

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.15593/2224-9400/2021.2.09

УДК 66.095.253.097

Н.С. Баклан¹, С.В. Котов¹, Б.Ю. Смирнов²

¹Средневожский научно-исследовательский институт
по нефтепереработке, г. Новокуйбышевск, Россия

²Самарский государственной технический университет,
г. Самара, Россия

АЛКИЛИРОВАНИЕ ФЕНОЛА АЛЬФА-ОЛЕФИНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНИТОВ

Приведены результаты алкилирования фенола альфа-олефинами C16–C18 в присутствии гетерогенных катализаторов – макропористых сульфокатионитов. Изучены основные закономерности процесса алкилирования. Олигомеры «низкотемпературной» олигомеризации обеспечивают более высокий выход продуктов алкилирования, чем олигомеры «высокотемпературного» процесса.

В отличие от общепризнанных представлений установлено, что уже в начальной стадии алкилирования фенолов нормальными альфа-олефинами образуется смесь продуктов О- и С-алкилирования, т.е. алкилфениловых эфиров и алкилированных олефинами в ядро фенолов.

Показано, что в области относительно низких температур и в условиях кинетического контроля процесса преимущественно образуются продукты реакций, характеризующихся относительно низкой энергией активации. Это реакции, переходящие через σ -комплекс, образование которого встречает наименьшие стерические затруднения. В дальнейшем эти соединения перегруппировываются в термодинамически более стабильные вещества.

С повышением температуры процесс переходит в область термодинамического контроля, когда стерические затруднения не оказывают значительного влияния на протекание реакции. В результате этого начинается процесс изомеризации ряда продуктов в реакционной массе в направлении образования более термодинамически стабильных соединений.

Ключевые слова: алкилирование, фенол, катионит, олигомеры этилена, алкилфенолы, алкилфениловые эфиры.

N.S. Baklan¹, S.V. Kotov², B.Yu. Smirnov³

¹Middle Volga Research Institute of Oil Refining,
Novokujbyshevsk, Russian Federation

²Samara State Technical University, Samara, Russian Federation

**ALKYLATION OF PHENOL BY ALPHA-OLEFINS
IN THE PRESENCE OF CATIONITES**

The results of phenol alkylation with C16 – C18 alpha-olefins in the presence of heterogeneous catalysts – macroporous sulfonic cation exchangers are presented. the basic laws of the alkylation process have been studied. Oligomers of "low-temperature" oligomerization provide higher yields of alkylation products than oligomers of the "high-temperature" process.

In contrast to generally accepted concepts, it has been established that already in the initial stage of alkylation of phenols with normal alpha-olefins, a mixture of O- and C-alkylation products is formed, that is, alkylphenyl ethers and alkylated with olefins into the nucleus of phenols.

It is shown that in the region of relatively low temperatures and under conditions of kinetic control of the process, the products of reactions characterized by a relatively low activation energy are predominantly formed. These are reactions passing through the σ -complex, the formation of which encounters the least steric hindrances. Subsequently, these compounds are rearranged into thermodynamically more stable substances.

With an increase in temperature, the process passes into the area of thermodynamic control, when steric hindrances do not significantly affect the course of the reaction. As a result, the process of isomerization of a few products in the reaction mass begins in the direction of the formation of more thermodynamically stable compounds.

Keywords: process, alkylation, phenol, cationite, ethylene oligomers, alkylphenols, alkylphenyl esters.

Алкилфенолы являются сырьем для синтеза присадок различного функционального назначения [1–8]. Их получают алкилированием фенола олефинами – олигомерами этилена C₁₆ – C₁₈ (ОЭ) в присутствии гетерогенных катализаторов [1, 3, 5, 9]. Процесс происходит по реакции электрофильного замещения [9]. В настоящее время долго использовавшийся катализатор алкилирования катионит КУ 2-8ЧС [3, 10, 11] в промышленности заменен на макропористый катионит [11, 12].

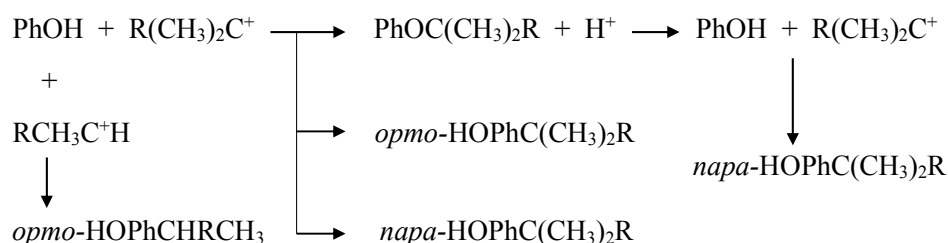
В данной работе применялся перспективный макропористый катализатор Amberlyst 36 Dry компании Rohm&Haas. Параметры температуры и время реакции влияют на соотношение скоростей реакций алкилирования и изомеризации и тем самым определяют изомерный состав целевых продуктов.

В настоящее время практически общепризнанно, что при взаимодействии фенолов с олефинами, спиртами, эфирами или галоидными

алкилами в присутствии кислых катализаторов при сравнительно мягких условиях вначале образуются алкилфениловые эфиры (АФЭ), которые затем изомеризуются в алкилфенолы (АФ) [1, 12]. Напротив, мы предполагаем, что образование АФЭ и АФ протекает параллельно. В условиях кислотного катализа эфиры легко превращаются в АФ [1, 12]. Относительные количества их и общий выход продуктов алкилирования зависят от температуры, химической природы и молярных соотношений реагентов и катализатора, а также времени реакции и присутствия растворителя [1].

Установлено, что в ходе реакции в присутствии катализатора – макропористого сульфокатионита в течение 1–3 ч при температуре 100–120 °С реакционная масса алкилирования фенола состоит в основном из целевых орто- и параизомеров АФ, а также АФЭ, диалкилфенолов и тяжелокипящих побочных продуктов.

Таким образом, в области около 100 °С наблюдается одновременное О- и С-алкилирование с сопоставимыми скоростями. В значительной степени легкость и порядок реакции изомеризации АФЭ в АФ зависят от температуры, времени, катализатора, длины и строения алкильного радикала. Наблюдаемые реакции могут быть представлены следующей схемой:



Фенол обладает положительным мезомерным эффектом +M, поскольку в составе его молекулы содержится атом кислорода с неподеленной парой электронов, присоединенной к сопряженной π-системе, что повышает электронную плотность в 2,4,6-положениях. Последнее в присутствии сульфокатионита способствует присоединению алкильного заместителя в АФ преимущественно в орто- и пароположения [13].

Присутствие побочных продуктов в условиях промышленного производства нормируется стандартом предприятия (СТП). В таблице представлен компонентный состав целевых алкилфенолов (ЦАФ) в соответствии с нормативами ООО «Новокуйбышевский завод масел и присадок». В состав целевых алкилфенолов (ЦАФ) входят все про-

дукты алкилирования, оставшиеся после отгонки из реакционной массы непрореагировавших исходных реагентов. Данный состав ЦАФ обеспечивает эффективное их использование в качестве исходного сырья в синтезе салицилатных и других присадок [2, 13], обладающих комплексом необходимых эксплуатационных свойств.

Компонентный состав ЦАФ, согласно СТП производителя
салицилатных присадок ООО «НЗМП»

Компоненты в составе ЦАФ	Содержание, % мас.
Фенол, не более	0,3
Алкилфениловые эфиры (АФЭ), не более	5,5
Диалкилфенолы (ди-АФ), не более	2,5
Сумма моноалкилфенолов (АФ), не менее	91,5

Воздействие температуры на процесс алкилирования. Значительное влияние на все протекающие процессы оказывает температура, поскольку следует ожидать ускорение как целевых, так и побочных реакций. Кроме того, температура может влиять на катализаторы, которые часто обладают термической нестабильностью. К числу таких катализаторов относятся сульфокатиниты. Термостойкость катионитов зависит от строения полимерной матрицы, типа ионогенных групп и их формы. В подавляющем большинстве случаев основные электрофильные процессы протекают с участием наиболее полярных групп катионита – ионогенных групп [1]. Термостойкость сильноокислотных катионитов полимеризационного типа (КУ-2, Amberlyst 36Dry и др.) ограничена температурой 130 °С, но термостабильность некоторых катионитов достаточно высока, что позволяет повысить предел активной работы катализатора до 170 °С и выше. К числу таких катионитов относится Amberlyst 70.

Проведенные с использованием последнего катализатора эксперименты показали, что с повышением температуры массовая доля АФЭ существенно снижается, при этом растет доля АФ (рис. 1). Конверсия ОЭ в расчете на сумму ЦАФ при температурах выше 100 °С практически количественная. Конверсия олигомеров, на сумму полученных орто- и пара-АФ составляет 97,5 %. При температурах реакции выше 115 °С степень превращения фенола в АФ приближается к 100 %. При повышении температуры соотношение орто- и пара-АФ повышается.

Соотношение орто- и параизомеров АФ в продуктах алкилирования зависят от температуры, катализатора и времени реакции. В области относительно низких температур и малом времени контакта выход

орто-АФ растет с повышением температуры несколько быстрее, чем пара-АФ. Это обстоятельство обусловлено, вероятно, возникающими стерическими эффектами.

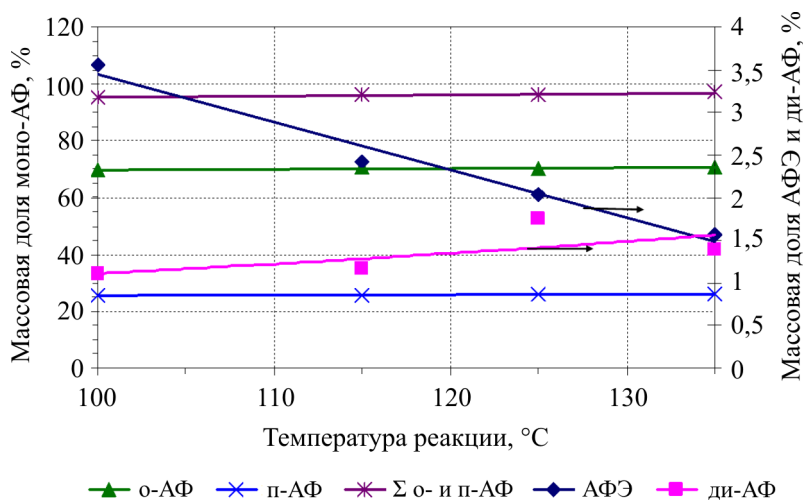


Рис. 1. Влияние температуры на состав продуктов алкилирования

При повышении температуры и времени контакта соотношение орто- и параизомеров АФ возрастает. С ростом температуры более 125 °C наблюдается существенное снижение выхода АФЭ, сопровождающееся увеличением соотношения орто- и параизомеров в составе АФ до 1,47, что хорошо согласуется с данными, приводимыми в работах [13, 14].

Это свидетельствует о том, что при температурах свыше 100 °C процесс переходит из кинетической области в область термодинамического контроля. Ранее быстрообразовавшийся орто-АФ изомеризуется в более предпочтительный с точки зрения термодинамики пара-АФ. Параллельно с этим АФЭ также изомеризуется в АФ. Важно отметить, что в указанных условиях термодинамического контроля процесс протекает таким образом, что его основными продуктами являются *пара*-моноалкилпроизводные фенолы.

Воздействие времени контакта на процесс алкилирования. Результаты проведенных экспериментов показывают, что с увеличением продолжительности и температуры реакции концентрация АФЭ в ЦАФ снижается (см. рис. 1, 2). Это свидетельствует о том, что в ходе реакции происходит его перегруппировка в АФ. В этих же условиях наблюдается увеличение концентрации диалкилфенолов (ди-АФ) в продуктах. Последнее, видимо, связано с высоким содержанием непрореагировавших олефинов в реакционной массе в ходе всего процесса.

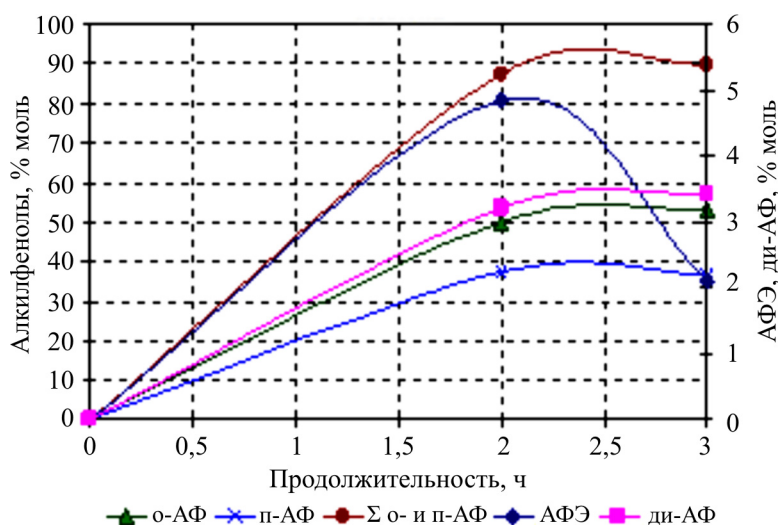


Рис. 2. Зависимость состава продуктов алкилирования фенола ОЭ от времени реакции

Исследованию факторов, влияющих на соотношение орто- и параизомеров АФ специально посвящена работа [14]. Значительный практический интерес представляет вопрос, происходит ли процесс через быстрое О-алкилирование фенола с последующей изомеризацией образующегося эфира в орто- и параизомеры АФ. Подобная стадийная схема описана в справочнике [1].

Согласно альтернативному варианту, уже в начальной стадии реакции происходит С-алкилирование, то есть карбокатион способен непосредственно алкилировать ароматическое кольцо с образованием АФ.

Очевидно, что первый или второй механизм реакции реализуется в зависимости от условий процесса и от катализатора. С целью установления предпочтительной химической схемы процесса на макропористых катализаторах при температурах 110–120 °С нами проведены серии экспериментов, в ходе которых определялся состав алкилата в различное время проведения реакции (см. рис. 2).

Из данных, приведенных на рис. 2, видно, что реакция алкилирования состоит из двух периодов, различающихся схемами протекания. Первый период – от начала реакции до примерно 1 ч. В этот период наблюдается быстрая реакция образования АФЭ и одновременный рост содержания АФ в составе реакционной массы алкилирования. Второй этап характеризуется существенным снижением содержания АФЭ в продуктах, что, видимо, обусловлено его изомеризацией в АФ.

Длительность использования макропористых сульфотионитов практически не влияет на процесс алкилирования фенола олигомерами в исследованной области температур.

Влияние состава сырья. Известно, что удлинение и разветвление цепи углеродных атомов в олефине значительно повышает его способность к алкилированию [14, 15]. Наиболее эффективно для алкилирования фенола использовать фракцию C_{16} - C_{18} одноэтапной «низкотемпературной» олигомеризации этилена по технологии α -SABLIN, реализованной в ОАО «Нижекамскнефтехим». Выявляется зависимость выхода АФ от содержания 2-алкилзамещенных α -олефинов и олефинов с внутренней двойной связью в сырье. Наиболее высокий выход АФ (более 90 % на сумму орто- и параизомеров) наблюдается при использовании ОЭ, содержащих наибольшее количество 2-алкилзамещенных α -олефинов, а также цис- или транс-олефинов. Напротив, повышение содержания линейных α -олефинов в ОЭ с 48,5 до 94,5 % приводит к резкому падению выхода АФ (до 64 %) и существенному увеличению (с 0,84 до 14 %) содержания АФЭ в реакционной массе. Таким образом, олигомеры «низкотемпературной» олигомеризации обеспечивают более высокие выходы продуктов алкилирования.

Повышение селективности. Селективность процесса получения АФ в реакции алкилирования может быть существенно повышена путем вовлечения диалкилфенолов в реакцию диспропорционирования с фенолом. Поскольку этому процессу способствует более высокое соотношение фенола к ОЭ, были проведены эксперименты при мольном соотношении фенола к ОЭ 6:1 при температуре 135 °С и времени реакции 3 ч. Результаты исследований полностью подтверждают предположение о том, что увеличение соотношения фенола к ОЭ положительно сказывается на выходе продуктов алкилирования в составе АФ. Выход АФ в отдельных случаях приближается к теоретическому, а содержание АФЭ и ди-АФ в полностью соответствуют регламентным нормам состава ЦАФ (см. таблицу).

Список литературы

1. Алкилфениловые эфиры. Справочник химика 21. Химия и химическая технология. – URL: <https://www.chem21.info/info/1027480/> (дата обращения: 30.03.2021).
2. Разработка научных основ и технологии получения моющей присадки к бензинам / Н.С. Котова, Г.В. Тимофеева, И.Ф. Крылов, А.А. Терехин // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть». – 2009. – № 3. – С. 43–46.

3. Алкилирование фенола олигомерами этилена / С.В. Котов, В.Н. Фомин, И.М. Зерзева, Г.В. Тимофеева, А.В. Тарасов, А.А. Терехин, Н.С. Котова // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 9. – С. 37–39.

4. Данилов А.М. Применение присадок в топливах для автомобилей. – М.: Химия, 2000. – 232 с.

5. Данилов А.М., Бартко Р.В., Антонов С.А. Современные достижения в области применения и разработки присадок к смазочным маслам (обзор) // Нефтехимия. – 2021. – Т. 61, № 1. – С. 43–51.

6. Многофункциональная присадка к автомобильным бензинам: пат. 2288943 Рос. Федерация / В.Ф. Вахтеев, В.Е. Емельянов, С.В. Котов, И.Ф. Крылов, В.А. Лыжников, А.И. Прокофьева, Н.И. Суздальцев, А.А. Суслин, Г.В. Тимофеева, Е.В. Типушков, Т.Н. Шабалина. – № 2005111478/04; заявл. 18.04.2005; опубл. 10.12.2006.

7. Frassica J.J., Ailinger R.E., Debaryshe M.L., Herrington R., Surette J.S., West A.I. Patent U.S. 5419310. – 1995.

8. Kimbell B. Patent U.S. 505614. – 1991.

9. Котов С.В., Тыщенко В.А. Изучение процессов гетерогенно-каталитического алкилирования фенола олигомерами этилена C_{16} – C_{18} // Нефтегазопереработка: материалы междунар. науч.-практ. конф. – Уфа, 2011. – С. 220.

10. Тополук Ю.А. Становление и развитие катализа сульфокатионитами в отечественном производстве высших алкилфенолов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Уфа, 2001. – 23 с.

11. Оптимизация алкилфенолов – полупродуктов при производстве присадок на макропористом сульфокатионите «Amberlyst 36 Dry» / В.Н. Фомин, И.М. Зерзева, Г.В. Тимофеева, А.В. Тарасов, Н.С. Котова, И.К. Моисеев // Катализ в промышленности. – 2011. – № 1. – С. 25–29.

12. Котов С.В., Тарасов А.В. Синтез алкилфенолов в присутствии макропористого сульфокатионита // Переработка углеводородного сырья. Комплексные решения (Левинтерские чтения): материалы всерос. конф. – Самара, 2009. – С. 41–42.

13. Исследование закономерностей синтеза при получении моющих присадок к бензинам / К.Б. Рудяк, С.В. Котов, В.А. Тыщенко, Н.С. Котова [и др.] // Научно-технический вестник ОАО «НК Роснефть». – 2011. – Вып. 24, № 3. – С. 42–46.

14. Влияние параметров алкилирования, состава сырья и вида катализатора на соотношение получаемых орто- и пара-алкилфенолов / С.В. Котов, В.А. Тыщенко, И.М. Зерзева [и др.] // Нефтехимия. – 2017. – № 2. – С. 199–203.

15. Черезова Е.Н., Нугуманова Г.Н., Шалыминова Д.П. Алкилирование фенола олефинами как метод синтеза стабилизаторов для полимеров: моногр. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2013. – 80 с.

References

1. Alkilfenilovye jefiry. Spravochnik himika 21. Himija i himicheskaja tehnologija [Alkylphenyl ethers. Chemist's Handbook 21. Chemistry and Chemical Technology]. Available at: <https://www.chem21.info/info/1027480/> (accessed 30 march 2021).
2. Kotova N S., Timofeeva G.V., Krylov I.F., Terehin A.A. Razrabotka nauchnyh osnov i tehnologii poluchenija mojushhej prisadki k benzinam [Development of scientific foundations and technology for obtaining a detergent additive for gasoline]. *Nauchno-tehnicheskij vestnik OAO «NK Rosneft'»*, 2009, no. 3, pp. 43-46.
3. Kotov S.V., Fomin V.N., Zerzeva I.M., Timofeeva G.V., Tarasov A.V., Terehin A.A., Kotova N.S. Alkilirovanie fenola oligomerami jetilena [Alkylation of phenol with ethylene oligomers]. *Neftepererabotka i neftehimija*, 2010, no. 9, pp.37–39.
4. Danilov A.M. Primenenie prisadok v toplivah dlja avtomobilej. Sprav. izd. [The use of additives in fuels for cars. Ref. ed.]. Moscow, Himija, 2000, 232 p.
5. Danilov A.M., Bartko R.V., Antonov S.A. Sovremennye dostizhenija v oblasti primeneniya i razrabotki prisadok k smazochnym maslam (obzor) [Recent Advances in the Application and Development of Lubricating Oil Additives (Review)]. *Neftehimija*, 2021, vol. 61, no. 1, pp. 43–51.
6. Vahteev V.F., Emel'janov V.E., Kotov S.V., Krylov I.F., Lyzhnikov V.A., Prokofeva A.I., Suzdal'cev N.I., Suslin A.A., Timofeeva G.V., Tipushkov E.V., Shabalina T.N. Mnogofunkcional'naja prisadka k avtomobil'nym benzinam [Multifunctional additive for motor gasoline]. Patent Rossijskaja Federatsija no. 2288943 (2006).
7. Patent U.S. 5419310 (1995).
8. Patent U.S. 505614 (1991).
9. Kotov S.V., Tyshhenko V.A. Izuchenie processov geterogennokataliticheskogo alkilirovaniya fenola oligomerami jetilena C₁₆–C₁₈ [Study of the processes of heterogeneous catalytic alkylation of phenol with ethylene oligomers C₁₆ – C₁₈]. *Mezhdunarodnaja nauchno-prakticheskaja konferencija «Neftegazopererabotka 2011» Materialy konferencii Ufa*, 2011, p. 220.
10. Topoljuk Ju.A. Stanovlenie i razvitie kataliza sul'fokationitami v otechestvennom proizvodstve vysshih alkilfenolov [Formation and development of catalysis by sulfonic cation exchangers in the domestic production of higher alkyl phenols]. Abstract of Ph. D. thesis. Ufa, 2001, 23 p.
11. Fomin V.N., Zerzeva I.M., Timofeeva G.V., Tarasov A.V., Kotova N.S., Moiseev I.K. Optimizacija alkilfenolov – poluproduktov pri proizvodstve prisadok na makroporistom sul'fokationite «Amberlyst 36 Dry» [Optimization of alkylphenols – intermediate products in the production of additives based on macroporous sulfonic cation exchanger "Amberlyst 36 Dry"]. *Kataliz v promyshlennosti*, 2011. no. 1. pp.25-29.
12. Kotov S.V., Tarasov A.V. Sintez alkilfenolov v prisutstvii makroporistogo sul'fokationita [Synthesis of alkylphenols in the presence of macroporous sulfonic cation exchanger]. *Pererabotka uglevodorodnogo syr'ja. Kompleksnye reshenija (Levinterskie chtenija). Materialy vserossijskoj konferencii*, Samara, 2009, pp. 41-42

13. Rudjak K.B., Kotov S.V., Tyshhenko V.A., Kotova N.S. i dr. Issledovanie zakonomernostej sinteza pri poluchenii mojushhih prisadok k benzinam [Investigation of the regularities of synthesis when obtaining detergents for gasoline]. *Nauchno-tekhnicheskij vestnik OAO «NK Rosneft'»*, 2011, vol. 24, no. 3, pp. 42-46.

14. Kotov S.V., Tyshhenko V.A., Zerzeva I.M. i dr. Vlijanie parametrov alkilirovaniya, sostava syr'ya i vida katalizatora na sootnoshenie poluchaemykh orto- i para-alkilfenolov [Effect of alkylation parameters, feedstock composition and catalyst type on the ratio of ortho- and para-alkylphenols obtained]. *Neftehimija*, 2017, no.2, pp.199-203.

15. Cherezova E.N., Nugumanova G.N., Shalyminova D.P. Alkilirovanie fenola olefinami kak metod sinteza stabilizatorov dlja polimerov: monografija [Alkylation of phenol with olefins as a method for the synthesis of stabilizers for polymers: monograph]. Kazan', KNITU, 2013, 80 p.

Получено 08.04.2021

Об авторах

Баклан Нина Сергеевна (Новокуйбышевск, Россия) – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории присадок и нефтехимических продуктов ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (446200, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1, e-mail: kotovaNS@63.ru).

Котов Сергей Владимирович (Новокуйбышевск, Россия) – доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник ПАО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке» (446200, г. Новокуйбышевск, ул. Научная, 1).

Смирнов Борис Юрьевич (Самара, Россия) – кандидат химических наук, доцент кафедры «Химическая технология и промышленная экология», Самарский государственный технический университет (443100 г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, e-mail: boris_s57@mail.ru).

About the authors

Nina S. Baklan (Novokujbyshevsk, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Senior Researcher, Laboratory of Additives and Petrochemical Products, Middle Volga Research Institute of Oil Refining (1, str. Science, Novokuybyshevsk, 446200, e-mail: kotovaNS@63.ru).

Sergej V. Kotov (Novokujbyshevsk, Russian Federation) – Doctor of Chemical Engineering Sciences, Professor, Chief Scientific Officer, Middle Volga Research Institute of Oil Refining (1, str. Science, Novokuybyshevsk, 446200).

Boris Y. Smirnov (Samara, Russian Federation) – Ph.D. in Chemical Sciences, Associate Professor, Department of Chemical technology and industrial ecology Samara State Technical University (244, str. Molodogvardiis'ka, Samara, 443100, e-mail: boris_s57@mail.ru).