

УДК 547.592.661.7

ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО АРАЛКИЛИРОВАНИЯ ФЕНОЛА ФРАКЦИЕЙ 130-190°C ЖИДКОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА БЕНЗИНА**Э.А.Меджидов, Р.П.Джафаров, Х.Д.Ибрагимов, А.Г.Азизов, Ч.К.Расулов***Институт нефтехимических процессов Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az*

Исследована реакция каталитического аралкилирования фенола фракцией 130-190°C жидкого продукта пиролиза бензина. Изучено влияние температуры, мольного соотношения исходных компонентов, продолжительности реакции и количества катализатора на выход целевого продукта - пара-аралкилфенола и селективность процесса. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить частные зависимости выходных параметров от каждого фактора в виде уравнения второго порядка. Составлено обобщенное уравнение выходного параметра оптимизации от входных переменных. Определены оптимальные условия реакции.

Ключевые слова: пиролиз бензина, аралкилирование фенола, стирол.

Получаемые на пиролизных установках жидкие продукты пиролиза бензина до сих пор не нашли своего эффективного применения и наносят большой ущерб биосфере. Привлечение жидкого продукта пиролиза бензина в сферу нефтехимического синтеза с экологической, научной и практической точки зрения является весьма актуальной проблемой. Наблюдающийся в последние годы устойчивый интерес к этому вопросу нашел отражение в

появлении патентов, а также в публикации статей [1-5].

Настоящая работа посвящена исследованию реакции взаимодействия фенола с фракцией 130-190°C жидкого продукта пиролиза (ФЖПП), в составе которого содержится стирол (33.65% масс.). ФЖПП имел температуру кипения 130-190°C, n_D^{20} 1.5156, ρ_4^{20} 0.8583, мол. масса 120.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция аралкилирования фенола с ФЖПП в присутствии катализатора КУ-23 в Н-форме протекает в основном со стиролом.

Аралкилирование фенола с ФЖПП осуществляли по следующей методике. В трехгорлую колбу с механической мешалкой, термометром и капельной воронкой загружали фенол и катализатор, нагревали до заданной температуры реакции и при интенсивном перемешивании по каплям добавляли ФЖПП в течение 30 мин., после чего перемешивание и нагревание продолжали еще в течение 2-6 ч. Продукты реакции отделяли от катализатора фильтрацией и затем ректифицировали.

В качестве примера приводится описание исследования реакции аралкилирования при 115°C: в реакционную колбу помещали 94.0 г фенола и 9.4 г катализатора, нагревали до 120°C, при интенсивном перемешивании добавляли 360 г ФЖПП. Перемешивание и нагревание продолжали еще 5 ч. После отделения продуктов реакции от катализатора при помощи фильтрации получали 447.0 г алкилата, который подвергали вакуумной ректификации (при 10 мм рт. ст.) и получали 159.9 г целевого продукта, что составляет 74.7% от теоретического выхода.

В работе изучено влияние температуры в пределах от 60 до 140°C, мольного соотношения исходных компонентов 0.5-1:3 (фенол:ФЖПП, моль/моль), времени реакции 2-6 ч и количества катализатора (5-25% на взятый фенол) на выход целевого продукта и селективность. Пара-аралкилфенол имеет температуру кипения 160-

180°C (при 10 мм рт. ст.), n_D^{20} 1.5730, ρ_4^{40} 0.9825, мол. масса 200.

В таблице 1 представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании влияния температуры реакции Т-Х₁ на выход целевого продукта – пара-аралкилфенола – У₁, % и селективность процесса – У₂, %.

Табл.1. Влияние температуры на выход целевого продукта - У₁ и селективность процесса – У₂ (мольное соотношение фенол:ФЖПП 1:3; τ = 5 ч; количество катализатора – 10%)

температура, °C	60	80	100	115	140
выход - У ₁ , %	34.2	51.4	66.7	74.7	67.3
селективность – У ₂ , %	74.6	82.3	88.6	92.3	74.5

Как видно из полученных данных, при повышении температуры реакции до 115°C выход У₁ достигает величины 74.7%, а селективность У₂ = 92.3%. Дальнейшее повышение температуры реакции приводит к снижению выхода целевого продукта и селективности процесса. На рис.(а)

показано влияние температуры на выход продукта и селективность процесса. Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить зависимость выхода целевого продукта У₁ и селективности процесса У₂ от температуры реакции t°C.

$$Y_1' = -81.339 + 2.52 \cdot X_1 - 0.0104 \cdot X_1^2 \quad (1)$$

$$Y_2' = -9.99 + 1.96 \cdot X_1 - 0.0096 \cdot X_1^2 \quad (2)$$

Эта зависимость описывается уравнением второго порядка. Изучено также влияние мольного соотношения

компонентов на выход и селективность. Результаты исследования приведены в таблице 2.

Табл. 2. Влияние мольного соотношения на выход целевого продукта и селективность процесса (температура - 115°C; τ = 5 ч; количество катализатора – 10%)

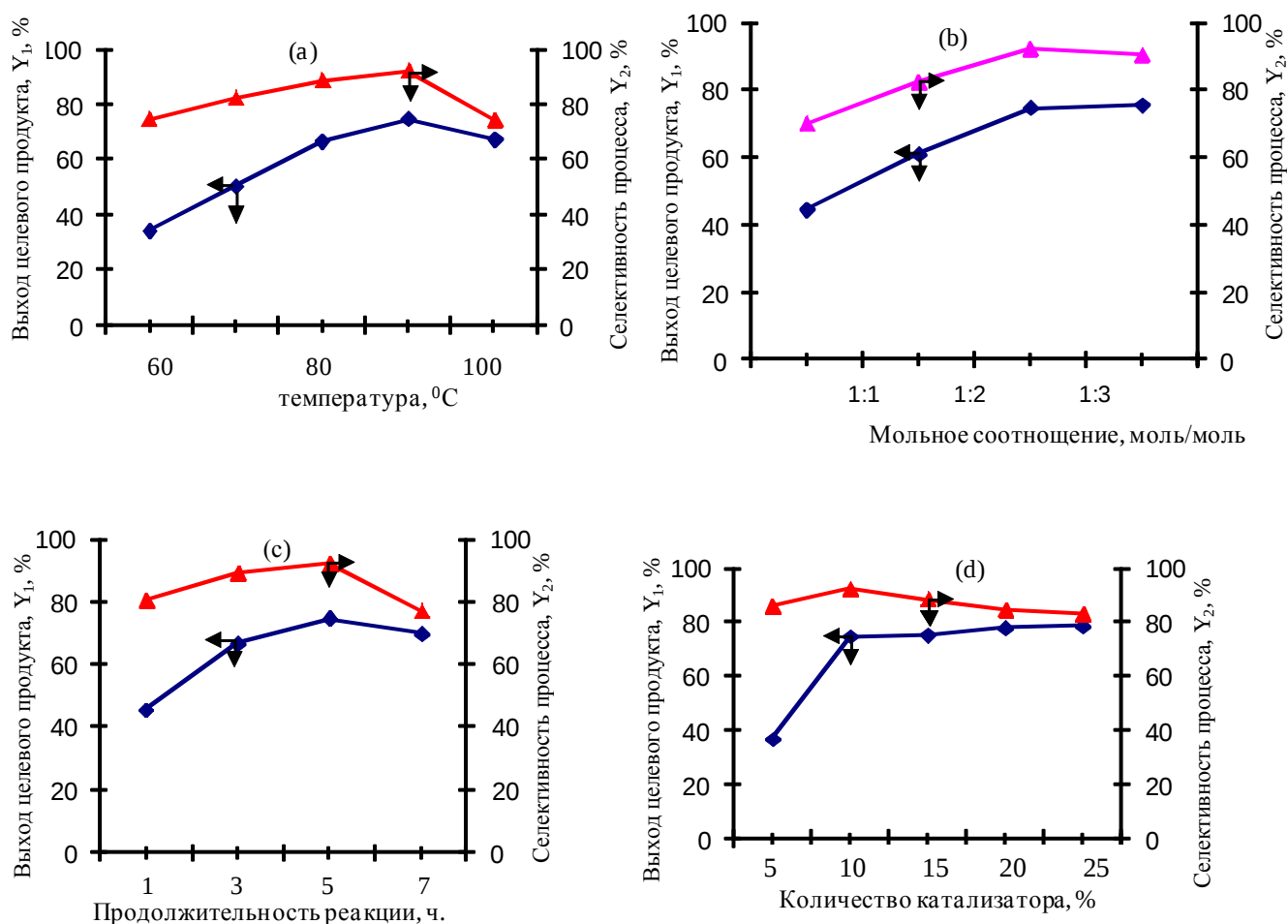
мольное соотношение	1:1	1:2	1:3	1:4
выход - У ₁ , %	44.7	61	74.7	75.6
селективность – У ₂ , %	70.1	82.3	92.3	90.6

Установлено, что увеличение соотношения компонентов до 1:3 приводит к повышению выхода целевого продукта до 74.7%, а селективности до 92.3%. Дальнейшее увеличение соотношения компонентов приводит к незначительному

увеличению выхода, а селективность падает (рис. (b)). Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить зависимость выхода и селективности от мольного соотношения в виде уравнения второго порядка:

$$Y_1'' = 8.54 + 21.99 \cdot X_2 - 1.79 \cdot X_2^2 \quad (3)$$

$$Y_2'' = 58.73 + 13.5 \cdot X_2 - 1.398 \cdot X_2^2 \quad (4)$$



Зависимость выхода целевого продукта Y_1 (%) и селективности процесса Y_2 (%) от: температуры ($^{\circ}\text{C}$) – (a), мольного соотношения (моль/моль) – (b), продолжительности реакции (час) – (c) и количества катализатора (%) – (d)

Исследование влияния продолжительности реакции – X_3 (в интервале 2-8 ч) показало, что до величины 5 ч, выход растет и достигает величины 74.7%, а селективность – 92.3%. Дальнейшее увеличение

времени реакции от 5 ч до 8 ч. приводит к уменьшению выхода до 70%, а селективности до 77%. Результаты эксперимента приведены в таблице 3 и рисунке (c).

Таблица 3. Влияние продолжительности реакции на выход целевого продукта и селективность процесса (при $T = 115^{\circ}\text{C}$; соотношении 1:3 моль/моль; количестве катализатора – 10%)

продолжительность реакции, ч	2	4	5	8
выход - Y_1 , %	45.6	66.8	74.7	69.8
селективность - Y_2 , %	80.4	89.3	92.3	77.2

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить

зависимость выхода и селективности от времени τ (ч) в виде уравнения второго порядка:

$$Y_1''' = 18.15 + 29.89 \cdot X_3 - 3.85 \cdot X_3^2 \quad (5)$$

$$Y_2''' = 48.575 + 24.5 \cdot X_3 - 3.47 \cdot X_3^2 \quad (6)$$

Было изучено влияние количества катализатора – X_4 на выход и селективность процесса. Установлено, что увеличение количества катализатора от 5 до 25% дает непрерывный рост выхода целевого продукта, а селективность растет до 92.3% при количестве катализатора 10%. Дальнейшее увеличение количества катализатора приводит к уменьшению селективности процесса. Результаты исследования приведены в таблице 4 и рисунке (d).

Табл. 4. Влияние количества катализатора на выход целевого продукта и селективность процесса (при $T = 115^\circ\text{C}$; соотношении 1:3 моль/моль; $\tau = 5$ ч)

количество катализатора, %	5	10	15	20	25
выход - Y_1 , %	36.8	74.7	75.3	77.8	78.5
селективность – Y_2 , %	85.7	92.3	88.4	84.7	83.1

Математическая обработка экспериментальных данных позволила получить уравнение второго порядка, адекватно описывающая экспериментальные данные:

$$Y_1^{IV} = 24.58 + 4.5 \cdot X_4 - 0.093 \cdot X_4^2 \quad (7)$$

$$Y_2^{IV} = 86.6 + 0.373 \cdot X_4 - 0.021 \cdot X_4^2 \quad (8)$$

Таким образом, частные зависимости выхода Y_i от каждого фактора X_i , входных переменных, использовали аппроксимированы уравнениями (1-8). методику [6] и получили следующее Чтобы составить обобщенное уравнение выражение:

$$Y_{106} = Y_1' \cdot Y_1'' \cdot Y_1''' \cdot Y_1^{IV} \cdot 0.69^4 \quad (9)$$

$$Y_{206} = Y_2' \cdot Y_2'' \cdot Y_2''' \cdot Y_2^{IV} \cdot 0.69^4 \quad (10)$$

Преобразовывая уравнения (9, 10), получим зависимость выхода Y_{106} и Y_{206} от всех входных переменных одновременно:

$$Y_{106} = -46.74 + 1.321 \cdot X_1 + 0.0460 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.272 \cdot X_1 \cdot X_3 + 0.0075 \cdot X_1 \cdot X_4 + 1.854 \cdot X_2 \cdot X_4$$

$$- 0.7 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0.0099 \cdot X_1^2 - 2.177 \cdot X_2^2 - 2.8 \cdot X_3^2 - 0.2145 \cdot X_4^2 \quad (11)$$

$$Y_{206} = 34.77 + 1.136 \cdot X_1 + 0.00956 \cdot X_1 \cdot X_2 + 0.32 \cdot X_1 \cdot X_3 + 1.15 \cdot X_2 \cdot X_4 - 1.51 \cdot X_3 \cdot X_4 - 0.01 \cdot X_1^2 - 1.357 \cdot X_2^2 - 2.93 \cdot X_3^2 - 0.049 \cdot X_4^2 \quad (12)$$

Проведя расчеты на персональном компьютере (ПК), получили максимальный выход целевого продукта $Y_1 = 74.7\%$ и максимальное значение селективности процесса $Y_2 = 92.3$ при значениях входных переменных: температура реакции – 115°C , мольное соотношение исходных компонентов – 1:3, продолжительность реакции –

5 часов, количество катализатора – 10%.

Для достоверности расчетов нами проведен эксперимент при предложенных значениях входных переменных. Выход целевого продукта составил 74.7%, что говорит об адекватности разработанной регрессионной модели экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коренев Д.К., Заворотный В.А., Келарев В.И. и др. К поиску катализатора для алкилирования фенолов олефинами. // Химия и технология топлив и масел. 2003. №1. С.61.
2. Дюбченко О.И., Никулина В.В., Терах Е.И. и др. Синтез и исследование антирадикальной активности замещенных гидроксibenзиламинов и их хлороводородных солей. // Нефтехимия. 2005. Т. 45. С.1.
3. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б. Синтез 2-гидроокси (циклоалкил)бензилфенил-аминов и испытание их в качестве высокотемпературных антиоксидантов моторного масла М-8 // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. №2. С.11.
4. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Зейналова Л.Б., и др. Взаимодействие фенола с 1-метилциклоалкенами в присутствии фосфорсодержащего цеолита Y. // Нефтехимия. 2007. Т. 47. №6. С.442.
5. Расулов Ч.К., Азизов А.Г., Азимова Р.К. и др. Каталитическое арилирование и алкилирование фенола компонентами фракции 130-170°C продуктов пиролиза. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. №5. С.397-400.
6. Малышев В.П. Вероятностно-детерминированное планирование эксперимента. Алма-ата: Наука. 1981. С.11.

FENOLUN BENZİNİN PİROLİZİNİN MAYE MƏHSULLARININ 130-190°C FRAKSİYASI İLƏ ARALKİLLƏŞMƏ REAKSİYASININ OPTİMAL ŞƏRAİTİ

E.A.Məcidov, R.P.Cəfərov, H.C.İbrahimov, A.Q.Əzizov, Ç.Q.Rəsulov

Reaksiya temperaturunun, ilkin komponentlərin mol nisbətlərinin, reaksiya müddətinin və katalizatorun miqdarının məqsədli məhsulun çıxımına və prosesin selektivliyinə təsiri öyrənilmişdir. Təcrübə nəticələrin riyazi işlənməsi hər bir faktordan ayrı-ayrılıqda ikinci sıra bərabərliyi şəklində bağlı olan çıxım parametrlərinin fərdi asılılıqlarını almağa imkan vermişdir. Çıxış parametrlərinin giriş parametrlərindən ümumi asılılıq bərabərlikləri təyin edilmişdir. Reaksiyanın optimal şəraiti müəyyən edilmişdir
Açar sözlər: benzinin pirolizi, fenolun aralkilləşməsi, stiroil.

OPTIMAL REACTION CONDITIONS OF CATALYTIC ARALKYLATION OF PHENOL WITH 130-190°C FRACTION OF LIQUID PRODUCT OF PYROLYSIS GASOLINE

E.A.Majidov, R.P.Jafarov, Kh.D.İbragimov, A.G.Azizov, Ch.G.Rasulov

The influence of temperature, molar ratio of initial components, reaction time and amount of catalyst onto the yield of the desired product and the selectivity of the process have been investigated. Mathematical processing of experimental data made it possible to obtain specific dependencies of output parameters from each factors in a second-order equation. Compiled the generalized equation of the output parameter of optimization from the input variables. The optimal reaction conditions have been determined.

Keywords: pyrolysis gasoline, aralkilization of phenol, styrene.

Поступила в редакцию 24.06.2012.