

На правах рукописи

ТОПОЛЮК ЮЛИЯ АНАТОЛЬЕВНА

**СТАНОВЛЕНИЕ И РАЗВИТИЕ КАТАЛИЗА
СУЛЬФОКАТИОНИТАМИ
В ОТЕЧЕСТВЕННОМ ПРОИЗВОДСТВЕ
ВЫСШИХ АЛКИЛФЕНОЛОВ**

02.00.13 – Нефтехимия

07.00.10 – История науки и техники

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Уфа 2001

Работа выполнена в Российском государственном университете нефти и газа
имени И.М. Губкина

Научный руководитель: доктор технических наук,
профессор С.В.Мещеряков

Научный консультант: доктор химических наук,
профессор В.А.Заворотный

Официальные оппоненты: д.т.н., профессор

Р.Н. Хлесткин .

к.т.н., с.н.с.

З.А. Лалаева

Ведущее организация: Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова

Защита состоится "21" декабря 2001 г. в 14 часов в ауд. _____ на заседании диссертационного совета Д.212.289.01 в Уфимском государственном нефтяном университете по адресу: г. Уфа, ул. Космонавтов, 1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Уфимского государственного нефтяного технического Университета

Автореферат разослан "20" ноября 2001 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета

Сыркин А.М.

Актуальность работы: Продукты взаимодействия высших C_6 - C_{18} -алкилфенолов (ВАФ) с оксидами этилена или пропилена, диоксидом углерода, триоксидом и хлоридами серы, альдегидами и др. веществами широко применяются как поверхностно-активные вещества (ПАВ) различного назначения: эмульгаторы и деэмульгаторы, моющие вещества, многофункциональные присадки к смазочным маслам, модификаторы полимеров и т.д. ВАФ используются и самостоятельно в качестве пластификаторов полиамидов, антиоксидантов нефтепродуктов и т.п. Объем производства ВАФ в мире неуклонно возрастает, превысив в 2000 г. 400 тыс.т. Их получают, как правило, по реакции алкилирования фенола (Ф) олефинами разветвленного или линейного строения при температуре 90-150°C в присутствии кислотного катализатора (Кт).

Еще недавно (до 80-х годов) в качестве Кт на некоторых отечественных предприятиях (в г.г. Салавате, Волгограде, Дзержинске) применяли бензолсульфокислоту (БСК) или H_2SO_4 , хотя было очевидно, что при их удалении из продуктов алкилирования водной промывкой образуются токсичные коррозионно-агрессивные стоки, наносящие вред окружающей среде. Поиск твердых нерастворимых в реакционной среде Кт привел в начале 50-х годов почти одновременно зарубежных и отечественных специалистов к использованию сульфированных полимеров: фенолформальдегидной смолы, бутадиенстирольного каучука, сополимеров стирола и дивинилбензола и др. Ранее производившиеся в Германии и США гранулированные сульфополимеры использовали в процессе декатионирования природной воды, в связи с чем их стали называть сульфокатионитами (СФК).

Основные экологические и технологические преимущества СФК как Кт стимулировали их ускоренное внедрение на отечественных и зарубежных предприятиях в синтезе ВАФ, спиртов, простых и сложных эфиров спиртов и многих

др. продуктов нефтехимии. Настало время обобщить и проанализировать накопленный научный и промышленный опыт отечественного производства ВАФ с применением СФК, выявить перспективы развития данной технологии. Достижения зарубежных специалистов представлены большей частью в описаниях патентов, принадлежащих различным конкурирующим фирмам. Поэтому истинный научно-технический уровень производства ВАФ за рубежом не может быть объективно оценен, за редким исключением.

Цель работы: Выявление и изучение этапов развития катализа СФК в производстве ВАФ на отечественных нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятиях.

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- обоснование исторической закономерности применения СФК в качестве Кт процесса производства ВАФ;
- оценка преимуществ СФК как Кт, позволяющего резко улучшить экологическую безопасность производства, а также качество получаемых ВАФ и ПАВ на их основе;
- обобщение исторического опыта создания и эксплуатации отечественных промышленных установок производства ВАФ с применением СФК-Кт;
- анализ перспектив развития и улучшения экологической безопасности технологии ВАФ, использующей СФК - Кт.

Научная новизна: Показано, что историческая закономерность перехода в производстве ВАФ к применению СФК - Кт обусловлена резким ужесточением в 60-е г.г. XX века требований к его экологической безопасности и к организации непрерывного процесса на многотоннажных установках. Вместе с этим, научными исследованиями, в основном, отечественных авторов установлена высокая селективность образования целевых ВАФ при катализе СФК, что позволило вовлечь в производство ВАФ однородное олефиновое сырье (олигомеры пропилена и этилена) взамен широких фракций полимербензина и продуктов термкрекинга н. парафинов с соответствующим повышением качества ВАФ и ПАВ на их основе.

Выявлены перспективы развития катализа СФК в производстве ВАФ, связанные с 1) применением Кт, обладающих повышенной проницаемостью гранул, а именно, пористых СФК или СФК, нанесенных на пористый инертный носитель (взамен гельполимерного ионита); 2) "мягким" режимом высушивания и регенерации СФК - Кт органическим растворителем; 3) повышением уровня автоматизации технологического процесса; 4) утилизацией отработанного Кт и небольшого количества побочных продуктов (ди-ВАФ и смолистых веществ, образующихся при подготовке и регенерации Кт).

Практическая ценность: Выполненный анализ истории создания и развития производства ВАФ при катализе СФК, эволюции применявшихся конструкций реактора алкилирования и параметров его работы показал, что потенциальные технологические преимущества этой разновидности катализа используются далеко не полностью. На основе опубликованных данных предложены пути совершенствования работы промышленных установок производства ВАФ. Результаты ретроспективных исследований полезны для предприятий России, вырабатывающих ВАФ и ПАВ на их основе, а также для обучения студентов - включены в курс лекций по истории науки и техники для студентов (магистров), обучающихся по направлению 550800 ("Химическая технология и биотехнология").

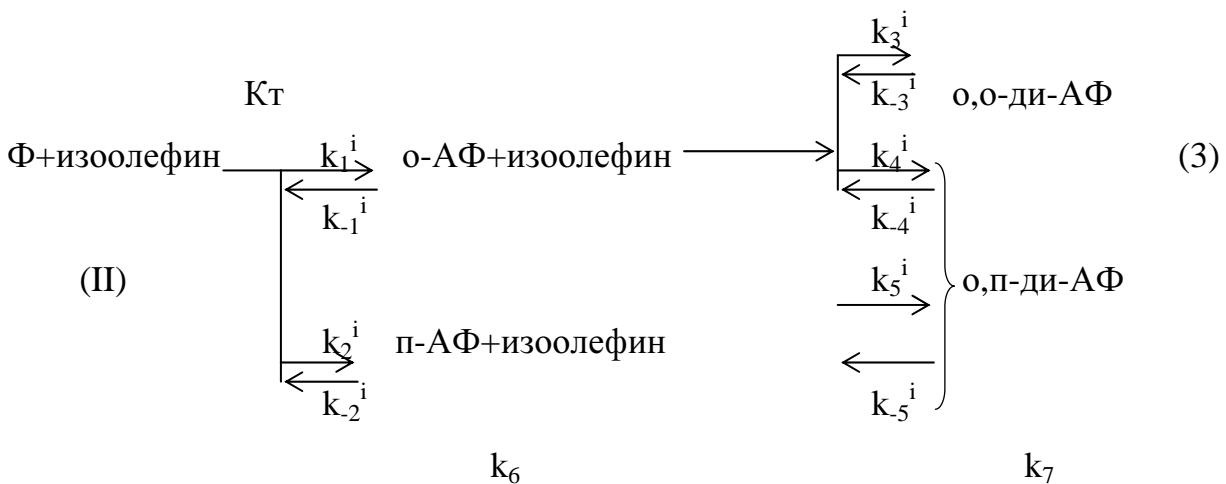
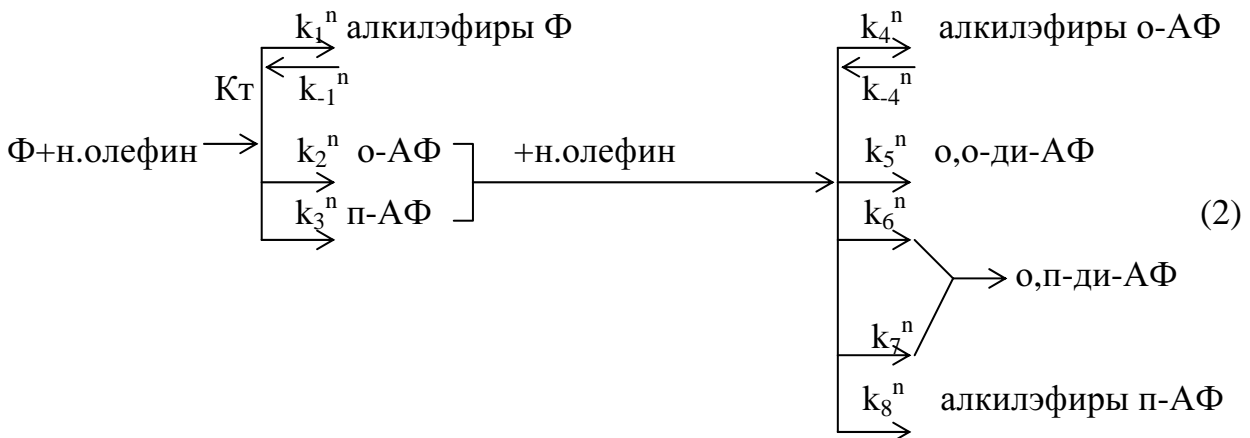
Апробация работы: Отдельные разделы диссертации были представлены на I Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела" (г. Уфа, 2000 г), IV научно-технической конференции, посвященной 300-летию Инженерного образования в России, "Актуальные проблемы нефтехимии" (г. Москва, 2001 г), Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (г. Москва, 2001 г).

Публикации: По теме диссертационной работы опубликованы 2 статьи и 3 тезисов докладов на научных конференциях.

Объем и структура диссертации: Работа изложена на 128 стр. машинописного текста, включает 17 табл., 7 рис. и состоит из введения, 4 глав, выводов и списка литературы из 298 наименований.

алкилфенолы (ди-ВАФ). Развитие указанных превращений контролируется кислотностью реакционной среды, создаваемой Кт, соотношением Ф:олефин, температурой и специфическим строением промежуточных комплексов. Например, синтез ВАФ с применением $AlCl_3$, BF_3 , H_2SO_4 обычно сопровождается большим количеством побочных продуктов, в том числе смолистых веществ.

Из-за несовершенства анализа реакционной массы (алкилата) примерно до середины 80-х годов XX века кинетическое описание синтеза ВАФ оставалось приближенным: по убыванию концентрации олефина, Ф или накоплению суммы продуктов алкилирования с использованием для расчета констант скорости уравнений I или II порядков (исследования Е.П.Бабина, В.Г.Плюснина, Л.А.Потоловского, Л.Н.Шкарапуты и др.). Лишь недавно на основе современных достижений хроматографии разработаны (В.А. Заворотным) кинетические схемы (2 и 3) образования всей гаммы продуктов алкилирования, которые различаются для олефинов линейного (н. олефинов) и разветвленного (изоолефинов) строения:



2 молекулы изоолефина \rightarrow димеры изоолефинов + $\Phi \rightarrow$ 4-моно-АФ'
(трет.алкильные группы – производные димеров изоолефинов)

Эти схемы соответствуют получению преимущественно (до 90%) п-трет.-ВАФ на основе изоолефинов и о-втор.ВАФ (до 70%) с примесями п-втор.-ВАФ, ди-ВАФ и АФЭ – на основе н. олефинов. Найденные состав и строение продуктов алкилирования Φ н.- и изоолефинами обуславливают различие в свойствах указанных ВАФ и их поверхностно-активных производных.

На скорость образования продуктов алкилирования заметно влияет природа сульфокислотного Кт (табл. 1). Видно, что в гранулах гелеполимерного СФК (КУ-2) все реакции (особенно реакции ди-алкилирования Φ) идут медленнее, чем при катализе БСК (в реакторе смешения), и с меньшей E_a . Это обусловлено диффузионным ограничением подвижности реагирующих молекул внутри полимерного вещества ионитного Кт по сравнению с гомогенным раствором.

Таблица 1

Значения $k_i (\cdot 10^4)$ и E_a реакций алкилирования Φ изооктенами^{*)}
в присутствии БСК^{**)} и гелевого КУ-2х8чС^{***)} при $t = 80-120^\circ\text{C}$

k_i по схеме (3)	БСК		КУ-2х8чС	
	$K_i (100^\circ\text{C})$	$E_a, \text{кДж/моль}$	$k_i (100^\circ\text{C})$	$E_a, \text{кДж/моль}$
$k_{1,} \text{c}^{-1}$	15,2	53,7	10,4	41,6
$k_{3,} \text{c}^{-1}$	-	-	-	-
$k_{5,} \text{c}^{-1}$	16,6	51,8	8,50	35,8
$k_{1,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	3,49	15,4	1,50	13,5
$k_{2,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	4,31	32,5	1,71	24,6
$k_{3,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	-	-	-	-
$k_{4,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	0,200	47,3	0,068	32,7
$k_{5,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	0,0178	61,8	0,00439	411,9
$k_{6,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	0,0144	20,4	-	-
$k_{7,} \text{л/моль}\cdot\text{с}$	0,00104	42,1	-	-

Примечание: ^{*)} мольное отношение Φ : изооктены (диизобутилен) = 1:1;
^{**)} [БСК] = 0,5 моль/л, при превышении которой образуется в принятых условиях трет.С₄-АФ – продукт деструктивного алкилирования Φ ;
^{***)} [КУ-2х8чС] эквивалентна [БСК] с учетом обменной емкости СФК, равной 5,25 мг-экв/г.

Кроме того, СФК, как высокополярный полимер, сорбирует из реакционной среды преимущественно Φ , создавая его избыток, согласно данным П.С.Белова, К.Д.Коренева, у каталитически активных сульфогрупп (в отличие от промежуточных комплексов БСК· Φ ·олефин, в которых молярное отношение реагентов равно исходному). Повышение концентрации Φ внутри гранул СФК снижает скорость образования ди-ВАФ (k_4 , k_5) и побочных превращений изооктенов (k_6 , k_7).

Отмеченное по данным табл. 1 внутридиффузионное торможение реакций алкилирования при катализе КУ-2 уменьшается (о чем свидетельствует увеличение E_a на 4-19%), а их скорость значительно возрастает (в 1,6-5,8 раз) при осуществлении процесса в проточном реакторе. По всей вероятности, активность КУ-2 в этом случае возрастает вследствие направленной диффузии реагентов через полимерное вещество гранул Кт. Это способствует, во-первых, сдвигу равновесия реакций в сторону образования продуктов алкилирования, а, во вторых, более полному вовлечению в каталитический процесс сульфогрупп СФК.

Как установлено отечественными (В.А.Заворотным, К.Д.Корневым) и зарубежными (Н. Widdecke, J. Klein) исследователями, сульфогруппы, находящиеся вблизи друг друга в полимерном веществе Кт, оказывают кооперативное действие с локальным усилением кислотности реакционной среды (подобно кластерному катализу). Указанное кооперативное действие сульфогрупп СФК нарушается в присутствии влаги, которая снижает кислотность, ослабляет сольватацию молекулами Φ и увеличивает скорость гидролитического отщепления сульфогрупп при повышенной температуре.

Таким образом, алкилирование Φ олефинами с применением СФК – Кт позволяет, в отличие от ранее известных технологий, обеспечить одновременно гетерогенность процесса, высокую скорость и селективность образования ВАФ. Исторически сложившаяся предпочтительность этой технологии обусловлена также резким ужесточением в начале 60-х г.г. XX века требований к экологической безопасности химических производств и необходимостью создания многотоннажных установок, действующих по непрерывной технологии.

Глава 2: Улучшение качества (при катализе СФК) ВАФ и получаемых на их основе нефтехимических продуктов

В соответствии с изложенными выше представлениями о селективности катализа СФК алкилирование Ф смесью изоолефинов C_6-C_{12} разветвленного строения (широкой фракцией полимербензина) дает, по сравнению с применением БСК, алкилат с меньшим содержанием трет. C_4-C_5 -АФ – продуктов деструктивного алкилирования Ф, ди-ВАФ, а также парафинов и олигомеров олефинов (табл. 2). Применение этих ВАФ в синтезе этоксилатов позволило (по данным П.С.Белова, К.Д.Коренева и др.) увеличить поверхностную активность и моющее действие их водных растворов, в синтезе различных алкилфенольных присадок к смазочным маслам – повысить термостабильность и снизить коррозионное действие получаемых масел.

Таблица 2

Состав и свойства промышленных алкилфенолов, полученных алкилированием Ф полимербензином в присутствии БСК (в реакторе смешения) и КУ-2 (в проточном реакторе)

Показатели качества	Катализаторы	
	КУ-2	БСК
Внешний вид	темно-желтая или коричневая маслянистая жидкость	темно-коричневая или черная маслянистая жидкость
Т.вспышки в закрытом тигле, °С	90-105	≥ 130
Плотность при 20 °С, кг/м ³	0,910-0,918	0,938-0,945
Вязкость при 100 °С, мм ² /с	5,2-5,4	5,8-6,0
Содержание фенола, % мас.	0,7-1,5	0,4-0,6
Фракционный состав:		
- начало кипения, °С	163-170	176-178
- до 250°С отгоняется, % мас., в т.ч. растворяется в растворе Кляйзена*), % мас.	23,7-26,3 9,4-11,2	6,5-8,3 4,0-4,8
- отгоняется от 250 до 320°С, % мас., в т.ч. растворяется в растворе Кляйзена*), % мас.	45,2-47,6 44,1-44,9	86,1-89,5 86,0-89,2
- кубовый остаток (> 320°С),		

% мас.	27,8-29,4	4,5-5,1
--------	-----------	---------

Примечание: *) Раствор Кляйзена – 50%-ный водно-метанольный раствор, содержащий 50 г КОН/л.

Отмеченное сокращение количества побочных превращений олефинов при получении ВАФ даже на основе широких фракций непредельных углеводородов сделало более эффективным использование однородного олефинового сырья: вместо полимербензина, выкипающего от 80 до 210°C и содержащего ~ 80-85% непредельных углеводородов, стали применять относительно узкокипящие тримеры пропилена (120-165°C), содержащие до 98,5 % мас. олефинов; вместо линейных

Таблица 3

Состав и свойства промышленных алкилфенолов, полученных алкилированием Ф различными олефинами в присутствии КУ-2 (в проточном реакторе)

Показатели качества	Олефины – алкилирующие агенты			
	Полимербензин	Тримеры пропилена		Олигомеры этилена C ₈ -C ₁₀
		недистиллированные ВАФ	дистиллят ВАФ	
Внешний вид	темно-желтая или светло-коричневая маслянистая жидкость		бесцветная или светло-желтая маслянистая жидкость	
Т. вспышки в закрытом тигле, °С	≥ 130	≥ 130	≥ 140	≥ 130
Плотность при 20 °С, кг/м ³	938-945	≥ 940	≥ 940	933-937
Вязкость при 100°C, мм ² /с	5,8-6,0	≤ 5,8	≥ 5,6	3,6-3,8
Содержание фенола, % мас.	0,4-0,6	0,4-0,6	≤ 0,1	0,2-0,7
Фракционный состав				
- начало кипения, °С	176-178	175-178	210-215	178-180
- до 250 °С отгоняется, % мас.,	6,5-8,3	≤ 2,5	≤ 0,5	≤ 0,5
- отгоняется от 250 до 320 °С, % мас.,	86,1-89,5	≥ 95,0 ^{*)}	≥ 98,0 ^{*)}	75-78
- кубовый остаток (>320°C), % мас.	4,5-5,1	≤ 3,0 ^{**)}	≤ 2,0 ^{**)}	22-25

Групповой состав, % мас.:				
- моно-ВАФ	86,0-89,2	95,0	98,0	5-78
- ди-ВАФ	4,5-5,1	3,0	1,8	22-25
- C ₄ -C ₆ -АФ	4,0-4,8	1,9	≤ 0,2	0,0
- нейтральные примеси (в т.ч. алкилфениловые эфиры)	2,8-3,6	≤ 0,1	0,0	≤ 0,2

Примечание: *) фракция 250-330°C, **) фракция выше 330°C.

олефинов, получаемых термическим крекингом н. парафинов и содержащих не только моноолефины (78-85%), но и диены (до 3%), - олигомеры этилена, почти полностью состоящие из моноолефинов. Это еще в большей степени улучшило качество различных ВАФ (табл. 3), особенно после их вакуумной дистилляции (до уровня международных стандартов).

Глава 3: Совершенствование промышленной технологии каталитического синтеза ВАФ с применением СФК

Первые лабораторные опыты по алкилированию Ф олефинами, проведенные в 1952-1953 г.г. специалистами Великобритании и США (J.N.Groves, G.F.D'Alelio, B.Loev et al.) в реакторе смешения, лишь демонстрировали активность СФК в качестве Кт. В 1956-1958 г.г. В.И.Исагулянц не только публикует результаты алкилирования Ф диизобутиленом в проточном реакторе со стационарным слоем КУ-2 и рециркуляцией алкилата, но горячо пропагандирует (при поддержке научно-технической общественности) экологические и технологические преимущества данной технологии; организует в 1959 г. ее опытно-промышленную проверку на Ярославском НПЗ им. Д.И.Менделеева (Я.Е.Вертлибом и др.), в 1959-1960 г.г. на предприятии "Ока" г. Дзержинска (Г.А.Ивановым). Это ускорило проектирование и строительство установок производства ВАФ с применением СФК.

В 1962-1963 г.г. при строительстве цеха присадок к смазочным маслам на Новогорьковском НПЗ в соответствии с данными Львовского филиала УкрНИИ-проекта, предусматривавшими две альтернативных технологии ВАФ (с приме-

нием БСК или КУ-2), была введена в эксплуатацию в основном усилиями П.С.Белова и З.А.Бернадюка головная промышленная установка катализа СФК. Смесь Ф и полимербензина готовили при нагревании до 70°C в мешалке, затем прокачивали через теплообменник (повышение t до 130-135°C) и пустотелый цилиндрический реактор (при $t \leq 140$ °C, $P \leq 0,2$ МПа), заполненный предварительно осушенным КУ-2, со скоростью 0,3-0,4 м³/т Кт. На выходе из реактора алкилат подвергали отгонке от непрореагировавших полимербензина и Ф, выделяя остаток – целевой ВАФ, почти не содержащий ди-ВАФ. Применение моно-ВАФ для получения присадки ЦИАТИМ-339 к смазочным маслам ускорило процессы сульфидирования и омыления сульфидов ВАФ гидроксидом Ва, улучшила качество присадки.

К концу 60-х годов по этой, ставшей типовой, технологии (принципиальная схема – на рис. 1) были построены и пущены установки алкилирования Ф полимербензином мощностью 5-10 тыс.т ВАФ каждая на НПЗ в г.г.: Ангарске, Новокуйбышевске, Новополоцке, Омске, Перми, Сумгаите, Уфе, Фергане, Ярославле. Установки несколько отличались по комплектации вспомогательного оборудования (дистилляции алкилата, насосов и др.), расходу сырья и уровню обслуживания, что отразилось на величине съема ВАФ с 1 реактора и 1 т КУ-2 (табл. 4). Наиболее экономично работали установки на Новогорьковском и Новокуйбышевском НПЗ, лучшие по качеству ВАФ получали на Новокуйбышевском и Омском НПЗ. После 1993 г. производительность этих установок резко уменьшилась (некоторые были даже остановлены) из-за сокращения потребности в отечественных присадках к смазочным маслам.

Линейные ВАФ на основе C₆-C₁₀-фракции олефинов термического крекинга н.парафинов были получены К.Д. Корневым, О.Н. Цветковым, Е.В.Лебедевым с применением КУ-2 в 1967 г. на Дрогобычском опытном заводе, где с 1969 г. стали вырабатывать до 150 т/г ВАФ на основе C₁₂-C₁₈-фракции тех же олефинов в производстве алкилсалицилатной присадки МАСК. В 1973 г. для получения подобных ВАФ (~ 10 тыс.т/год) на основе C₁₆-C₁₈-фракции олигомеров этилена по

проекту Львовского филиала ВНИИПКНефтехим на Ново-Куйбышевском НПЗ была построена и пущена установка алкилсалицилатных присадок Детерсол.

В связи с поставкой влажных (до 60% мас.) партий КУ-2х8, их подготовка в качестве Кт (высушивание) выполнялась при помощи различных технологий: продувкой загруженного в реактор СФК горячим инертным газом с $t \leq 140$ °С, предварительной подсушкой на воздухе в виде слоя на поддонах (иногда подогреваемых) с последующей продувкой газом в реакторе – на большинстве установок, или

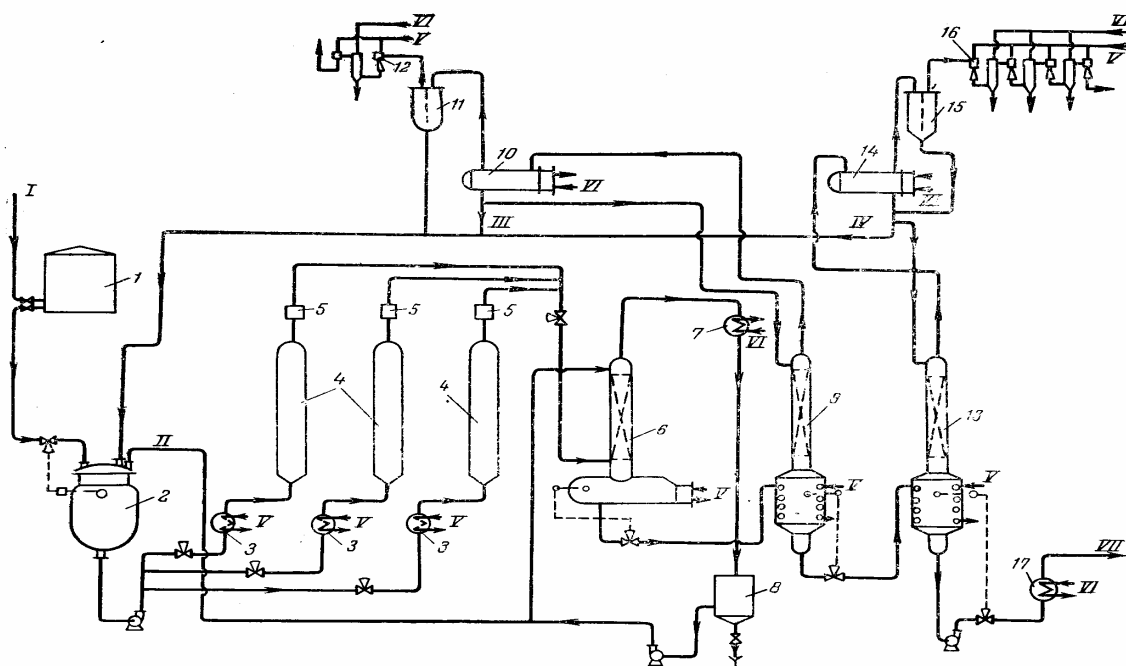


Рис. 1. Технологическая схема установки алкилирования фенола полимербензином на ПО "Горькнефтеоргсинтез.

1. Емкость для полимербензина; 2. Емкость для сырьевой смеси; 3. Подогреватели; 4. Реакторы; 5. Фильтры; 6. Атмосферная колонна; 7, 10, 14. Конденсаторы-холодильники; 8. Приемник-отстойник для отгона полимербензина; 9. Колонна с неглубоким вакуумом; 11, 15. Каплеотбойники; 12, 16. Вакуум-эжекторные системы; 13. Вакуумная колонна; 17. Холодильник для ВАФ.

I – сырьевая смесь, II, III, IV – отгоны из колонн, V – пар, VI – вода, VII – ВАФ.

обработкой в реакторе парами полимербензина до отсутствия влаги в его конденсате – на Ангарском НПЗ. В первом варианте высушивание продолжалось 10-15 суток до остаточной влажности Кт $\leq 10\%$ мас., во втором – 1-2 суток до остаточной влажности $\leq 3\%$ мас. Ф и полимербензин не осушались.

Иной, более правильный с позиций теории катализа СФК (глава 1), подход к подготовке Кт и сырья используется на установке алкилирования Ф тримерами пропилена, построенной на ПО "Нижнекамскнефтехим" в 1981 г. по лицензии немецкой фирмы "UDHE". СФК поставляется в сухом виде в герметичной таре, загружается в реактор пневмотранспортом, а Ф доосушается (до остаточной влажности $\leq 0,2\%$ мас.) азеотропной отгонкой воды с тримерами пропилена. Это обеспечивает проведение процесса алкилирования при $t \sim 95-105$ °С. Полученный ал-

Таблица 4

Показатели работы установок алкилирования Ф полимербензином в присутствии КУ-2 (данные 1981 г.)

НПЗ	Производство ВАФ		Расход сырья, т/т ВАФ			Съем ВАФ, т/т Кт	Состав ВАФ, % мас.			Система дистилляции алкилата
	т/г	т/реактор в сутки	Ф	Полимербензин	КУ-2		трет. С ₄ -С ₅ -АФ	моно-ВАФ	ди-ВАФ + моно-ВАФ ^{*)}	
Ангарский	8093	6,9	0,433	0,592	0,00126	791,9	10,8	78,9	10,3	Периодическая в 2-х кубах
Новогорьковский	10021,4	9,9	0,405	0,612	0,00112	893,2	13,0	8,0	9,0	Непрерывная в 1 колонне и 2-х кубах
Новокуйбышевский	9709	10,0	0,413	0,572	0,00150	664,5	6,7	84,7	8,6	Непрерывная в 3-х колоннах
Новополоцкий	10724	8,1	0,397	0,571	0,00190	525,7	17,9	78,2	3,9	Непрерывная в 1 колонне и 2-х кубах
Омский	7143	7,9	0,694	0,795	0,00221	452,1	6,3	79,8	13,9	То же
Уфимский (им. XXII съезда)	6965	6,7	0,399	0,805	0,00210	447,0	23,8	69,8	6,4	То же
Ферганский	7928	8,7	0,396	0,654	0,00194	514,8	17,2	73,0	10,8	Непрерывная в 3-х кубах

Примечание: ^{*)} моно-ВАФ в данном случае содержит в алкильной группе 12-16 атомов С.

килат дистиллируют с отбором в I колонне непрореагировавших тримеров пропилена (при атм. давлении), во II колонне – Ф, в III колонне – целевых моно-ВАФ. (при остаточном давлении ≤ 10 мм рт.ст.); кубовый остаток подвергают вакуумной дистилляции в пленочном испарителе с отбором небольшого количества ди-ВАФ. Реакции Ф с олефинами протекают, согласно термодинамическим расчетам и экспериментальным данным, с выделением теплоты $\sim 84-96$ кДж/моль. Учитывая невысокую термохимическую стабильность СФК, обусловленную их десульфированием уже при $t > 100^\circ\text{C}$ и малую теплопроводность (на уровне большинства органических полимеров, т.е. $\leq 0,003$ кал/см.с. $^\circ\text{C}$), особое внимание при конструировании промышленных реакторов алкилирования Ф олефинами уделялось отводу теплоты этой экзотермической реакции. При недостаточно эффективном отводе теплоты $t^\circ\text{C}$ реакции повышается даже внутри одной гранулы СФК, не говоря уже о плотном слое Кт. Повышение $t^\circ\text{C}$ увеличивает скорость алкилирования, т.е. скорость образования ВАФ, и, соответственно, выделение дополнительного количества теплоты, что ведет к дальнейшему подъему $t^\circ\text{C}$ процесса. В результате такого увеличения $t^\circ\text{C}$ активизируется процесс десульфирования СФК и снижается его каталитическое действие.

Первоначально применявшиеся конструкции реакторов алкилирования представляли собой пустотелые аппараты колонного типа (рис. 2), заполненные слоем СФК ($d_{\text{гранул}} = 0,1-1,25$ мм). Данный тип конструкции реактора не учитывал рассмотренную выше возможность саморазогрева реакционной системы под влиянием теплоты экзотермической реакции, и позднее, в целях усовершенствования, для отвода теплоты в среднюю часть колонного реактора установили внутренний змеевик (рис. 3), который несколько уменьшил нежелательный перегрев СФК.

Экспериментальное исследование (Л.Н.Шкарапута, Е.В.Лебедев и др.) температурных и концентрационных полей в промышленном реакторе колонного типа показало, что локальный перегрев (до 180°C) является его неизменным атрибутом. Поэтому представлялось оправданным подразделить реактор на несколько секций, в каждой из которых можно поддерживать необходимую плотность теплоотвода. Было разработано реакционное устройство (рис. 4), в котором теплота эк-

зотермической реакции отводится с помощью горизонтально расположенных (перпендикулярно направлению движения реакционной смеси) и равномерно распределенных в объеме змеевиков. Дозированная подача в змеевики охлаждающего агента (воды, масла или ВАФ) позволяет управлять профилем температур в реакторе. С применением математического моделирования были определены оптимальные условия алкилирования Ф фракцией C_{12} - C_{18} -олефинов крекинга н. парафинов и алгоритм автоматического регулирования процесса. В условиях опытного производства показано, что в реакторе данной конструкции удается реализовать квазиизотермический режим работы, при котором срок службы СФК возрастает примерно в 3 раза. Однако регулирование процесса алкилирования стало более сложным, выгрузка Кт и его загрузка в реактор затруднены.

Эффективный отвод теплоты реакции достигается при проведении процесса алкилирования во взвешенном слое КУ-2 (рис. 5), когда каждая гранула Кт интенсивно омывается потоком реакционной смеси, поглощающим выделяющуюся при экзотермической реакции теплоту. Однако при первой же попытке осуществления такой технологии на опытной установке (Г.А.Ивановым) выяснилась склонность гранул СФК к истиранию с образованием большого количества пылевидных частиц, которые трудно удержать в реакторе при необходимой высокой линейной скорости потока реакционной смеси. Тем не менее, интерес к алкилированию во взвешенном слое СФК еще некоторое время поддерживался в лабораторных исследованиях (Суховерховой Л.В. и др.), хотя этот режим так и не был реализован на промышленных установках.

Отвод теплоты экзотермической реакции алкилирования Ф олефинами можно регулировать скоростью подачи реакционной смеси через плотный слой СФК, поддерживая рост конверсии олефинов в пределах 1-4%, а повышение $t^{\circ}C$ при этом $\leq 1^{\circ}C$ (Пат. США 3257467, 1960 г.). Реализация данного способа требует, однако, значительного увеличения объема Кт и, соответственно, размеров реактора. По своей сущности это предложение подобно другому (Авт. свид. 445639, 1973 г.), сочетающему проведение процесса в присутствии ароматических соединений,

в том числе избытка Φ , при подаче реакционной смеси, обеспечивающей подъем $t^{\circ}\text{C}$ в слое СФК со скоростью $10\text{-}30^{\circ}\text{C}/\text{ч}$.

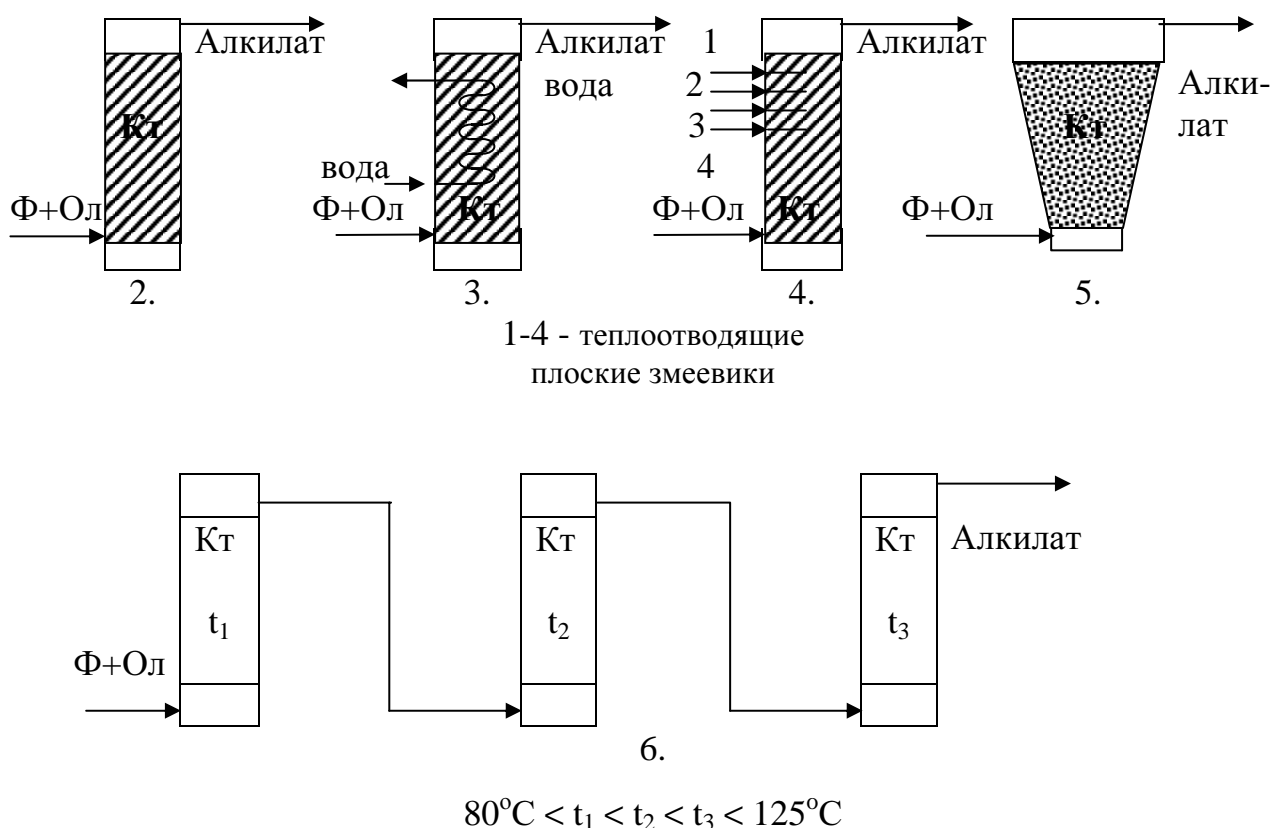


Рис. 2-6. Эволюция конструкций реакторов алкилирования в производстве ВАФ

В конечном итоге, при промышленной реализации, в том числе на закупленной по импорту установке производства изонилфенолов на ПО "Нижнекамскнефтехим", применяется более простой способ (Пат. США 3422157, 1969 г.). Согласно этому способу в первом по ходу реакционной смеси реакторе (или нескольких реакторах) с плотным слоем СФК (рис. 6) поддерживают относительно невысокую $t^{\circ}\text{C}$ ($85\text{-}95^{\circ}\text{C}$), достигая лишь $50\text{-}60\%$ -ной конверсии олефинов, а во втором (или последующих) реакторе (реакторах) t повышают до 105°C и более, добиваясь практически полной конверсии сырья при относительно меньшем выделении теплоты экзотермической реакции.

Глава 4: Перспективы развития технологии катализа СФК в производстве ВАФ

Повышение производительности катализа СФК сдерживается недостаточно высокой проницаемостью для молекул олефинов, Ф и ВАФ гранул гель-полимерного КУ-2. В связи с этим более перспективны пористые СФК, например, КУ-23 (теперь КСМ-2), гранулы которых построены из агломератов гель-полимерных сферических микрочастиц размером 300-1000 Å и содержат поры от 100 до нескольких тысяч Å.

В табл. 5 приведены константы скорости k_n образования АФЭ (и их деалкилирования), моно-о- и п-втор.-АФ, изомерных ди-втор.-АФ (по схеме 2) при алкилировании Ф н. деценом (1:1, моли, $t = 80^\circ\text{C}$) на различных модификациях КУ-23, КСМ-2, Lewatit-SPC-108 BG (Германия) и гелеполимерном КУ-2x8чС (в проточном реакторе). Видно, что в присутствии пористых СФК значения k_n при 80°C увеличиваются в 20-30 раз по сравнению с гелевым КУ-2x8чС. В то же время отличия в активности разных модификаций пористых СФК невелики, но с ростом их уд. поверхности (S) снижается соотношение скорости моно- и диалкилирования Ф, описываемой выражением $(k_2 + k_3)/(k_5 + k_6 + k_7)$, повышается относительная скорость образования моно-о-АФ (k_2/k_3). По величине указанных соотношений, т.е. селективности каталитического действия, КСМ-2 кл. А и Lewatit-SPC-108 BG следует отнести к пористым СФК, имеющим небольшую степень сшивки макромолекул.

Другой путь повышения проницаемости гранул Кт состоит в нанесении полимерных сульфокислот на пористую подложку. Один из подобных Кт, "Фталосорб", получен С.В. Мещеряковым с сотрудниками последовательной термической поликонденсацией фталевого ангидрида в порах гранулированного алюмосиликата и сульфированием образовавшихся полифениленкетон. Термостабильность "Фталосорба" составляет $\geq 180^\circ\text{C}$.

Во избежание развитого десульфирования СФК следует совершенствовать

Таблица 5

Константы скорости реакций ($k_n \cdot 10^4$) алкилирования Φ н. децемом (1:1, моли) в присутствии различных пористых и гелевого СФК ($t = 80^\circ\text{C}$).

k_n по схеме (2)	СФК					
	КУ-23 10/60	КУ-23 15/100	КУ-23 30/100	КСМ-2, кл. А	Lewatit SPC-108 BG	КУ-2x8 чС
$k_{-1}, \text{с}^{-1}$	104	104	105	90,6	139	3,84
$k_1, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	71,9	72,8	74,2	61,4	90,2	1,99
$k_2, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	40,6	43,9	48,5	31,3	43,5	1,44
$k_3, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	22,2	21,5	20,6	19,3	24,3	0,98
$k_5, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	2,71	3,75	5,03	2,21	2,78	0,074
$k_6, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	1,92	2,89	3,78	1,68	1,98	0,0542
$k_7, \text{л/моль}\cdot\text{с}$	3,65	4,89	6,04	2,66	3,67	0,0848
k_{-1}/k_1	1,45	1,43	1,42	1,48	1,54	1,93
k_2/k_3	1,83	2,04	2,35	1,62	1,79	1,47
$\frac{k_2 + k_3}{k_5 + k_6 + k_7}$	7,61	5,67	4,65	7,73	8,04	11,4
Свойства СФК:						
- диаметр гранул, мм	0,6-1,0	0,6-1,0	0,6-1,0	0,6-2,0	0,6-2,0	0,6-1,0
- СОЕ ^{*)} , мг-экв/г	4,96	4,26	4,17	4,61	5,18	5,09
- уд. поверхность (S), м ² /г	12,8	27,8	45,8	13,9	19,3	0,35
- объем пор (W_0), см ³ /г	0,232	0,379	0,616	0,264	0,743	0,054
- средний радиус пор в набухшем СФК, Å	390	417	320	418	570	260

Примечание: ^{*)} СОЕ – статическая обменная емкость.

методы его подготовки к катализу, в частности, удаления влаги. Вместо термических методов высушивания СФК необходимо использовать экстракционные, например, извлечение воды спиртами $\text{C}_1\text{-C}_3$ или Φ . Такую обработку СФК осуществляют при температуре $30\text{-}80^\circ\text{C}$, затрачивая на обезвоживание одного объема K_t примерно 10 объемов указанных экстрагентов и достигая остаточного содержания влаги $\leq 1\%$ мас.

Следует отметить, что экстракционная обработка метанолом способна извлекать из СФК не только влагу, но и примеси низкомолекулярных продуктов полимеризации стирола и дивинилбензола. Кроме того, тем же путем можно извлекать из СФК смолистые продукты, которые образуются при побочных превращениях олефинового сырья и примесей, содержащихся в Ф, в процессе его алкилирования и блокируют каталитически активные сульфогруппы. Подобные смолистые продукты являются результатом превращений примесей (α -метилстирола, ацетофенона, оксида мезитила и др.), которые содержатся в Ф, полученном, как правило, разложением гидропероксида изопропилбензола. Эти превращения происходят при очистке Ф в присутствии СФК, осуществляемой в промышленном масштабе на Уфимском заводе синтетического спирта.

Таким образом, периодическая обработка СФК, например, метанолом при производстве ВАФ поможет не только смягчить условия обезвоживания Кт, сократив до минимума отщепление сульфогрупп, но и способствовать восстановлению его активности и продлению срока службы. При осуществлении указанного метода подготовки СФК-Кт будут получаться (после отгонки метанола) в небольшом количестве отходы смолистых продуктов, которые можно использовать как вяжущее вещество, по аналогии с битуминозными нефтями, для укрепления грунта в дорожном строительстве.

Отработанный СФК, вместо практикуемого в настоящее время захоронения, следует рекомендовать к пиролитической переработке в беззольный углеродный сорбент или вторичной переработке в пластмассовые изделия. Организация производства дистиллированных моно-ВАФ будет сопровождаться получением ди-ВАФ, полиэтоксилаты которых являются высокоэффективными деэмульгаторами водо-нефтяных промысловых эмульсий.

ВЫВОДЫ:

1. Выполнен ретроспективный анализ истории развития теории и практики синтеза ВАФ и нефтехимических продуктов на их основе, который показал, что применение полимерных СФК по сравнению с другими Кт процесса алкилирования фенолов высшими олефинами (H_2SO_4 , БСК, алюмосиликатами и т.д.) является законо-

мерным этапом его совершенствования, обеспечивая более высокое качество продуктов, более высокую производительность и экологическую безопасность промышленных установок.

2. Алкилирование фенолов высшими олефинами в присутствии СФК – Кт увеличивает выход целевых ВАФ (более 95%) и сокращает образование побочных продуктов. Это повышает эффективность вовлечения в производство ВАФ более однородного олефинового сырья (олигомеров пропилена и этилена), чем применявшиеся ранее широкие фракции полимербензина и олефинов крекинга парафинов, с значительным улучшением качества ВАФ и получаемых на их основе водо- и маслорастворимых ПАВ.

3. При рассмотрении истории создания отечественных промышленных установок производства ВАФ с применением СФК – Кт установлено, что потенциальные преимущества этой технологии используются далеко не полностью из-за невысокой эффективности подготовки Кт и сырья, несоблюдения оптимальных параметров процесса алкилирования, несовершенства оборудования для дистилляции (ректификации) алкилата, недостаточного уровня автоматизации управления работы установки и т.п. В то же время на установках Новогорьковского и Новокуйбышевского НПЗ указанные недостатки сведены к минимуму.

4. Проанализирована эволюция конструкций реактора алкилирования и выбора оптимальных параметров их работы. Наиболее совершенная технология состоит в проведении процесса в каскаде проточных реакторов с неподвижным слоем полностью высушенного СФК - Кт и постепенным (регулируемым) повышением в нем температуры реакции до ~ 105-125°C, максимум до 135°C (на короткий промежуток времени). Эта технология осуществляется на закупленной по импорту установке получения изо-С₉-АФ на АО "Нижнекамскнефтехим".

5. Выявлены перспективы совершенствования технологии ВАФ с применением СФК - Кт, которые могут быть реализованы применением их пористых модификаций или полимерных сульфокислот, нанесенных на пористый инертный носитель (взамен гельполимерного ионита); использованием "мягкого" режима высушивания и регенерации Кт с помощью полярного органического растворителя; повы-

шением уровня автоматизации работы промышленных установок; утилизацией отработанного Кт и небольшого количества побочных продуктов (ди-ВАФ и продуктов, образующихся при подготовке и регенерации Кт и т.д.).

Осуществление перечисленных предложений позволит повысить экономическую эффективность производства ВАФ и сделать его практически полностью безотходным.

Основное содержание работы изложено в следующих публикациях:

1. Тополук Ю.А., Коренев К.Д., Заворотный В.А. История создания и развития производства алкилфенолов с применением сульфокатионита–катализатора // Наука и технология углеводородов. – 2001. - № 3 (16). – С. 27-33.
2. Заворотный В.А., Тополук Ю.А., Коренев К.Д., Коренев Д.К., Бенцианов О.И. Твердые полимерные сульфокислоты как катализаторы процессов алкилирования // Наука и технология углеводородов. – 2001. - № 3 (16). - С. 7-17.
3. Тополук Ю.А., Мещеряков С.В., Заворотный В.А. Становление и развитие производства алкилфенолов с применением сульфокатионитов–катализаторов. // Тезисы докладов I Всероссийской научно-практической конференции "Современные проблемы истории естествознания в области химии, химической технологии и нефтяного дела". – Уфа, 2000. - С. 63.
4. Тополук Ю.А., Заворотный В.А., Коренев К.Д. Развитие ионитного катализа в производстве высших алкилфенолов – полупродуктов для синтеза водо- и масло-растворимых ПАВ. // Тезисы докладов IV научно-технической конференции "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России". – Москва, 2001. – С. 22.
5. Тополук Ю.А., Заворотный В.А., Мещеряков С.В. Экология производства высших алкилфенолов – полупродуктов синтеза поверхностно-активных веществ. // Тезисы докладов Российской конференции "Актуальные проблемы нефтехимии" (с международным участием). – Москва, 2001. – С. 311.

Соискатель

Ю.А.Тополук