

УДК 547.313:542.97

## ВЫБОР УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХРОМ-ПИРРОЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Т.М. Зильберштейн, В.А. Кардаш, В.В. Суворова, А.К. Головки\*

ООО «Научно-исследовательская организация Сибур-Томскнефтехим» (НИОСТ), г. Томск

\*Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

E-mail: ztm@niost.ru

*Рассмотрено влияние температуры, концентрации катализатора и других параметров на активность и селективность хром-пиррольного катализатора реакции тримеризации этилена, а также на технико-экономические параметры будущего процесса получения гексена-1 по указанной реакции. Выбраны предпочтительные условия проведения процесса. Предложен способ удаления остатков катализатора из побочных продуктов процесса тримеризации этилена.*

### Ключевые слова:

*Тримеризация этилена, гексен-1, хром-пиррольный катализатор, селективность катализатора.*

### Key words:

*Ethylene trimerization, hexene-1, Cr-pyrrole catalyst, catalyst selectivity.*

### Введение

Динамичный рост мирового производства полиэтилена определяет высокий спрос на сомомеры. Традиционный способ получения альфа-олефинов – олигомеризация этилена. Большинство действующих в настоящее время промышленных процессов олигомеризации этилена дают в качестве продуктов широкий спектр олефинов от  $C_4$  до  $C_{18}$  и более тяжелых. Области применения образующихся алкенов различны. Наиболее востребованы так называемые сомономерные альфа-олефины – бутен-1, гексен-1 и октен-1. Это связано с их использованием в производстве полиэтилена. Также значительна потребность в дещене-1, который служит сырьем для получения синтетических моторных масел. Спрос на прочие олефины значительно ниже. Более подробно данная тема описана в обзоре процессов олигомеризации этилена [1]. В настоящее время гексен-1 является крупнотоннажным полупродуктом органического синтеза. Он находит применение, главным образом, как сомономер в производстве полиэтилена низкого давления и линейного полиэтилена пленочных марок.

Такая ситуация способствовала поиску альтернативных путей получения  $\alpha$ -олефинов, позволяющих селективно получать наиболее ценные из них. В частности, открытая еще в 60-х гг. прошлого века реакция селективной тримеризации этилена в гексен-1 была доведена компанией Phillips Petroleum до промышленной реализации в 2004 г. Катализатор Phillips представляет собой смесь нестехиометрического состава. Он готовится из этилгексаноата хрома (III) ( $Cr(EN)_3$ ), 2,5-диметилпиррола (ДМП), триэтилалюминия (ТЭА) и галогенсодержащего сокатализатора диэтилалюминийхлорида (ДЭАХ). Типичное соотношение компонентов составляет 1:3:8:11 или 1:3:6,5:5. [2]. Нами разработан усовершенствованный способ приготовления катализатора тримеризации этилена [3], схожего по компонентному со-

ставу с катализатором Phillips, однако обладающего намного более высокой активностью и благодаря этому способного обеспечивать высокую производительность при значительно более низком давлении этилена. Такой катализатор может быть использован в промышленном процессе получения гексена-1. Преимущество разработанного катализатора, как ожидается, позволит обеспечить улучшение технико-экономических характеристик процесса по сравнению с реализованными технологиями.

Целью данной работы являлось выявление факторов, определяющих селективность и продуктивность разработанного катализатора тримеризации этилена для последующего выбора оптимальных условий проведения реакции, а также выбор технических решений для разделения целевого и побочных продуктов.

### Материалы и методы исследования

Для проведения экспериментов использовалась установка на базе автоклава реактора, снабженная термостатом, линиями дозировки этилена и водорода через регуляторы расхода, линиями подачи водорода, азота, линией вакуумирования, а также системой управления с интерфейсом на базе компьютера. Схема установки приведена на рис. 1.

Катализатор готовился согласно ранее описанному улучшенному методу, с использованием соотношения  $Cr(EN)_3:ДМП:ТЭА:ДЭАХ=1:5:36:14$  [3].

Реактор высушивали при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  в токе азота, затем вакуумировали и заполняли водородом. При проведении реакции в периодическом режиме циклогексан (200 мл) добавляли с помощью дозирочного насоса в атмосфере водорода. Растворитель насыщали водородом при атмосферном давлении и желаемой температуре реакции. Раствор катализатора в циклогексане (2 мл, 6 мкмоль Cr) вводили с помощью шприца в реактор в противотоке водорода. Этилен быстро добавлялся для создания

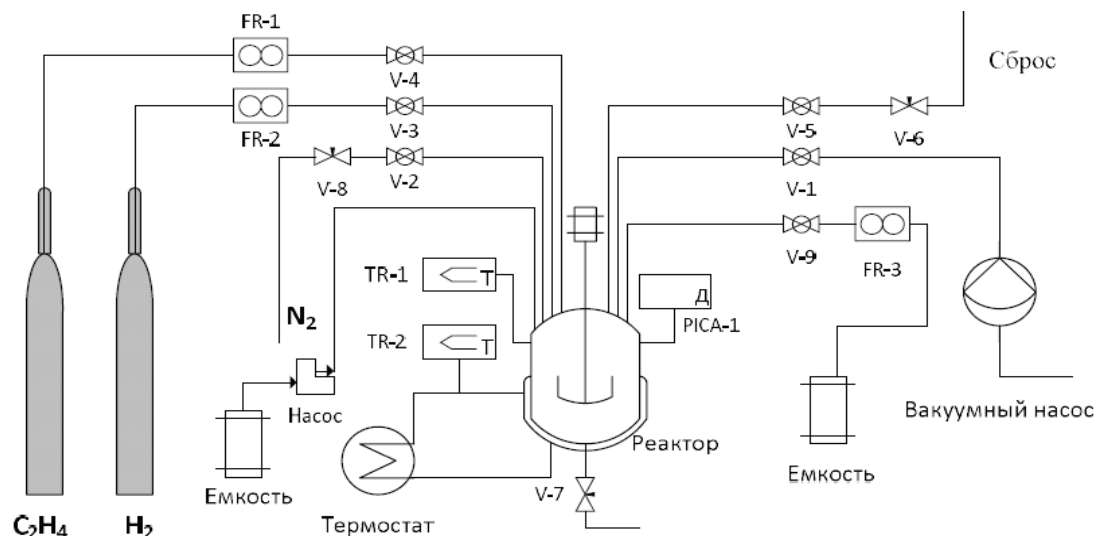


Рис. 1. Схема реакторной установки: V – клапаны; TR – датчики температуры; PICA – датчик давления; FR – регуляторы расхода

желаемого давления, затем этилен дозировали так, чтобы поддерживать давление постоянным. В ходе реакции проводилось перемешивание со скоростью 800 об/мин. Температура в реакторе поддерживалась постоянной с помощью автоматической системы. Пробоотбор производили через донный клапан в ходе реакции.

При проведении реакции в непрерывном режиме осуществлялась непрерывная подача насосом раствора катализатора с концентрацией 0,08 ммоль Cr/л, и выгрузка реакционной смеси через регулятор расхода FR-3 под избыточным давлением этилена в реакторе, так, чтобы потоки в реактор и из реактора были уравновешены.

Анализ реакционной смеси производился на хроматографе Agilent 7890A с пламенно-ионизационным детектором. Испарение пробы проводилось в испарителе для работы с капиллярными колонками G3440A 113. Температура испарителя – 240 °C; давление – 111 КПа; обдув септы – 0,05 мл/с; деление потока 200:1. Разделение смеси компонентов проводилось на капиллярной колонке HP-5 неполярного типа, длиной 30 м, внутренним диаметром 0,32 мм, толщина слоя фазы – 0,25 мкм. Условия анализа: газ-носитель – гелий, программируемый нагрев колонки от 50 до 120 °C со скоростью 7 °C/мин., от 120 до 280 °C со скоростью 30 °C/мин.

#### Результаты и обсуждение

Изучение реакции в диапазоне температур от 30 до 70 °C показало слабую зависимость активности катализатора от температуры, как видно из данных по массе этилена (E), прошедшего через расходомер в ходе реакции (рис. 2). Увеличение скорости реакции с ростом температуры компенсируется одновременным снижением концентрации этилена в растворе. При температурах 70 °C и выше активность катализатора снижается, ускоряется его деградация.

Ввиду того, что реакция тримеризации этилена сопровождается выделением значительного количества тепла (77,2 кДж/моль этилена), требуется тщательно контролировать температуру процесса, не допуская ее превышения. В то же время отбор тепла реакции легче обеспечить при повышенной температуре, т. к. для конечного сброса тепла может быть использована обратная вода. Таким образом, наиболее предпочтительным вариантом температурного режима реакции является ее проведение при 60...65 °C.

Используемое давление этилена влияет на его концентрацию в растворе, поэтому с повышением парциального давления этилена возрастает скорость реакции и активность катализатора. Однако повышение давления процесса ведет к увеличению капитальных затрат на оборудование из-за большей требуемой толщины стенок. Кроме того, увеличение скорости реакции с ростом давления приводит к росту тепловыделения и предъявляет повышенные требования к устройствам для отвода тепла реакции. Следует отметить, что благодаря быстрой деградации катализатора при температурах свыше 90 °C, для данного процесса невозможно потенциально опасная ситуация неконтролируемого разогрева и ускорения реакции.

Образующийся в ходе реакции гексен-1 способен конкурировать с этиленом при координации с каталитическим центром, благодаря чему протекает побочная реакция со-тримеризации одной молекулы гексена-1 и двух молекул этилена. При этом образуется смесь изомерных деценов. Поэтому повышение давления этилена, при постоянстве концентрации гексена и прочих параметров, ведет к увеличению селективности реакции. Напротив, увеличение концентрации гексена приводит к обратному эффекту. Поэтому проведение реакции при высоких концентрациях гексена-1 нежелательно. С другой стороны, чем выше конечная концентрация гексена-1, тем меньше энергозатра-

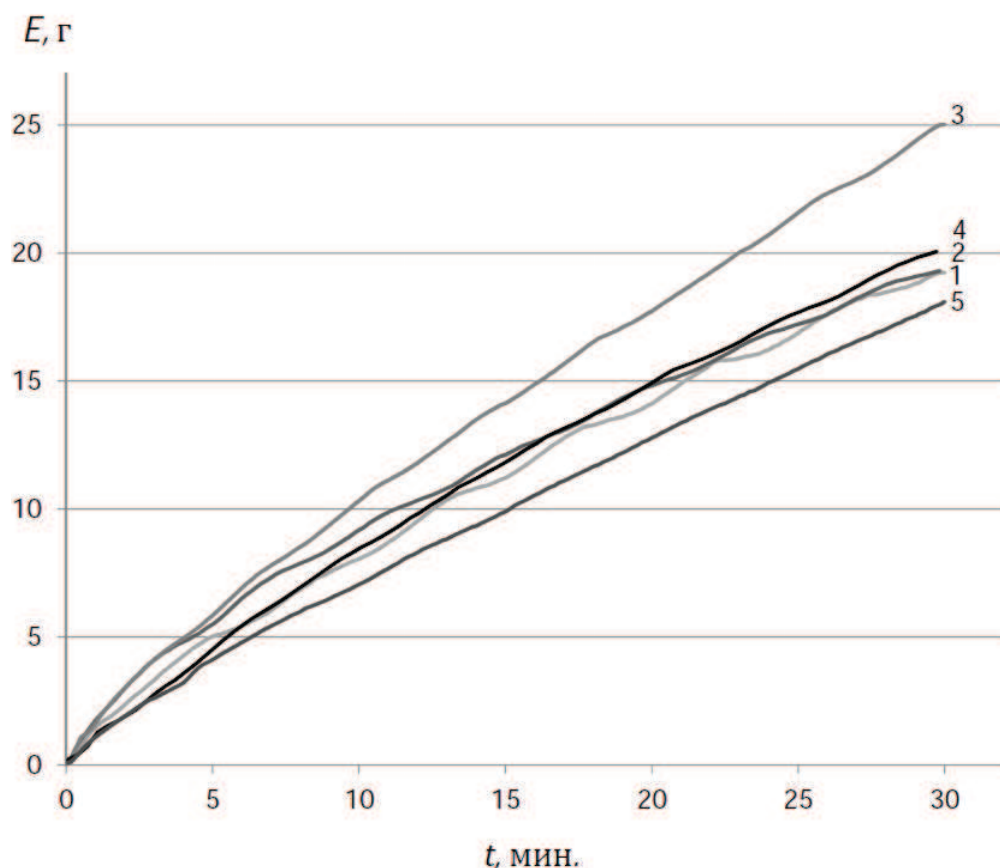


Рис. 2. Поглощение этилена ( $E$ ) в ходе реакции при давлении 0,8 МПа и различных температурах: 1) 30; 2) 40; 3) 50; 4) 60; 5) 70 °C

ты на отделение его от растворителя. В связи с этим для увеличения селективности протекания целевой реакции предпочтительно использовать либо каскад реакторов смешения, в которых последовательно возрастает концентрация целевого продукта, либо реактор вытеснения.

Выбор конечной концентрации гексена-1 в перспективном технологическом процессе следует сделать исходя из технико-экономической оценки, учитывающей энергозатраты, цену сырья и побочных продуктов (деценовой фракции), а также данные по селективности реакции в зависимости от концентрации гексена-1. В табл. 1 приведены данные по изменению селективности реакции тримеризации в непрерывном режиме в реакторе с мешалкой при постепенном увеличении равновесной концентрации гексена-1.

Таблица 1. Зависимость селективности реакции от концентрации гексена-1

| Концентрация гексена-1, мас. % | Селективность реакции по гексену-1, мас. % |
|--------------------------------|--|
| 21,6                           | 92,2                                       |
| 23,4                           | 90,9                                       |
| 30,5                           | 89,3                                       |
| 36,0                           | 88,4                                       |

В ходе исследования нами установлено, что селективность образования гексена-1 зависит от температуры проведения реакции, выбора метода сушки этилгексаноата хрома и прочих условий. Наиболее значимое влияние оказывает концентрация катализатора в реакционной смеси. Как видно из рис. 3, б, с увеличением концентрации катализатора с 2,5 до 4 мг Сг/л селективность реакции по гексену-1 остается примерно постоянной, а при дальнейшем увеличении до 5 мг/л резко падает. Аналогичная зависимость выявлена и для активности катализатора (рис. 3, а). При снижении концентрации катализатора с 2,5 до 1 мг Сг/л наблюдается значительный рост удельной активности катализатора от 85 до 180 кг олефинов/(г Сг·ч) (рис. 3, а). При концентрациях катализатора 1...2 мг/л формальный порядок реакции по концентрации катализатора является отрицательным. В диапазоне концентраций от 2,5 до 4 мг Сг/л порядок реакции по катализатору близок к единице.

Снижение активности катализатора при повышенных концентрациях может быть объяснено агрегацией его частиц, которая может приводить к уменьшению числа активных частиц. При низких концентрациях катализатора можно предположить обратный процесс – уменьшение количества образующихся ассоциатов. Кроме того, возможно, что диссоциированные частицы обладают большей активностью по сравнению с агрегированными.

Наличие корреляции между активностью катализатора и селективностью реакции при изменении концентрации катализатора позволяет предположить, что селективность реакции также зависит от степени агрегации частиц катализатора.

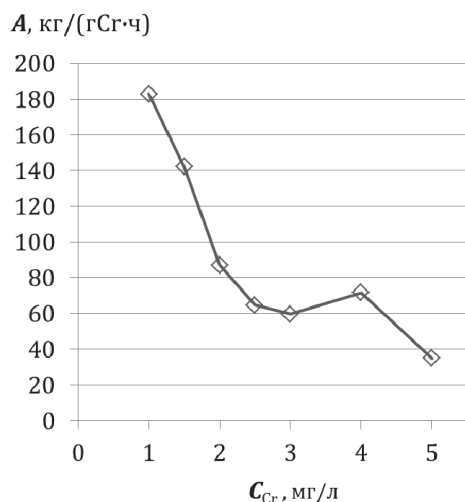


Рис. 3. Зависимость а) активности  $A$  и б) селективности  $s$  катализатора от его концентрации  $C_{Cr}$

Таким образом, в процессе тримеризации предпочтительно использовать концентрацию катализатора 2 мг Cr/л и менее. При этом следует иметь в виду, что низкая концентрация катализатора приводит к повышению чувствительности процесса к примесям в растворителе и сырье, таким как влага и кислородсодержащие соединения. В связи с этим следует подбирать концентрацию катализатора с учетом допустимого уровня примесей в реакционной среде.

В качестве растворителя могут быть использованы различные алифатические углеводороды. Однако в случае смесей углеводородов, таких как нефрас или петролейный эфир, даже небольшие примеси ароматических соединений способны значительно снижать активность катализатора. Отрицательное влияние аренов объясняется прочной координацией ароматического кольца на каталитический центр, что приводит к его ингибированию. Кроме того, использование смесей углеводородов усложняет последующее выделение ректификацией целевых и побочных продуктов и регенерацию растворителя. Поэтому для реакции предпочтительнее использовать в качестве растворителя индивидуальное химическое соединение — алифатический углеводород.

Как отмечалось выше, в ходе реакции помимо гексена-1 образуются побочные продукты. В табл. 2 приведен типичный состав продуктов реакции тримеризации этилена. С учетом такого состава рассмотрим возможные углеводородные растворители для реакции. Могут применяться 3 основных типа растворителей: легколетучий с температурой кипения ниже, чем у гексена-1; умеренно летучий с температурой кипения на 10...50° выше, чем

у гексена-1 и труднолетучий с температурой кипения более чем на 50° выше, чем у гексена-1. Каждый из них имеет свои достоинства и ограничения.

Таблица 2. Типичный состав продуктов реакции тримеризации этилена

| Компонент | Содержание, мас. % | Температура кипения, °С |
|-----------|--------------------|-------------------------|
| Бутен-1   | 1,9                | -6,6                    |
| Гексен-1  | 90,5               | 63,5                    |
| Гексены   | 0,7                | 64...67                 |
| Октен-1   | 0,3                | 122...123               |
| Децены    | 5,0                | 160...172               |
| $C_{12+}$ | 0,8                | >200                    |

Так, использование легколетучего растворителя, такого как пентан или бутан, облегчает выделение целевого продукта гексена-1 из-за значительного отличия его температуры кипения, вследствие чего требуемая чистота разделения достигается при сравнительно небольшой высоте ректификационной колонны. Однако низкая температура кипения растворителя приводит к его большим потерям в цикле, что потребует значительного усложнения схемы для улавливания легколетучих паров.

Труднолетучий растворитель также позволяет легко выделить целевой продукт ректификацией, однако его регенерация представляет сложность — требуется очистка от тяжелых олефинов, присутствующих в продуктах реакции. Кроме того, при высокотемпературной ректификации побочных продуктов реакции остатки катализатора, согласно литературным данным [4], приводят к образованию смолоподобных соединений и загрязнению используемой аппаратуры. Поэтому в случае использования труднолетучего растворителя необходима его предварительная очистка от примесей — микроколичеств неорганических компонентов, что также затруднительно технически.

Растворитель, кипящий несколько выше, чем гексен-1, но ниже, чем олефины  $C_8$ , требует большей высоты ректификационной колонны для отделения от целевого продукта. Однако в этом случае удастся избежать обоих недостатков, присущих вышеописанным вариантам. Тяжелые продукты и остатки катализатора можно отделить от растворителя и гексена-1 на первой колонне, а на второй колонне произвести разделение гексена-1 и растворителя. При этом существенных примесей легких или тяжелых продуктов в гексене-1 и возвратном растворителе удастся избежать. Таким образом, использование растворителя с температурой кипения на 10...50° выше, чем у гексена-1 является наиболее предпочтительным.

Выбор конкретного растворителя диктуется как техническими, так и экономическими соображениями. Увеличение разницы в температурах кипения облегчает разделение гексена-1 и растворителя, так что уменьшаются требуемые высота колонны и флегмовое число режима ее работы. Однако стоимость растворителя имеет определяющее зна-

чение. Наиболее предпочтительным является циклогексан, благодаря своей низкой стоимости, обеспеченной простотой получения индивидуального вещества из бензола и наличием крупнотоннажных производств, производящих и потребляющих это соединение.

Выделение побочных продуктов является важной частью технологии, и позволяет, *во-первых*, увеличить экономическую эффективность процесса, и, *во-вторых*, обеспечить соблюдение требований по охране окружающей среды. Ввиду того, что используемые соединения металлов (хрома, алюминия) представляют опасность для окружающей среды при попадании в значительных количествах, следует предусмотреть меры по выделению соединений этих металлов из остатков катализатора для безопасной утилизации.

Среди побочных продуктов реакции стоит отметить смесь деценов, полученную в результате конкурирующей реакции со-тримеризации образующегося гексена-1 с двумя молекулами этилена. Поскольку положение бутильного заместителя и двойной связи может быть любым, образуются, главным образом, шесть изомерных деценов, преимущественно с концевым положением двойной связи в цепи, а также 2-замещенный «винилиденный» изомер. Эти соединения обычно составляют около 75 % среди всех тяжелых олефиновых продуктов реакции. Деценовая фракция может быть использована наряду с деценом-1 как сырье для получения полиальфаолефиновых масел.

Образующийся после отделения циклогексана и гексена кубовый остаток содержит фракцию C<sub>10</sub> в качестве основного компонента, остаточное количество циклогексана и гексена, а также октен-1 и олефины C<sub>12</sub> и более тяжелые. Также в смеси содержатся остатки катализатора. Как уже упоминалось, ректификация тяжелых олефинов в случае присутствия металлоорганических соединений алюминия и хрома приводит к значительному осмолению в кубе колонны. Поэтому перед выделением фракции C<sub>10</sub> следует удалить неорганические соединения из смеси. Задача осложняется низким содержанием алюминия (300...500 ppm) и хрома (10...20 ppm), что делает малоэффективными методы осаждения.

Нами предложен способ, позволяющий практически полностью очистить кубовый остаток от соединений алюминия и хрома перед последующей ректификацией. Он включает в себя обработку кубового остатка 3 % раствором азотной кисло-

ты в соотношении органика: вода около 1,5:1 по объему, с последующим отфильтровыванием нерастворимого осадка и отделением водного слоя от органического. Органический раствор отправляется на ректификацию, водный раствор фильтруется и пропускается через катионообменник, на котором осаждаются катионы алюминия и хрома, и регенерируется азотная кислота.

Выбор азотной кислоты продиктован тем, что она не образует комплексных ионов с хромом, в отличие от карбоновых кислот [5]. Комплексные ионы обычно не удается в полной мере осадить на ионообменной колонне. Кроме того, азотная кислота, в отличие от серной и соляной, может использоваться в оборудовании, изготовленном из сравнительно недорогих марок нержавеющей стали.

Результаты элементного анализа водных и органических растворов на содержание хрома и алюминия методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой представлены в табл. 3.

**Таблица 3.** Содержание алюминия и хрома в растворах, ppm

| Раствор   | Al  | Cr |
|---|-----|----|
| Исходный органический   | 440 | 18 |
| Органический после обработки разбавленной водной азотной кислотой | <1  | <1 |
| Водный после обработки органического слоя                         | 745 | 30 |
| Водный после катионообменника                                     | <1  | <1 |

В результате достигается практически полная очистка органической и водной фазы от ионов металлов. При регенерации катионообменной смолы соли хрома и алюминия могут быть выделены в концентрированном виде и отправлены на утилизацию. Очищенный органический раствор затем следует направить на выделение легколетучих компонентов, фракции C<sub>10</sub> и тяжелых побочных продуктов.

#### Выводы

Рассмотрены основные условия проведения процесса тримеризации этилена под действием хром-пиррольного катализатора с образованием гексена-1. Выбраны наиболее предпочтительные с технико-экономической точки зрения варианты по концентрации катализатора, температуре и давлению процесса. Предложен способ утилизации побочных продуктов реакции.

*Авторы благодарят ЗАО «Сибур-Холдинг», г. Москва, за финансирование исследований и разрешение на публикацию.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Белов Г.П., Магковский П.Е. Технологии получения высших линейных альфа-олефинов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 4. – С. 296–302.
- Методы получения катализатора олигомеризации олефинов: пат. 7384886 США. № 10/783737; заявл. 20.02.04; опубл. 10.06.08. – 37 с.
- Способ получения каталитической системы для олигомеризации олефинов и способ олигомеризации олефинов: пат.

2412002 Рос. Федерация. № 2009126949; заявл. 13.07.09; опубл. 20.02.11, Бюл. № 5. – 22 с.

- Процесс получения олигомеров  $\alpha$ -олефинов: пат. 5750816 США. № 609431; заявл. 01.03.96; опубл. 12.05.98. – 13 с.
- Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. – М.: Наука, 1979. – 221 с.

*Поступила 26.04.2012 г.*