



УДК 547.592.661.7

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФЕНОЛА С ФРАКЦИЕЙ 130–190 °С ЖИДКОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА КН-30

### INVESTIGATION OF THE REACTION OF THE INTERACTION OF PHENOL WITH A FRACTION 130–190 °C OF THE LIQUID PYROLYSIS PRODUCT IN THE PRESENCE OF КН-30 CATALYST

**Гурбанлы У.Р.**

Азербайджанский государственный университет  
нефти и промышленности  
gurbanli.ulviyya@mail.ru

**Гасанов А.А.**

Азербайджанский государственный университет  
нефти и промышленности

**Расулов Ч.К.**

Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана

**Аннотация.** В настоящей работе приведены результаты исследования реакции взаимодействия фенола с фракцией 130–190 °С жидкого продукта пиролиза (ФЖПП).

**Ключевые слова:** жидкий продукт пиролиза, реакция взаимодействия фенола с фракцией 130–190 °С жидкого продукта пиролиза.

**Gurbanly U.R.**

Azerbaijan State University Oil and Industry  
gurbanli.ulviyya@mail.ru

**Gasanov A.A.**

Azerbaijan State University Oil and Industry

**Rasulov Ch.K.**

Institute of Petrochemical Processes  
of Azerbaijan National Academy of Sciences

**Annotation.** This paper presents the results of the reaction of interaction of phenol with the 130–190 °C fraction of the liquid pyrolysis product (LPSP).

**Keywords:** liquid pyrolysis product, reaction of interaction of phenol with the 130–190 °C fraction of the liquid pyrolysis product.

Существенно в процессе пиролиза низкооктановых бензинов получается огромное количество побочных продуктов, которое накапливается в природе, нанося непоправимый ущерб биосфере. Привлечение их в орбиту нефтехимического синтеза является весьма актуальной задачей. Алкилфенолы и его производные уже в течение многих лет находятся в центре внимания исследователей, что обусловлено практической полезностью таких соединений, прежде всего необычайно широким спектром антиокислительной активности. Они являются исходным сырьем для синтеза высокоэффективных антиоксидантов, стабилизаторов полиолефинов, синтетических каучуков, присадок к маслу и топливам [1, 2].

Известно алкилирование фенола с различными агентами в присутствии кислотных катализаторов [3, 4]. Их применение сопряжено с различными техническими трудностями, загрязнением сточных вод, образованием побочных продуктов и отходов, а также большим расходом катализатора.

В настоящей работе приведены результаты исследования реакции взаимодействия фенола с фракцией 130–190 °С жидкого продукта пиролиза (ФЖПП).

Для получения п-арилалкил фенолов использованы свежеперегранный фенол и ФЖПП с температурой кипения 130–190 °С,  $n_D^{20}$  1,5160,  $\rho_4^{20}$  0,8578, молярной массой 120.

В качестве катализатора использовали КН-30/ТУ 2177-011-07522236-2008.

Алкилирование фенола ФЖПП осуществляли на лабораторной непрерывно действующей установке.

Фенол (Ф) и ФЖПП из емкости в определенном соотношении подают в смеситель. В емкости фенола температуру поддерживают 45 °С. Фенол и ФЖПП после смешения подают вниз реактора. Смесь компонентов, пройдя через слой катализатора, после охлаждения в холодильнике собирается в емкость, после чего алкилат направляется на ректификацию.

При ректификации сначала при атмосферном давлении отгоняли не вошедшие в реакцию ФЖПП и фенол (до 200 °С), а затем под вакуум (1333 Па) выделяли целевой продукт реакции и определяли его чистоту и физико-химические показатели. Структуры продуктов определяли с помощью спектральных методов и хроматографического анализа.

Хроматографический анализ осуществляли на хроматографе ЛХМ – 72 с детектором по теплопроводности. Длина колонки 2 м, твердый носитель – хроматон N – AW-DMC, промытый кислотой и силанизированным диметилхлорсиланом, фракция  $0,2 \pm 0,25$  мм. Неподвижная фаза – 5 %-й метилсилоксановый эластомер SE-30. Начальная температура колонки 50, а конечная – 280 °С, скорость



программирования 10 °С/мин, скорость газоносителя геля 50 мл/мин, температура испарителя 355, а детектора – 300 °С, скорость диаграммной ленты 60 мм/ч. Для расчета использовали метод внутренней нормализации, основанный на приведении суммы площадей пиков к 100 %.

Ниже приводится фракционный состав пироконденсата, привезенный из Сумгаитского завода Синтез Каучук и ФЖПП.

**Таблица 1** – Фракционный состав пироконденсата и ФЖПП

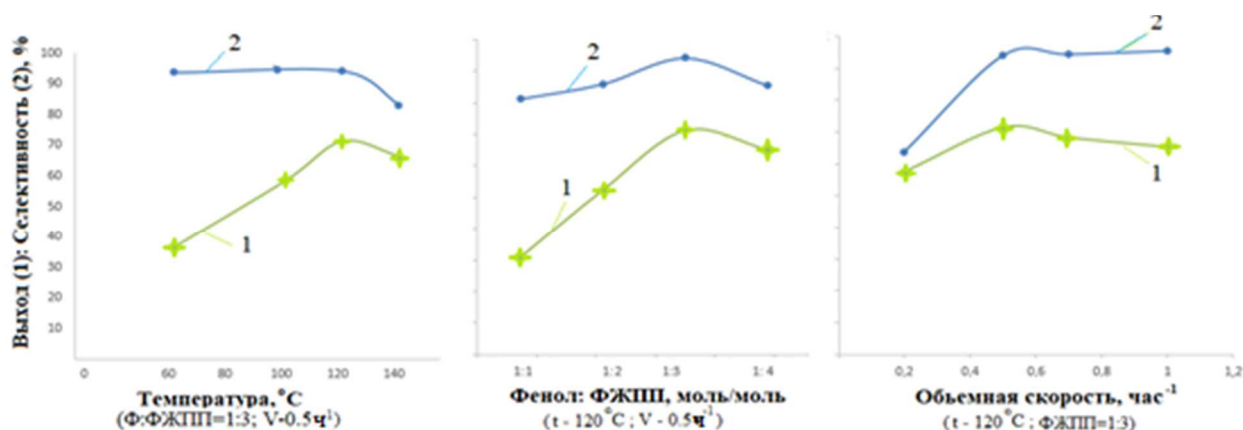
Ряд номер	Углеводороды	Пироконденсат	ФЖПП
1	$\sum C_4$	0,25	–
2	$\sum C_5$	7,17	–
3	$\sum C_6$	8,32	1,67
4	$\sum C_7$	3,58	1,04
5	Бензол	22,75	6,21
6	$\sum C_8$	4,76	2,05
7	Толуол	17,81	5,33
8	$\sum C_9$	2,58	3,61
9	Этилбензол	2,60	3,17
10	М-ксилол	3,25	7,73
11	П-ксилол	1,63	5,20
12	О-ксилол	3,56	6,53
13	Изопропилбензол	2,21	5,26
14	Стирол	10,83	32,18
15	$\alpha$ -метилстирол	1,87	5,96
16	Винилтолуол	4,60	7,37
17	Инден	0,59	4,28
18	Индан	1,14	2,41

**Примечание:** Состав пироконденсата и ФЖПП, полученный путем перегонки первого, может измениться в зависимости от процесса производства. Углеводородный состав пироконденсата ФЖПП до и после реакции определен в ЦЗЛ Сумгаитского завода СК при использовании пламенно-ионизационного детектора.

С целью нахождения оптимальных условий, обеспечивающих максимальный выход пара-арилалкилфенола, изучали влияние температуры, мольное соотношение исходных компонентов и объемный скорости на выход и селективность целевого арилалкилфенола.

Температуру реакции варьировали в интервале от 60 до 140 °С, мольное соотношение фенола к ФЖПП от 1:1 до 1:4 моль/моль, а объемной скорости от 0,2 до 1,0 час<sup>-1</sup>.

На рисунке приведены результаты опытов по алкилированию фенол ФЖПП присутствии катализатора КН-30.



**Рисунок** – Зависимость выхода (1) и селективности (2) пара-арилалкилфенола на основе ФЖПП от температуры (а), от мольного соотношения фенола ФЖПП (б) и объемной скорости (в)

Из рисунка видно, что при температуре 120 °С достигается наибольший выход пара-циклоалкилфенола 71,4 %, а селективность – 94,2 %. Повышение температуры до 140 °С приводит к уменьшению выхода целевого продукта 68,3 %, селективности 82,7 %. Выход пара-циклоалкилфенола достигает 71,4 % при мольном соотношении фенол: ФЖПП, равном 1:3, дальнейшее увели-



чение концентрации фенола или ФЖПП не дает положительных результатов и выход целевого продукта остается на том же уровне. При изменении объемной скорости от 0,2 до 0,5 час<sup>-1</sup> наблюдается увеличение выхода пара-циклоалкилфенола от 57,5 % до 71,4 %. При дальнейшем уменьшении контакта смеси исходных компонентов с катализатором до 1,0 час<sup>-1</sup> селективность процесса остается на том же уровне, а выход уменьшается до 65,2 %. Оптимальной объемной скорости является 0,5 час<sup>-1</sup>, потому что при этом выход и селективность целевого алкилфенола считается приемлемым.

Таким образом, оптимальными условиями для ведения процесса аралкилирования фенола с ФЖПП в присутствии катализатора КН-30 непрерывнодействующей установке является: температура 120 °С, мольное соотношение фенол: ФЖПП, равное 1:3 и объемной скорости 0,5 час<sup>-1</sup>. При этих условиях выход целевого аралалкилфенола составляет 71,4 % от теории, а селективность 94,2 % по целевому продукту.

Результаты хроматографического анализа показывают, что концентрация стирола после реакции уменьшается от 32,18 % до 3,42 %. Из алкилата ректификацией выделены пара-арилалкилфенол и определены физико-химические показатели.

**Таблица 2** – Физико-химические характеристики и элементный состав п-арилалкилфенола

Образец	Температура кипения, °С/1333 Па	Показатель преломления, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Мол. масса	Элементный анализ, %				Функциональный состав, %	
					вычислено		найдено		ОН	
					С	Н	С	Н	Вычислено	Найдено
п-арилалкилфенол	160–180	1,5675	0,9736	200	84,8	7,1	84,2	6,8	8,6	8,3

**Литература:**

1. Новые высокоэффективные антиокислительные присадки к смазочному материалу / А.Е. Просенко [и др.] // Наука – производства. – 2004. – № 5. – С. 18–20.
2. Селективное каталитическое алкилирование фенола алкил и алкенилцикленами / В.Г. Мирзоев [и др.] // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – 2017. – Т. 18. – № 4. – С. 341–350.
3. Чукичева И.Ю., Кучин А.В., Спирихин Л.В. Молекулярная тандемная перегруппировка при алкилировании фенола камфеном // ЖОрХ, 2008. – Т. 44. – № 1. – С. 69–73.
4. Котов С.В., Наумкин П.В., Нестерова Т.Н. Кинетика алкилирования фенола гексадеценом на сульфокатионите // Нефтехимия, 2016. – Т. 56. – № 1. – С. 31–61.

**References:**

1. New highly effective antioxidant additives for lubricants / A.E. Prosenko [et al.] // Science – production. – 2004. – № 5. – P. 18–20.
2. Selective catalytic alkylation of phenol with alkyl and alkenyl cyclenes / V.G. Mirzoev [et al.] // Processes of petrochemistry and oil refining. – 2017. – Vol. 18. – № 4. – P. 341–350.
3. Chukicheva I.Yu., Kuchin A.V., Spirikhin L.V. Molecular tandem rearrangement during the alkylation of phenol with camphene // ZHORKh, 2008. – Vol. 44. – № 1. – P. 69–73.
4. Kotov S.V., Naumkin P.V., Nesterova T.N. Kinetics of alkylation of phenol with hexadecene on sulfonic cation exchanger // Neftekhimiya, 2016. – Vol. 56. – № 1. – P. 31–61.