

ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ



На правах рукописи

Кульчаковский Петр Иванович

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МОДЕЛИРОВАНИЕ
ПРОЦЕССА СЕЛЕКТИВНОЙ ТРИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА
НА ХРОМ-ПИРРОЛЬНОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

1.4.4. Физическая химия

Томск – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Белинская Наталия Сергеевна

кандидат технических наук, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент отделения химической инженерии

Официальные оппоненты:

Кудряшов Сергей Владимирович

доктор химических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт химии нефти Сибирского отделения Российской академии наук», г. Томск, заместитель директора по научной работе

Загоруйко Андрей Николаевич

доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук», г. Новосибирск, ведущий научный сотрудник

Защита состоится «27» мая 2026 г. в 12:30 на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.30 Национального исследовательского Томского политехнического университета по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 43а, ауд. 211.



С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета и на сайте dis.tpu.ru при помощи QR-кода.

Автореферат разослан «__» _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета ДС.ТПУ.30
кандидат технических наук, доцент ОХИ ИШПР ТПУ

A handwritten signature in blue ink, located to the right of the text of the scientific secretary.

М.В. Киргина

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования

Полимерные материалы, особенно полиолефины, на сегодняшний день являются основой современной нефтехимии и широко применяются во всех отраслях промышленности, с годовым производством более 120 млн. тонн продукта. Благодаря разнообразным свойствам эти вещества нашли применение в каждой отрасли промышленности, став незаменимым материалом. Не будет преувеличением сказать, что открытие процессов полимеризации дало человечеству толчок развития, сопоставимый со вкладом процесса Габера-Боша. Основным интерес в производстве полиолефинов представляет полиэтилен, в частности, его линейные низкоплотные марки, отличающиеся высокой прочностью и термической стабильностью. Существенное улучшение свойств полиэтилена достигается за счет использования линейных-альфа-олефинов (ЛАО) в качестве сомономеров в процессе полимеризации этилена. Среди ЛАО гексен-1 занимает одно из ключевых мест благодаря оптимальному соотношению между технологичностью, экономичностью и влиянию на характеристики готового материала. В производстве полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) используется 2 – 4 % сомомера, а для линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) необходимо 8 – 10 %. При этом ЛПЭНП обеспечивает более высокую температуру плавления и прочность на разрыв, чем ПЭВП. С применением ЛАО производят более тонкие пленки, что предпочтительно с точки зрения конечного передела. Так, например, толщина пленки, использующей октен в качестве сомомера, может быть уменьшена на 20 – 40 %. Также стоит отметить, что замена бутена-1 на гексен-1 при производстве ЛПЭНП позволяет в дальнейшем получать более прочные пленки.

Мировое производство ЛАО без учета бутена-1, произведенного пиролизом, составляло 3,4 млн тонн на 2010 г. со среднегодовым приростом потребности порядка 3 %. Совокупный среднегодовой темп роста в горизонте 2024-2030 гг. оценивается в 5,8 %. К 2019 году мировая потребность в гексене-1 составила порядка 1 млн тонн при этом на производство ЛПЭНП и ПЭВП приходилось порядка 73 и 21 % спроса соответственно. В данный момент запланировано и реализуется значительное количество новых производств полиэтилена (ПЭ), что во многом определяет растущую потребность в строительстве новых мощностей ЛАО, среди которых гексен-1 является лидером по востребованности на рынке.

Существует ряд технологий, обеспечивающих выход ЛАО в качестве целевого продукта. На данный момент доминирующими по производительности остаются технологии неселективной тримеризации, производящие широкую фракцию ЛАО. Выход продуктов в этой линейке технологий подчиняется распределению Шульца-Флори, однако ЛАО с разной длиной цепи имеют разные рынки сбыта, отличающиеся разным наращиванием потребности. По этой причине растущим сегментом являются технологии селективной тримеризации и три/тетрамеризации, производящие гексен-1 и смесь гексена-1 и октена-1 соответственно.

С учетом различного прироста спроса на отдельные компоненты фракции ЛАО, возрастает потребность в создании новых катализаторов и технологических

решений, способных обеспечить высокую селективность и простоту масштабирования процесса. При этом высокая конкуренция в мировой нефтехимической отрасли требует локализации производств и внедрения собственных технологических решений. В качестве примера можно привести опыт компаний Sinopet и CNPC, которые успешно разработали собственные технологии селективного синтеза и ввели в эксплуатацию ряд производств со все более возрастающей мощностью. Поэтому, с точки зрения усиления конкурентных преимуществ, разработка технологий получения гексена-1 путем тримеризации этилена является важной задачей для отечественных отраслевых компаний. При разработке технологии особое внимание уделяется сердцу процесса – реакторному блоку. Обеспечение процесса масштабирования подразумевает под собой сохранение производительности и селективности реакции при сохранении режимных параметров процесса. Основой для данной работы может служить разработка кинетической модели. В связи с этим кинетические исследования каталитических систем тримеризации этилена становятся важной задачей как для научных исследований, так и для последующей промышленной реализации.

Таким образом, актуальной является задача создания математических и кинетических моделей, способных описывать закономерности протекания процесса, а также обеспечивать его оптимизацию на различных стадиях разработки технологии. Данное направление представляет интерес не только для фундаментальной науки, но и для инженерной практики, ориентированной на развитие современной и конкурентоспособной отечественной нефтехимической отрасли.

Степень разработанности темы исследования

Следует отметить, что несмотря на то, что первое упоминание о возможности синтеза гексена-1 приведено более 60 лет назад и на данный момент технология его производства нашла широкое распространение в нефтехимической отрасли, в научной литературе встречается относительно немного материалов посвященных данной теме, что затрудняет выделение научных коллективов, ведущих последовательные исследования в данной области. Статьи носят преимущественно единичный характер, однако, можно отметить группы профессоров Сандро Гамбаротты из Университета Оттавы (Канада) занимающиеся синтезом, выделением и изучением самоактивирующихся каталитически активных хромовых комплексов, профессора Уве Розенталя из Ульмского Университета (Германия), исследующего строение и механизмы работы хромовых катализаторов, а также Баса Вандербоша, работавшего в Университете Амстердама (Нидерланды) и проводившего спектроскопические исследования также хромовых катализаторов.

Изучение патентной активности в области технологий получения гексен-1 (классификатор IPC C07C2/00 «получение углеводородов из углеводородов, содержащих меньшее число атомов углерода») показало стабильно высокий интерес к данному направлению. Так, на рис. 1 представлена динамика патентования по семействам патентов, которая показывает, что с начала 2000ых годов присутствует стабильно высокая патентная активность в области изобретений, направленных на синтез гексена-1 по технологиям селективной три/три-тетрамеризации.

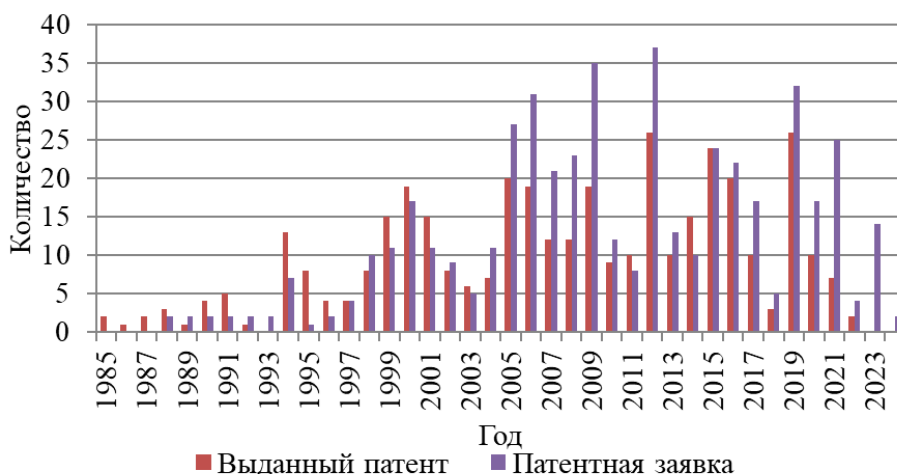


Рисунок 1 – Динамика патентования изобретений в области технологии получения гексена-1

При этом из основной массы научной литературы можно выделить следующие направления исследований:

- исследование механизма протекания процесса тримеризации;
- разработка новых каталитических систем;
- оптимизация составов каталитических комплексов.

Значительный вклад в изучение механизма реакции внесли исследователи, анализировавшие кинетические закономерности, процессы дезактивации катализаторов, а также формирование побочных продуктов, таких как полиэтилен и тяжелые олигомеры (децен, тетрадецен).

В части разработки новых каталитических комплексов основной фокус внимания на данный момент направлен на поиск подходящих полидентантных систем (т.е. лигандов с несколькими донорными центрами, способных одновременно координироваться к металлу, образуя хелатные циклы) и исследование систем, направленных на совмещенный синтез гексена-1 и октена-1.

Оптимизация составов каталитического комплекса и режимов его работы подробно описана в работах, в которых также представлены полученные кинетические модели процесса тримеризации.

Несмотря на существенные достижения, в литературе не встречалось информации по влиянию примесей на протекание процесса тримеризации, что имеет важное значение с практической точки зрения, поскольку металлокомплексные каталитические системы довольно чувствительны к наличию кислородсодержащих соединений. Кроме того, стоит отметить, что обнаруженные кинетические модели не описывают образования побочных продуктов реакции, что ограничивает их применимость для целей масштабирования и оптимизации работы промышленных установок.

Цель и задачи работы

Целью настоящей работы является выявление физико-химических закономерностей процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе для создания кинетической модели

процесса и использования ее для оптимизации режимов работы реакторного блока промышленной технологии.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Проведение каталитических исследований в периодическом и непрерывном режимах работы реактора в широких диапазонах варьируемых параметров ($T = 75 - 135\text{ }^{\circ}\text{C}$; $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 1,2 - 3,6\text{ МПа}$; $\tau = 15 - 120\text{ мин}$; $C_{\text{Cr}} = 1,17 - 4,66\text{ мг/л}$).

2. Установление закономерностей влияния примесей на протекание процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе (Fe_3O_4 : 20 – 100 ppm; H_2O в циклогексане: 5 – 34 ppm; 2-этилгексанол: 10 – 100 ppm).

3. Установление физико-химических закономерностей процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе: кинетические закономерности, закономерности парожидкостного равновесия изомеров гексена-1, закономерности растворимости этилена в циклогексане и в смеси циклогексана и гексена-1.

4. Предложение и обоснование механизма реакций селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе на основе цикла Бриггса, учитывающего как основные, так и побочные реакции, включающие образование гексена-2, ухудшающего качество продукта, а также дещена и тетрадещена, которые существенно влияют на экономическую эффективность внедрения процесса в промышленность.

5. Разработка математического описания процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе на основе выявленных физико-химических закономерностей и предложенного механизма реакции селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе.

Научная новизна работы

1. Установлено, что общая наблюдаемая скорость реакции имеет второй порядок по этилену (эффективный порядок 1,95), т.е. лимитирующей стадией является координация двух молекул этилена с образованием хромациклопентана. При этом сохранение показателей при снижении скорости перемешивания и экспериментально подтвержденная равновесная концентрация сырья в продуктах реакции указывают на протекание реакции в кинетической области. Показано влияние давления, увеличивающего активность каталитической системы без значимого влияния на селективность, а также установлена температурная зависимость, имеющая немонотонный характер и определяемая конкуренцией ускорения активации каталитических центров и их термической деградации. Показано также, что увеличение концентрации катализатора повышает конверсию этилена, но снижает удельную активность и в ряде условий несколько ухудшает селективность каталитической системы. В ходе экспериментов при $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 36 бар(а), в отсутствие каталитического комплекса, зафиксировано монотонное поглощение этилена, связанное с самопроизвольной полимеризацией, прекращающейся при снижении температуры до $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2. Установлено, что примесь магнетита в концентрациях 20 ppm, 50 ppm и 100 ppm не оказывает влияния на свойства катализатора в процессе селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе; присутствие

воды в количестве менее 13,5 ppm не оказывает существенного влияния на свойства катализатора; при количестве воды 25 ppm и 34 ppm наблюдается снижение активности катализатора на 5,2 и 60,6 % соответственно при сравнении результатов на 60 минутах проведения эксперимента; примесь 2-этилгексанола в количестве до 50 ppm приводит к дезактивации катализатора со снижением активности на 34,1 % при сравнении результатов на 60 минутах проведения эксперимента, а в количестве 100 ppm – к практически полной дезактивации катализатора, что соответствует снижению активности на 95,3 %.

3. Экспериментально определено парожидкостное равновесие в системе гексен-1/транс-гексен-2 при 1,2 бар(а) на эбулиометре конструкции Отмера, а также рассчитаны коэффициенты бинарного взаимодействия для уравнения состояния Соаве – Редлиха – Квонга. Для прочих основных компонентов реакции регрессия коэффициентов бинарного взаимодействия проведена с использованием литературных данных по парожидкостному равновесию и избыточной энтальпии смешения.

4. Предложен механизм реакций селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе, который представляет собой расширенный механизм Бриггса и включает описание всех основных наблюдаемых продуктов реакции и процессов, а именно: реакции активации и дезактивации катализатора, образование металациклического комплекса с последующей тримеризацией этилена и образованием гексена-1 и гексена-2, а также олигомеризацией этилена с образованием децена и тетрадецена. Для предложенного механизма константы скоростей определены регрессией экспериментальных данных в температурном диапазоне 90 – 120 °С, разработанная кинетическая модель обеспечивает расчет показателей процесса со среднеквадратичным отклонением < 7%.

Теоретическая и практическая значимость работы

Выявленные в работе закономерности влияния примесей на протекание реакций, закономерности фазового равновесия в системе гексен-1 / транс-гексен-2, кинетические закономерности процесса и описание механизма реакций образования как основного, так и побочных продуктов, расширяют теоретические знания о процессе селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе.

Практическая значимость работы заключается в разработке кинетической модели селективной тримеризации этилена для расчета изменения основных показателей процесса (производительности и селективности) при изменении его параметров (температуры, давления, времени пребывания, концентрации каталитического комплекса). Установлены оптимальные условия проведения синтеза с целью обеспечения максимальной селективности и производительности системы в рассмотренных диапазонах варьируемых параметров (давление – 3,6 МПа, концентрация каталитического комплекса – 1,17 мг_{Cr}/л, время пребывания – ~10 мин и температура – 125 °С), обеспечивающие активность 373 (кг/г_{Cr}·ч) и селективность 96 %.

Предложенный процесс тримеризации этилена может применяться в нефтехимической промышленности для производства гексена-1 (патент

WO2021137713). Полученные в данной работе результаты были использованы при разработке промышленной технологии HEXSIB, принадлежащей компании ПАО Сибур Холдинг (акт о внедрении, 2025 г.).

Разработанная кинетическая модель может применяться в отделении химической инженерии Томского политехнического университета в учебной работе при реализации исследовательской работы студентов, а также дипломного проектирования по направлению «Химическая технология» в бакалавриате и магистратуре.

Методология и методы исследования

Методологической основой работы является системный анализ, включающий экспериментальные исследования, термодинамический анализ, математическое моделирование и статистическую обработку данных. Каталитические эксперименты проводились в условиях проточного и полупериодического режимов с использованием лабораторных реакторных установок, обеспечивающих точное регулирование температуры, давления, времени пребывания и концентрации каталитического комплекса. Это позволило изучить зависимости между параметрами процесса и выходом целевых, а также побочных продуктов реакции. Состав жидких продуктов реакции определялся методами газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) и газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС), что обеспечило качественное и количественное определение компонентов смеси, включая линейные и разветвлённые α -олефины. Содержание влаги в сырье и реакционной среде контролировалось титриметрическим методом по Карлу Фишеру.

Математическое моделирование процесса тримеризации осуществлялось на основе кинетического подхода, включающего поэтапное построение модели реакционного механизма с учётом образования гексена-1, побочных изомеров и продуктов олигомеризации. Модель основана на уравнениях материального баланса, составленных для ключевых компонентов, и включает уравнения скорости для каждой элементарной стадии. Подбор параметров модели осуществлялся методом нелинейной регрессии по совокупности экспериментальных данных с применением критерия наименьших квадратов. Проверка адекватности модели проводилась путём сопоставления расчётных и экспериментальных данных.

Дополнительно разработана статистическая модель на основе многофакторного регрессионного анализа, реализованного в программной среде Minitab. Она позволила описать влияние варьируемых технологических параметров (температуры, давления, времени пребывания, концентрации катализатора) на выход гексена-1 и использовать модель в качестве инструмента предварительной оценки оптимальных условий процесса.

Положения, выносимые на защиту

1. Кинетические закономерности процесса селективной тримеризации этилена с обоснованием лимитирующей стадии процесса и отсутствием диффузионных ограничений.

2. Закономерности влияния примесей на протекание реакций селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе: отсутствие влияния магнетита, отравляющее действие воды и 2-этилгексанола на катализатор.

3. Закономерности фазового равновесия в системе изомеров гексен-1 / транс-гексен-2, описываемые уравнением состояния Соаве – Редлиха – Квонга, а также коэффициенты бинарного взаимодействия основных компонентов, полученные путем регрессии литературных данных.

4. Механизм и скорости реакций селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе, представляющий собой расширенный механизм Бриггса и включающий реакции активации и дезактивации катализатора, образование металациклического комплекса с последующей тримеризацией этилена и образованием гексена-1 и гексена-2, а также олигомеризацией этилена с образованием децена и тетрадецена.

Личный вклад соискателя

Соискателем самостоятельно или при непосредственном участии выполнена постановка исследовательских задач, разработка методики экспериментальных исследований, анализ и интерпретация их результатов, разработка статистической и кинетической моделей, а также расчет реактора для масштабирования результатов.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность результатов работы обеспечена применением современных методов научного исследования, повторением экспериментов с обоснованием воспроизводимости и обработкой их результатов. В работе использовано поверенное и современное научно-аналитическое оборудование, прошедшее аттестацию с применением сертифицированных эталонных образцов. Также применены методы планирования эксперимента и статистической обработки результатов. Достоверность результатов моделирования реакции тримеризации этилена оценена путем сопоставления расчетных значений с экспериментальными данными, которая показала высокую сходимость. Взвешенная сумма квадратов отклонений по всем веществам составила (0,123 – 0,148) и абсолютное стандартное отклонение (0,025 – 0,027).

Результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на международных и российских научных конференциях: 15th International Conference on Industrial Applications of Computational Fluid Dynamics (Норвегия, Тронхейм, 11-13 июня 2024); XXV Международная конференция по химическим реакторам «ХимРеактор-25» (Тюмень, 8-13 октября 2023); XXIV Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 15-19 мая 2023); XXVII Международный молодежный научный симпозиум имени академика М.А. Усова (Томск, 3-7 мая 2023).

Публикации

По теме работы опубликовано 7 работ, в том числе 3 статьи в журналах из списка ВАК, индексируемые базами Scopus, Web of Science, получен 1 патент.

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 165 стр. машинописного текста, содержит 33 таблицы и 73 рисунка. Список цитируемой литературы включает 109 наименований. Работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы.

Содержание работы

Во введении показана актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

В первой главе выполнен анализ литературных источников, касающихся селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе. Основное внимание уделено механизму реакции, особенностям формирования каталитического комплекса и кинетическим закономерностям процесса.

Показан и обоснован металлоциклический механизм тримеризации, включающий стадии координации этилена, образования хром-циклопентанового и циклогептанового интермедиатов с последующим 3,7-Н сдвигом, приводящим к выделению товарного гексена-1. Представлены экспериментальные и расчётные подтверждения ключевых стадий каталитического цикла, в том числе механизмы, приводящие к образованию побочных продуктов – деценов, внутренних гексенов и полиэтилена, а также к дезактивации катализатора.

Обоснован вероятный механизм формирования активного каталитического комплекса, включающий восстановление Cr(III) до Cr(II) с последующей координацией пиррольного лиганда. Выбор компонентов катализатора – хромового прекурсора, пиррольного лиганда, алюминийорганических активаторов и растворителя обоснован с точки зрения активности, селективности и устойчивости каталитической системы.

Определено влияние режимных параметров на процесс тримеризации этилена. Установлены основные кинетические зависимости: квадратичный порядок реакции по этилену, влияние температуры и давления на активность и селективность, а также зависимость выхода продуктов от концентрации катализатора. Эти данные служат базой для последующего экспериментального исследования и моделирования процесса.

Во второй главе описана методика экспериментального исследования каталитической тримеризации этилена на хром-пиррольной системе в условиях полупериодического и непрерывного режимов. Эксперименты проводились на универсальной лабораторной установке, в основе которой лежит реактор объемом 2 л со смотровым окном (модель Buchi Glasuster polyclave type 4), оборудованный якорной мешалкой (50 – 1200 об/мин) и системой термостатирования Julabo FL51-SL с теплоносителем Thermal H10. Давление этилена (до 3,6 МПа) поддерживалось с помощью системы дозирования bpc 2, вакуум создавался мембранным насосом Vaccumbrand PC 3012. Управление системой осуществлялось через компьютер.

Схема установки для непрерывного режима приведена на рисунке 2.

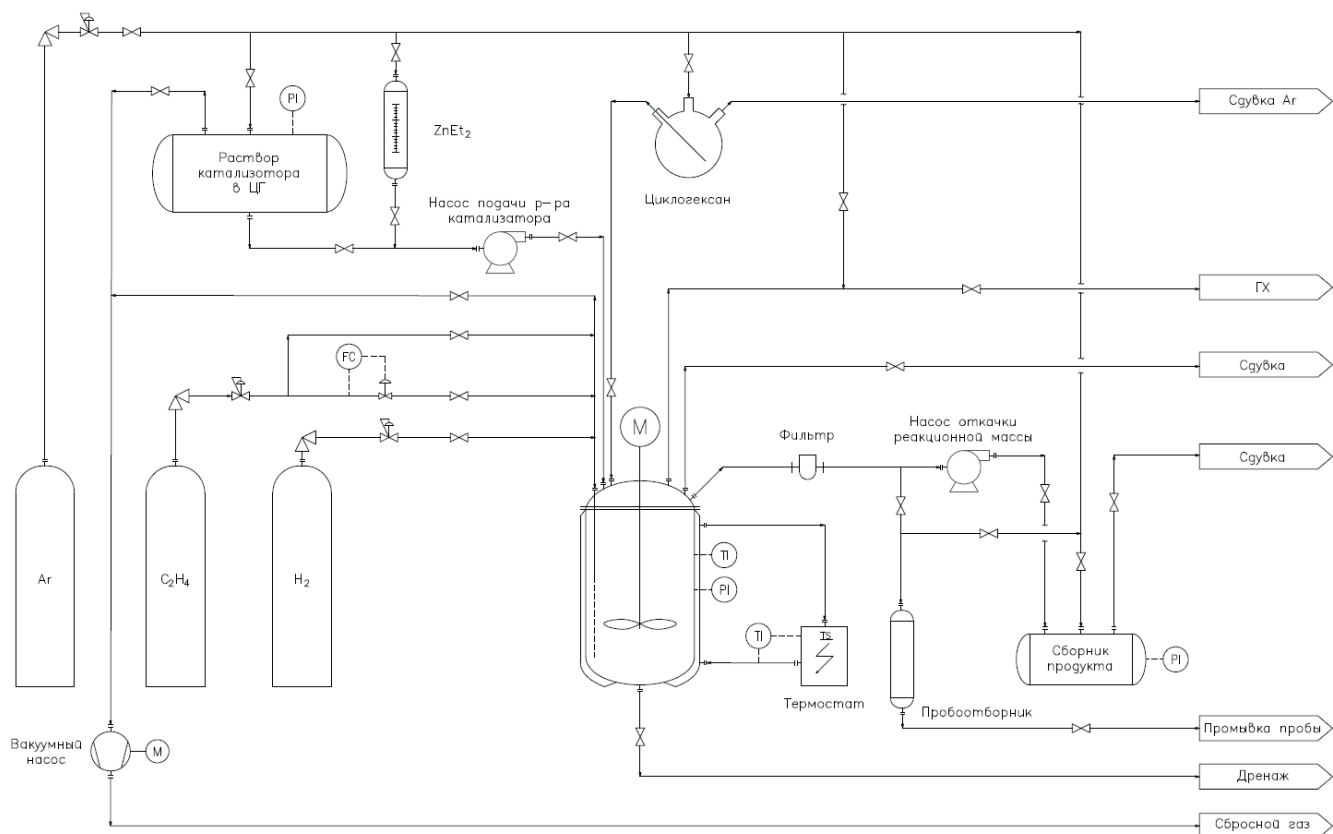


Рисунок 2 – Принципиальная схема установки для проведения тримеризации этилена в непрерывном и периодическом режимах

Установка позволяла выполнять экспериментальные исследования в полупериодическом режиме (с предварительным заполнением реактора и барботажной подачей этилена) и непрерывном режиме с постоянной подачей раствора катализатора и отвода продуктов.

В полупериодическом режиме реактор наполняли циклогексаном и раствором диэтилцинка (ДЭЦ), подаваемыми через отдельные линии с использованием техники Шленка. Раствор катализатора вводился металлическим шприцем высокого давления. Этилен барботировался через погружную трубку, водород вводился из баллона. Отбор жидкой фазы выполнялся через систему крана и трубки, с предварительной продувкой аргоном и вытеснением этиленом, затем проба переносилась в виалу с водой для нейтрализации катализатора.

В непрерывном режиме раствор катализатора в циклогексане (объем 3,4 л) и ДЭЦ (в бюретке 100 мл) подавались в реактор плунжерными насосами высокого давления. Отвод продуктов осуществлялся аналогичным насосом через фильтр-патрон. Газовые и жидкие пробы отбирались с использованием пробоотборников и охлаждались перед анализом.

Методика экспериментов включала предварительную вакуумную обработку реактора (до 0,3 мм рт. ст.) при 110 °С, последующее охлаждение, подачу растворителя (0,4 – 1,0 л) и ДЭЦ в мольном соотношении ДЭЦ/Cr = 15. Реакция инициировалась подачей этилена (1,2 – 3,6 МПа) и водорода (0,15 МПа), после чего включалось перемешивание. В непрерывном режиме катализатор подавался со

скоростью 0,5 – 2,0 л/ч, при этом дополнительно каждые 15 минут вводился ДЭЦ. Продолжительность экспериментов составляла 2,5 – 3,5 ч.

Каталитическая система включала прекурсор $\text{Cr}(\text{EH})_3$, 2,5-диметилпиррол, AlEt_3 и AlEt_2Cl в мольном соотношении 1:5:30:18. Катализатор активировался микроволновым нагревом (CEM MARS 5, 400 Вт, 6 мин) без стадии вакуумного удаления растворителя.

Анализ продуктов реакции проводился методом газовой хроматографии на трех приборах Кристалл-5000.2, оснащенных ПИД и капиллярными колонками Rxi-1ms, TG-5MS и CP-SilPONACB. Идентификация компонентов проводилась по масс-спектрам на Clarus-500 (PerkinElmer) на капиллярной алюмосилоксановой хроматографической колонке марки Elite-5MS длиной 30 метров с использованием базы данных NIST. Количественный анализ этилена, гексена-1, его изомеров и растворителя выполнялся по внутреннему стандарту, с контролем сходимости и стабильности проб на хроматографе Кристалл-5000.2 (Хроматэк) с ПИД. В отдельных экспериментах дополнительно определяли содержание водорода (ДТП-хроматограф Кристалл-5000.2), структуру полиэтилена в режиме непрерывного преобразования (НПВО) (ИК-Фурье спектроскопия, Nicolet-380) и воду (титрование по Карлу Фишеру по ГОСТ Р 56340-2015, Titration Excellence T7).

В третьей главе приведены результаты исследования влияния условий проведения процесса тримеризации этилена в гексен-1 на хром-пиррольной каталитической системе. Эксперименты выполнены как в непрерывном, так и в полупериодическом режимах.

В непрерывном режиме использовалась установка приближенная к аппарату идеального смешения (CSTR). Катализатор загружался в реактор предварительно, после чего начиналась подача раствора катализатора с постоянным расходом и одновременный отвод продуктов. Начальный объем замещался медленно, вследствие чего значительное время в реакторе сосуществовали свежий и частично дезактивированный катализатор.

Для планирования экспериментов использован дизайн центрального композита (Central Composite Design, CCD), включающий 30 опытов при температуре 75 – 135 °С, давлении 1,2 – 3,6 МПа, времени пребывания 15 – 120 мин и концентрации катализатора 1,17 – 4,66 мг_{Cr}/л.

Расчёт технологических показателей выполнялся по данным ГХ с использованием этилбензола в качестве внутреннего стандарта.

Результаты экспериментов приведена в таблице 1.

Все эксперименты проводились при загрузке в реакторе 750 мл и скорости вращения мешалки 500 об/мин. Исключением были эксперименты с временем пребывания 15 и 120 минут, в которых для поддержания постоянного уровня в реакторе загрузка составляла 400 и 1000 мл соответственно.

Опыт, отмеченный жирным курсивом, проводился при скорости вращения мешалки 400 об/мин.

Таблица 1 – Результаты экспериментов в проточном режиме работы установки

P	τ	C_{cat}	Технологические показатели						
МПа	мин	мг/л	S_{Σ} , %	S_{C6} , %	X , %	Активность, кг/Г _{ст} ·ч	C_{1C6} , масс. %	C_{C10+} , масс. %	C_2H_4 , кг/ч
75 °C									
2,4	60	2,33	81,6	94,5	32,9	12,1	3,1	0,5	0,09
90 °C									
1,8	30	1,17	89,9	98,1	57,4	74,8	5,8	0,5	0,16
		3,50	74,5	83,1	54,4	21,4	4,2	0,6	0,12
	90	1,17	94,5	98,9	71,1	89,6	11,3	0,5	0,10
		3,50	85,7	96,6	67,1	16,2	8,4	1,1	0,08
3,0	30	1,17	90,3	98,4	56,2	140	10,3	0,9	0,28
		3,50	68,1	74,8	54,7	47,2	7,3	0,9	0,23
	90	1,17	87,7	99,1	76,7	165	27,4	3,5	0,25
		3,50	81,1	98,0	76,1	47,6	24,2	5,0	0,23
105 °C									
1,2	60	2,33	87,5	97,5	74,7	27,4	6,7	0,8	0,07
2,4	15		87,5	98,2	70,4	255	12,3	1,5	0,28
	60		87,7	98,6	80,6	114	22,3	2,7	0,24
			86,2	98,3	79,4	106	20,3	2,8	0,24
			85,9	98,2	78,9	94,8	19,6	2,8	0,23
			85,2	98,3	78,8	91,6	19,2	2,9	0,23
			81,9	98,5	81,8	104	22,4	4,5	0,27
			86,3	98,2	78,8	98,4	19,5	2,7	0,23
	120		81,8	98,8	83,8	62,4	26,2	5,4	0,24
3,0	60		4,66	82,2	98,2	80,7	45,0	20,9	4,1
		2,33	86,5	98,9	78,2	110	25,2	3,6	0,25
3,6			84,4	98,9	76,4	165	28,2	4,8	0,35
120 °C									
1,8	30	1,17	88,8	97,8	68,4	105	6,8	0,7	0,14
		3,50	83,5	96,7	75,9	52,4	9,4	1,5	0,18
	90	1,17	84,5	95,5	78,0	61,7	10,8	1,4	0,09
		3,50	80,5	97,7	82,8	29,0	14,0	3,0	0,12
3,0	30	1,17	89,5	98,7	74,3	276	17,9	1,8	0,33
		3,50	84,0	98,0	81,3	155	25,9	4,3	0,41
	90	1,17	94,8	98,9	56,4	37,8	8,2	0,3	0,08
		3,50	80,1	97,9	81,2	62,5	24,3	5,4	0,24
135 °C									
2,4	60	2,33	81,9	97,2	77,6	48,5	12,7	2,3	0,15

Дополнительно была проведена верификация расчётных данных по концентрации этилена в выходящей реакционной массе. В ряде экспериментов

отбор проб осуществлялся через пробоотборник в шприц Жане объёмом 500 мл, где происходило дросселирование с последующим определением состава жидкой и паровой фаз методами газовой хроматографии. Это позволило реконструировать состав реакционной среды в точке отбора и сопоставить его с расчётными значениями, основанными на растворимости, рассчитанной в условиях эксперимента в Aspen Plus. Результаты представлены на рисунке 3.

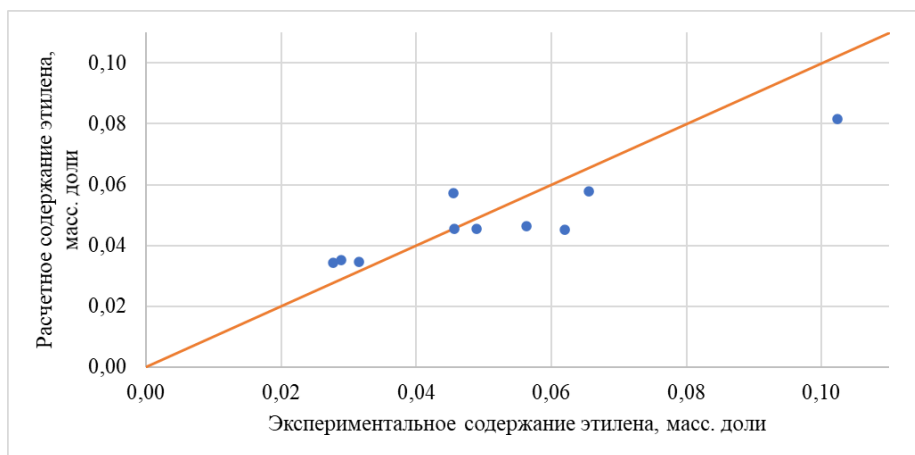


Рисунок 3 – Сравнение экспериментальных и расчетных результатов концентрации этилена в выходящей реакционной массе

Сравнение результатов показало хорошую сходимость: средняя относительная ошибка составила 0,86 %, что подтверждает адекватность расчётной методики. Установлено, что даже при отсутствии отвода газовой фазы конверсия этилена ограничена (50 – 80 %) за счёт его растворённой фракции, уносимой с жидкой реакционной массой, что подчёркивает необходимость рецикла непрореагировавшего сырья.

Полученные значения концентрации этилена близки к равновесной растворимости, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области, без существенных ограничений диффузии. Это также подтверждается отсутствием заметного влияния снижения скорости перемешивания (с 500 до 400 об/мин) в контрольных экспериментах, несмотря на потенциальное влияние внешнего массопереноса. Стабильность результата указывает на то, что лимитирующей стадией остаётся химическая реакция, а не диффузия этилена из газовой фазы.

Обработка полученных данных проведена с помощью ПО Minitab. Построены диаграммы Парето и графики параметрической чувствительности. Установлено:

- Селективность по гексену-1 максимальна при низкой концентрации катализатора и увеличении времени пребывания;
- Активность возрастает с температурой и давлением до определённого предела;
- Повышенные температуры и концентрации катализатора способствуют образованию деценов и других побочных продуктов;
- Оптимальные параметры процесса: 125 °С, 3,6 МПа, 10 мин, 1,17 мг/л.

Результаты экспериментов в периодическом режиме приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты экспериментов в периодическом режиме работы установки

C_{cat}	P	T	S , масс. %		Активность	Производительность
мг _{Cr} /л	МПа	°C	Σ	C_6	кг/г _{Cr} ·ч	кг/ч
1,17	1,8	105	90,2	98,6	121	112,7
	2,4	90	92,7	99,2	188	175,3
		105	92,4	99,0	133	123,8
		120	91,4	98,6	95,1	88,6
	3,0	105	92,0	99,1	163	152,1
2,33	1,2	105	90,7	98,2	35,2	65,5
	1,8	90	90,3	98,1	47,8	89,2
		105	88,8	98,4	70,2	130,8
		120	89,7	98,2	47,6	88,7
	2,4	75	93,5	98,6	40,3	75,2
		90	90,8	98,3	84,5	147,6
		97,5	87,2	98,2	106	198,0
		100	86,2	98,7	136	254,4
		105	90,8	98,6	98,5	172,2
		120	90,2	98,3	77,5	135,4
		135	88,6	97,9	40,0	74,6
	3,0	105	88,9	98,4	130	242,7
		120	91,5	98,9	68,9	128,4
3,50	1,8	90	88,4	96,1	19,0	53,2
		105	86,7	97,8	53,9	151,0
	2,4	90	86,7	98,2	84,1	235,6
		105	85,0	98,1	83,2	233,1
		120	89,1	98,2	57,1	159,9
	3,0	90	85,7	96,7	54,0	151,1
		105	86,7	98,3	111	313,4

В части экспериментов по завершении опыта собирался и исследовался образовавшийся полимер. Во всех случаях его содержание среди продуктов составляло менее 200 ppm. Получаемый полиэтилен имеет линейное строение, что подтверждается данными ИК спектроскопии.

Повторы экспериментов, выполненные в работе, демонстрируют хорошее совпадение с основными кривыми, особенно в центральной и конечной части графиков и следуют схожим трендам.

Влияние температуры

Результаты влияния температуры реакции на скорость поглощения этилена приведены на рисунке 4. Установлены три температурные области: ниже 97 °C – стабильная работа, 97 – 105 °C – рост активности с последующей дезактивацией, выше 105 °C – резкое снижение активности. Очевидно, падение активности связано с процессами дезактивации катализатора. Также в работе

проанализировано влияние температуры на выход целевого продукта, при этом максимальный выход наблюдается около 100 °С с дальнейшим падением. Кроме того, при анализе поглощения этилена на начальных участках кинетических кривых отмечено, что активация катализатора происходит быстрее при повышенных температурах.

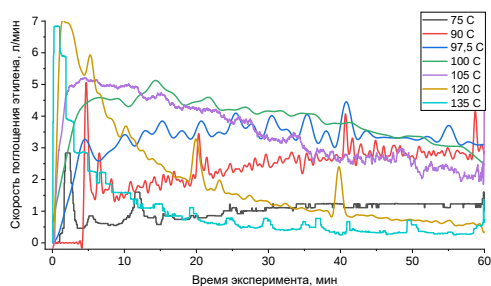


Рисунок 4 – Скорости тримеризации по поглощению этилена

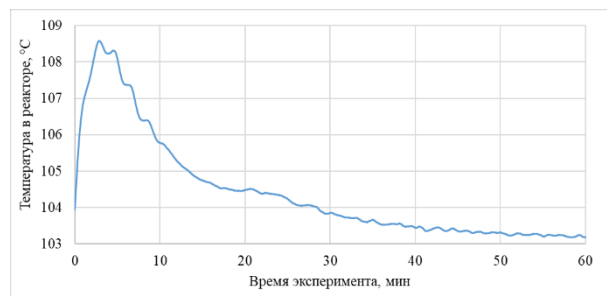


Рисунок 5 – Характерный температурный скачок в начальном периоде эксперимента

В работе отмечен характерный температурный скачок при введении свежего катализатора, вероятно обуславливающий начальный пик активности и влияющий на скорость деградации катализатора. Пример характерного температурного профиля приведен на рисунке 5.

Влияние давления

Давление положительно влияет на скорость тримеризации и выход продуктов, что можно проследить по рисунку 6 при сравнении результатов для 105 °С и концентрации катализатора 2,33 мг_{СГ}/л. Также в работе отмечен практически линейный рост выхода как гексена-1, так и деценов от давления при высоком времени пребывания.

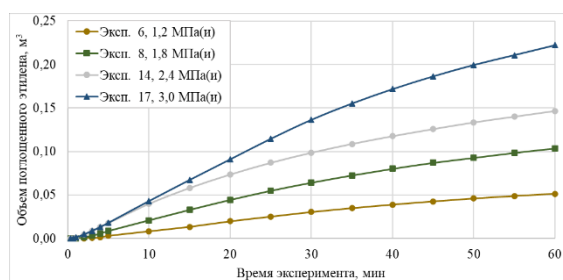


Рисунок 6 – Влияние давления на профиль поглощенного этилена при концентрации катализатора 2,33 мг_{СГ}/л и температуре 105 °С

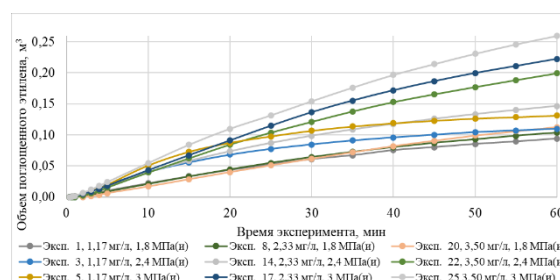


Рисунок 7 – Влияние концентрации катализатора на профиль поглощенного этилена

Линия тренда для зависимости поглощенного этилена от давления в логарифмических координатах для 10 мин имеет следующий вид ($R^2 = 0,96$):

$$y = 1,9737 \times x - 9,754 \quad (1)$$

Полученные зависимости скорости тримеризации от давления этилена демонстрируют второй порядок по этилену, что, в совокупности с соответствием

растворённого этилена его равновесной концентрации, отсутствием влияния скорости перемешивания и практически линейным ростом выхода целевых и побочных продуктов с давлением при длительном времени пребывания, свидетельствует о протекании процесса в кинетической области.

Влияние концентрации катализатора

Увеличение концентрации катализатора способствует большей конверсии этилена во всех рассмотренных диапазонах давления, что наглядно видно по рисунку 7.

При этом чем выше давление, тем выше общий градиент и тем на более ранних временах эксперимента проявляется эффект. Однако повышение концентрации катализатора снижает удельную активность и общую селективность, что можно проследить по рисунку 8 и данным таблицы 2.

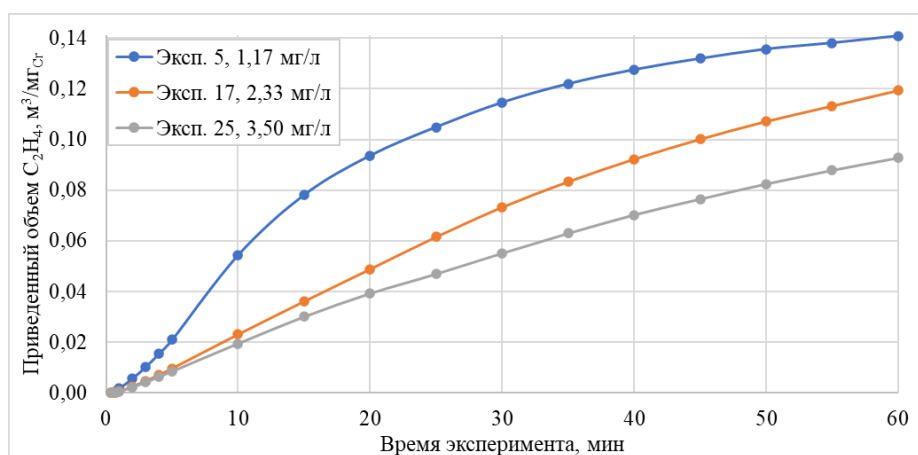


Рисунок 8 – Изменение объема поглощенного этилена приведенного к массе загруженного хрома

Вероятно, более высокая активность каталитического комплекса при более низких его концентрациях, особенно в начальное время эксперимента, обусловлена более высокой скоростью активации. Так, повышение активности при снижении концентрации катализатора может быть связано со снижением концентрации растворителя, используемого при приготовлении каталитического комплекса. В данном случае этилбензол, как ароматическое соединение, выступает в роли ингибитора реакции.

Влияние примесей

Проведено исследование влияния примесей. Было установлено, что магнетит (46 % масс FeO, 54 % масс Fe₂O₃ со средним размером частиц $16,6 \pm 4,5$ нм) не влияет на катализ (рисунок 9).

При анализе влияния воды было установлено, что влияние растворимой воды в циклогексане не является критическим и негативным фактором, влияющим на процесс при концентрациях катализатора 2,33 мг_{Cr}/л. При этом в экспериментах с растворителем, пересыщенным водой (25 ppm), наблюдается снижение производительности катализатора (рисунок 10). Также стоит отметить, что при подаче в реактор ДЭЦ после катализатора наблюдали увеличение выхода

гексена-1 на 2 %, что можно объяснить полным связыванием воды с формированием алюмоксанов – других типов активных центров катализатора.

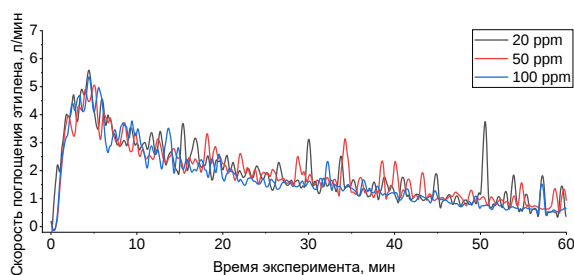


Рисунок 9 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии магнетита Fe_3O_4

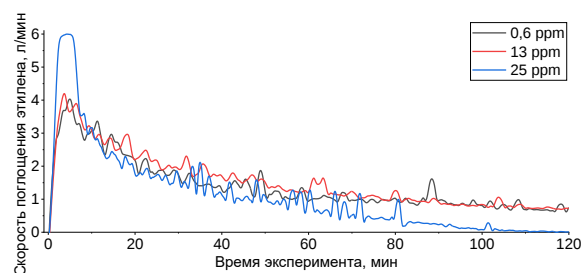


Рисунок 10 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии примесей воды

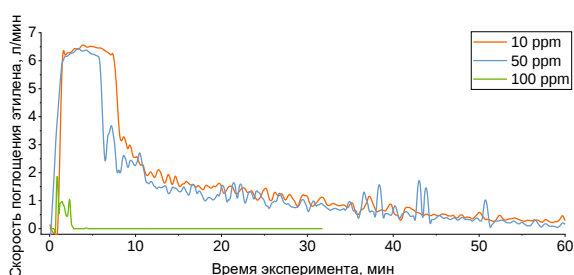


Рисунок 11 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии 2-ЭГ

При анализе влияния 2-этилгексанола (2-ЭГ) было обнаружено, что его присутствие в количестве до 50 ppm приводит к быстрой дезактивации катализатора. При 100 ppm 2-ЭГ катализатор с низкой активностью работает ~2 минуты. 2-ЭГ является каталитическим ядом для катализатора, активность катализатора практически полностью подавляется (рисунок 11).

В четвертой главе представлено построение термодинамической и кинетической модели процесса тримеризации этилена в гексен-1, реализуемого на хром-пиррольной каталитической системе в полупериодическом режиме. Модель разработана с использованием программной среды AspenOne (модули Aspen Properties, Aspen Plus, Aspen Custom Modeler).

На первом этапе выполнена настройка среды моделирования в Aspen Properties. Выбор моделей термодинамических свойств осуществлялся на основе сопоставления расчетных и экспериментальных изотерм парожидкостного равновесия (VLE) в системах этилен/циклогексан и этилен/гексен-1. По результатам сравнения различных моделей (PR, SRK, CPA, REFPROP и др.) выбрана модель CPA как наиболее универсальная и точная в описании систем без ассоциативных взаимодействий. Для корректного расчета плотности применен метод COSTALD. Выполнена регрессия параметров бинарного взаимодействия k_{ij} (CPA-KIJ) по данным VLE и избыточной энтальпии смешения (HLXS). Для системы гексен-1/транс-гексен-2, имеющей значение при оценке чистоты целевого продукта, показана важность двойной регрессии по VLE и HLXS. Для расчётов приняты регрессированные значения k_{ij} , представленные в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты регрессии параметров бинарного взаимодействия

Компонент i	Компонент j	d_{ij}	e_{ij}
Этилен	Циклогексан	-0,055610	0,091311
Этилен	Гексен-1	-0,052160	0,107646
Этилен	Бутен-1	-0,169380	0,168640
Водород	Циклогексан	-0,273170	0
Водород	Этилен	-0,215290	0
Циклогексан	Гексен-1	0,018201	-0,018530
Гексен-1	Гексен-2	0,001679	-0,002490
Циклогексан	Этилбензол	0,030580	-0,004830
Октен-1	Этилбензол	0,008468	-0,005590
Циклогексан	Децен-1	0,014286	-0,010710
Циклогексан	Гексен-2	0,009440	-0,006490

На следующем этапе разработана кинетическая модель процесса, основанная на расширенном механизме Бриггса, включающем реакции образования гексена-1, побочных продуктов (гексена-2, децена, тетрадецена). Механизм реакции дополнен реакциями активации (реакция 1) и дезактивации (реакция 7), не отображенными в цикле на рисунке 12:

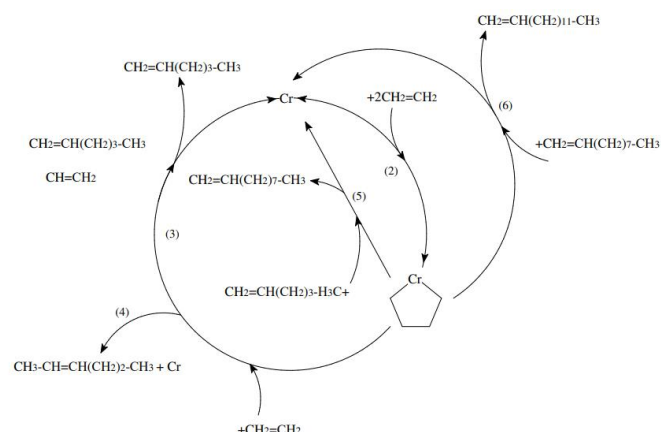
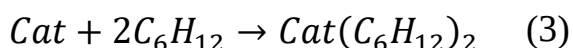


Рисунок 12 – Предложенный механизм реакции тримеризации этилена

Поскольку поглощение этилена при проведении реакции тримеризации с температурой 90 °С имеет линейный вид, что значительно отличается от режимов тримеризации этилена при 120 °С, принят подход в разделении кинетической модели на 2 температурных диапазона для повышения ее точности: 90 – 105 °С и 105 – 120 °С.

Для регрессионного анализа экспериментальных данных в среде Aspen Custom Modeler создана технологическая модель реактора полупериодического типа.

Баланс фаз в реакторе задавался уравнением:

$$V_{gas} + V_{liq} = V_{reactor} \quad (4)$$

Фазовое распределение описывалось уравнениями:

$$V_{gas} = \frac{\sum \frac{M_i}{\mu_i} \beta}{V_{m,gas}}; V_{liq} = \frac{\sum \frac{M_i}{\mu_i} (1 - \beta)}{V_{m,liq}} \quad (5)$$

где V_{gas} – объем газовой фазы, м³; V_{liq} – объем жидкой фазы, м³; $V_{reactor}$ – объем реактора, м³; $\beta(z, T, P)$ – мольная доля газовой фазы; $V_{m,gas}(y, T, P)$ – удельный молярный объем газовой фазы, моль/л; $V_{m,liq}(x, T, P)$ – удельный молярный объем жидкой фазы, моль/л; M_i – масса компонента в реакторе, г; μ_i – молекулярная масса вещества, г/моль.

Условие материального баланса выражалось как:

$$z_i = x_i\beta + y_i(1 - \beta) \quad (6)$$

Скорости изменения массы компонентов описывались системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dM_i}{dt} = V_{liq}\mu_i \sum v_{ij}R_j(C_i, T) \quad (7)$$

$$R_j = A_j \cdot e^{\frac{-E_{a,j}}{R}[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}]} \prod_{i=1}^n C_i^{m_{ij}} \quad (8)$$

где v_{ij} – стехиометрический коэффициент i компонента в j реакции; R_j – скорость j реакции, определяемая по закону действующих масс; C_i – мольная концентрация компонента; m_{ij} – порядок по компоненту i в реакции j ; A_j – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура, К; T_{ref} – опорная температура, К.

Начальные условия задавались через массы растворителя, этилена и водорода, обеспечивая постоянство объёма реактора. Также учитывался эффект дегазации пробы при проведении газохроматографического анализа. Для регрессии использован метод нелинейных наименьших квадратов (NLS) с уточнением по алгоритму NL2SOL, обеспечивающим высокую устойчивость и сходимость при регрессии взаимозависимых параметров.

Результаты регрессии приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты регрессии параметров уравнения Аррениуса

Реакция	90 – 105 °C		105 – 120 °C	
	k_i	E_a , кДж/моль	k_i	E_a , кДж/моль
1	$7,13 \cdot 10^{-2}$	–	$9,36 \cdot 10^{-2}$	–
2	$3,55 \cdot 10^7$	161,38	$8,38 \cdot 10^7$	149,37
3	$3,55 \cdot 10^8$	262,10	$8,38 \cdot 10^7$	140,74
4	$6,34 \cdot 10^6$	238,91	$1,49 \cdot 10^6$	132,83
5	$2,29 \cdot 10^7$	267,33	$5,36 \cdot 10^6$	148,46
6	$8,96 \cdot 10^7$	190,60	$2,16 \cdot 10^7$	167,22
7	$5,74 \cdot 10^1$	146,56	$1,80 \cdot 10^2$	203,65

Модель показала хорошую сходимость, особенно для концентрации гексена-1, децена и циклогексана. Типичное качество описания

экспериментальных данных приведено на рисунке 13 для эксперимента при 2,4 МПа, 120 °С и 1,17 мг/л.

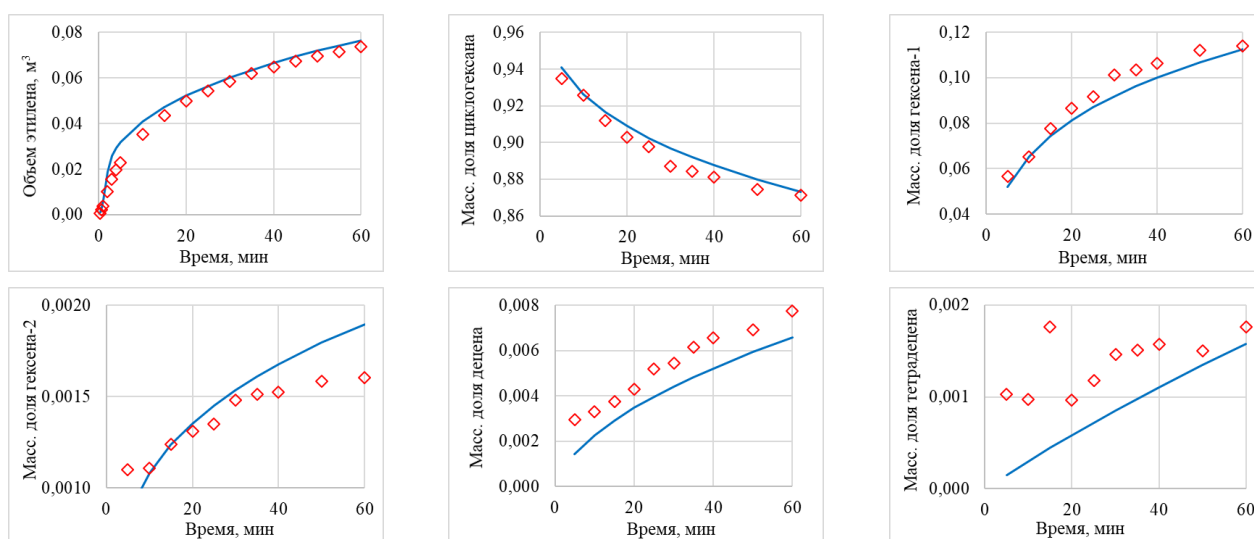


Рисунок 14 – Типичное качество описания экспериментальных данных

Таким образом модель обеспечивает удовлетворительное согласование расчётных данных с экспериментальными результатами и может быть использована для описания и оптимизации процесса тримеризации этилена.

На заключительном этапе предложен подход прямого масштабирования реакторного узла для конфигурации, аналогичной лабораторной установке, работающей в проточном режиме (рисунок 15).

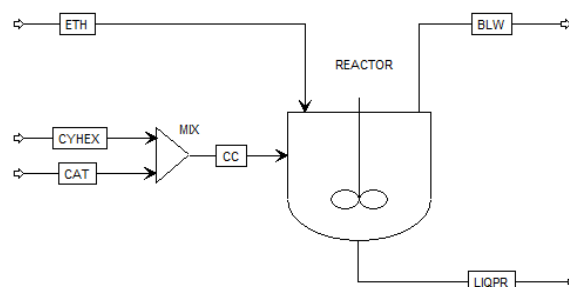


Рисунок 15 – Модель проточного реактора синтеза гексена-1

При расчете использовались следующие проектные спецификации:

- Поток этилена (ETH) рассчитывался для обеспечения нулевого потока сдувки (BLW);
- Поток каталитического комплекса (CAT) рассчитывался для обеспечения заданной концентрации в смеси с ЦГ (CC);
- Поток растворителя (CYHEX) рассчитывался для обеспечения заданной производительности по товарному гексену в потоке реакционной массы (LIQPR).

В реакторе в качестве спецификации заданы давление, температура, доля жидкой фазы (фиксировано – 0,8) и время пребывания по жидкой фазе (в данном случае реакционной массе идентичной по составу потоку LIQPR).

В работе методом многопараметрической оптимизации подобраны параметры, обеспечивающие максимизацию общей селективности при производительности по гексену-1 в реакционной массе 1 т/ч. Результатом решения стала селективность среди продуктов 96,95 % при давлении 3 МПа (и), 105,75 °С,

времени пребывания по конденсированной фазе 0,1 ч и концентрации катализатора 1,16 мг_{Cr}/л, что согласуется с результатами лабораторных экспериментов в проточном режиме. Для протекания процесса с заданной производительностью и временем пребывания в реактор объемом 3,15 м³ при давлении синтеза подается 14,06 т/ч ЦГ при 40 °С и 2,14 т/ч этилена при 30 °С, при этом необходимо отводить 234 кВт тепла. Конверсия этилена, ограниченная его растворимостью в реакционной массе, составляет 50,84 %.

В заключении приведены результаты сравнения расчетов производительности по гексену-1, выполненных для модели реактора технологии HEXSIB, принадлежащей ПАО Сибур Холдинг, и результатов, основанных на фактических аналитических исследованиях для условий проведения синтеза, соответствующих границам применимости модели. Средняя ошибка составила 10,09 %.

Основные выводы по работе

1. В процессе селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе важно учитывать условия проведения эксперимента, которые даже в отсутствии отвода газовой фазы приводят к относительно низкой (порядка 50 – 80 %) конверсии этилена за счет уноса этилена, растворенного в реакционной массе, то есть процесс необходимо проводить с рециклом непрореагировавшего сырья.

2. В непрерывном режиме проведения процесса тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе при загрузке реактора 750 мл, скорости вращения мешалки 500 об/мин и времени пребывания реагентов в реакторе 30 мин максимальная активность катализатора 275,79 кг/(г_{Cr}·ч) достигается при температуре 120 °С, давлении 3 МПа и концентрации катализатора 1,17 мг_{Cr}/л.

3. Оптимальные условия проведения процесса тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе в непрерывном режиме с целью максимизации активности и селективности системы составляют: давление 3,6 МПа, концентрация катализатора 1,17 мг_{Cr}/л, время пребывания 10 мин, температура 125 °С. При этих условиях достигается активность 373 кг/(г_{Cr}·ч) и селективность 96 %.

4. Подтверждено, что в начальный период времени суммарный порядок реакции по этилену – второй, а следовательно, стадией, лимитирующей скорость образования гексена-1, является координация двух молекул этилена и образование Cr-циклопентана. Это обстоятельство, а также сохранение показателей при снижении скорости вращения мешалки от 500 до 400 об/мин и подтвержденная экспериментально равновесная концентрация этилена в продуктах реакции позволяет предположить, что процесс протекает в кинетической области и не лимитируется диффузионными ограничениями.

5. В результате исследования растворимости этилена в циклогексане выявлено, что при давлении 3,6 МПа наблюдается медленное и постоянное поглощение этилена, в реакторе наблюдается полимеризация с образованием полиэтилена вследствие протекания каталитических реакций на оксидах металлов (хрома, никеля и др.). При снижении температуры процесса до 120 °С процесс

полимеризации прекращается. После насыщения растворителя этиленом до 36 бар процесс поглощения газа прекращается.

6. В полупериодическом режиме проведения процесса тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе максимальный выход гексена-1 25 % масс. достигается при температуре 100 °С и времени пребывания 60 мин; при концентрации катализатора 2,33 мг/л и температуре 105 °С и времени пребывания 60 мин; увеличение давления с 1,2 МПа до 2,4 МПа способствует повышению активности катализатора в 4 раза.

7. Примесь магнетита в концентрациях до 100 ppm не оказывает влияния на свойства катализатора в процессе селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе; присутствие равновесной воды в количестве менее 13,5 ppm не оказывает существенного влияния на свойства катализатора; при количестве воды 25 ppm и 34 ppm наблюдается снижение активности катализатора на 5,2 % и 60,6 % соответственно при сравнении результатов на 60 мин проведения эксперимента. Примесь 2-этилгексанола в концентрации до 50 ppm приводит к снижению активности на 34,1 %, а в концентрации 100 ppm – к практически полной дезактивации катализатора (снижение активности на 95,3 %).

8. Кинетические параметры реакций селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе, а именно константы скорости реакции и энергии активации реакций, для температуры процесса 90 – 105 °С находятся в диапазоне $7,13 \cdot 10^{-2} - 3,55 \cdot 10^8$ и $146,56 - 267,33$ кДж/моль; для температуры 105 – 120 °С – в диапазоне $9,36 \cdot 10^{-2} - 8,38 \cdot 10^7$ и $132,83 - 203,65$ кДж/моль, соответственно. Наибольшие значения констант скоростей реакций соответствуют целевой реакции образования гексена-1, наименьшие значения констант скоростей – реакциям активации и дезактивации катализатора.

9. Установлены закономерности фазового равновесия в системе гексен-1/транс-гексен-2, описываемые уравнением состояния Соаве-Редлиха-Квонга. Определены коэффициенты бинарного взаимодействия СРАКИJ/1 и СРАКИJ/2, составляющие 0,001640 и –0,002400 для среды Aspen Properties, обеспечивающие стандартное отклонение $4,04 \cdot 10^{-4}$ и $8,65 \cdot 10^{-4}$ по экспериментальным данным парожидкостного равновесия и избыточной энтальпии смешения соответственно.

10. На основе результатов экспериментального исследования, выявленных физико-химических закономерностей и предложенного механизма реакций разработана кинетическая модель процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе, позволяющая с достаточной точностью рассчитывать изменение основных показателей процесса (производительности и селективности) при изменении его параметров (температуры, давления, времени пребывания, концентрации каталитического комплекса), среднеквадратичное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает 7 %. Взвешенная сумма квадратов отклонений по всем веществам составила (0,123 – 0,148) и абсолютное стандартное отклонение (0,025 – 0,027).

Основные результаты опубликованы в работах:

Статьи в научных журналах из перечня ВАК, индексируемых в международных базах данных Scopus или Web of Science

1. Faingold E.E., Lashmanov N.N., Saratovskikh S.L., **Kulchakovsky P.I.**, Lenev D.A., Shamukaev V.A., Sedov I.V. Kinetics of selective trimerization of ethylene to 1-hexene over chromium-based catalysts // *Petroleum Chemistry*. – 2024. – Vol. 63. – P. 1335-1352. – DOI: 10.1134/S0965544123110026.

2. **Kul'chakovskii P.I.**, Ermolaev V.S., Saratovskikh S.L., Faingol'd E.E., Sedov I.V., Biktimirov A.A., Lenev D.A. Kinetic Model of Selective Trimerization of Ethylene to Hexene-1 on Chromium-Pyrrole Catalyst // *Catalysis in Industry*. – 2025. – Vol. 17, No. 2, P. 121-132. – DOI: 10.1134/S2070050425700047.

3. Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Кнерельман Е.И., Панин А.Н., Голодков О.Н., Жарков И.В., **Кульчаковский П.И.**, Белинская Н.С., Ленев Д.А., Бравая Н.М., Седов И.В. Исследование закономерностей тримеризации этилена в гексен-1 на хром-пиррольной каталитической системе // *Катализ в промышленности*. – 2025. – Т. 25, № 3. – С. 17-29. – DOI: 10.18412/1816-0387-2025-3-17-29.

Другие публикации

4. Файнгольд Е.Е., Лашманов Н.Н., **Кульчаковский П.И.**, Ленёв Д.А., Шамукаев В.А., Седов И.В. Кинетические закономерности каталитической селективной тримеризации этилена в гексен-1 на хромсодержащих каталитических системах // *Наногетерогенный катализ*. – 2023. – Т. 8. – № 2. – с. 87-105.

5. **Кульчаковский П.И.**, Ермолаев В.С., Рускин О.А. Моделирование гидродинамики реактора естественной циркуляции для селективной тримеризации этилена в гексен-1 // *Проблемы геологии и освоения недр. Труды XXVII Международного молодежного научного симпозиума имени академика М.А. Усова, посвященного 160-летию со дня рождения академика В.А. Обручева и 140-летию академика М.А. Усова, основателям Сибирской горно-геологической школы. Томск, 2023. с. 157-158.*

6. **Кульчаковский П.И.**, Рускин О.А., Jia M., Fan Z.Y. Исследование гидродинамических закономерностей в барботажном реакторе с естественной циркуляцией жидкости // *Химреактор-25. Сборник тезисов XXV международной конференции по химическим реакторам. Новосибирск, 2023. с. 41-42.*

7. **Кульчаковский П.И.**, Мась В.А., Рожнева Я.И., Ленев Д.А. Измерение и моделирование парожидкостного равновесия близкоккипящей системы гексен-1 - транс-гексен-2 // *Химия и химическая технология в XXI веке. Материалы XXIV Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера, посвященной 85-летию со дня рождения профессора А.В. Кравцова. Томск, 2023. с. 73-74.*

Патент

1. Patent WO2021137713. IPC C07C 2/08 (2006.01), C07C 11/107 (2006.01), B01J 8/06 (2006.01). Process for trimerization of ethylene and apparatus for trimerization of ethylene: No. PCT/RU2019/001045: fil. 30.12.2019: pub. 08.07.2021 / **Kulchakovskii P. I.**, Arkatov O. L.; applicant Public Joint Stock Company "Sibur Holding".