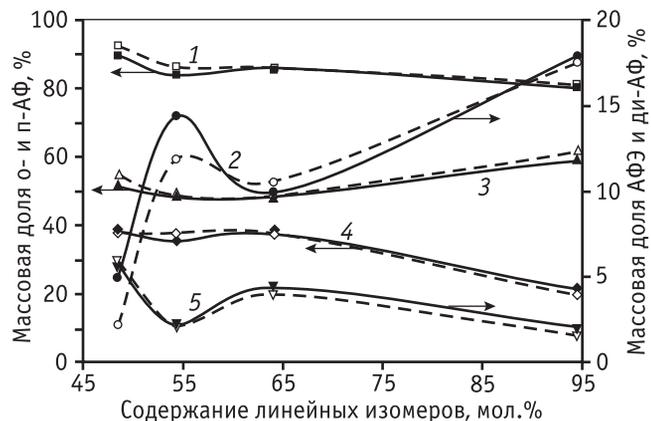
Примечание. M – массовая доля, Ф – фенол, АфЭ – алкилфениловые эфиры.
^{*1} От загрузки сырья.
^{*2} Кинематическая вязкость при 100 °С.
^{*3} В открытом тигле.

на выход продуктов в реакции алкилирования фенола. Процесс вели при 125 °С и мольном отношении ОЭ : фенол = 1 : 6.

Анализ данных, представленных в таблице и на рисунке, показывает, что состав алкилата и конверсия ОЭ зависят как от состава ОЭ, так и от условий реакции. Выявляется четкая зависимость выхода АФ от содержания олефинов с внутренней двойной связью и винилиденовых. Наиболее высокий выход АФ наблюдается при использовании ОЭ (образцы № 1), содержащих наибольшее количество винилиденовых и цис- или транс-, ди-замещенных олефинов.

Повышение содержания α -олефинов в ОЭ с 48,5 до 94,5 % приводит к резкому падению выхода АФ и резкому увеличению с 2,16 до 17,5 мас. % содержания АфЭ в реакционной массе. При этом наиболее низкий выход АФ и наиболее высокое содержание АфЭ наблюдается при использовании ОЭ (образец № 4), не содержащих винилиденовых олефинов. Снижение выхода АфЭ с увеличением продолжительности реакции свидетельствует о перегруппировке их в АФ.

Скорость превращения АфЭ значительно зависит от структуры алкильного радикала эфира. Алкильный радикал, содержащий связанный с кислородом третичный атом углерода, в большей степени



Влияние содержания линейных α -олефинов в ОЭ на химический состав реакционной массы алкилирования: 1 – Σ о- и п-АФ, 2 – АфЭ, 3 – о-АФ, 4 – п-АФ, 5 – ди-АФ; время реакции 2 ч (сплошные) и 3 ч (пунктирные кривые)

склонен к отщеплению и присоединению к ароматическому кольцу. Так, концентрация АфЭ, полученных из ОЭ, содержавших около 30 мас. % олефинов с винилиденовыми и с двойными связями, при увеличении продолжительности реакции с 2 до 3 ч сократилась в 2,3 раза. В этих же условиях выход АфЭ, полученных на основе фенола и α -олефинов (образец № 4), практически не изменился. Данные факты объясняются, очевидно, большей легкостью расщепления С—О-связи с образованием более ста-

бильного трет-алкильного катиона по сравнению с первичным или вторичным катионом.

Анализируя соотношение орто- и пара-изомеров АФ, можно сделать вывод, что оно практически не изменяется с увеличением длительности процесса. Соотношение орто- и пара-изомеров АФ — (1,27÷1,43) : 1 при использовании в качестве алкилирующего агента ОЭ с содержанием винилиденовых связей около 30 %. Напротив, при алкилировании фенола ОЭ, практически не содержащими винилиденовых связей, соотношение о- и п-изомеров АФ увеличивается до (2,75÷3,13) : 1. Это связано, очевидно, с более слабыми стерическими затруднениями занятия орто-положения первичным или вторичным катионом по сравнению с третичным.

Увеличение длительности процесса с 2 до 3—4 ч не приводит к существенному повышению выхода АФ. Наблюдаемое в этот период некоторое снижение концентрации ОЭ в реакционной массе не связано с процессом алкилирования фенола. Об этом свидетельствует не только отсутствие роста выхода АФ, но и стабильность концентрации фенола в реакционной массе.

На выход как целевых, так и побочных продуктов алкилирования влияют температура и время процесса. Влияние этих факторов на выход целевых АФ исследовали с использованием ОЭ (образец № 3) фирмы «Innovin» на «Amberlyst 36 Dry».

Сравнительные результаты алкилирования при 125 °С и 135 °С в течение 2 и 3 ч при мольном отношении ОЭ : Ф = 1 : 2,5:

Опыт.....	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
t, °С	125	125	135	135
τ, ч.....	2	3	2	3
Непрореагировавшая часть, мас. %:				
М*	38,54	36,98	38,47	33,82
Ф	86,23	93,75	89,39	93,82
ОЭ.....	13,77	6,25	10,60	6,17
Прореагировавшая часть, мас. %:				
М*	60,15	61,41	60,34	64,76
Ф	0	0	0,09	0,02
АфЭ	9,91	10,51	8,34	4,97
ди-АФ.....	4,37	3,9	4,82	5,06
о-АФ	48,04	48,29	50,21	53,46
п-АФ	37,68	37,30	36,54	36,49
Потери, мас. %.....	1,31	1,61	1,19	1,42
Теор. выход технических АФ на олефины, мас. %	85,34	87,13	85,61	91,88

* От загрузки сырья.

Из приведенных результатов следует, что повышение температуры на 10 °С увеличивает степень превращения олигомеров этилена на 5 %. При этом количество АфЭ может существенно снижаться (до двух раз при увеличении времени синтеза до 3 ч); увеличилось соотношение орто- и пара-изомеров в составе АФ с 1,27 до 1,47. Таким образом, скорость алкилирования в орто-положение растёт с повышением температуры быстрее, чем в пара-положение ввиду того, что алкилирование в орто-положение требует большей энергии активации, чем в пара-положение [2]. При повышении температуры энергетический барьер преодолевает большая доля молекул олефинов.

Важно также, что количество АфЭ существенно снижается. Селективность получения АФ может быть существенно повышена вовлечением диалкилфенолов в реакцию диспропорционирования с фенолом. По-видимому, этому процессу должно способствовать повышение мольного соотношения фенола с олигомерами этилена в сырьевой смеси алкилирования. Для проверки данного предположения были проведены эксперименты с более высоким отношением Ф : ОЭ. Исследование проводили при 135 °С и τ = 3 ч. В качестве олефинового сырья были взяты ОЭ фирм «Innovin» и «Shell». Мольное ОЭ : Ф было выбрано более высоким — 1 : 6 (ранее 1 : 2,5).

Состав, мас. %, реакционной массы алкилирования на «Amberlyst 36 Dry» при мольном отношении ОЭ : Ф = 1 : 6 (в скобках — норма для получения детерсола):

Опыт.....	№ 1	№ 2
Образец ОЭ.....	№ 3	№ 4
Непрореагировавшая часть:		
М* ¹	58,92	57,72
Ф	100,0	100,0
ОФ	0	0
Прореагировавшая часть:		
М* ¹	39,79	40,75
Ф (≤ 0,3).....	0	0,03
АфЭ (≤ 5,5)	2,25	4,28
ди-АФ (≤ 2,5).....	1,74	1,82
о-АФ	58,83	68,12
п-АФ.....	37,16	25,75
Σ о- и п-АФ (≤ 91,5).....	95,99	93,87
Потери.....	1,29	1,53
Теор. выход АФ на олефины.....	96,11	98,43
Селективность по образованию АФ (≤ 91,5).....	95,99	93,43
Конверсия олефинов.....	100	100
Показатели качества технических АФ:		
v ₁₀₀ (=4,2÷6,5)	6,05	5,47
t _{вспышки} ² (≤ 185), °С	202	200

*¹ От загрузки сырья.

*² В открытом тигле.

Приведенные данные полностью подтверждают предположение, что увеличение соотношения реагентов положительно сказывается на выходе и составе АФ при использовании ОЭ с содержанием линейных олефинов 61,0 мас.% (фирма «Innovin») и 94,5 мас.% (фирма «Shell»).

Выход АФ в обоих случаях приближается к теоретическому. Содержание АфЭ и ди-АФ полностью соответствуют нормам, заложенным в регламентную документацию на производство присадки к маслам «Детерсол».

Выводы

1. Показано существенное влияние мольного соотношения олефинов разной структуры в составе ОЭ на выход целевых и побочных продуктов в процессе алкилирования ими фенола в присутствии катализатора «Amberlyst 36 Dry».

2. Установлено, что наиболее высокий выход АФ наблюдается при использовании ОЭ, содержащих наибольшее количество олефинов винилиденных и с внутренней двойной связью. Повышение содержания α -олефинов в ОЭ приводит к резкому падению выхода АФ и резкому увеличению выхода АфЭ.

3. Установлено, что соотношение орто- и пара-изомеров АФ практически не меняется с увеличением длительности процесса, а зависит, в основном, от структуры олефина и температуры. С увеличением

содержания линейных олефинов до 95 %, соотношение орто- с пара-АФ увеличивается до 2,75—3,13. При повышении температуры от 125 до 135 °С соотношение орто- с пара-изомеров в составе АФ увеличилось с 1,27 до 1,47.

4. Доказано прохождение реакции превращения АфЭ в АФ. Скорость превращения АфЭ в значительной степени зависит от структуры алкильного радикала эфира, содержащего связанный с кислородом третичный атом углерода и в большей степени склонного к отщеплению и присоединению к ароматическому кольцу. Алкилфениловые эфиры, полученные на основе фенола и α -олефинов, наиболее устойчивы в условиях реакции перехода эфиров в алкилбензолы. При повышении температуры до 135 °С скорость превращения АфЭ в АФ повышается, и их концентрация снижается до нормируемой в технической документации.

5. Установлено, что при мольном отношении ОЭ : Ф = 1 : 6 и 135 °С достигается практически полная (96—98 %) конверсия олефинов в АФ. При этом получают технические АФ требуемого качества для производства присадки к маслам Детерсол.

Литература

1. Котова Н.С., Тимофеева Г.В. // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». 2009. № 3. С. 6.
2. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Химия, 1984. (Высшая школа).

Книги издательства «Калвис»:

ВИНИЛХЛОРИД: ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ

Авторы: М.Р. Флид, Ю.А. Трегер

Винилхлорид — один из наиболее крупнотоннажных продуктов органического синтеза. Сведения о нем изложены в двух книгах.

В первой книге рассмотрены научные и прикладные аспекты способов получения винилхлорида, приведены основные кинетические и технологические закономерности процесса его получения гидрохлорированием ацетилена, а также процессов прямого и окислительного хлорирования этилена и пиролиза дихлорэтана, являющихся составными частями производства винилхлорида по сбалансированной схеме. Описаны катализаторы, используемые в этих процессах. Приведены разные модификации промышленных технологических процессов получения винилхлорида и параметры их работы. Рассмотрена сырьевая база для производства винилхлорида.

Во второй книге рассмотрены варианты переработки отходов производства. Приведены данные о влиянии винилхлорида на человека и окружающую среду. Изложены тенденции развития технологии производства винилхлорида.

Издание будет интересно научным и инженерно-техническим работникам институтов и предприятий химической промышленности, а также студентам химико-технологических факультетов и вузов.

По вопросам приобретения обращаться:

ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru

«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д. 12 Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru