

**Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Национальный исследовательский Томский
политехнический университет»**

На правах рукописи

Кульчаковский Петр Иванович

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

1.4.4. Физическая химия

Научный руководитель:
Кандидат технических наук
Белинская Наталия Сергеевна

Томск – 2026 г

Содержание

Введение.....	4
1. Современное состояние и перспективы процесса тримеризации этилена в гексен-1.....	12
1.1 Современные представления о химизме и механизме процесса тримеризации этилена в гексен-1.....	15
1.1.1 Механизм реакции.....	15
1.1.2 Побочные продукты реакции.....	20
1.1.3 Влияние водорода.....	24
1.2 Катализаторы процесса тримеризации этилена в гексен-1, состав, свойства, способы приготовления, представления о механизме действия.....	25
1.2.1 Формирование хром-пиррольной каталитической системы.....	28
1.2.2 Варьирование состава катализатора.....	33
1.2.3 Влияние растворителя.....	39
1.2.4 Дезактивация катализатора.....	40
1.3 Кинетические закономерности тримеризации этилена на хромовых каталитических системах.....	42
1.3.1 Кинетические особенности хром-пиррольного катализа в реакции тримеризации этилена.....	42
1.3.2 Кинетические особенности на комплексах хрома с лигандами PNP-типа в реакции тримеризации этилена.....	50
1.3.3 Обобщение и анализ кинетических исследований процесса тримеризации этилена в гексен-1 на хромсодержащих катализаторах.....	59
1.4. Выводы по главе 1.....	61
2 Объект и методы исследования.....	63
2.1 Характеристика объекта исследования.....	64
2.1.1 Лабораторные установки для проведения исследований.....	64
2.1.2 Методика проведения экспериментов.....	67
2.1.3 Катализатор и реактивы.....	68
2.2 Методы исследования.....	72
2.3 Выводы по главе 2.....	76
3 Экспериментальное исследование процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе на лабораторной установке.....	77
3.1 Тримеризация этилена в проточном режиме.....	77

3.2 Тримеризация этилена в полупериодическом режиме	93
3.3 Влияние примесей на синтез гексена-1	108
3.4 Выводы по главе 3	111
4 Разработка кинетической модели процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе	113
4.1 Настройка среды моделирования.....	113
4.2 Кинетическая модель тримеризации этилена и технологическая модель реактора псевдостационарного типа.....	125
4.3 Регрессия экспериментальных данных	131
4.4 Масштабирование реакционного процесса на основе уточненной кинетической модели.....	144
4.5 Выводы по главе 4	148
Заключение	149
Список обозначений и сокращений.....	152
Список литературы	154
Приложение	165

Введение

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 интересом в производстве полиолефинов является 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 % сомономера, 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 сомономера, может быть уменьшена на 20 – 40 % [1]. 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 Sinopec и CNPC [2], 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.

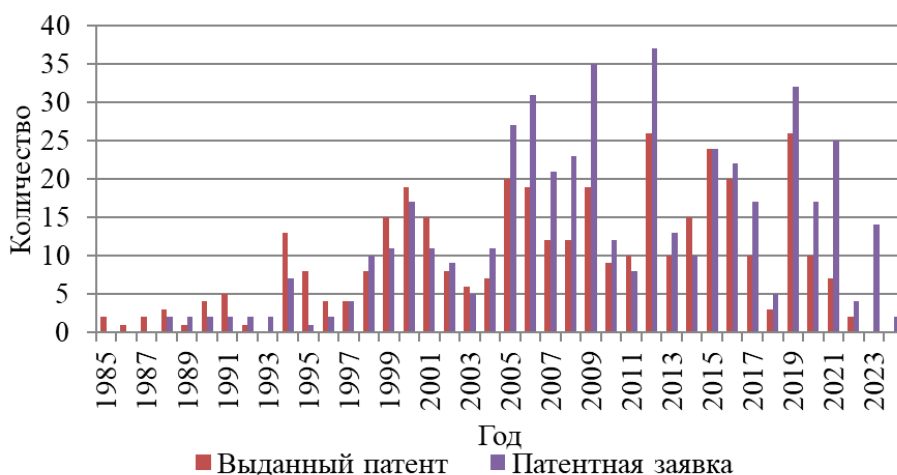


Рисунок 1 – Динамика патентования изобретений в области технологии получения гексена-1

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, анализирувавшие 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 ($T = 75 - 135$ °C; $P(C_2H_4) = 1,2 - 3,6$ МПа; $\tau = 15 - 120$ мин; $C_{Cr} = 1,17 - 4,66$ 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 децена и тетрадецена, 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 °С и давлении 36 бар(а), в отсутствие каталитического комплекса, зафиксировано монотонное поглощение этилена, связанное с самопроизвольной полимеризацией, прекращающейся при снижении температуры до 120 °С.

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/Гсг·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 металлациклического 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.

1. Современное состояние и перспективы процесса тримеризации этилена в гексен-1

На сегодняшний день известно множество процессов, а также каталитических систем, обеспечивающих производство и выделение в качестве товарного продукта гексена-1. Поскольку данная работа посвящена в первую очередь экспериментальному исследованию катализа и последующему построению кинетической модели селективной тримеризации этилена в гексен-1 на хром-пиррольном каталитическом комплексе, литературный обзор также сосредоточен на работах, относящихся к этому классу систем. Тем не менее, многие закономерности относящиеся, например, к механизму реакций или к влиянию компонентов каталитического комплекса на синтез справедливы для многих типов катализаторов.

Перед рассмотрением современных подходов и механистических представлений целесообразно кратко очертить исторические предпосылки формирования технологий получения 1-гексена, поскольку именно эволюция полиолефинового катализа и процессов получения ЛАО задала текущие требования к селективности каталитических систем и масштабу производств.

Освоению полиэтилена сопутствовала череда случайностей, каким, например было его открытие в конце XIX века Гансом фон Пехманом при разложении диазометана. Одновременно с этим стоит отметить и становление новой дисциплины также в конце XIX века – химической инженерии, родоначальником которой считают Джорджа Дэвиса, который также является основателем первого профессионального сообщества Society of Chemical Industry (SCI) [3]. В некотором смысле это обстоятельство подтолкнуло отрасль к опытам компании Imperial Chemical Industries (ICI). Примечательно, что в этих опытах значимый с практической точки зрения способ получения полиэтилена также был открыт случайно в 1933 г. при работе с этиленом и бензальдегидом в условиях высокого давления в реакторе, недостаточно промытом от следов кислорода, что и позволило инициировать радикально-цепную реакцию и освоить промышленный способ производства. Жесткие условия открытой реакции (>100 МПа) заставили искать новые пути полимеризации. Большим событием явилось открытие группой, возглавляемой Карлом Циглером, метода полимеризации этилена при умеренном давлении (~1-4 МПа) в присутствии комплексных металлоорганических катализаторов. Уже в 1963 году Карл Циглер и Джулио Натта получили нобелевскую премию за синтез стереорегулярного полипропилена на титановых катализаторах. Это открытие привело к зарождению отрасли синтеза базовых полиолефинов, производящей на сегодняшний день более 200 млн тонн продукта в год [4].

Тем не менее, успех каталитических систем Циглера-Натта был сопряжен с рядом технических трудностей. Так переход от ПЭВД к ПЭНД или, что более значимо к ЛПЭНП привел к синтезу менее разветвленных полимеров, что значительно повлияло на их потребительские свойства. Компенсировать это изменение удалось за счет введения сомономеров, контролируемое короткоцепное разветвление.

Исторически производство ЛАО основывалось на крекинге восков или процессе хлорирования/дегидрохлорирования линейных парафинов. Ситуация несколько изменилась с промышленным освоением синтеза Фишера-Тропша в ЮАР, который обеспечивает значительный выход ЛАО и возможность их извлечения из потока продуктов. В это время альфа-олефины находили широкое применение в качестве сырья в производстве синтетических смазок, пластификаторов и детергентов. Позднее были освоены процессы целенаправленного синтеза ЛАО – технологии синтеза широкой фракции олигомеризацией этилена. Первое коммерческое производство использовало в качестве катализатора триэтилалюминий (ТЭА) в жестких реакционных условиях (175 – 290 °С, 13,8 – 27,6 МПа [5]), обусловленных относительно низкой активностью, и было введено в эксплуатацию в 1966 году компанией Gulf Oil Company, позднее поглощенной Chevron Phillips Chemical (CPChem) [6].

Двухстадийный процесс Ethyl (Ineos) производил ЛАО с более узким распределением фракций, подчинявшимся распределению Пуассона, но повышенный спрос на ЛАО C₆ – C₈ высокой чистоты все еще требовал формирования новых подходов к синтезу. Повышение качества получаемого продукта было внедрено в технологии SHOP (Shell), введенной в эксплуатацию в 1977 году, ключевым отличием которой стало сочетание никель-катализируемой олигомеризации с последующей изомеризацией внутренних олефинов и их метатезисом для целевого перераспределения фракций, наряду с глубокой ректификацией. Эти обстоятельства, а именно растущий спрос на высокочистые ЛАО узкого диапазона и высокие затраты на дистилляцию широкой фракции продуктов, способствовали разработке технологий селективного получения гексена-1 тримеризацией этилена.

Довольно перспективными и многочисленными на данный момент являются работы, посвященные каталитическим системам, активным в процессе тетрамеризации этилена, а также процессы, предназначенные для получения смеси гексена-1/октена-1 с возможностью варьирования соотношения продуктов [7]. Распределение производств ЛАО по типу эксплуатируемых процессов представлено на рис. 2.

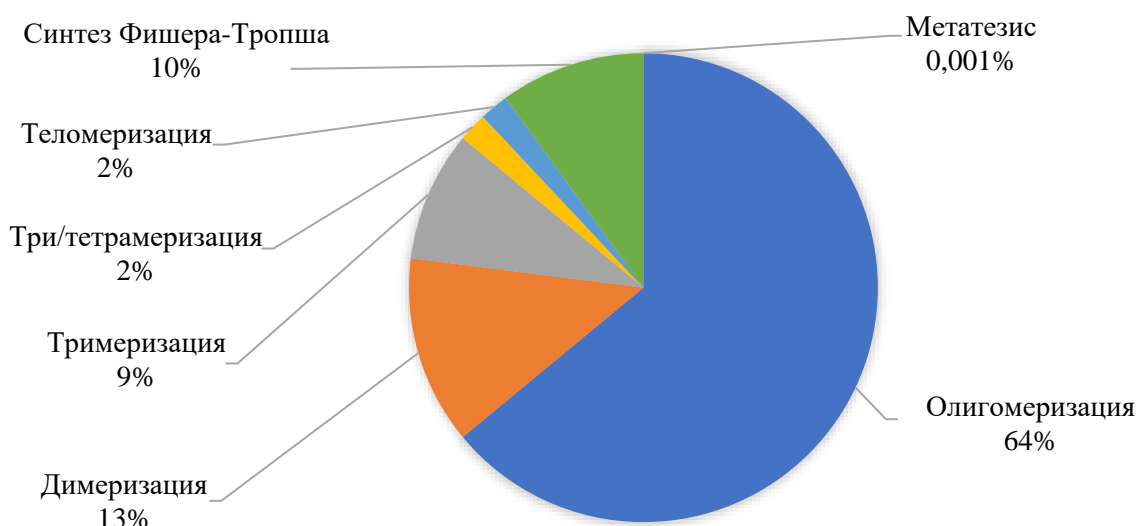


Рисунок 2 – Распределение производств ЛАО по типу процессов на 2021

Из рис. 2 можно отметить, что даже довольно экзотичные технологии применительно к синтезу гексена-1, вроде метатезиса также могут стать коммерчески доступными, однако на данный момент эксплуатируются лишь в очень малых масштабах на опытном производстве компании Sinores в городе Тяньцзинь [8]. Вероятно, со временем появятся работы, направленные на разработку катализаторов сополимеризации этилена с ЛАО, обладающие заданной селективностью по требуемым сомономерам, что позволит исключить необходимость выделения синтеза олефинов в отдельное производство [9].

Впервые возможность синтеза гексена-1 упоминается в патенте компании Union Carbide в 1963 году [10]. Группа Роберта Маньика открыла катализатор селективной тримеризации в экспериментах по производству ПЭ, обнаружив возможность его синтеза в количествах, сопоставимых с полимером. После этого открытия компания активно развивала данное направление. Таким образом, работникам Union Carbide удалось проявить способность делать случайные изобретения, свойственную зарождению полиолефиновой отрасли. Стоит отметить, что открытие синтеза гексена-1 стало закономерным результатом, так как компания после успешного синтеза окиси этилена, этилен гликоля и других соединений создала подразделение исследований и разработок для поиска новых соединений и их коммерциализации [11]. Таким образом, разработка новых технологий в области основного органического синтеза была поставлена на поток более 100 лет назад.

Крупнейшими производителями гексена-1 на сегодняшний день являются компании Chevron Phillips, Sasol, Shell Chemical, INEOS и Saudi Polymers, на долю которых приходится около 78% производства гексена-1 [12]. Среди производителей гексена-1 Chevron Phillips является пионером в данной линейке технологий, разработав ее в начале 1990х и пустив первую

коммерческую мощность в 2003 году [13], и на сегодняшний день остается ведущей компанией как по объемам производства, так и по масштабам единичной мощности. Так, начиная с Qatar Chemical Company (Q-Chem) в Катаре мощностью 47 тыс. тонн (2003 г.), компания планомерно увеличивала производительность, реализовав проект Saudi Polymers, Саудовская Аравия мощностью 100 тыс. тонн (2011 г.) и проект в Техасе, США мощностью около 250 тыс. тонн в год.

Таким образом, эволюция от радикальной полимеризации к катализу Циглера-Натта сформировала технологический запрос на селективные, стабильные и масштабируемые каталитические решения для производства 1-гексена.

1.1 Современные представления о химизме и механизме процесса

тримеризации этилена в гексен-1

1.1.1 Механизм реакции

Металлациклический механизм основной реакции

К числу классических высокоэффективных хромсодержащих катализаторов относится разработанная в Phillips Petroleum система [14], характеризующаяся повышенной каталитической активностью и селективностью. Композиция включает 2-этилгексаноат хрома (III) $[\text{Cr}(\text{EH})_3]$, диметилпиррол, триэтилалюминий и диэтилалюминийхлорид [15]. При 115 °С и давлении этилена 100 бар для неё зафиксирована удельная продуктивность 156,7 кг $\text{C}_6/\text{тCr-ч}$ суммарная селективность по фракции C_6 превышает 93%, доля 1-гексена в изомерном составе – более 99%. Основными побочными продуктами являются C_{10} -олефины (децены), тогда как полимер образуется лишь в следовых количествах [16]. Каталитические композиции данного типа принято называть хром-пиррольными системами, этому типу катализаторов будет посвящена данная работа. Несмотря на то, что в последнее время появилось значительное разнообразие каталитических систем, хромовым катализаторам посвящено более 90 % патентов и научной литературы [17].

В 1977 г. в работе авторов патента под руководством Роберта Маньика была подробно описана каталитическая система на основе 2-этилгексаноата хрома (III) и частично гидролизованного триизобутилалюминия обладающая активностью по гексену-1, сопоставимой с активностью по полиэтилену [18]. В частности, в работе показан эффект повышения выхода ПЭ при повышении температуры. Также описан эффект увеличения соотношения гексена-1 к ПЭ при повышении давления, сделан вывод о квадратичной зависимости скорости образования гексена-1 от давления этилена. Это обстоятельство в совокупности с отравляющим действием

диеновых соединений привело авторов к выводу о металациклическом механизме тримеризации. Предложенный механизм включал координацию двух молекул этилена к активному центру каталитического комплекса – молекуле хрома, сопровождаемую перегруппировкой с образованием хромациклопентана. Данная стадия была предложена в качестве лимитирующей. Авторы предположили, что выделение продукта реакции – молекулы гексена-1, происходит без образования хромациклогептана, либо через стадию β -элиминирования:

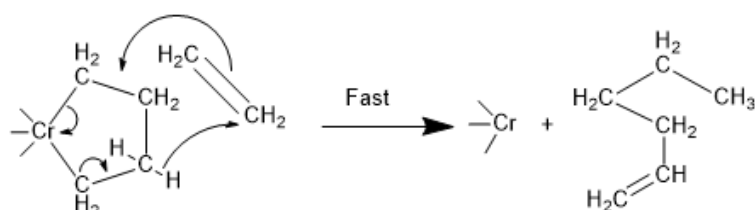


Рисунок 3 – Реакция образования гексена-1 при присоединении молекулы этилена [18] либо при присоединении хромациклопентаном дополнительного этилена через стадию образования хром-бутенил-этил интермедиатов и их последующего восстановительного элиминирования:

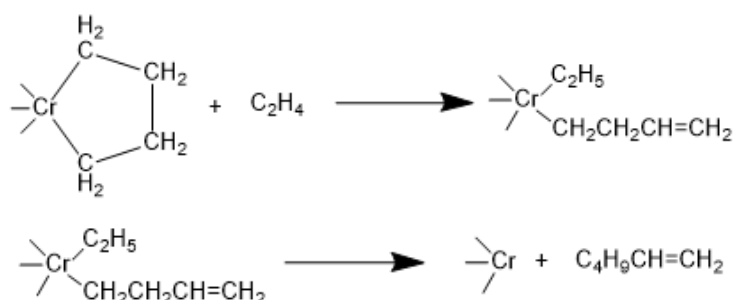


Рисунок 4 – Реакция восстановительного элиминирования хром-бутенил-этил интермедиатов [18]

Позднее Бриггс предположил, что в синтезе происходит быстрое внедрение этилена в металациклопентановые частицы с формированием металациклогептана [19] с его последующим разложением, поскольку оно протекает значительно быстрее дальнейшего присоединения дополнительной молекулы этилена.

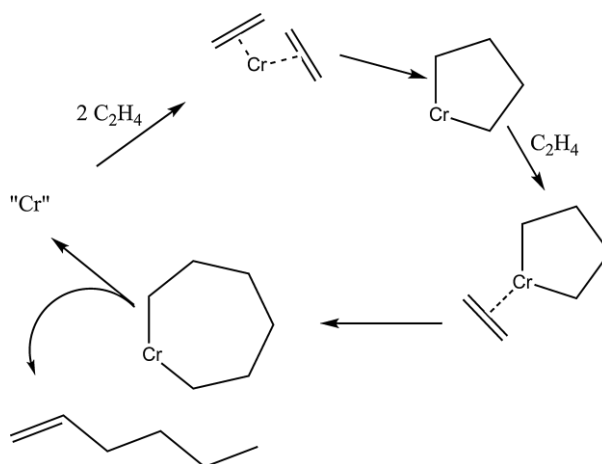


Рисунок 5 – Механизм реакции, включающий стадию образования хромациклопентана [19]

Помимо гипотезы о механизме реакции в работе было показано, что введение диметоксиэтана в каталитическую систему повышает селективность процесса по гексену-1 до 74 %, подавляя выход ПЭ.

Таким образом, вскоре после открытия катализатора на основе 2-этилгексаноата хрома, был предложен метод селективного синтеза, а также механизм, который позднее неоднократно подтверждался расчетным и экспериментальным путями. Механизм подразумевает координирование двух молекул этилена на атоме Cr^n с последующим окислительным сочетанием с образованием хромациклопентана с изменением степени окисления до Cr^{n+2} . Поскольку образованная молекула довольно устойчивая происходит дальнейшее присоединение этилена с образованием хромациклопептана.

Образованный хромациклопептан подвергается разложению через стадию β -элиминирования, поскольку этот процесс протекает значительно быстрее альтернативного процесса внедрения дополнительного этилена с образованием хромациклононанна. Таким образом выделяется 1-гексен и Cr^n , замыкая каталитический цикл.

Порядок по этилену

Многие работы, посвященные исследованию хромпиррольных каталитических систем, например [20], сообщают о квадратичной зависимости скорости реакции от концентрации этилена. На основании этого наблюдения делается вывод о том, что лимитирующей стадией является окислительное сочетание двух молекул этилена с образованием хромациклопентана. Также стоит отметить, что для хромовых PNP систем (комплексов с пинцерным бис(фосфино)аминным лигандом, $\text{R}_2\text{P}-\text{NR}'-\text{PR}_2$, далее – PNP) и систем на основе титана сообщается о первом порядке скорости реакции по этилену. Такие наблюдения интерпретируют лимитированием по стадии образования металациклопептана. В то же время для хромовых PNP систем, разрабатываемых для совместной три- и тетрамеризации есть работы [21] в которых наблюдается дробный порядок по этилену – 1,7. В данном случае дробный порядок объясняется

параллельным протеканием конкурирующих реакций с первым порядком по этилену в случае образования гексена-1 и вторым по октену-1. DFT расчеты для хром-пиррольных систем определяют лимитирующей стадией рост металлацикла [15].

Экспериментальные подтверждения механизма

Ранее экспериментальное подтверждение заключалось в выделении хромациклопентана и хромациклогептана, стабилизированного циклопентадиенилом [22] с измерением температуры разложения (151 °C и 56 °C соответственно). Их термоллиз приводил к образованию бутена-1 и гексена-1 соответственно. Однако выделенный металлацикл не показал активности в тримеризации этилена, но приводил к катализу реакции полимеризации при умеренных температуре и давлении.

Экспериментальные работы, направленные на подтверждение обоснованности металлациклового механизма по сравнению с классическим механизмом полимеризации Косси-Арлмана (Cossee-Arlman) были выполнены Теодором Агапи и соавторами [7] с применением «тяжелого» этилена на основе дейтерия. Благодаря опытам с меченым атомом был сделан вывод в пользу металлациклового механизма за счет четного количества дейтерия в образующихся продуктах по сравнению с механизмом Косси-Арлмана, по которому ожидается как четное, так и нечетное количество дейтерия в образующемся гексене, что представлено на рис. 6.

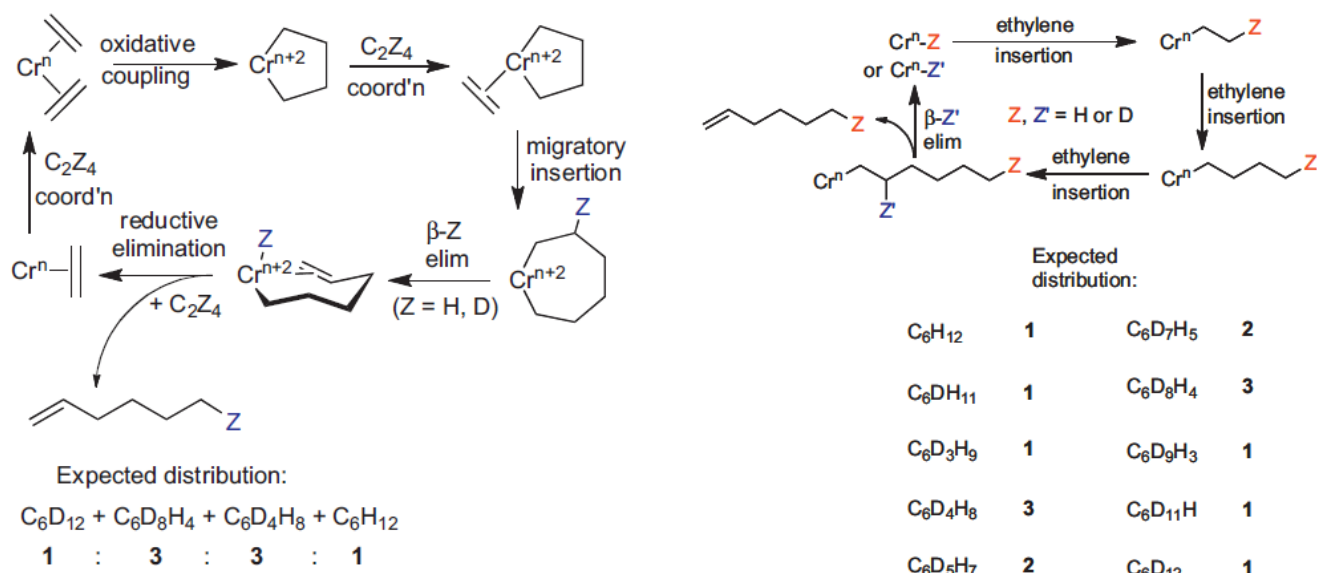


Рисунок 6 – Теоретическое распределение продуктов реакции по металлациклическому механизму Бриггса и механизму Косси-Арлмана в опытах с меченым атомом [7]

Металлацикловый механизм подразумевает возвращение водорода или дейтерия образующейся молекуле на стадии восстановительного элиминирования, в отличие от механизма Косси-Арлмана, по которому атом водорода или дейтерия остается с хромом на стадии β -элиминирования, что теоретически приводит к более широкому распределению возможных

продуктов. При этом также отмечаются аналогичные эксперименты с использованием неселективных каталитических систем, образующих широкую фракцию ЛАО, таких как каталитическая система SHOP-процесса и комплексы на основе Co и Fe. Эти опыты давали выход изотопологов, подчиняющихся ожидаемому распределению по механизму Косси-Арлмана.

Также стоит отметить, что помимо двухстадийного механизма разложения хромациклогептана через стадии β -элиминирования и восстановительного элиминирования, разложение может протекать одностадийно за счет согласованного сдвига 3,7-водорода в металациклогептане, что приводит к образованию того же продукта реакции (рис. 7).

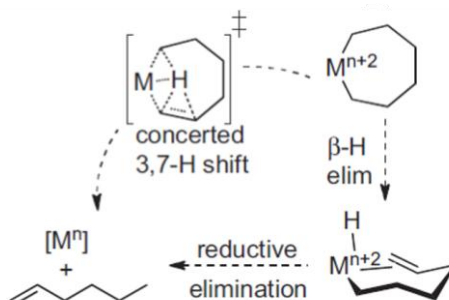


Рисунок 7 – Выделение гексена-1 через альтернативную стадию согласованного сдвига 3,7-водорода в металациклогептане [7]

Ряд расчетных работ, например [7], подтверждает методом DFT, что перегруппировка 3,7-водорода является более предпочтительным механизмом с энергетической точки зрения для каталитических систем на основе титана, тантала и хрома. Также одностадийный механизм может обосновывать низкий выход внутренних изомеров в синтезе, поскольку если в механизме не образуется гидроксида хрома, то и не возникает проблем с селективностью при внедрении водорода в олефин (рис. 8).

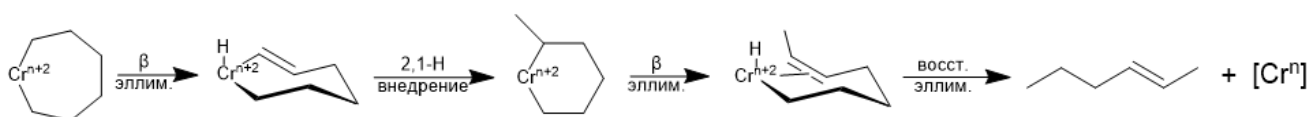


Рисунок 8 – Образование гексена-2 на стадии 2,1 внедрения водорода

Помимо опытов тримеризации с тяжелым этиленом, авторы также провели опыт термического разложения хромациклопентана с равномерным распределением дейтерия. За счет анализа получаемых продуктов делается вывод об отсутствии стадии внедрения 2,1-водорода, которая потенциально могла бы приводить к образованию гексена-2 (рис. 9).

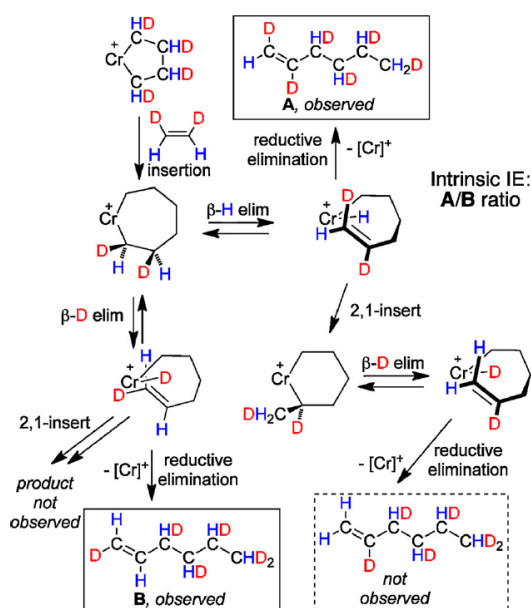


Рисунок 9 – Сопоставление теоретических и наблюдаемых продуктов реакции в опытах с ТЯЖЕЛЫМ ЭТИЛЕНОМ

1.1.2 Побочные продукты реакции

Совокупный выход побочных продуктов составляет порядка 10% масс. и представлен преимущественно C_{10} -олефинами; помимо них детектируются малые доли C_4 - и C_8 -олефинов, внутренние изомеры гексенов, более тяжелые α -олефины, а также полиэтилен [17]. Формирование бутена-1 может происходить либо в результате неселективной олигомеризации, либо через распад металациклопентанового интермедиата. Образование октена-1, вероятно, связано с дальнейшим ростом металациклического фрагмента до металациклононана, который затем вступает в преобразования, аналогичные тем, что приводят к высвобождению гексена-1 (например, через стадии β -H/ β -элиминирования), с выделением октена-1. В работе проф. Розенталя [23] предлагается гипотеза альтернативного механизма синтеза октена-1 через биядерные интермедиаты со связью металл-металл (рис.10).

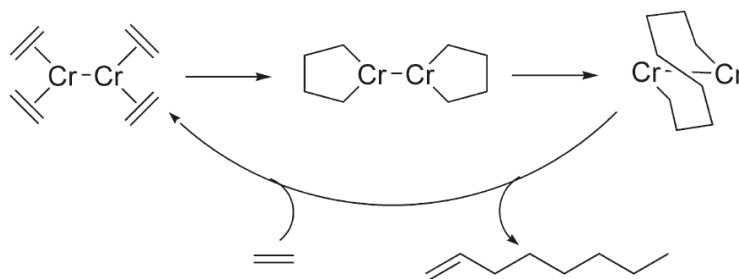


Рисунок 10 – Альтернативный механизм синтеза октена-1 [23]

Основным побочным продуктом синтеза гексен-1 является децен. Причем в работе [20] отмечается линейная зависимость между образующимися деценами и гексеном-1. Для определения механизма образования децена авторы поставили синтезы с добавлением заданного количества гексена-1 и бутена-1 к сырьевым компонентам. Добавление гексена приводило к значимому увеличению выхода деценов, а добавление бутена приводило к увеличению выхода октена-1, с одновременным снижением селективности по деценам. Из результатов экспериментов были сделаны выводы о том, что децены образуются через реакцию между гексеном и этиленом, а не через реакцию гексена и бутена или последующее увеличение металлацикла и о том, что бутен легче координируется к хрому, чем гексен. Таким образом был предложен механизм, по которому гексен-1 реагирует с этиленом с образованием бутил-хрома-циклопентана, а добавление дополнительного этилена приводит к образованию бутил-хрома-циклогептана, который при разложении образует смесь деценов. При этом селективность образования бутил-хром-циклопентана по отношению к хромациклогептану объясняется возможными стерическими эффектами.

В работе [24] для хромовой PNP системы образование децена описывают как стадию сотримеризации гексен-1 с двумя молекулами этилена. Аналогичный механизм упоминается в статье [25]. При этом в работе [26] отмечается, что часть реакций, приводящих к образованию децена не зависят от концентрации гексена-1. Так, авторы предложили стадию внедрения гексена-1 в хромациклопентан, приводящую к образованию децена как не зависящую от концентрации гексена-1 в общей реакционной массе. Такое предположение основывалось на том факте, что при низкой концентрации гексена-1 в реакционной массе скорость образования деценов не стремилась пропорционально концентрации гексена-1 к нулю, а оставалась на небольшом постоянном уровне. При этом температура ускоряла реакции, зависящие от концентрации гексена и замедляла независимые. Кроме того, при повышенных концентрациях гексена-1 и октена-1 в значительных количествах образуются фракции C₁₀, C₁₂, C₁₄ по реакциям C₂+C₂+C₆, C₂+C₂+C₈, C₂+C₂+C₂+C₆, C₂+C₂+C₂+C₈ (рис. 11) [27] [28]. При использовании октена-1 в качестве растворителя, содержание олефинов C₁₀₊ в реакционной среде может достигать 58 % масс. [29].

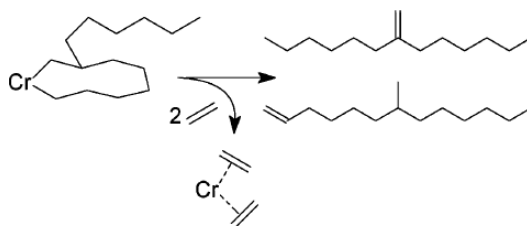


Рисунок 11 – Детализированный механизм образования C₁₄ в реакции тетрамеризации этилена [27]

Также в процессе тримеризации этилена образуются внутренние изомеры гексена. В промышленном способе получения гексена-1 крайне важным является их содержание в ходе синтеза, поскольку они обладают близкими летучестями с товарным продуктом, что затрудняет их выделение, а также они не проявляют реакционную способность в процессе полимеризации и накапливаются в образующемся ПЭ [7].

При этом некоторое их количество, в частности гексена-2, наблюдаемых в ходе синтеза, могут получаться в ходе изомеризации. Так, например, известна возможность сдвига двойной связи в поле d-орбитали на отравленном Pd [30]. Вполне вероятно, что аналогичные процессы протекают на компонентах хром-пиррольного катализатора. Также в работе [31] для хром-пиррольного катализатора отмечается повышенный выход гексена-2 для некоторых выделенных самоактивирующихся каталитических комплексов при повышении времени пребывания, пониженном соотношении Cr/ТЭА и повышенной температуре. В работе [31] приводятся результаты эксперимента по изомеризации. Так в опыте ТЭА был добавлен к гексену-1 и выдержан в течение 1 часа при 110 °С, что привело к 93 % конверсии в гексен-2 с соотношением изомеров цис/транс (30/70 %). Аналогичный вывод сделан для классических хром-пиррольных каталитических систем [32].

Среди побочных продуктов синтеза также присутствуют метилциклопентан и метиленциклопентан в соотношении 1:1, что снижает общую селективность по линейным α -олефинам. В работе [9] предполагается, что эти соединения образуются в результате элиминирования гексенильного фрагмента из хромациклопептана с последующим повторным внедрением и перегруппировкой. В работах [28] [33] было показано, что α -разветвление N-заместителя в PNP-системах (т.е. у атома углерода, непосредственно связанного с азотом), уменьшает долю побочных C_6 продуктов, включая метилциклопентан и метиленциклопентан. Кроме того, выдвинуто предположение, что циклические C_6 -продукты формируются строго в соотношении 1:1 вследствие биядерного механизма диспропорционирования (рис. 12) [27].

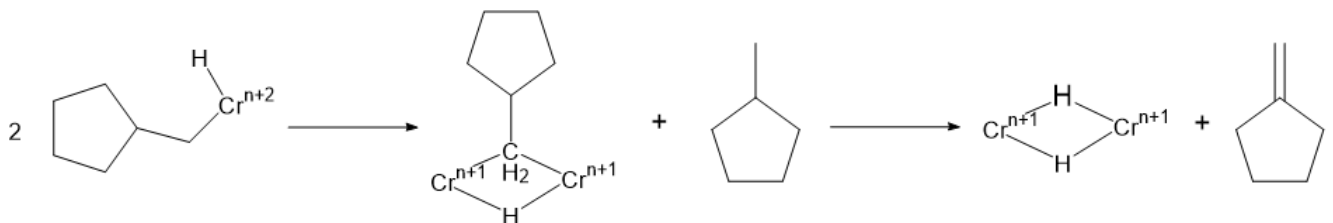


Рисунок 12 – Детализированные механизмы образования побочных продуктов C_6 в тетрамеризации этилена [27]

Другим характерным побочным продуктом, свойственным подобающему большинству хромовых каталитических систем, является ПЭ. Незначительная массовая доля полиэтилена в

реакционной массе (порядка 0,5 – 1,0 %) приводит к существенным эксплуатационным рискам на промышленных установках. Осаждение полимерных фракций на внутренних поверхностях аппаратов (реактор, насосное оборудование, теплообменные аппараты) вызывает загрязнение поверхности, ухудшает коэффициенты теплопередачи и приводит к падению пропускной способности. По мере накопления полимера в объеме реактора возрастает вероятность нарушений гидродинамического режима и забивок каналов течения, что чревато сбоями технологического цикла и вынужденными остановами. В связи с этим одной из приоритетных задач при каталитической тримеризации этилена является подавление побочной полимеризации [12]. Частичным решением этой проблемы может быть переход к высокотемпературному синтезу, в условиях которого образующийся полимер будет находиться преимущественно в растворенном состоянии, снижая тем самым эксплуатационные риски. Такое решение, например описано в некоторых патентах компании Sasol [34]. Также в работе [35] отмечается влияние примесей кислорода и воды в реакторе на повышение выхода побочного полиэтилена.

В то же время на этапе координации этилена к хромовому комплексу может происходить побочный процесс активации, сопровождающийся образованием катионных металл-алкильных комплексов хрома – активных центров Косси-Арлмана, ответственных за полимеризацию этилена. Формирование таких центров происходит на стадии смешения уже при комнатной температуре [32]. Примером таких частиц могут служить продукты взаимодействия этилгексаноата хрома и ТЭА (рис 13).

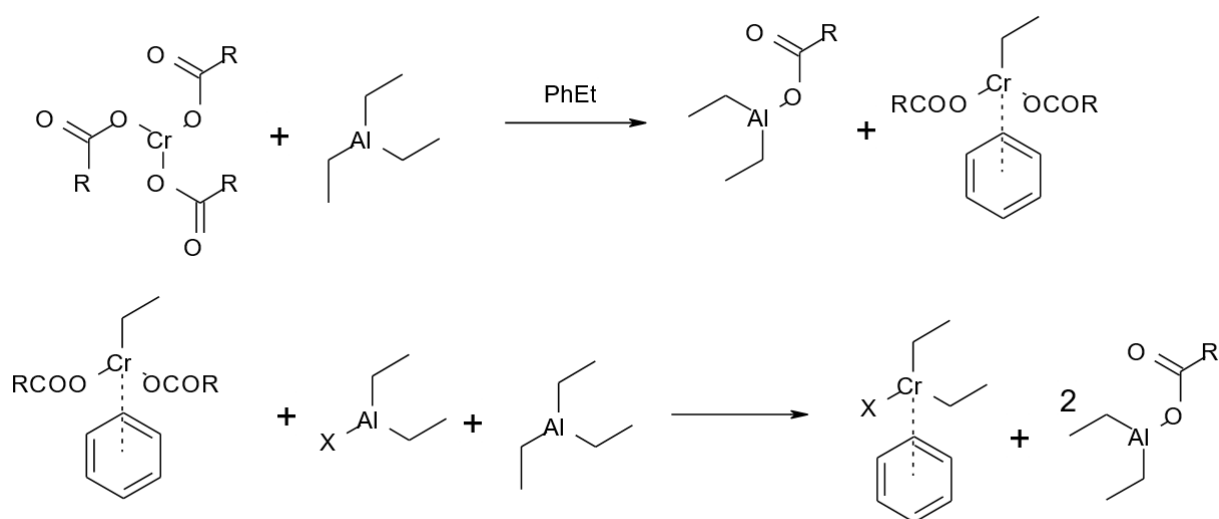


Рисунок 13 – Вероятные центры полимеризации по механизму Косси-Арлмана

Также возможно, что полимерообразование связано с одноэлектронным окислением этильного лиганда хромом (III), что приводит к образованию частицы с хромом в двухвалентном состоянии и этильного радикала. Далее этот радикал окисляет хром (I) до хрома (II), в результате

чего суммарная реакция протекает по схеме: $\text{Cr (III)} + \text{Cr (I)} \rightarrow 2\text{Cr (II)}$ (рис. 14). Согласно данным исследования хром-2,3,4,5-тетрагидрокарбазольного катализатора [7], его селективность в реакции тримеризации этилена определяется присутствием хрома (I), тогда как образование полимерных продуктов связано с частицами хрома (II).

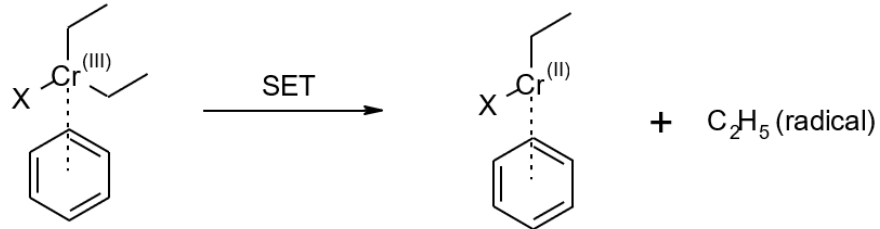


Рисунок 14 – Предполагаемые катализаторы полимерообразования [7]

1.1.3 Влияние водорода

В работе [13] рассматривается влияние добавления водорода под давлением 2,5 и 5 бар в этилен на тримеризацию осуществляемую на хром-пиррольном катализаторе, включающей хром (III) трис(2-этилгексаноат), 2,5-диметилпиррол, триэтилалюминий и тетрачлорэтан. Реакция проводилась при 83 °С, общем давлении 20 атм и продолжительности опыта 1 ч. При этом введение H_2 приводит к выраженному подавлению побочной полимеризации (снижение выхода полимера в 2,2 раза относительно контрольного опыта) и росту каталитической активности системы на ~36 % при отсутствии прослеживаемого влияния на селективность по целевым продуктам.

Таблица 1 – Влияние добавок водорода на основные показатели реакции тримеризации на каталитической системе Chevron-Phillips

№	Давление H_2	Активность, г/ГCr·ч	C_6	C_8	C_{10}	ПЭ
	бар					
1	0,0	84210	95,8	1,3	0,8	2,2
2	2,5	96190	97,7	0,5	0,2	1,5
3	5,0	115180	96,8	1,3	0,7	1,0

Также был проведён кинетический анализ по поглощению этилена в ходе синтеза. Во всех сериях наблюдался ранний максимум активности катализатора через 3 – 4 мин с последующим спадом. В присутствии водорода скорость потребления этилена возрастала, что говорит о повышении активности каталитической системы. При этом форма кинетической кривой и момент достижения максимальной активности оставались неизменными. Интересно, что насыщенные углеводороды C_6 , C_8 и C_{10} не выявлены среди продуктов реакции. Методом газовой

хроматографии обнаружены лишь незначительные следы насыщенных олефинов (C_{12} и C_{14}). Среди возможных объяснений повышения активности катализатора рассматриваются нейтрализация примесей, приводящих к дезактивации катализатора и окисление неактивного Cr (I) в активный Cr (III).

Также в исследовании [13] наблюдался выход линейных насыщенных углеводородов C_{12} и C_{14} в присутствии водорода, что авторы связывали с гидрогенолизом больших металлациклов. Для обоснования этой гипотезы авторы выполнили DFT расчет, который в условиях предположения о возможности координирования водорода к атому хрома, показал принципиальную возможность гидрогенолиза с образованием нормальных алканов. Примечательно, что в данном случае энергетический барьер все же немного выше пути с ростом металлацикла и выделения гексена, однако приводит к образованию всего спектра алканов, от бутана до тетрадецена. Однако, судя по результатам бутан, гексан или декан не детектировался в качестве продуктов реакции.

Аналогичные исследования проводил Тао Цзян в контексте тетрамеризации этилена на каталитической системе PNP/Cr (III)/MAO (здесь и далее MAO – метилалюмоксан, MMAO – модифицированный метилалюмоксан) [36]. Он продемонстрировал, что присутствие водорода снижает молекулярную массу полиэтилена и уменьшает его образование. Кроме того, практическое применение водорода для контроля выхода полимерных побочных продуктов в промышленных установках тримеризации этилена подтверждается патентными источниками, например [37].

1.2 Катализаторы процесса тримеризации этилена в гексен-1, состав, свойства, способы приготовления, представления о механизме действия

Как уже отмечалось данная работа посвящена хром-пиррольным каталитическим системам, однако на данный момент в научной литературе накоплено значительное количество информации в области катализаторов, активных в синтезах три- и тетрамеризации, поэтому нельзя не сказать несколько слов и о них. Так, стоит отметить исчерпывающие обзоры [7] [38], посвященные сравнению опубликованной информации в области селективной три- и тетрамеризации этилена. В целом, стоит отметить, что синтез ЛАО, включая селективные процессы, возможен на широком классе систем, включая никелевые, циркониевые, ванадиевые, титановые и танталовые, однако, на данный момент наиболее селективными и производительными остаются хромовые системы [7]. Любопытно отметить, что тантал непосредственно выступает в роли катализатора без лигандов, а активаторы служат лишь для

изменения степени окисления от прекурсора Ta^V до активного Ta^{III} [39]. Однако наиболее перспективными на данный момент системами, которым посвящается все больше публикаций, являются хромовые системы с полидентатными лигандами, такими как PP (бидентатный бис(фосфиновый) лиганд), PNP (пинцерный бис(фосфино)аминный лиганд), SNS (пинцер S–N–S), NNN (тридентат N–N–N), NNS (тридентат N–N–S), и NNO (тридентат N–N–O). Общим для бидентатных и тридентатных гетероатомных лигандов является то, что они содержат донорные группы, которые способствуют координации с хромом.

Из обширного массива литературных данных можно сделать вывод, что тридентатные лиганды, связанные с атомом хрома, способствуют селективной тримеризации этилена с образованием гексена-1 (это касается хром-пиррольной системы, а также лигандов типа SNS, NNN, NON и других) из чего можно заключить, что для получения октена требуется более высокая степень координационной ненасыщенности по сравнению с тридентатными лигандами (например, PNP-лиганд без мостиков между фосфором и азотом является бидентатным, а с метокси-заместителем в орто-положении фенильного кольца – тридентатным). Вполне возможно, что синтез октена происходит через биядерные каталитические комплексы, как это описано в работах профессора Розенталя [23] [40], где атомы хрома компенсируют координационную ненасыщенность друг друга. Ниже рассмотрим детальнее только две довольно перспективные системы.

К перспективными можно отнести каталитические хромовые системы с фосфорсодержащими лигандами, разработанные в 2000 году компанией British Petroleum [37]. Так, в работе [7] в контексте PNP систем (рис. 15) рассматривается способ обеспечения очень высокой активности по гексен-1 $> 1\,000\,000$ г/г_{Cr} при отсутствии побочного ПЭ, а также способ смещения селективности в сторону образования C_8 (но при этом заметно падает селективность среди C_6 фракции). Отмечается именно роль PNP связи среди других возможных комбинаций лигандов, а также бензильных радикалов, связанных с P в повышении селективности и производительности системы. Так, в обзоре [38] приводятся результаты для PNP лиганда на основе N,N-бис(дифенилфосфанил)циклопентанамина – его добавление к каталитической системе $Cr(acac)_3/2,5-DMP/AlEt_3$ в соотношении ДМП/Сг/PNP = 4/1/1 привело к 25 % увеличению активности системы без значительного влияния на селективность.

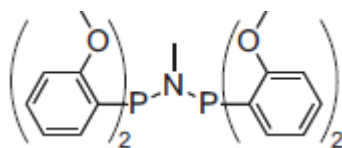


Рисунок 15 – Структура PNP-лиганда

Также обсуждается эффект заместителей среди орто-, мета- и пара- лигандов с ролью орто-МеО группы по повышению селективности гексена среди углеводородов C_6 . О роли МеО

групп лигандов в повышении активности и селективности системы, а также подавления полимерообразования говорится в статье [25]. Любопытно отметить, что для исследованной каталитической системы на основе 2,6-дифенилфенола наличие орто-МеО группы полностью подавляло протекание реакции, при этом в случае пара-МеО протекал синтез. В данном случае эффект связывали со стерическими ограничениями около активного центра хрома. Также стоит отметить, что спад каталитической активности при использовании $(2\text{-метоксифенил})_2\text{-PN(Me)P(2-метоксифенил)}_2$ составлял менее чем 10 % в час, что является существенным преимуществом по сравнению с другими каталитическими системами тримеризации этилена, которые теряют большую часть активности в течение 30 минут. В заключении стоит отметить, что катализаторы с PNP лигандами обеспечивают возможность регулирования селективности, смещая ее в сторону образования октена-1. Реализуемость указанного направления превращения определяется характером лигандного окружения каталитического комплекса. В частности, замена четырёх орто-заместителей в фенильных фрагментах лиганда на один (облегчение стерической нагрузки) приводит к резкому снижению выхода 1-гексена с ~90 % до ~30 %, при одновременном возрастании выхода октена-1 до ~60 % масс. [41].

SNS-лигандные системы, разработанные в 2003 году компанией Sasol (рис. 16), также имеют коммерческий потенциал, в том числе благодаря простоте синтеза и относительно невысокой себестоимости, обеспечивая селективность среди ЛАО на уровне 93 % с селективностью среди C_6 выше 99,3 % и производительность 160000 г/(г $_{Cr}$) при низком содержании побочного полимера до 0,97 % масс. Отмечается, что применение более длинноцепочных алкильных заместителей повышает активность SNS систем, предположительно за счет их лучшей растворимости. Также длинноцепочные системы требуют значительно меньшего потребления MAO [7]. Недорогие лиганды, наряду с низкими требованиями по MAO, а также высокой активностью и селективностью этих систем делают их перспективными для промышленного получения гексена-1.

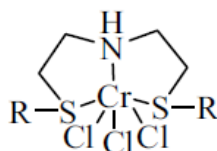


Рисунок 16 – Структура Cr-SNS катализатора

Также стоит отметить довольно значительное разнообразие новых процессов, например в работе [7] упоминаются катализаторы олигомеризации и тримеризации альфа-олефинов и диенов. В частности, тримеризации гексена-1 и децена-1, а также олигомеризации изопрена.

Указанные каталитические системы сдерживаются от промышленного внедрения прежде всего экономическим фактором – необходимостью вводить значительные дозы дорогостоящих алюмоксанов, что оказывает значительное отрицательное влияние на экономику процесса. Дополнительным ограничением является дефицит термической устойчивости комплекса: при повышенных температурах активный центр деградирует, ухудшая селективность и ресурс катализатора. Так, при сравнении хром-пиррольной каталитической системы нужно отметить значительную разницу в стоимости пиррола и, к примеру, PNP лиганда, требующего сложный многостадийный синтез, а также значительно более дорогой, по сравнению с ТЭА, МАО, либо еще более дорогой ММАО, для которых требуются значительно большие мольные избытки. Примечательно, что эти ограничения характерны и для SNS систем, которые разрабатывались целенаправленно для их преодоления. Таким образом, можно заключить, что на данный момент хром-пиррольные каталитические системы остаются актуальными для промышленной реализации.

1.2.1 Формирование хром-пиррольной каталитической системы

Формирование хром-пиррольной каталитической системы проходит в несколько стадий. Вероятно, лучшим образом этот процесс описан в работе группы Баса Вандербоша [32]. В отличие от ранее опубликованных работ, авторы впервые исследовали эту систему непосредственно в условиях, приближенных к промышленным и провели сравнительные синтезы на полученном соединении. Можно выделить два основных этапа:

- Формирование прекурсора катализатора

Исходным соединением является 2-этилгексаноат хрома. В работе авторы проводили синтез используя трихлорид хрома в координации с тетрагидрофураном ($\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$), 2-этилгексановую кислоту и гидрид натрия в качестве сильного основания для ее депротонирования в инертной среде. При этом получился зеленый масляный продукт, состоящий по результатам масс-спектрометрии как из мономерных, так и из значимого количества полинуклеарных комплексов.

Далее авторы провели синтез по методике [42] с использованием гептана в качестве растворителя и после очистки на силикагеле от зеленоватых вкраплений выделили в качестве продукта бледно сиреневый аморфный твердый остаток, который был охарактеризован как соединение, имеющее структуру $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{2-EH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$. При этом примечательно, что авторы [42] получали в качестве продукта темно-синий остаток, описываемый как $[(\text{EH})_2\text{CrOH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Авторы [32] подтвердили структуру методом масс-спектрометрии (с использованием электроспрей-ионизации, ESI+), где наблюдались фрагменты, соответствующие многоядерным соединениям хрома, и было подтверждено наличие связанных молекул воды. Дополнительные доказательства были получены с помощью ИК-спектроскопии (ATR-IR), зарегистрировавшей характерные колебания карбоксилатных групп и оксокластера Cr₃O. Также методом электронного парамагнитного резонанса (EPR) было подтверждено, что хром остается в степени окисления III на стадии формирования прекурсора, проявляя антиферромагнитное взаимодействие, характерное для Cr₃O, что вероятно повышает стабильность комплекса в ходе синтеза. И в заключение был проведен элементный анализ, также подтвердивший распределение элементов, соответствующих заявленной структуре.

- Активация катализатора

Активация проводилась в реакции 2-этилгексаноата хрома (2-ЭГХ) с AlEt₃, AlEt₂Cl и 2,5-диметилпирролом (ДМП) в соотношении 1/11/8/3 моль, что соответствует рецептуре оригинального каталитического комплекса компании Chevron Phillips Chemical Co [43]. Также в соответствии с патентом вначале ДМП добавлялся в виде капель к смеси ТЭА и ДЭАХ, после чего полученная реакционная масса смешивалась с 2-ЭГХ. При этом методом ЯМР-спектроскопии (¹H NMR и ¹³C NMR) были установлены продукты взаимодействия, полученные при применении циклогексана в качестве растворителя в соотношении 25/75 (рис.17). Также было установлено, что полное расходование ДМП достигается только спустя 30 мин реакции, а также что структура не зависит от типа растворителя и не меняется при хранении в течение 3х дней.

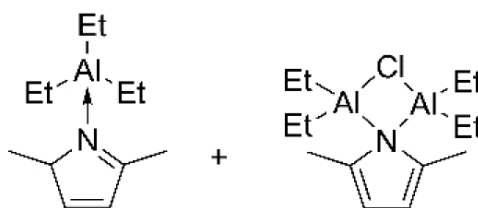


Рисунок 17 – продукты взаимодействия ДМП, ТЭА и ДЭАХ

Стоит отметить, что ДМП реагирует непосредственно с ТЭА, выступающего в качестве сильного основания за счет депротонирования азота и атомов углерода в α-положениях (C₂ и C₅). Причем результаты ЯМР показали, что для полного депротонирования ДМП необходимо 3 моля ТЭА, и к моменту активации в смеси содержится значительный избыток ТЭА и ДЭАХ, которые в данном случае, вероятно, выступают в роли сокатализаторов и стабилизаторов. Побочный хлорсодержащий алюминий-пиррольный аминалановый комплекс при этом, вероятно, образуется в результате побочных реакций алюминий-пиррольного комплекса с ДЭАХ.

В ходе непосредственно активации катализатора, авторы наблюдали методом УФ спектроскопии в видимом спектре (UV-VIS) мгновенное (<5 мс) восстановление Cr (III) до нейтрального полинуклеарного комплекса Cr (II). С течением времени (~10 минут) происходило частичное превращение в динуклеарный комплекс, координированный с пиррольным лигандом (Cr (II)-DMP). Быстрый переход от Cr (III) к Cr (II) был зафиксирован также с помощью метода электронного парамагнитного резонанса (EPR), одновременно со слабым сигналом Cr (I). В циклогексане фиксировались следы Cr (I) (менее 1 % через час), а в толуоле их содержание достигало ~23 %, что связывается с образованием ароматических катионных комплексов Cr (I), ухудшающих каталитическую активность. Также в работе отмечается, что количество комплексов Cr (I) существенно повышается вне зависимости от катализатора при повышении температуры выше 70 °С. Метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) в циклогексане показал наличие координационных оболочек Cr-O, Cr-C и Cr-Cr через 10 секунд после активации. На поздних стадиях (через 30 минут и 3 часа) авторы наблюдали образование Cr (II)-Cl связей, что, по их мнению, указывает на формирование Cr (II) пиррольных комплексов.

В завершении стоит отметить, что авторы [32] провели каталитические исследования, которые при 50 бар, 90 °С и концентрации катализатора 17,33 мг/л и времени пребывания показали 30 минут показали активность 48,5 кг/г·ч при содержании деценов в реакционной массе менее 1 % масс. и побочного полимера 0,12 % масс. В то же время активность катализатора в толуоле была в 16 раз ниже, а побочного полимера образовывалось в 6 раз больше.

Таким образом, на основе спектроскопических данных авторы сделали вывод, что активными являются стабилизируемые алюминийорганическим сокатализатором Cr(II)-DMP комплексы, представленные на рисунке 18.

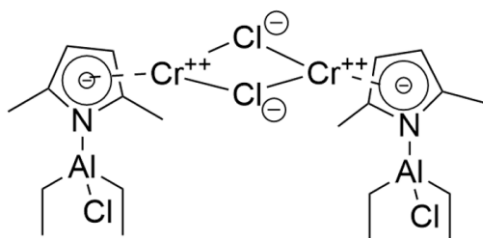


Рисунок 18 – Структура хром-пиррольного каталитического комплекса, активного в реакции тримеризации этилена

Несмотря на разносторонний и масштабный анализ, выполненный группой Вандербоша, все же остается вариативность, обусловленная различиями на стадии приготовления прекурсора 2-ЭГХ, которые приводят к образованию различных продуктов – зеленой маслянистой жидкости, темно-синего осадка $[(\text{EH})_2\text{CrOH}]_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и бледно-сиреневого $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{2-EH})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}$. При этом

в ряде работ, например [44] [20], синтез 2-ЭГХ проводят с использованием в качестве основания для депротонирования непосредственно ТЭА. Активация триэтилалюминием аналогично заключается в гомолитическом расщеплении связи Cr-O за счет взаимодействия Al с карбонильным кислородом этилгексаноатного фрагмента (рис. 19).

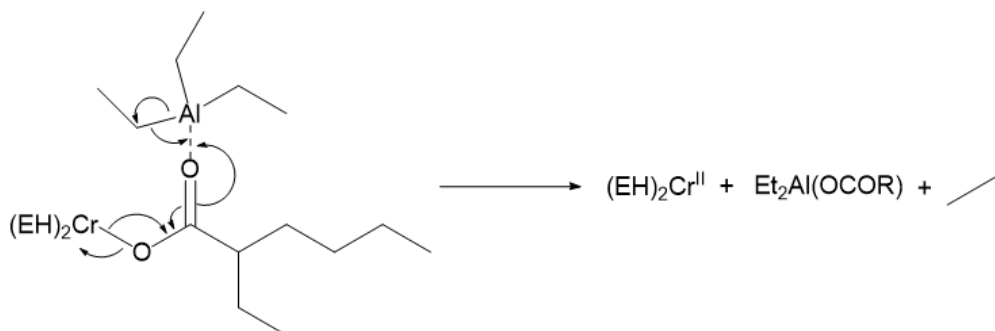


Рисунок 19 – Синтез 2ЭГХ при использовании ТЭА

Таким образом в реакции восстановления образуется Cr (II) и высвобождается этил. В ходе экспериментов работы [15] при добавлении ТЭА к 2-ЭГХ наблюдали образование газообразной белой дымки. Такое наблюдение связывали с образованием бутана при взаимодействии двух этиловых радикалов. Процесс активации сопровождается изменением цвета от зеленого к коричневому, в соответствии с изменением степени окисления от Cr (III) до Cr (II).

Эти различия, вероятно, не влияют на структуру предкатализатора, активного в реакции тримеризации этилена, однако влияют на выход побочных продуктов, таких как комплексы Cr (I) и прочих, поэтому целесообразно также проследить влияние степени окисления хрома, описанное в литературе. Многие работы по квантово-химическим вычислениям соответствуют выводам работы [32] в части протекания реакции через каталитический цикл Cr (II)/Cr (IV). Предполагается, что процесс инициализируется формированием прекурсора Cr (II), после чего возникает активный каталитический комплекс. Активация предполагает депротонирование пиррольного лиганда и последующим лигандным обменом, образованием аниона и координацию двух молекул этилена для формирования электронейтрального комплекса и последующего образования хром(IV)циклопентана. В статье [15] на основе DFT анализа координационной моды (способа связывания лиганда с металлическим центром) для механизмов включающих пентагаптическую (η^5) и сигма (σ) ковалентную Cr-N связи делается предположение о гемилабильной природе пиррольного лиганда, т.е. способности лиганда менять тип связи с металлом в процессе реакции. Так, на стадии образования металлацикла предпочтительной является пентагаптическая (η^5) координация пиррола, при которой лиганд координируется через пять атомов кольца, обеспечивая стабилизацию Cr (II)-центра. Однако на стадии роста цепи, когда происходит вставка третьей молекулы этилена в металлациклическую структуру, пиррол переключается на сигма (σ) координацию, где происходит ковалентное связывание через атом

азота с хромом. Расчёты методом DFT показали, что этот процесс (так называемое «скольжение кольца») минимизирует энергию активации на поверхности потенциальной энергии, что и подтверждает гемилабильную природу пиррольного лиганда, которая играет важную роль в эффективности каталитической системы, так как позволяет динамически менять координационную среду металла в зависимости от стадии каталитического цикла.

Стоит упомянуть и работы, описывающие окислительно-восстановительную пару Cr (I/III), которые, тем не менее выглядят менее убедительными ввиду меньшего количества аналитических исследований. Так, например, можно выделить работу [45] выполненную для той же хром-пиррольной каталитической системы. В данном случае рассматривается (η^5) связь Cr-пиррол и обосновывается гемилабильная природа хлора (координация/диссоциация с хромом), что предлагается в качестве фактора, определяющего селективность системы. Также следует отметить работу [46], посвященную исследованию хром-пиррольных каталитических систем методом электронного парамагнитного резонанса. При исследовании систем Cr(acac)₃/pyrrole/AlEt₃/AlEt₂Cl и Cr(EH)₃/pyrrole/AlEt₃/AlEt₂Cl в циклогексане было установлено, что хром присутствует в растворе преимущественно в виде Cr (III) и Cr (I). Кроме того, пиррол значительно способствует формированию мономерных частиц Cr (I), что связано с повышением каталитической активности в тримеризации. Также отмечается, что основная часть хрома в системе находится, вероятно, в виде Cr (II), которые не детектируемы методом электронного парамагнитного резонанса (EPR). Таким образом, исследование поддерживает механизм, при котором Cr (I) окисляется до Cr (III) и восстанавливается обратно в ходе каталитического цикла, что подтверждается корреляцией между активностью реакции тримеризации и сигналом Cr (I), хотя и отмечает, что существенная часть хрома остается не детектируемой.

Также необходимо отметить работы с участием Сандро Гамбаротты [17] [31] [47]. Помимо общих наблюдений, а именно склонности Cr (I) образовывать π -комплексы с этиленом в работе приводится гипотеза о том, что на Cr (III) идет неселективная олигомеризация, Cr (I) отвечает за металлациклический селективный катализ, в то время как восстановленный до Cr (II), вероятно ТЭА, прекурсор катализирует процессы полимерообразования по механизму Косе-Арлмана. Гипотеза подтверждается аналитическими исследованиями стабилизированных и выделенных каталитических комплексов, проанализированных методом рентгеноструктурного анализа и серией экспериментов. Позднее этой же группой были выделены и охарактеризованы самоактивирующиеся пиррольные комплексы на основе Cr (I) и Cr (III), которые в ходе экспериментов показали активность в реакциях селективной тримеризации и полимеризации, ведущей к образованию сверхвысокомолекулярного полиэтилена [47]. В данном случае необходимо отметить, что данные самоактивирующиеся комплексы следует рассматривать как

отдельный класс хромовых систем и данные работы не противоречат тезису о паре Cr (II)/Cr (IV) для промышленных хром-пиррольных систем.

1.2.2 Варьирование состава катализатора

Источник хрома

В работе [46] проводится сравнение результатов катализа для систем Cr(acac)₃ и Cr(EN)₃. Для системы Cr(acac)₃ при использовании 3 эквивалентов пиррола, 30 эквивалентов AlEt₃ и 10 эквивалентов AlEt₂Cl, производительность по гексену-1 составила 525 г/(моль_{Cr}·ч), в то время как образование полимера достигло 302 (г/моль_{Cr}·ч). Для Cr(EN)₃ при аналогичных соотношениях производительность по гексену-1 достигла 5496 (г/моль_{Cr}·ч), а образование полимера составило 660 (г/моль_{Cr}·ч). Таким образом, Cr(EN)₃ значительно превосходит Cr(acac)₃ как по производительности по гексену-1, так и по контролю над образованием побочного полимера.

В работе [20] отмечается, что повышение концентрации 2-ЭГХ в каталитической системе значительно снижает активность и селективность процесса. Таким образом, можно сделать вывод, что избыточный источник хрома способствует образованию и стабилизации комплексов не активных в тримеризации этилена и способствующих протеканию побочных реакций полимерообразования.

Влияние лиганда

Высокая эффективность каталитической системы Phillips в присутствии лиганда ДМП привлекла внимание учёных к изучению влияния различных пиррольных производных на активность катализатора в процессе тримеризации этилена [48]. Результаты этой работы показывают, что природа лигандов играет важную роль в формировании активных видов хрома и в управлении селективностью к 1-гексену. Сравнивался катализатор Cr(acac)₃/лиганд/HCE/ТЭА = 1/3/5/100, где HCE – гексахлорэтан при 30 бар, 120 °С и 30 минутах времени пребывания при концентрации Cr 15,6 мг/л. Так, 2,5-диметилпиррол, являющийся стандартным лигандом в системе Chevron-Phillips, демонстрирует наивысшую производительность – 50908 г/(г_{Cr}·ч) при селективности по 1-гексену 90,4%. Введение громоздких ароматических заместителей в структуру, как в случае дифенилметанового дипиррола [(Ph₂C(C₄H₄N)₂)], привело к снижению активности до 14976 г/(г_{Cr}·ч) и снижению селективности образования ΣC₆ до 74,5 %. Снижение, вероятно, обусловлено усиленным стерическим экранированием, которое затрудняет координацию этилена. Смешанный пиррол-пиридиновый лиганд [Ph₂C(C₄H₄N)(C₅H₆N)] показал схожую активность 14560 г/(г_{Cr}·ч) с

аналогичной селективностью (75,9 %), что указывает на сильное влияние электронного эффекта пиридилльной группы, которая снижает донорную способность лиганда и ослабляет координацию этилена. По сравнению с предыдущим дипиррольным лигандом пиридиновый фрагмент обладает более низкой донорной способностью, чем пиррол, и оказывает электронно-акцепторный эффект. Примечательно, что несмотря на разный эффект, снижающий каталитическую активность оба лиганда показали практически идентичные результаты. Диалкильный дипиррол $[(Et)_2C(C_4H_4N)_2]$ показал самую низкую селективность к гексену-1 – 50,3 %, с высоким выходом высокомолекулярных олигомеров ($39,2 \% \geq C_{10}$), что указывает на переход механизма от тримеризации к олигомеризации. Лиганд с фенильной и пиридилльной группами $[(C_6H_5)(C_5H_4N)C(C_4H_4N)(C_5H_6N)]$ продемонстрировал сравнительно высокую селективность (88,5 %) при крайне низкой активности – 7280 г/(г_{Cr}·ч), что объясняется значительным стерическим и электронным влиянием фенильного и пиридилльного фрагментов, стабилизирующих катализатор, но препятствующих доступу этилена к активному центру.

Аналогичные испытания ряда пирролов провёл Сидора [49] для оценки производительности и селективности катализатора Phillips по гексену-1 в различных условиях. Для анализа использовался катализатор состава Cr(EH)₃/pyrrole/ AlEt₂Cl/AlEt₃ 1/3/8/11 моль с концентрацией хрома 5,6 мг/мл в этилбензоле. Олигомеризацию этилена проводили при различных температурах, оптимальных для каждого пиррольного соединения, что позволяло достичь максимальной производительности и селективности к C₆-продуктам. Температура реакции сильно влияет на активность катализатора: при низких температурах наблюдается высокая селективность, но низкая производительность, тогда как при повышении температуры увеличивается выход продукта, но может снижаться чистота 1-гексена. Поэтому для каждого пиррола в таблице 2 была выбрана своя оптимальная температура, например, 95 °С для 2,5-диметилпиррола и 130 °С для 2,5-дибензилпиррола.

Согласно данным таблицы 2 производные пиррола с заместителями существенно превосходят по производительности каталитической системы лиганды с незамещённым пирролом (6427 г_{C6}/г_{Cr}). Наибольшую активность показывают 2,5-дизамещённые пирролы, такие как 2,5-диметилпиррол (99456 г_{C6}/г_{Cr}) и 2,5-диэтилпиррол (75757 г_{C6}/г_{Cr}), которые более чем в пять раз превосходят 2,4-диметилпиррол (14284 г_{C6}/г_{Cr}). Из этого можно сделать вывод, что положение заместителей в пиррольном кольце оказывает значимое влияние на эффективность каталитического комплекса. Стерическое окружение лигандов оказывает заметное влияние на каталитические показатели. Так, из-за громоздкости изопропильных заместителей 2,5-диизопропилпиррол обеспечивает существенно меньшую производительность (3631 г_{C6}/г_{Cr}), чем менее затруднённый 2,5-диэтилпиррол. Примечательно, что при близком

каркасном строении индольные лиганды оказываются менее эффективными: системы на основе индола и 2-метилиндола демонстрируют значительно более низкие значения производительности по сравнению с пиррольными аналогами – 789 и 3508 г_{C6}/г_{Cr} соответственно, что можно объяснить электронными эффектами фенильного кольца, подавляющими активность катализатора.

Таблица 2 – Влияние природы пиррольных и индольных лигандов на технологические показатели катализатора Chevron-Phillips

Пиррольное соединение	Производительность (г _{C6} /г _{Cr})	Температура (°C)	Гексен-1 (% масс)	Селективность с ₆ (% масс)
Индол	789	115	95,21	93,10
2-метилиндол	3508	115	98,48	94,93
2,5-диизопропилпиррол	3631	115	98,89	94,57
Пиррол	6427	90	96,54	95,39
2,4-диметилпиррол	14284	115	96,46	92,89
2-метил-4-изопропилпиррол	43900	100	98,90	95,95
2,5-дибензилпиррол	23411	85	99,38	96,13
2,5-диметилпиррол	99456	95	99,02	91,72
2,5-диэтилпиррол	75757	92	99,20	94,21

Также стоит отметить вывод, представленный в работе [20] для каталитической системы [Cr(2-ЕН)₃/DMP/TEA/TCE] о наличии оптимума по соотношению ДМП/2-ЭГХ – 5 моль/моль. При повышении этого отношения активность системы остается неизменной.

Влияние хлорсодержащих компонентов

В ряде работ [44] [38] [50] исследовалось влияние модификаторов – галогеналкенов на активность и селективность хром-пиррольного катализатора. Так наряду с диэтилалюминий хлоридом, описанным выше, возможно использовать 1,1,2,2-тетрахлорэтан, гексахлорэтан, четыреххлористый углерод и др. Варьирование как типа, так и соотношения модификатора к хрому приводит в первую очередь к повышению селективности, но в некоторых случаях и активности процесса. В общем случае считается, что галогенсодержащие компоненты, создают благоприятные стерические условия, а также способны влиять на электронные свойства каталитического комплекса, повышая показатели процесса тримеризации. В части последнего утверждения можно отметить результаты сравнения поверхностей потенциальных энергий для анализа переходных состояний тримеризации методом DFT комплексов на основе относительно реалистичных ClAlMe₃ анионов по сравнению с упрощенной Cl моделью [15]. Расчеты показали

очень схожие значения в общем состоянии энергий интермедиатов реакции с небольшим снижением энергии активации стадии образования металацикла на 11,3 ккал/моль.

Кроме того, в работе [51] отмечается возможность влияния галогенорганических компонентов на ускорение разложения димеров ТЭА, а также окисления хрома до активного состояния.

Также необходимо отметить работу [20] в которой приводится всестороннее исследование влияние хлорсодержащих модификаторов на хром-пиррольную каталитическую систему. В частности, в работе показано, что геминальный хлор в модификаторах значительно повышает активность и селективность реакции тримеризации этилена. Также указывается на наличие оптимума для каталитической системы $[\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{DMP}/\text{TEA}/\text{TCE}]$ по соотношению $\text{TCE}/2\text{-ЭГХ} - 3$ моль/моль. При повышении этого отношения наблюдается снижение активности системы.

Авторы [20] исследовали в качестве модификаторов 1-хлоргептан, 1,2-дихлорэтан, 2,2-дихлорпропан, 1,1,2,2-тетрахлорэтан, 1,1,1-трихлорэтан, хлороформ и четыреххлористый углерод. В работе делается вывод о том, что при увеличении количества атомов хлора в хлорсодержащем модификаторе увеличивается селективность и повышается конверсия этилена. Также увеличение количества атомов хлора приводило к значительному, практически линейному снижению селективности по децанам. Такой эффект объясняется более эффективным взаимодействием хлорорганики с активными центрами хрома в каталитическом комплексе. Видимо имеется ввиду меньшая способность гексена-1 в таком случае образовывать бутил-хром-циклопентан или стерические ограничения, затрудняющие координацию гексена-1 к активному центру. Однако далее авторы отмечают, что образование более прочных связей хрома с хлором должно проводить и к снижению активности системы за счет затруднения координации этилена. Геминальный эффект отмечается за счет сравнения активности и селективности между 1,2-дихлорэтаном и 2,2-дихлорпропаном, хлороформом и четыреххлористым углеродом.

Среди исследований модифицирующих добавок заслуживает внимания исследование компании Mitsubishi, где активность хром-пиррольной системы варьировали добавлением галогенсодержащих агентов: 1,1,2,2-тетрахлорэтана, гексахлорэтана и четыреххлористого углерода [52]. Чрезвычайно высокие показатели зафиксированы для композиции $\text{Cr}(\text{EH})_3/\text{ДМП}/\text{C}_2\text{Cl}_6/\text{ТЭА}$ при мольных соотношениях 1:6:4:40, 105 °С, парциальном давлении этилена 50 бар и времени пребывания 0,25 ч каталитическая активность достигала $\approx 3700 \text{ кгC}_6/(\text{ГCr} \cdot \text{ч})$ (величина получена пересчётом по данным сравнительных таблиц). В указанных условиях тримеризация протекала практически полностью, совокупный выход

жидких олигомеров составлял 99,96 %, из которых 95,9 % приходилось на С₆-фракцию, а изомерное распределение внутри неё характеризовалось 99,5 % селективностью по гексену-1.

Дополняя эти наблюдения, в работе группы Луо [53] показано, что для хром-пиррольного катализатора хлоридные добавки проявляют существенно более выраженный промотирующий эффект по сравнению с фторидными и бромидными аналогами. Лучшие результаты показали высокохлорированные соединения, такие как гексахлорэтан (С₂Cl₆), тетрахлорэтан (С₂Cl₄) и тетрахлорметан (СCl₄). Использование проводилось при температуре 100 °С и давлении 50 бар в течение 1 часа в н-гептане на Cr(2ЕН)₃/2,5-ДМП/ТЭА/хлорсодержащее соединение в молярном соотношении 1:5:100:10. Для С₂Cl₆ была достигнута 95 % селективность по гексену-1 при каталитической активности 161,5 кг_{1-гексена}/(ГCr·ч), в то время как для С₂Cl₄ активность составила 186,7 кг_{1-гексена}/(ГCr·ч) при 91 % селективности. В присутствии тетрахлорметана система обеспечила селективность по гексену-1 90,5 % при удельной производительности 128,3 кг_{1-гексена}/(ГCr·ч). Для гексахлорэтана при селективности по гексену-1 92,3 % и молярном соотношении С₂Cl₆/Cr – 6 моль/моль зафиксирован более высокий максимум активности – 230,9 кг_{1-гексена}/(ГCr·ч).

Полученные в работе результаты привели авторов [53] к гипотезе, что стабилизация хромового центра с помощью хлорсодержащих соединений способствует формированию более активной фасциальной координационной геометрии, т. е. такой пространственной структуры, в которой три лиганда располагаются по одной стороне от хромового атома. По мнению авторов это облегчает доступ этилена к активному центру, повышая селективность к гексену-1 и снижая вероятность побочных реакций.

В заключении можно отметить важную роль хлорных мостиков в стабилизации каталитического комплекса. Хлоридные лиганды обеспечивают связь между двумя хромовыми центрами, потенциально способствуя сохранению активной формы катализатора.

Кроме того, присутствие алюминия, координированного через пиррольный фрагмент, говорит о возможности динамического обмена хлоридными лигандами между Cr и Al, что, вероятно, может регулировать реакционную способность системы. Это может объяснять эффективность многократно хлорированных соединений как сокатализаторов если их основная функция заключается не в диссоциации алюминийорганики [20], а в поддержании активного состояния хромового комплекса за счет стабилизации хлоридного мостика.

Алюминийорганические активаторы, диэтилцинк и микроволновое облучение

Алюминийорганические компоненты, наиболее распространенным среди которых, благодаря эффективности и доступности, является ТЭА, в реакции тримеризации этилена

выступают в роли активаторов каталитической системы. Синтез не протекает в присутствии ЭГХ и модификаторов без добавления активатора [20].

В работе [20] для каталитической системы [Cr(2-ЭН)3/DMP/TEA/ТСЕ] отмечается наличия оптимального соотношения ТЭА/2-ЭГХ – 30 моль/моль. При повышении этого отношения наблюдается снижение активности системы. Вероятно, снижение активности в синтезе при повышении концентрации ТЭА на стадии приготовления каталитической системы, связано с избыточным восстановлением хрома или с кислотно-основным связыванием пиррола.

Также можно отметить работу [54], в которой исследовалась кинетика тримеризации этилена в системе, сформированной на основе комплекса хрома(III) трис(2-этилгексаноата) [Cr(ЭН)3] в присутствии 2,5-диметилпиррола (лиганд), триэтилалюминия (TEA) и гексахлорэтана (C2Cl6) в роли активирующей добавки. Эксперименты выполняли в аппарате периодического действия объёмом 1 л при температуре 90 °С, давлении этилена 27 бар и концентрации катализатора 0,01 ммоль/л. Оптимальное мольное соотношение Al/Cr составило 40, при котором система демонстрировала максимальную активность – 192850 Г1-гексена/(ГCr·ч) с селективностью 91,8 %.

Стоит отметить, что в системах, в которых алюминийорганические соединения выступают в качестве реагента, скорость реакции может быть ограничена ввиду их димеризации. Так, к примеру, в работе [55] по карбальминированию дифениацетилена трифенилалюминием отмечается 0,5 порядок по ТФА, что связывается с его димерной формой.

Также в работе [20] отмечается, что в присутствии основных добавок, таких как трифенилфосфин активность и селективность каталитической системы становится равной хром-пиррольной без добавления хлорсодержащего соединения, т.е. Cr(2-ЭН)3/DMP/TEA. Поскольку в таком случае ТЭА образует стабильные аддукты между основанием и мономерным ТЭА, который уже не может выступать в роли кислоты Льюиса в синтезе гексена-1, делается вывод в пользу значимости мономерного ТЭА в реакции тримеризации. Также делается предположение, что геминальный хлор может способствовать мономеризации ТЭА, выступая в роли вещества с двумя центрами слабого основания Льюиса (рис. 20).

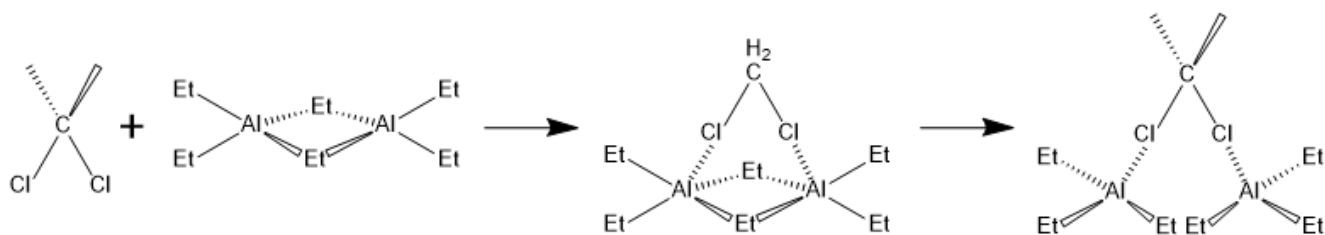


Рисунок 20 – Вероятное взаимодействие геминальных хлорных соединений в ТЭА

Влияние микроволнового облучения на смешанную каталитическую систему и на смесь алюминий-органических соединений изучено в работе [56]. Использование микроволнового

излучения приводит к увеличению активности системы и снижению выхода ПЭ. Исследования молекулярной массы криоскопическим методом показало, что микроволновая обработка приводит к разложению димера ТЭА, однако этот эффект носит временный характер.

В заключении можно проанализировать прочие компоненты, влияющие на показатели каталитического комплекса. Так авторы работы [44] показывают, что среди AlEt_3 , $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, $\text{AlEt}_2\text{Cl} \cdot \text{AlEtCl}_2$, ZnEt_2 активаторов для хром-пиррольной системы лучшие результаты показывает ТЭА. Примечательно, что при использовании ZnEt_2 (ДЭЦ) каталитическая система не показала активности в реакции тримеризации. При этом в патенте [57] ДЭЦ вводится наряду с ТЭА, что влияет на показатели процесса. Причем влияние зависит от наличия микроволновой обработки каталитической системы – так в случае, когда такая обработка проводится, введение ДЭЦ повышает каталитическую активность и селективность. Однако без обработки добавка приводит к снижению активности и, в меньшей степени, к снижению селективности системы.

1.2.3 Влияние растворителя

Процесс селективной тримеризации этилена довольно чувствителен к выбору растворителя. Помимо экономической эффективности технологии, которая в значительной степени определяется стадией разделения реакционной массы и выделения рециклового растворителя, последний в данном синтезе оказывает важную роль непосредственно влияя на растворимость этилена, что, в свою очередь, определяет скорость его включения в каталитический цикл. Кроме того, растворитель оказывает прямое воздействие на каталитическую систему, изменяя стабильность и реакционную способность активных центров. Так, хром-пиррольные катализаторы демонстрируют наибольшую активность при использовании в качестве растворителя алифатических углеводородов, таких как циклогексан, метилциклогексан и гептан. В отличие от них, ароматические растворители, например толуол и ксилол, существенно подавляют каталитическую активность, образуя устойчивые, неактивные в тримеризации комплексы с Cr (I) [12].

Также стоит отметить, что хорошие результаты получаются при использовании насыщенных углеводородов, таких как децен или циклогексан [17]. При использовании в качестве растворителя толуола значительно снижается производительность системы, вероятно в результате образования неактивного бис-толилхрома.

В работе [25] исследуются ароматические растворители, такие как ксилол, анизол, метил- и броманизолы и этоксибензол в системе 2ЭГХ/2,6-дифенилфенол/ТЭА. Отмечается, что наиболее эффективным растворителем является анизол, который также выступает в роли

лиганда, что подтверждается экспериментально. При этом использование метиланизола приводило к значительному снижению активности и селективности системы, а использование броманизола подавляло полностью реакцию тримеризации.

Также стоит отметить, что в некоторых случаях замена ароматических растворителей на алифатические может приводить к смене характера процесса от неселективной олигомеризации до селективной три- и тетрамеризации [58].

Из данных работы [35] следует, что переход от алифатических и ароматических растворителей к нефтяным углеводородным средам обеспечивает одновременное улучшение ключевых метрик гомогенных систем, т.е. возрастает активность и селективность по C_6 олефинам, тогда как доля сопутствующего полиэтилена в продуктовой смеси заметно снижается.

1.2.4 Дезактивация катализатора

Важным аспектом работы хром-пиррольных каталитических систем является их склонность к дезактивации. Несмотря на довольно глубокую проработанность темы, в открытых источниках содержится относительно мало информации, посвященной этому аспекту, вероятно, во многом благодаря довольно сложной постановке методики определения механизма дезактивации, особенно *in situ*, для динамических процессов, протекающих в металлорганическом каталитическом комплексе.

Как уже отмечалось в предыдущем разделе сильное влияние на хром-пиррольный каталитический комплекс оказывает растворитель. В работе [59] предлагается механизм, подразумевающий образование инертных в тримеризации бис-ареновых Cr (I) комплексов по механизму, представленному на рис. 21.

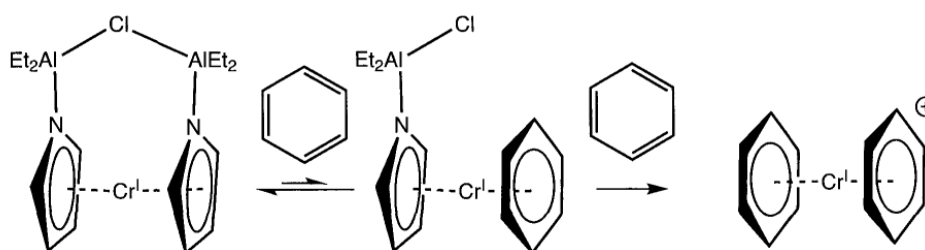


Рисунок 21 – Предложенный эффект ароматического растворителя [59]

Предложенный механизм предполагает Cr (I/III) редокс-пару. В данном случае предполагается диссоциация одного пиррольного лиганда для координации этилена и протекание конкурирующей координации толуола. Для структуры, представленной на рис. 16 для Cr (II) комплекса, авторы [32] предлагают аналогичный механизм.

Также стоит отметить, что снижение активности отмечается с ростом температуры в большинстве каталитических исследований, например в работе [44], что связывается с процессами дезактивации каталитического комплекса. Так, например, в работе [60] отмечается, что для хром-пиррольных каталитических систем активные центры куда более стабильны при умеренных температурах, в то время как при повышении температуры наблюдается их ускоренная дезактивация. При этом в работах [41] [17] выдвигается гипотеза о возможном существовании двух типов активных центров, отвечающих за быструю и медленную скорость реакции, причем медленные центры преимущественно образуются при повышении температуры.

Также в ряде работ, например [61], для PNP катализатора методами тонкой структуры спектров поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) и электронного парамагнитного резонанса (EPR) наблюдается перевосстановление Cr (II) до неактивного Cr (I) в условиях большого избытка ММАО, особенно в условиях недостатка этилена, а также агломерация активных центров с формированием биметаллических кластеров.

Прямые экспериментальные доказательства механизма дезактивации хром-пиррольного катализатора на данный момент отсутствуют, однако косвенные данные указывают на возможное влияние продуктов реакции на его активность. В частности, в работе [62] было отмечено, что при увеличении концентрации гексена-1 и октана-1 наблюдается снижение скорости потребления этилена, что может свидетельствовать о взаимодействии α -олефинов с активным центром катализатора. Такой эффект потенциально может быть связан с временной блокировкой координационных позиций хрома.

Также в работе [63] рассматривается быстрая дезактивация хромового катализатора в первые 15 – 20 минут реакции, что авторы связывают с изменением степени окисления хрома и деформацией координационного окружения. Согласно полученным данным, в начале реакции каталитическая активность высокая, однако с течением времени наблюдается снижение содержания активных комплексов Cr (II) и накопление Cr (I), которые не вовлекаются в собственно стадию тримеризации этилена. Наблюдаемый эффект, по-видимому, обусловлен взаимодействием каталитической системы с продуктовой смесью. Схожая интерпретация дана и в работе [64].

1.3 Кинетические закономерности тримеризации этилена на хромовых каталитических системах

1.3.1 Кинетические особенности хром-пиррольного катализа в реакции тримеризации этилена

Следует отметить, что публикаций, посвящённых именно кинетике тримеризации этилена на хром-пиррольных системах, сравнительно немного. В рамках обзора уже отмечалась работа [44], где для композиции $[\text{Cr}(2\text{-EH})_3 / 2,5\text{-диметилпиррол (DMP)} / \text{сокатализатор} / \text{галогенид}]$ рассмотрены влияния органогалогенидных добавок, природы сокатализатора и молярного соотношения лиганд/Cr на кинетические характеристики процесса. В частности, было отмечено, что ТЭА и тетрахлорметан обеспечивают максимальную активность и селективность при мольном соотношении Cr/DMP/TCE/TEA 1/5/15/140. Далее рассмотрено влияние параметров процесса на каталитические закономерности процесса, основываясь на данных, приведенных в статье.

Влияние температуры

Группа Танга [44] изучила влияние температуры реакции на каталитическую систему, состоящей из $\text{Cr}(2\text{-EH})_3$, ДМП, ТЭА и тетрахлорэтана. Было установлено, что в интервале 75 – 95 °С рост температуры приводит к увеличению как активности катализатора, так и селективности образования гексена-1. Однако при превышении температуры до 95 °С активность системы снижалась, тогда как селективность оставалась стабильной (рис. 22). Аналогичные эксперименты были выполнены компанией Chevron-Phillips с использованием идентичного каталитического состава. В их работе максимальная производительность составила 99460 $\text{гC}_6/(\text{гCr}\cdot\text{ч})$ при 95 °С, но при повышении температуры до 135 °С она снизилась до 25900 $\text{гC}_6/(\text{гCr}\cdot\text{ч})$.

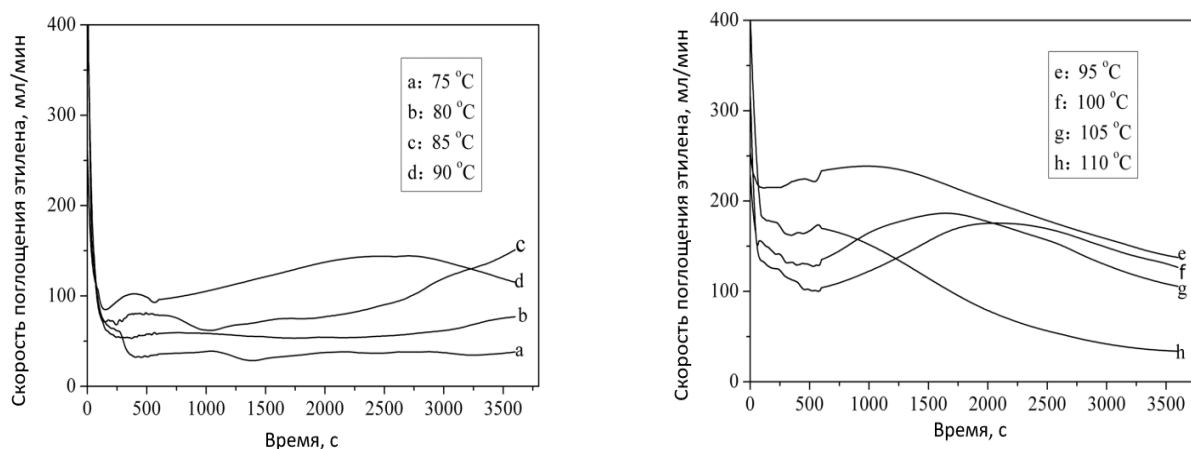


Рисунок 22 – Влияние температуры на тримеризацию этилена при $[\text{Cr}] = 2,42 \times 10^{-5}$ моль/л; $\tau = 60$ мин; $P(\text{C}_2\text{H}_4) = 2,5$ МПа и проведении реакции в 100 мл гептана [44].

По форме кривых поглощения C_2H_4 выделяются два характерных режима. При пониженных температурах (75 – 85 °С) наблюдается монотонный рост текущей скорости во времени, без выраженного максимума. В диапазоне повышенных температур (95 – 105 °С) скорость потребления этилена сначала возрастает, достигая экстремума, а затем снижается. Максимум регистрируется при температуре около 95 °С. При дальнейшем повышении температуры до 110 °С кривая характеризуется быстрым спадом без отчётливого пика. Снижение скорости на завершающих стадиях связано с дезактивацией каталитической системы. При более высоких температурах дезактивация протекает быстрее, что и приводит к нивелированию максимума и общему падению наблюдаемой активности. Более того, поскольку при повышенных температурах снижалась именно активность при сохранении селективности по основному продукту, гексену-1, авторы сделали предположение о том, что подобный эффект связан со снижением активных центров при неизменном механизме реакции.

Полученные данные позволили авторам проанализировать полученные зависимости в логарифмических координатах и получить численные значения энергии активации и предэкспоненциального множителя. Для регрессии использовались данные в диапазоне 75 – 95 °С, поскольку в этом диапазоне не наблюдается значимого влияния дезактивации.

Влияние давления

В работе также представлена зависимость скорости поглощения этилена от давления в системе. Результаты исследования приведены на рис. 23.

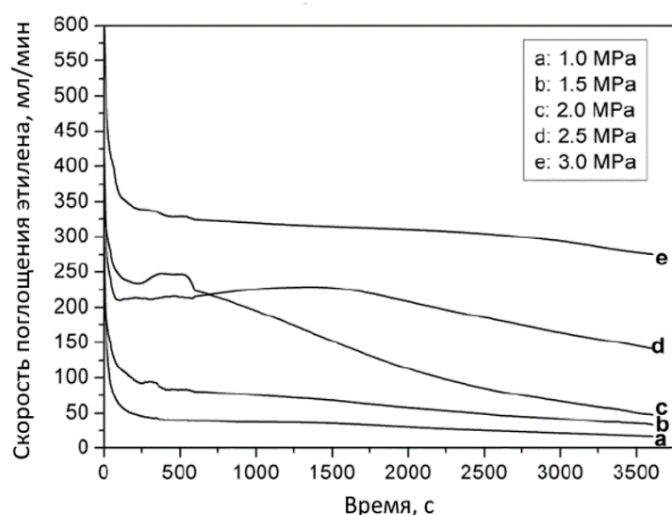


Рисунок 23 – Влияние температуры на тримеризацию этилена при $[Cr] = 2,42 \times 10^{-5}$ моль/л; $\tau = 60$ мин; $T = 95$ °С и проведении реакции в 100 мл гептана [44].

На рис. 23 видно, что при увеличении давления наблюдается практически монотонное возрастание активности системы с несколько выбивающимися результатами при 2 МПа, которые, вероятно, можно считать выпадающей точкой. Также можно отметить склонность

каталитической системы к некоторому увеличению скорости дезактивации при повышении давления.

В работе отмечается, что с ростом парциального давления этилена возрастали как наблюдаемая активность системы, так и суммарный выход побочных продуктов. При этом селективность по гексену-1 монотонно снижалась. Максимальный выход гексена (94,1 %) достигался при 1,5 МПа. Следует подчеркнуть, что режим высокой селективности к гексену-1 сопровождался уменьшением доли суммарных олефинов фракции C_6 . Вероятно, гексен-1 легче вовлекается в дальнейшее включение в металациклический интермедиат с образованием более высоких олигомеров. Кроме того, дополнительное повышение давления этилена усиливало конкурирующие пути роста цепи, приводя к увеличению доли C_{8+} олефинов и полиэтилена. Так, при давлении 1,0 МПа активность системы составляла 1874 кг/(моль $_{Cr}$ ·ч), тогда как при повышении давления до 3,0 МПа этот показатель возростал до 15161 кг/(моль $_{Cr}$ ·ч) при одновременном снижении селективности по целевому продукту от 97,1 % при 1,5 МПа до 84,8 % при 3,0 МПа. Авторы объясняют данную закономерность тем, что при повышенных давлениях происходит более интенсивное внедрение образовавшегося гексена-1 в металациклические промежуточные соединения, что приводит к увеличению выхода высших олигомеров.

Отмечено, что растворимость этилена в н-гептане и в 1-гексене подчиняется закону Генри, следовательно, равновесная концентрация растворённого газа линейно зависит от его парциального давления.

$$R = kC_{ca}^n P_e^m \quad (1.1)$$

где R – скорость реакции; k – константа скорости реакции; C_{ca} – концентрация активных центров катализатора; P_e – концентрация этилена в жидкой фазе.

Анализ результатов активности в логарифмических координатах показал эффективный порядок по этилену 1,95, что говорит о втором порядке скорости реакции по этилену и согласуется с результатами DFT в работе [65].

Влияние концентрации каталитического комплекса

В работе показана корреляция между скоростью поглощения этилена и концентрацией каталитического комплекса в системе. Соответствующие экспериментальные зависимости представлены на приведённом рис. 24.

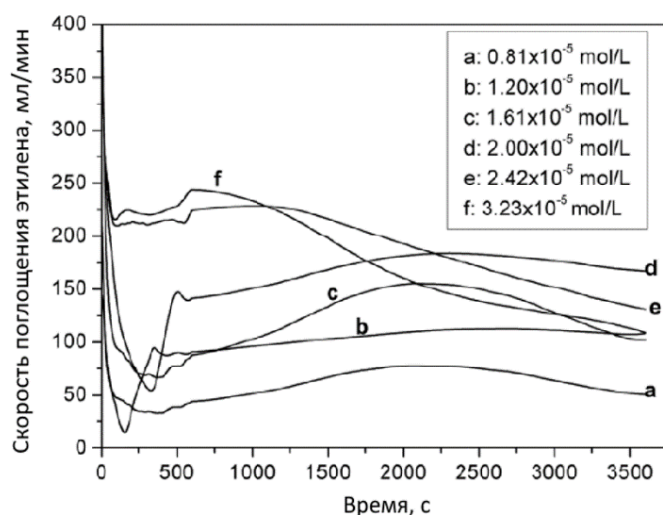


Рисунок 24 – Влияние температуры реакции на тримеризацию этилена при $\tau = 60$ мин;
 $T = 95$ °С; $P = 2,5$ МПа и проведении реакции в 100 мл гептана [44]

Как видно из рис. 24 зависимость имеет сложный характер, но в целом можно отметить, что на начальном участке скорость поглощения этилена увеличивается с увеличением концентрации. Авторы также выделяют два характерных паттерна, соответствующих концентрации каталитического комплекса 2×10^{-5} моль/л и менее, который характеризуется постоянством активности или небольшим снижением, следующим за пиком и второго, характерного для больших концентраций и характеризующимся значительным монотонным снижением непосредственно после стартового пика. Такое поведение авторы связывают с достижением предела по растворимости каталитического комплекса при данных условиях реакции. Также стоит отметить, что по результатам работы не наблюдается значимого изменения как общей селективности, так и селективности гексена-1 среди фракции C_6 после повышения концентрации с $0,81 \times 10^{-5}$ до $1,2 \times 10^{-5}$ моль/л.

Из результатов графика в логарифмических координатах был определен эффективный порядок по катализатору – 1,12 для средних значений активности, изменявшейся значимо в ходе эксперимента. В работе использовалось общее количество введенного хрома для расчета кажущихся кинетических констант, поскольку точное определение концентрации активных центров в данной системе представляет значительные трудности.

Таким образом, уравнение скорости реакции, приведенное в работе [44], выглядит следующим образом:

$$R = 5.23 \times 10^{18} \exp\left(-\frac{99.1}{RT}\right) C_{ca}^{1.12} C_e^{1.95} \quad (1.2)$$

Следует отдельно отметить исследования Зильберштейна, направленные на выяснение кинетических закономерностей тримеризации этилена в усовершенствованных каталитических

системах [63]. Особенность данного катализатора заключается в том, что его подготовка осуществляется под воздействием микроволнового излучения.

В ходе экспериментов реакция осуществлялась в периодическом реакторе, где этилен подвергался олигомеризации в циклогексане. Среду предварительно насыщали водородом путём обработки циклогексана при 100 кПа. Синтезы выполняли в интервале температур 30 – 70 °С при парциальном давлении этилена от 0,4 до 1,6 МПа (рис. 25).

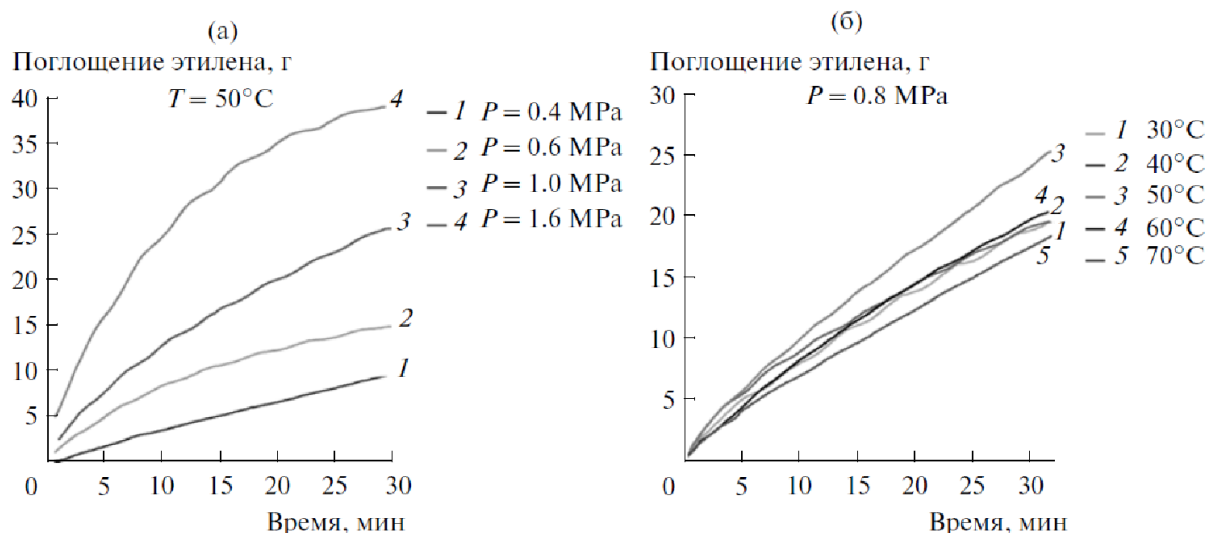


Рисунок 25 – Зависимость количества поглощенного этилена от давления этилена (а) и температуры реакции (б) [63]

Характер изменения поглощения этилена во времени показал отклонение от линейности. На начальном этапе наблюдалось более интенсивное поглощение газа, затем его скорость уменьшалась и постепенно выходила на почти постоянный уровень с незначительным снижением по мере протекания процесса. Стабильность высокой селективности реакции (порядка 90 %) по гексену-1 позволила упростить последующие расчёты: для анализа кинетики весь процесс сводили к одной суммарной реакции, приводящей к образованию смеси высших олефинов. Количественную характеристику кинетики поглощения этилена оценивали по укрупнённым временным интервалам 1 – 5, 5 – 10, 10 – 15 и 15 – 20 мин. Для каждого интервала выполняли логарифмический анализ зависимости средней скорости потребления газа от давления, что позволило определить соответствующий порядок реакции по этилену для данного отрезка времени. В начале процесса (1 – 5 минут) он составлял 1,40, затем снижался до 1,11 (5 – 10 минут) и до 0,95 (10 – 15 минут), а на финальном этапе (15 – 20 минут) составил 0,86.

Наблюдаемая эволюция кинетических параметров интерпретируется авторами как проявление двух параллельных путей, различающихся по порядку реакции по этилену. Один из каналов, вероятно, соответствует тримеризации, тогда как второй – димеризации этилена.

Высокая начальная скорость димеризации на ранней стадии эксперимента приводит к заметному образованию бутена-1 как побочного продукта.

Постепенное снижение формального порядка по этилену указывает, что путь с квадратичной зависимостью от этилена быстро замедляется и уже через 10–15 минут доминирует процесс, описываемый кинетикой первого порядка. Это интерпретируется авторами наличием по крайней мере двух каталитически активных центров, один из которых менее стабилен и подвергается дезактивации в ходе реакции.

Различие формальных порядков объясняется молекулярностью лимитирующих стадий, включающих вовлечение одной и двух молекул этилена соответственно. Такая разница в стехиометрии переходного состояния и обуславливает различные зависимости скорости от концентрации мономера. Уравнения скорости этих процессов имеют следующий вид:

$$\frac{d[\text{олефины}]}{dt} = A_1 e^{-\frac{Ea(1)}{RT}} [C_2H_4] \quad (1.3)$$

$$\frac{d[\text{олефины}]}{dt} = A_2 e^{-\frac{Ea(2)}{RT}} [C_2H_4]^2 \quad (1.4)$$

В заключение авторы [63] сделали предположение о том, что замедление реакции на поздних стадиях, связано не только с изменением каталитической активности, но и с эффектом ингибирования. Катализатор частично дезактивируется продуктами реакции, такими как гексен-1 и другие олефины, что приводит к снижению общей скорости процесса после 15 минут его протекания.

Более поздняя работа группы Зильберштейна посвящена детальному исследованию образования деценовой фракции при использовании аналогичного катализатора и проведении процесса селективной тримеризации в схожих условиях [26]. Авторами было показано, что образование деценов является неотъемлемой частью металлациклического механизма. Кроме того, было обнаружено, что существует два пути образования деценов, в одном из которых скорость их образования зависит от концентрации продукта, гексена-1, в первой степени, а в другом реакция проходит через стадию координирования этилена к свежесформированному при распаде хромациклогептана гексену. В работе авторам удалось идентифицировать основные продукты деценовой фракции. Поскольку на ГХ/МС наблюдалось наложение пиков для 5-децена и цис-4-децена, в работе приведены объединенные данные по их концентрациям. Распределение деценов в условиях синтеза было следующим (% масс.): 33 % 5-метил-1-нонен, 11 % 5-метиленнонан, 23 % 4-этиленоктан, 18 % 4-этил-1-октен, 3 % 1-децен и 12% цис-4-децен вместе с 5-деценом. Ниже (рис. 26) приведен механизм их образования, предложенный авторами.

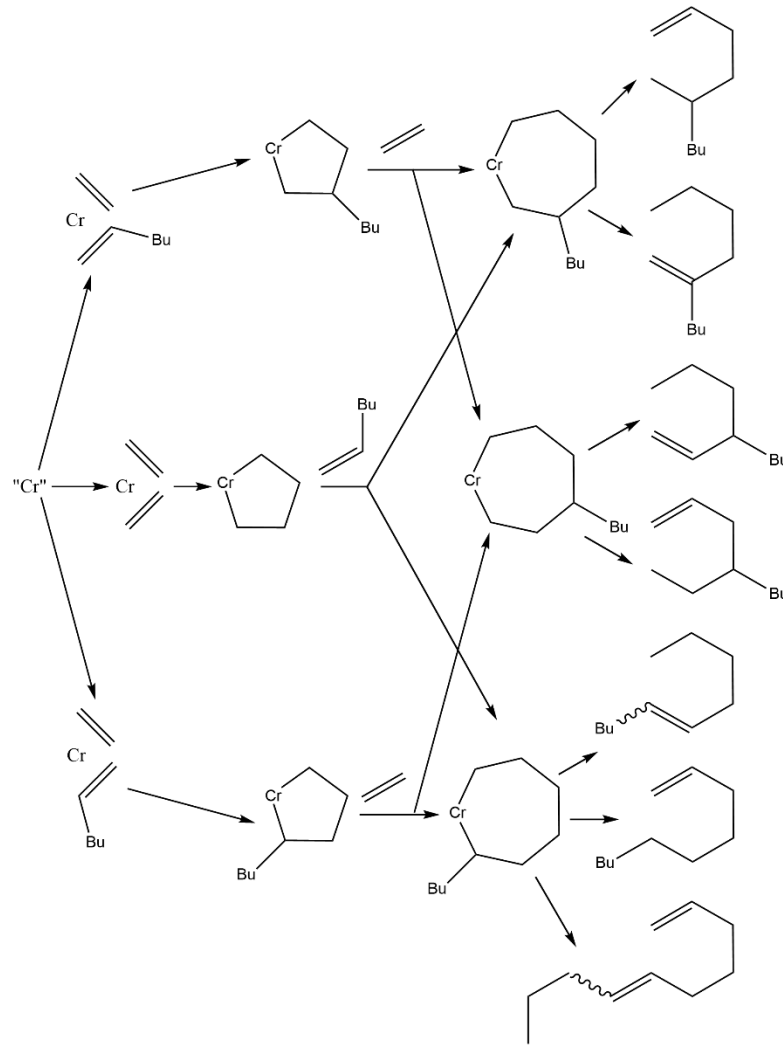


Рисунок 26 – Предполагаемый механизм образования деценов [26]

В работе было установлено, что, как и ожидалось, скорость образования децена действительно пропорциональна концентрации гексена и имеет практически линейную зависимость после 5 – 10 минут реакции. Однако авторами было также установлено, что при низких концентрациях целевого продукта в реакционной смеси скорость образования децена имеет определенное фиксированное значение, практически не изменяющееся с течением времени. Таким образом, было сделано предположение о том, что существует две группы реакций с различными механизмами, приводящими к образованию деценов.

На рис. 27 приведены средние скорости образования деценов (turnover frequency, TOF – частота оборота или количество образовавшегося продукта в расчете на 1 моль активных центров катализатора за единицу времени) в виде отношения концентрации деценов к хрому в единицу времени. Эффективные константы, зависящие от концентрации гексена, оценивали по наклонам аппроксимирующих прямых, тогда как значения, не зависящие от гексена, определяли по их ординатам отсечения (пересечению с вертикальной осью).

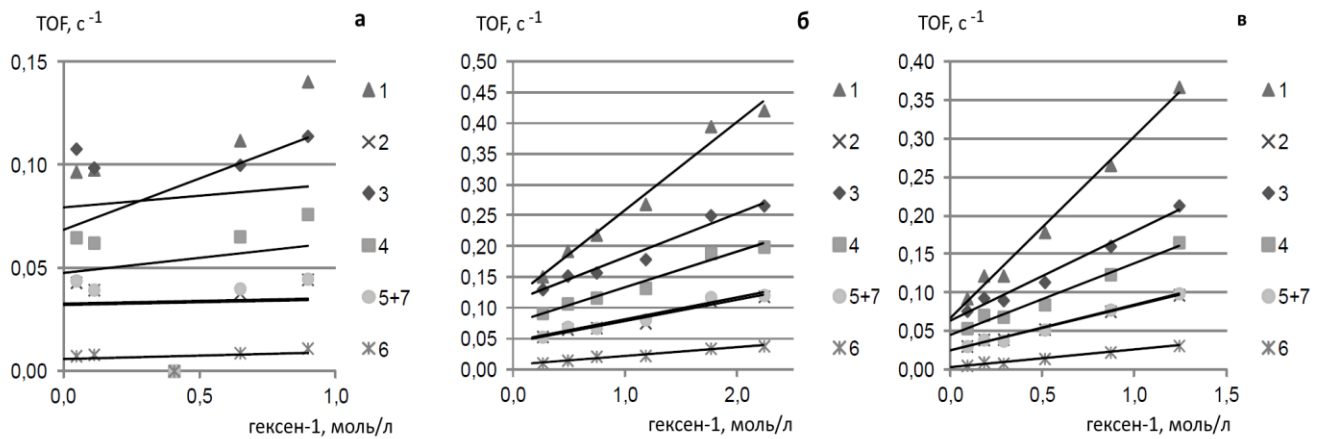


Рисунок 27 – Скорость образования деценов 1 – 7 при различных условиях: (а) 25 °С, 0,8 МПа; (б) 50 °С, 1,5 МПа; (в) 65 °С, 0,8 МПа. Где 1 – 5-метил-1-нонен, 2 – 5-метиленнонан, 3 – 4-этиленоктан, 4 – 4-этил-1-октен, 5+7 – цис-4-децен и 5-децен, 6 – 1-децен [26]

Для реакций, зависящих от концентрации гексена и независящих в работе предложены следующие уравнения скорости реакции:

$$\frac{d[C_{10}]}{dt} = k'(1 - [C_6])[Cr] \quad (1.5)$$

$$\frac{d[C_{10}]}{dt} = k''[Cr] \quad (1.6)$$

где $[C_{10}]$ – концентрация децена, моль/л, $[Cr]$ – концентрация хрома, моль/л; $[C_6]$ – концентрация гексена, моль/л; k' – эффективная константа, л/(моль·сек); k'' – эффективная константа, 1/сек.

Значения констант k' и k'' , определенных в работе, зависят от парциального давления этилена и представлены на рис. 28.

При 50 °С для гексензависимых путей наблюдается уменьшение эффективных констант с ростом давления этилена, тогда как для гексен-независимых значения константы скорости увеличивались. При повышении температуры до 65 °С аналогичная тенденция сохраняется в области >1 МПа. В зоне пониженных давлений скорость образования гексена-1 близка к кинетике второго порядка по этилену, тогда как связанное с ним формирование децена соответствует кинетике первого порядка по C_2H_4 . Реакции, не зависящие от концентрации гексена, подчиняются кинетике первого порядка по этилену во всём исследованном температурном диапазоне, что указывает на отсутствие сопутствующего ингибирования этиленом для данного пути превращений. Для путей, зависящих от концентрации гексена-1, с повышением температуры фиксировалось ускорение, тогда как для реакций не зависящих, наоборот, наблюдалось замедление. Формирование децена не из 1-гексена трактуется в работе через последовательность координаций этилена на каталитическом центре, который остаётся

ассоциированным с свежесформированной молекулой гексена-1 и последующим включением ещё одной молекулы этилена, приводит к росту цепи с выходом C_{10} олефина.

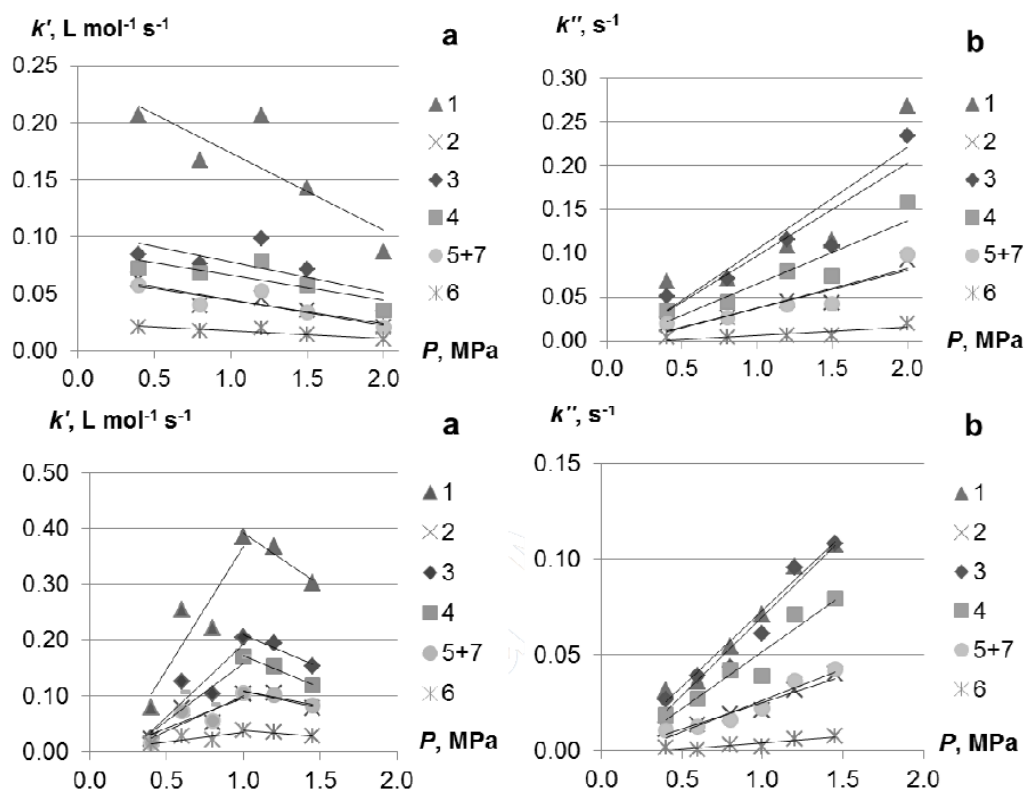


Рисунок 28 – Эффективные константы гексен-зависимых (а) и гексен независимых (б) реакций при 50 °С (верхние графики) и 60 °С (нижние графики), где 1 – 5-метил-1-нонен, 2 – 5-метилнонан, 3 – 4-этиленоктан, 4 – 4-этил-1-октен, 5+7 – цис-4-децен и 5-децен, 6 – 1-децен

1.3.2 Кинетические особенности на комплексах хрома с лигандами PNP-типа в реакции тримеризации этилена

Поскольку в открытых источниках содержится не так много информации о кинетических закономерностях хром-пиррольных каталитических систем, рассмотрим также работы, посвященные близкой группе хромовых катализаторов с лигандами PNP типа. Так, довольно обстоятельное рассмотрение кинетики изложено в работах группы Мюллера [66] [62] [40] [67].

В работе [66] проведено исследование кинетических закономерностей тримеризации этилена в 1-гексен с использованием каталитической системы на основе $[CrCl_3(THF)_3]$ в сочетании с лигандом $Ph_2P-N(iPr)-P(Ph)-N(iPr)H$ (PNPNH) и триэтилалюминия ($AlEt_3$) в качестве активатора. Изучение кинетики реакции выявило сложные зависимости, аналогичные ранее описанным для систем с диметилпиррольным лигандом, но с рядом особенностей, характерных для данной каталитической системы. Авторы наблюдали профиль поглощения этилена,

включающий начальную фазу с высокой скоростью реакции за которой следовал перегиб на кинетической кривой и последующую медленную, почти линейную стадию. Профиль продуктов реакции отображен на рис. 29.

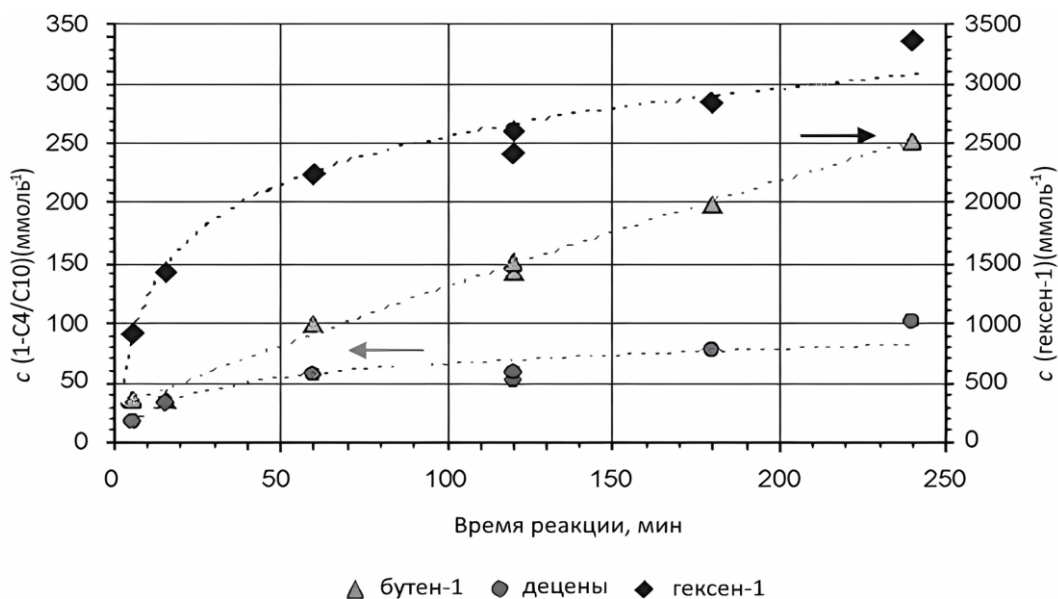


Рисунок 29 – Профиль накопления гексена-1, бутена-1 и разветвлённых деценов на каталитическом комплексе $[\text{CrCl}_3(\text{THF})_3]/\text{PNPNH}/\text{AlEt}_3$ при $65\text{ }^\circ\text{C}$; 30 бар; $[\text{Cr}]=1$ ммоль/л, $[\text{L}]/[\text{Cr}]=1,5$ моль/моль, $[\text{Al}]/[\text{Cr}]=70$ моль/моль [46].

Из рис. 29 по аналогии с общим потреблением этилена видно, что наличие перегиба характерно также и для временной зависимости концентрации гексена-1. Селективность системы в отношении гексена-1 достигала 90 %, в ходе реакции образовывались побочные соединения: бутен-1 и разветвлённые децены. Кинетика образования побочных продуктов существенно отличалась от кинетики тримеризации. Так, скорость димеризации этилена в бутен-1 оставалась практически постоянной с самого начала реакции, в то время как скорость тримеризации изменялась с течением времени. Спустя час от старта процесса отношение скоростей образования гексена-1 к бутену-1 начало снижаться, что сопровождалось постепенным падением селективности по фракции C_6 . В то же время концентрация разветвлённых деценов возрастает пропорционально содержанию гексена-1, поддерживая практически постоянную массовую долю – порядка 3% от суммарного выхода продуктов. Это еще раз указывает на то, что образование деценов связано с вторичными реакциями с участием гексена-1, а именно его включением в метallocиклические промежуточные соединения.

В интервале давлений этилена 10 – 60 бар наблюдался рост скорости его поглощения при сохранении характерного профиля кривой с изломом. Тем самым показано, что снижение активности после начальной фазы (≈ 20 мин при 50 бар) не обусловлено недостаточной концентрацией этилена и определяется иными факторами. Анализ начальной скорости реакции

позволил установить, что порядок реакции по этилену близок к единице, что не согласуется с механизмом, включающим образование металлациклогептанового соединения.

Температурные исследования выявили значительное ее влияние на селективность процесса. При повышении температуры свыше 60 °С селективность заметно падала (до ~84 % при 90 °С), что связано с повышенным выходом бутена-1. В интервале 30 – 70 °С температурная зависимость скорости подчиняется уравнению Аррениуса, оценённая кажущаяся энергия активации составляет 52,6 кДж/моль. Однако при температурах выше 70 °С энергия активации резко снижалась до 12,7 кДж/моль, что может быть связано с ускоренной дезактивацией катализатора, обусловленной, например, перестройкой лиганда в присутствии $AlEt_3$.

Эксперименты с варьированием концентрации катализатора подтвердили зависимость первого порядка от его концентрации. Это согласуется с механизмом, в котором активные центры действуют независимо друг от друга. Оптимальные соотношения лиганд/Cr и Al/Cr были определены как ключевые параметры, влияющие на активность и селективность системы. Например, максимальная активность достигалась при соотношении $[L]/[Cr] = 1,75$, а избыток $AlEt_3$ приводил к ускоренной дезактивации катализатора.

В работе [62] предложена развернутая кинетическая модель тримеризации этилена в гексен-1 для гомогенной каталитической системы, на основе PNP лиганда. Разработанная математическая модель обеспечивает её применимость к различным режимам работы аппарата, учёт жидко- и газофазных потоков позволяет описывать как периодический режим, так и непрерывный (CSTR), что подходит для оценки поведения каталитической системы в реакторах с мешалкой непрерывного действия при наличии данных по периодическим опытам. При этом гидродинамика в модели не описывается, реактор задан как изотермический аппарат идеального смешения с возможностью переключения между периодическим режимом и CSTR в зависимости от наличия притока реагентов.

Экспериментальные данные для регрессии параметров получены в лабораторном автоклаве объёмом 0,3 л, оснащённом мешалкой с полым валом для интенсивного барботажа газа. Этилен подавался из баллона высокого давления, установленного на весовой платформе для учёта потребления мономера в реальном времени через автоматизированную систему сбора данных. Температуру контролировали погружной термопарой и поддерживали посредством электрического нагревательного кожуха в сочетании с охлаждающим змеевиком. Диапазон условий включал варьирование давления этилена в диапазоне 3 – 5 МПа и температуры в диапазоне 30 – 90 °С. Скорость перемешивания 1000 об/мин исключала диффузионные ограничения скоростью массопереноса газа в жидкую фазу.

Кинетическая модель включает следующие ключевые стадии:

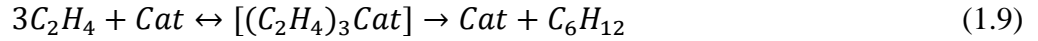
1. Массоперенос этилена из газовой фазы в жидкую:



2. Образование активного каталитического комплекса:



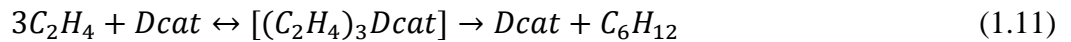
3. Тримеризация этилена через образование промежуточного металлацикла:



4. Дезактивация катализатора:



5. Остаточная активность дезактивированной формы:



где P_{cat} – предшественник катализатора; Cat – активная форма катализатора; $Dcat$ – дезактивированная форма катализатора.

Модель фокусируется на основном продукте – гексене-1, чья селективность превышает 92 %. Побочные продукты, такие как бутен-1, октен-1 или децены, не учитывались явно из-за их незначительного вклада в общий баланс продуктов.

Скорость образования гексена-1 описывается модифицированным уравнением Михаэлиса-Ментен с учётом конкурентного ингибирования продуктом:

$$\mu_6 = \frac{(\mu_{m6}[C_2H_4])}{(K_{m6}[1 + [C_6H_{12}]/K_i] + [C_2H_4])} \quad (1.12)$$

Где K_{m6} – константа Михаэлиса; K_i – константа ингибирования продуктом; μ_{m6} – максимальная скорость, зависящая от температуры по закону Аррениуса:

$$\mu_{m6} = A_6 \times e^{(-E_{a6}/RT)} \quad (1.13)$$

Скорость активации катализатора описывается уравнением:

$$\mu_c = A_c \times e^{(-E_{ac}/RT)} \quad (1.14)$$

А скорость реакции, протекающей через дезактивированный комплекс:

$$\mu_d = \frac{(\mu_{md}[C_2H_4])}{(K_{md}[1 + [C_6H_{12}]/K_i] + [C_2H_4])} \quad (1.15)$$

Скорость дезактивации катализатора описывается уравнением:

$$\mu_{md} = A_d \times e^{(-E_{ad}/RT)} \quad (1.16)$$

где $E_{a6} / E_{ac} / E_{ad}$ – энергия активации, $A_6 / A_c / A_d$ – предэкспоненциальный множитель.

Выбор метода формализации Михаэлиса-Ментен обусловлен авторами [62] аналогией между каталитическим циклом Бриггса, описывающим тримеризацию через образование металлациклов, и ферментативными процессами, где субстрат (этилен) обратимо связывается с активным центром (катализатором) с последующим превращением в продукт.

Для учёта изменения растворимости этилена при высоких конверсиях авторами была разработана эмпирическая модель, учитывающая состав реакционной смеси. Предполагая аддитивность вкладов растворимости этилена в толуоле и гексене-1, равновесная концентрация этилена рассчитывалась как взвешенная сумма по мольным долям. Этот подход позволил устранить расхождения между расчётными и экспериментальными данными по потреблению этилена и росту жидкой фазы при длительных временах реакции (без этого поправка объёма достигала 35 %). Также было экспериментально подтверждено, что при коэффициенте массопереноса $k_{1a} > 1160 \text{ ч}^{-1}$ ($T = 65 \text{ °C}$, $P = 3 \text{ МПа}$) лимитирующей стадией является химическая реакция, а не физическая диффузия. Ключевые кинетические параметры, определённые путём регрессии экспериментальных данных, представлены в Таблице 3.

Таблица 3 – Кинетические параметры реакции тримеризации этилена [62]

Параметр	50 °C	60 °C	70 °C	80 °C
K_i , ммоль/л	$48,5 \pm 0,1$	$48,5 \pm 0,1$	$32,0 \pm 0,3$	$21,8 \pm 0,4$
A_6 , ч^{-1}	$3,1 \cdot 10^{13}$			
E_{a6} , кДж/моль	$38,0 \pm 0,1$			
A_c , л/(моль·ч)	$1,49 \cdot 10^{15}$			
E_{ac} , кДж/моль	$90,1 \pm 0,3$			
A_d , ч^{-1}	$2,01 \cdot 10^{31}$			
E_{ad} , кДж/моль	$195,0 \pm 2,5$			
μ_{md} , ч^{-1}	–	–	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^5$	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^5$

Особый интерес представляет температурная зависимость параметров:

- Энергия активации основной реакции тримеризации составляет $38,0 \pm 0,1$ кДж/моль, т.е. система проявляет относительно слабую чувствительность основной реакции к температуре, что объясняет, почему система сохраняет высокую активность даже при умеренных температурах (50 – 60 °C).
- Процесс дезактивации характеризуется высокой энергией активации ($195,0 \pm 2,5$ кДж/моль), что объясняет резкое падение активности при температурах выше 70 °C.
- С повышением температуры величина K_i снижается, что указывает на ослабление ингибирования гексеном-1 при высоких температурах и согласуется с проявлениями термической дезактивации системы.

При температурах выше 90 °C модель перестаёт адекватно описывать систему из-за значительного вклада побочных процессов полимеризации, катализируемых, по мнению авторов, центрами хрома. Это проявляется в расхождении между расчётными и

экспериментальными данными по поглощению этилена, которое не полностью объясняется образованием гексена-1. Качество модели подтверждается высокими коэффициентами корреляции ($R^2 > 0,998$) между расчётными и экспериментальными данными в широком диапазоне условий.

Также стоит отметить работу [68], в которой выполнено исследование кинетики тримеризации этилена в присутствии каталитической системы на основе комплекса [4-трет-бутил-N-(диизопропилфосфино)-N'-(2,6-диметилфенил) бензамидин](THF)CrCl₃ (Cr-(P,N)), активированного модифицированным метилалюминоксаном (ММАО). Уникальность исследования заключается в применении методики ЯМР-спектроскопии высокого давления (HP-NMR) для *in situ* мониторинга реакционной смеси, что позволило получить точные кинетические данные в условиях, приближенных к реальным промышленным процессам.

Экспериментальная часть работы включала приготовление каталитической системы в колбе объемом 10 мл, заполненной циклогексаном. Получали раствор, содержащий Cr-(P,N), ММАО-3А и дифенилметан (внутренний стандарт) в мольном соотношении 1:600:2000. Из этого раствора отбирали аликвоту (0,25 мл) переносили в специальную циркониевую ЯМР-трубку, рассчитанную на давление до 1000 бар, и добавляли 0,25 мл циклогексана-d₁₂ для проведения измерений ЯМР. Герметичная ячейка подключалась к системе подачи газов, после чего последовательно вводили водород (2 бар) и этилен (50 бар). Важным аспектом методики было подтверждение отсутствия массопереноса между газовой и жидкой фазами до начала реакции, что проверялось путем мониторинга ЯМР-сигналов этилена и водорода до и после перемешивания в отсутствие катализатора. Реакцию инициировали интенсивным встряхиванием ячейки, после чего сразу же проводили ЯМР-измерения на спектрометре Varian INOVA600. Поскольку система была замкнутой без дополнительного притока реагентов, жидкая фаза функционировала как идеальный периодический реактор с постоянным объемом.

Каталитическая система продемонстрировала высокую селективность в образовании гексена-1 (~94 % масс.), что подтверждалось ЯМР-анализом. Количество побочного продукта (октена-1) составляло менее 1 % масс. и его сигналы в спектрах ¹H ЯМР не выделялись отдельно от сигналов основного продукта (гексена-1). Параллельно с основным продуктом образовывался полиэтилен (3 – 5 % масс.), концентрация которого определялась гравиметрическим анализом после завершения реакции.

Анализ кинетики выполняли итерационно, начиная с базового механизма, содержащего лишь координацию / вставку мономера и выделение α-олефина. При обнаружении расхождений с экспериментом модель поэтапно усложняли, вводя дополнительные элементарные стадии (например, обратимую координацию этилена или дезактивацию каталитического центра). В

итоге авторами сформирован минимальный набор элементарных стадий (см. рис. 30), включающий:

1. Последовательную координацию трех молекул этилена с образованием металлациклов.
2. Образование хром-алкенилгидридного промежуточного соединения.
3. Два конкурирующих пути его превращения: выделение гексена-1 или деградация в активный центр полимеризации.

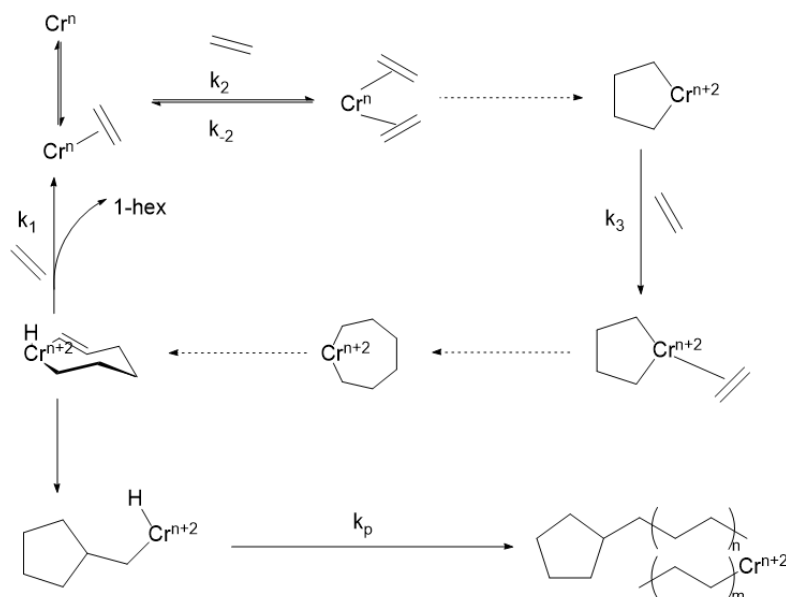


Рисунок 30 – Элементарные стадии, использованные при интерпретации данных [68]

Экспериментальные данные выявили две ключевые особенности кинетики:

- Нелинейность зависимости $\log([\text{Eth}]/[\text{Eth}]_0)$ от времени, указывающая на замедление реакции на поздних стадиях.
- Неполное потребление этилена, наиболее заметное при пониженных концентрациях каталитического комплекса.

Эти наблюдения объясняются комбинацией двух факторов: обратимостью одной из стадий координации этилена и необратимой деградацией катализатора. О деградации каталитической системы свидетельствуют опыты с повторной подачей этилена на 600-й, 2190-й и 3300-й секундах от старта. При каждом последующем импульсе фиксировалось последовательное падение активности, вплоть до медленного поглощения мономера после ~ 3000 с и почти полного отсутствия образования гексена-1.

Отдельно проанализирована роль водорода как агента передачи цепи. Методом изотопных меток ($^2\text{H}_2$) доказано включение водорода в структуру полимера, что подтверждало его участие в реакции передачи цепи. При этом изменение парциального давления водорода от 2 до 10 бар не влияло на скорость поглощения этилена, что указывало на взаимодействие водорода не с металлациклическими интермедиатами, а с промежуточными соединениями типа Косси-

Арлмана, образующимися вне основного каталитического цикла. Таким образом водород участвует лишь в реакциях гидрогенолиза и не влияет на кинетику основного цикла реакции тримеризации этилена.

Анализ возможных сценариев реакции хром-алкенилгидридного промежуточного соединения показал, что только вариант, при котором выделение гексена-1 имеет первый порядок по этилену, а деградация не зависит от его концентрации, по мнению авторов, удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Это согласуется с химической логикой, предполагающей, что выделение гексена-1 требует координации этилена для компенсации электронного дефицита, тогда как деградация происходит спонтанно.

Оптимизированные значения констант скорости для предложенного механизма представлены в Таблице 4.

Таблица 4 – Оцененные константы скорости

$k_1 (= k_2 = k_3)$	k_{-2}	k_{degrad}	k_p
1/(моль·с)	1/с	1/с	1/(моль·с)
11 (> 9)	40 (> 33)	0,0065 (> 0,0050)	0,10 (0,09 < k_p < 0,12)

Значения, приведенные в скобках, представляют собой границы констант скорости, определяемые максимальной долей вовлеченного катализатора и, для k_p , массой образованного полимера.

Из данных таблицы 4 можно отметить высокую константу скорости обратной реакции ($k_{-2} = 40 \text{ с}^{-1}$), подтверждающую обратимость второй стадии координации этилена. Авторы аргументируют, что именно вторая координация, а не первая, является обратимой, что объясняется конкуренцией двух молекул этилена за π -обратное связывание с хромом, ослабляющей их координацию. Константа деградации ($k_{\text{degrad}} = 0,0065 \text{ с}^{-1}$) характеризует относительно медленное, но значимое превращение активных центров тримеризации в центры полимеризации.

Также интерес представляет работа [69], в которой рассмотрена кинетика тримеризации этилена на комплексе $[\text{CrCl}_3(\text{THF})]$ модифицированном кремнийсодержащим бидентатным фосфиновым лигандом $\text{Ph}_2\text{P-N}(\text{iPr})\text{-Si}(\text{Ph})(\text{Me})\text{-PPh}_2$ и активированным ММАО. Катализатор обеспечивает одновременный выход гексена-1 и октена-1. Эксперименты проводились в непрерывном режиме при температуре 60 °С, общем давлении этилена 5,0 МПа, парциальном давлении водорода 0,2 МПа, концентрации хромового катализатора 7,09 мкмоль/л и мольном соотношении $\text{Al/Cr} = 466$. В этих условиях зафиксирована высокая активность, превышающая $46 \times 10^6 \text{ г}/(\text{моль}_{\text{Cr}} \cdot \text{ч})$, при суммарной селективности по целевым продуктам – гексену-1 и октену-1 достигавшей 88,5 % масс. При этом содержание твердого полиэтилена в продуктах реакции

составляло 0,09 % масс., а внутренних изомеров (метилциклопентана и метиленициклопентана) не превышало 1 % масс.

Кинетические параметры реакции идентифицировали путем варьирования концентрации катализатора, давления этилена и температуры. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора в диапазоне 3,55 – 7,09 мкмоль/л указывает на то, что порядок реакции по катализатору составляет 1,32. При этом было установлено, что при более высоких концентрациях катализатора (> 9,21 мкмоль/л) наблюдалось отклонение от линейной зависимости, связанное с неполным вовлечением активных центров в реакцию и их возможной дезактивацией. Исследование влияния давления этилена в интервале 1,0 – 5,0 МПа выявило сильную зависимость скорости реакции от этого параметра с порядком реакции 1,92, что объясняется авторами [69] увеличением растворимости этилена и частоты взаимодействия молекул мономера с активными центрами катализатора.

Температурные исследования в диапазоне 40 – 60 °С позволили авторам определить кажущуюся энергию активации процесса, которая составила 109,7 кДж/моль [69]. Этот относительно высокий показатель свидетельствует о значительном температурном влиянии на скорость реакции. На основании полученных данных было выведено кинетическое уравнение реакции:

$$v = 1,38 \cdot 10^{17} e^{-109,7/RT} [Cat]^{1,32} p_{C_2H_4}^{1,92} \quad (1.17)$$

Также примечательно, что повышение давления этилена от 1,0 до 5,0 МПа приводило к значительному росту активности катализатора (с 1,58 до $45,31 \times 10^6$ г/(моль_{Cr}·ч)) и увеличению доли октена-1 одновременно со снижением доли гексена-1 и суммарной доли гесена-1 и октена-1. При этом при варьировании температуры реакции в диапазоне 40 – 70 °С было установлено, что каталитическая активность достигает максимума ($44,51 \times 10^6$ г/(моль_{Cr}·ч)) при 60 °С, после чего начинает снижаться из-за уменьшения растворимости этилена и ускорения дезактивации катализатора.

В работе [41] Волш и соавторы провели кинетическое исследование системы тримеризации этилена на основе каталитического комплекса бис(дифенилфосфино)изопропиламин/Cr(асас)₃/MAO, которые продемонстрировали сопоставимые кинетические профили. Эксперименты проводились в реакторе периодического действия объемом 1 л при варьировании температуры в диапазоне 35 – 60 °С и давления этилена 30 – 50 бар. Полученное кинетическое уравнение имеет вид:

$$R = \exp \left(16.59 - \frac{7770.4}{T} - \exp \left(43.77 - \frac{16366.8}{T} \right) \tau \right) C_e^{1.57} \quad (1.18)$$

где первый экспоненциальный член описывает температурную зависимость скорости реакции с энергией активации 64,6 кДж/моль, второй экспоненциальный член характеризует дезактивацию катализатора, а τ – время, сек.

В отличие от системы Chevron-Phillips, где активные центры остаются стабильными при относительно высоких температурах, в данной системе скорость дезактивации заметна в более низких температурных диапазонах. При температурах ниже 45 °С потеря активности идёт сравнительно медленно, а при 60 °С скорость значительно возрастает. Это хорошо видно по кривым поглощения этилена – с ростом температуры они становятся более нелинейными, что указывает на ускоренную потерю активности катализатора. Авторы связывают это с термической нестабильностью активных центров, причем процесс дезактивации следует кинетике первого порядка.

Важным аспектом исследования [41] стало также изучение влияния концентрации этилена на скорость реакции тримеризации этилена. Было установлено, что порядок реакции по этилену составляет 1,57, что указывает на сложный механизм процесса, возможно включающий конкуренцию между различными путями реакции. Также любопытно отметить, что повышение температуры приводит к увеличению доли гексена-1 за счет снижения доли реакций с дальнейшим внедрением этилена в металлациклы и за счет снижения образования высших олефинов C₁₆₊, в то время как селективность по октену-1 остается практически неизменной. Как и в работе [69], снижение давления этилена увеличивает долю гексена-1, но уменьшает долю октена-1.

1.3.3 Обобщение и анализ кинетических исследований процесса тримеризации этилена в гексен-1 на хромсодержащих катализаторах

Литературные данные по кинетике селективной тримеризации этилена демонстрируют значительный разброс как по типам каталитических систем, так и по их характеристикам (см. таблицу 5).

Таблица 5 – Экспериментальные кинетические параметры селективной тримеризации этилена

Каталитическая система	Продукт	Порядок по катализатору	Порядок по этилену	E_a [кДж/моль]	Источник
Cr(2-EN) ₃ /PIBAO ^[a]	C ₆	–	2	≈ 0	[18]
Cr(2-EN) ₃ /2,5-диметилпиррол/AlEt ₃ /Cl производное	C ₆	–	2	–	[20]

Продолжение таблицы 5

Каталитическая система	Продукт	Порядок по катализатору	Порядок по этилену	E_a [кДж/моль]	Источник
Cr(2-ЭН) ₃ /2,5-диметилпиррол/AlEt ₃ /Cl производное [б]	C ₆	1,12	1,95	99,1	[44]
Cr(2-ЭН) ₃ /2,5-диметилпиррол/AlEt ₃ /Et ₂ AlCl	C ₆	–	1,4 – 0,95	–	[63]
[CrCl ₃ (THF) ₃]/Ar ₂ P(Me)NPAr ₂ /MAO [в]	C ₆	–	2	–	[24]
[Cr(acac) ₃]/Ph ₂ P(<i>i</i> Pr)NPh ₂ /MAO [г]	C ₆ /C ₈	1	1,57	64,6	[41]
[Cr(acac) ₃]/Ph ₂ P(THN)NPh ₂ /MMAO-3A [д]	C ₆ /C ₈	0,6	1,71	23,1	[70]
[CrCl ₃ (THF) ₃]/Ph ₂ P-N(<i>i</i> Pr)-P(Ph)-N(<i>i</i> Pr)H/ AlEt ₃	C ₆	1	1	52,6	[62]
[CrCl ₃ (THF)]/Ph ₂ P-N(<i>i</i> Pr)-Si(Ph)(Me)-PPh ₂ / MMAO	C ₆ /C ₈	1,32	1,92	109,7	[69]

[а] Хром (III)-2-этилгексаноат/поли(изобутилалюмоксан).

[б] 1,1,2,2-тетрахлорэтан.

[в] Ar: орто-метоксифенил; MAO – метилалюмоксан.

[г] acac – ацетилацетонат.

[д] THN – 1,2,3,4-тетрагидронафтил PNP; MMAO-3A – модифицированный метилалюмоксан, тип 3A.

Кривые, описывающие ход тримеризации этилена, как правило, имеют характерный излом, особенно отчётливый при $T > 85$ °C. В начале опыта наблюдаются повышенные скорости поглощения этилена и накопления гексена-1, после чего следует резкое падение. Такой профиль не контролируется концентрацией этилена и обусловлен дезактивацией каталитических центров – их переходом в формы, способные инициировать полимеризацию по механизму Косси-Арлмана. При увеличении температуры скорость дезактивации заметно возрастает.

Побочные продукты процесса включают бутен-1, изомерные децены и полиэтилен. Образование бутена-1 протекает с постоянной скоростью, тогда как концентрация деценов увеличивается пропорционально содержанию гексена-1, поддерживая постоянное массовое соотношение фракции C₁₀ к гексену-1. При этом механизмы образования деценов различны: для одной подсистемы превращений скорость имеет первый порядок по гексену-1, в то время как для

другой практически не зависит от нее. Количество полиэтилена возрастает с повышением температуры.

В большинстве работ эффективный порядок реакции по катализатору близок к единице, тогда как порядок по мономеру лежит в диапазоне 1 – 2. Значения выше единицы, по-видимому, связаны с вкладом параллельных путей, характерных для тетрамеризации, нередко сопутствующей тримеризации на хромовых системах. Даже при высоких концентрациях этилена хотя бы одна из двух начальных стадий его координации должна быть обратимой. Водород, вводимый как агент передачи цепи, подавляет образование полимера и повышает активность катализатора, практически не влияя на селективность по гексену-1.

Современные хромсодержащие каталитические композиции, как правило, многокомпонентны и способны менять состав при варьировании условий процесса. Многостадийность реакции, неполная определенность механизма и изменение растворимости этилена в продуктах создают существенные сложности для математического моделирования. Существующие кинетические модели, разработанные преимущественно для описания основной реакции и дезактивации катализатора, содержат значительные упрощения и не обеспечивают полноценного описания всех аспектов процесса, включая образование побочных продуктов.

Особое значение имеет учет побочных продуктов – внутренних изомеров и тяжелых фракций (деценов и тетрадеценов), которые влияют как на качество конечного продукта, так и на экономические показатели процесса. При этом традиционные методы определения порядков реакции, такие как метод Вант-Гоффа, могут давать неточные результаты из-за сложной динамики системы. Важным фактором является также учет процесса растворения этилена в растворителе, тогда как для описания газовой фазы реактора может быть использовано приближение идеального газа.

1.4. Выводы по главе 1

1. Проведенный литературный обзор обосновывает кинетический цикл Бриггса, как основу для описания механизма реакций, протекающих на хром-пиррольных каталитических системах. Также присутствуют работы, изучающие пути образования основных побочных продуктов реакции – деценов (по двум возможным ветвям, зависящим и не зависящим от концентрации гексена-1), внутренних изомеров, бутена-1 и октена-1, а также более тяжелых олигомеров.

2. В рассмотренных работах приводится обоснование принятия стадии образования хромациклопентана в качестве лимитирующей стадии и сведения о порядке скорости реакции по

этилену. Также присутствуют сведения об активации и дезактивации каталитического комплекса, что обуславливает необходимость включения данных стадий в разрабатываемый механизм.

3. На основе информации из статей можно сделать предположение об оптимальной методике построения эксперимента – выбора алифатических растворителей, необходимости тщательного контроля его влажности и содержания кислорода, целесообразности дозирования водорода и представления об оптимальном диапазоне параметров по давлению и температуре с референтными значениями по активности и селективности в исследованных диапазонах условий.

4. Работы по построению кинетических моделей являются хорошей отправной точкой для разработки модели исследуемого каталитического комплекса. В частности, они подчеркивают важность корректного учета массопереноса и фазового равновесия, обосновывают учет ингибирования реакции продуктом и показывают практическую целесообразность построения моделей, позволяющих быстро переключаться с периодического на непрерывный режим работы.

Таким образом, несмотря на значительный прогресс в изучении процесса тримеризации этилена, создание комплексной кинетической модели, адекватно описывающей все стадии процесса и образование побочных продуктов, остается актуальной научной задачей. Дальнейшие исследования в этом направлении могут привести к существенному улучшению контроля и оптимизации промышленного процесса тримеризации этилена.

2 Объект и методы исследования

Объектом исследования является процесс превращения этилена в линейные альфа-олефины, в частности, гексен-1, при помощи каталитических систем на основе соединений хрома.

В работе [71] проведено исследование катализа реакции тримеризации этилена на усовершенствованной хром-пиррольной каталитической системе. На основе проведенных исследований составлена математическая модель, описывающая экспериментальную установку синтеза, предложен механизм и кинетическая модель процесса и проведена регрессия ее коэффициентов.

Также в работе исследовано влияние примесей на протекание реакций, а также проведено экспериментальное исследование некоторых физико-химических параметров системы, таких как парожидкостное равновесие изомеров гексена-1, растворимость этилена в смеси циклогексана и этилена, а также скорость его растворения в чистом циклогексане.

Исследование кинетики тримеризации этилена чаще всего проводится в условиях периодических реакторов с перемешиванием. Однако такой подход имеет свои недостатки: в процессе реакции накапливаются продукты олигомеризации, что изменяет свойства реакционной среды и влияет на растворимость этилена. Кроме того, активность катализатора снижается со временем, из-за чего сложно определить, какой вклад вносят отдельные факторы в общую кинетическую картину.

Изучение олигомеризации этилена в проточных системах [21] также связано с рядом проблем, главной из которых являются диффузионные ограничения. В этом контексте особый интерес вызывает использование реакторов с непрерывным перемешиванием (Continuous Stirred-Tank Reactor, CSTR). Такие реактора способны устранить основные недостатки периодических реакторов и реакторов идеального вытеснения. Тем не менее, данный метод сопровождается определенными экспериментальными сложностями и редко встречается в литературе [72]. Также стоит отметить, что загрузка CSTR может осуществляться по-разному: либо путем поэтапного ввода реагентов с последующим удалением продуктов после достижения нужного объема, либо посредством начального заполнения реактора [21].

В настоящей работе катализ был исследован в реакторе идеального перемешивания в периодическом и проточном режимах.

2.1 Характеристика объекта исследования

2.1.1 Лабораторные установки для проведения исследований

Для изучения процесса тримеризации этилена в гексен-1 в лабораторных условиях разработана универсальная установка, позволяющая проводить эксперименты как в полупериодическом, так и в непрерывном режиме. Основой установки служил реактор объёмом 2 л со смотровым окном (модель Buchi Glasuster polyclave type 4). Для подачи этилена и автоматического поддержания заданного давления использовался контроллер потоков ВРС 2 (Press Flow Controller). Реактор был оборудован якорной мешалкой с плавной регулировкой частоты вращения в диапазоне $50 - 1200 \text{ мин}^{-1}$, а температурный режим обеспечивался термостатом Julabo FL51-SL с теплоносителем Thermal H10 для точного поддержания температуры в широком диапазоне в режимах нагрева и охлаждения. Для создания вакуума до 0,3 мм рт. ст. применялся мембранный насос Vario Vaccubrand PC 3012. Управление термостатом, подачей и поддержанием заданного давления этилена в реакторе осуществлялось с компьютера.

Внешний вид установки представлен на рис. 31.

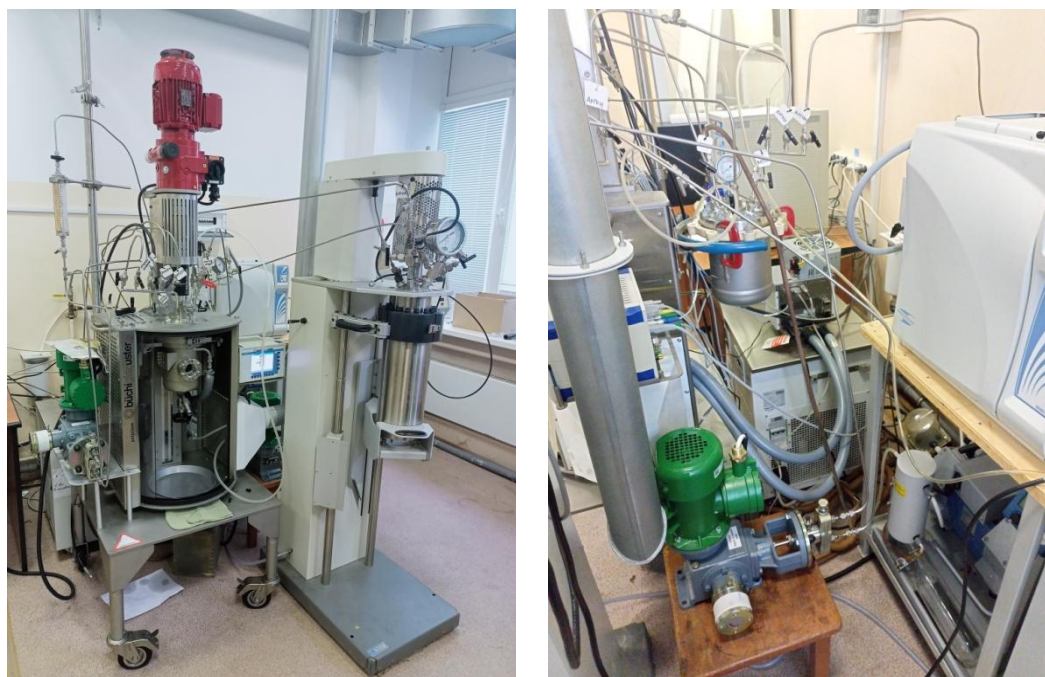


Рисунок 31 – Фотография установки для проведения тримеризации этилена
Полупериодический режим

В полупериодическом режиме работы реактор предварительно заполнялся циклогексаном и раствором диэтилцинка (ДЭЦ), которые вводились на вакуум из емкости, продуваемой аргоном с использованием техники Шленка. Для этих операций был предусмотрен отдельный порт с запорным краном и тефлоновой подводкой. Раствор каталитического комплекса подавали через

отдельный узел ввода, снабжённый держателем для металлического шприца высокого давления, что обеспечило инъекцию при давлениях свыше 30 бар. Подача этилена в жидкую фазу осуществлялась барботажем через погружную трубку с четырьмя боковыми отверстиями диаметром 0,5 мм. Водород подавали из баллона через редуктор.

Отбор жидкой пробы осуществлялся по линии, выведенной к крану на крышке реактора. Перед отбором пробы линия промывалась пробой, а по завершении из нее вытеснялись остатки раствора этиленом, минимизируя загрязнение и обеспечивая репрезентативность. Проба отбиралась через кран в охлаждаемый пробоотборник и далее без промежуточных операций переливалась в виалу объёмом 10 мл с завинчивающейся крышкой и септой, внутри которой заранее помещено небольшое количество воды. Это позволяло связать остатки катализатора и предотвратить его попадание на хроматографическую колонку. Слив остатка реакционной смеси осуществлялся через нижний дренажный кран. Схематическое изображение установки для полупериодического режима приведено на рис. 32.

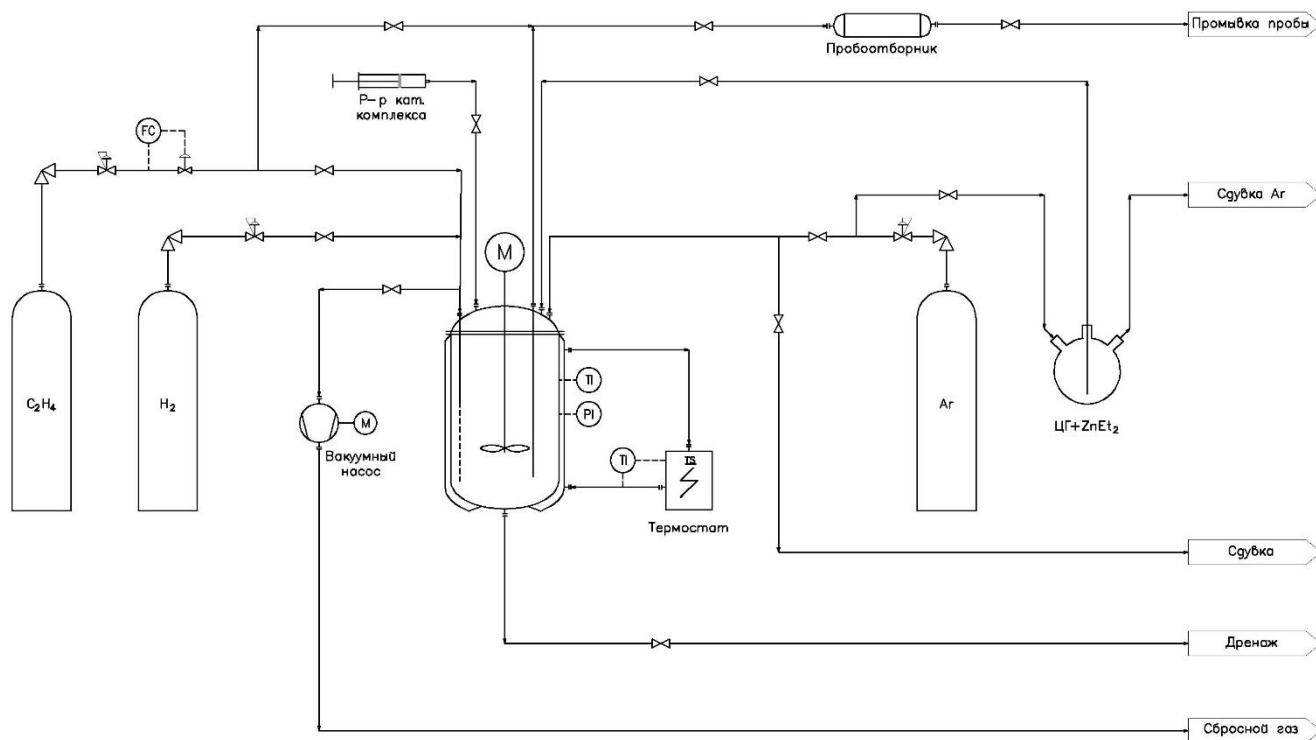


Рисунок 32 – Принципиальная схема установки для полупериодической тримеризации этилена
Непрерывный режим

В непрерывном режиме работы установка оснащена дополнительными узлами, обеспечивающими постоянный поток реагентов и отвод продуктов реакции. Раствор катализатора в циклогексане хранился в ёмкости объёмом 3,4 л, а диэтилцинк в бюретке-мернике объёмом 100 мл. Катализатор вместе с ДЭЦ подавался в реактор с использованием плунжерного насоса высокого давления (до 10 МПа). Отбор реакционной массы из аппарата осуществлялся нагнетательным насосом аналогичного типа с прокачкой через фильтрующий патрон в

герметичный приемный резервуар под избыточным давлением. Введение раствора катализатора в циклогексане было реализовано по погружной линии, снабжённой запорным краном. По такой же схеме была выполнена линия отвода реакционной среды.

Подача этилена регулировалась через контроллер расхода газа, тогда как водород поступает из баллона через редуктор давления. Для контроля процессов на выходе из реактора установлены пробоотборники для газовой и жидкой фаз. Газовые пробы отбирались в шприц Жане объёмом 500 мл через тройниковый кран, предварительно продуваемый пробой. Жидкие пробы перед анализом охлаждались и переносились в вials.

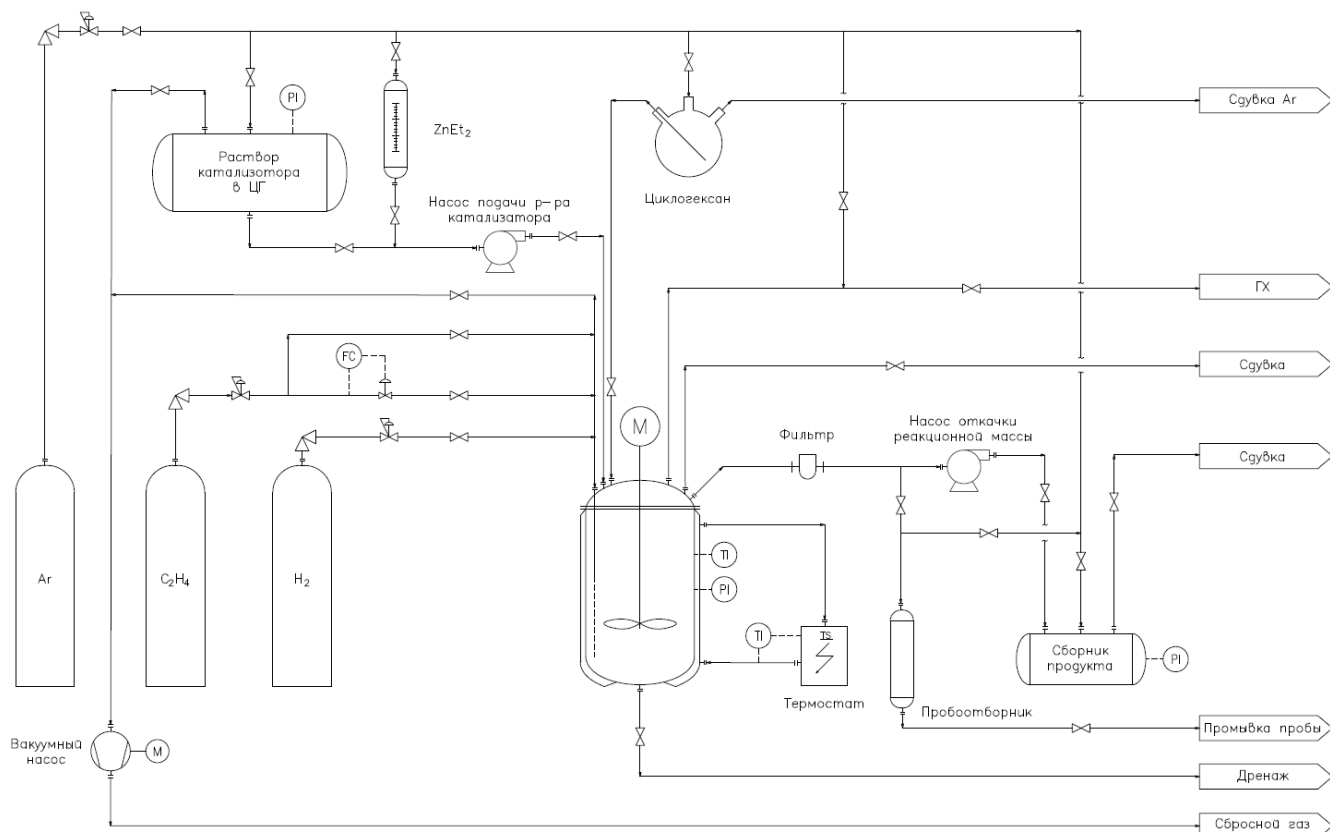


Рисунок 33 – Схема установки для проведения тримеризации этилена в непрерывном режиме

Установка в полупериодическом режиме подходит для изучения кинетики и начальных стадий реакций, позволяя фиксировать индукционный период и динамику активации/деактивации каталитической системы. Непрерывный режим, в свою очередь, обеспечивает стабильные условия для длительных экспериментов и сопоставительного анализа стационарных состояний системы, достигаемых при различных параметрах процесса. Кроме того, он позволяет точно поддерживать время пребывания, а также строить детальные материально-тепловые балансы.

Исследование растворимости и скорости растворения этилена, а также влияния примесей на процесс тримеризации осуществлялось в установке, соответствующей полупериодическому режиму работы.

2.1.2 Методика проведения экспериментов

Проведение экспериментов по исследованию катализа

Эксперимент начинается с подготовки оборудования. К системе подключается бюретка, предварительно наполненная в инертной атмосфере раствором диэтилцинка (ДЭЦ) в циклогексане. Все элементы установки, включая магистрали и мерники, вакуумируются.

Раствор каталитического комплекса перекачивают из продуваемой аргоном колбы в вакуумированный градуированный приемник. Реактор подвергают вакуумированию при 110 °С в течение 1 ч для удаления летучих примесей, после чего охлаждают до комнатной температуры.

(частота вращения мешалки 500 мин⁻¹) и осуществляют нагрев до заданной температуры 75 – 135 °С. Подачу этилена ведут до достижения рабочего давления 1,2 – 3,6 МПа.

С началом подачи раствора катализатора металлическим шприцем через насосы запускается проток раствора циклогексана с катализатором через реактор со скоростью 0,5 – 2,0 л/ч. Давление этилена и объем реакционной смеси поддерживаются постоянными, а уровень раствора контролируется визуально через окошко реактора. Пробы жидкой фазы регулярно отбираются для анализа методом газовой хроматографии.

Каждые 15 минут через насос дополнительно закачивается раствор ДЭЦ. Продолжительность эксперимента составляет 2,5 – 3,5 ч. После завершения насосы останавливаются, подача этилена прекращается, а реактор охлаждается до комнатной температуры. Давление этилена сбрасывается и продукты реакции сливаются. Суммарный объем реакционных растворов из реактора и резервуара измеряется, растворы смешиваются, а образец отбирается для анализа.

В данном случае методика экспериментов по исследованию катализа в непрерывном и полупериодическом режимах аналогична.

Проведение экспериментов по исследованию влияния примесей имеет следующие отличия:

- В экспериментах с железом в реактор перед вакуумированием при температуре помещают магнетит Fe₃O₄.
- В экспериментах с водой или 2-ЭГС на вакуум из продуваемой аргоном колбы заливают в зависимости от эксперимента циклогексан, смешанный с заранее определенным количеством воды или циклогексан с 2-этилгексанолом.

2.1.3 Катализатор и реактивы

Реагенты кинетических исследований

Для проведения кинетических экспериментов использовали:

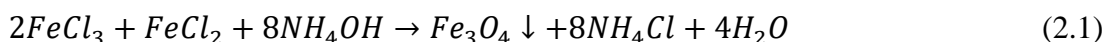
- циклогексан марки «х.ч.» (ТУ 2631-204-44493179-2016), который подвергали тщательной осушке на молекулярных ситах (3 Å) до остаточной влажности < 2 ppm и дополнительно дегазировали для удаления кислорода и хранили под натриевой проволокой;
- этилен полимерного качества марки «3.5» (> 99,95 % массовой доли, метан < 0,028 %, этан < 0,015 %, углеводороды C₃ – C₆ < 0,0005 %);
- водород марки «Б» (ТУ 2114-016-78538315-2008);
- аргон ВЧ марки «5.0» (99,999 %) по ТУ 6-21-12-94;
- раствор диэтилцинка в гексане (производства Sigma-Aldrich Co.).

В работе использовался хром-пиррольный катализатор на основе Cr(EH)₃/2,5-diMePr/AlEt₃/AlEt₂Cl в соотношении 1:5:30:18, приготовленный по методике, описанной в [56]. Дополнительно катализатор активировали при помощи микроволнового нагрева на установке SEM MARS 5 мощностью 400 W в течение 6 минут. В данном случае в отличие от источника отсутствовала стадия вакуумного удаления растворителя (этилбензола).

Манипуляции с нестабильными соединениями в кислородной среде и влаге проводились в перчаточном боксе или с использованием техники Шленка в атмосфере аргона, что гарантировало их защиту от воздействия внешней среды.

Синтез магнетита для исследований влияния примесей на катализ

Для получения магнетита Fe₃O₄ использовали подход Эльмора [73] – проведение реакции соосаждения водных растворов солей железа (II) и (III) в присутствии щелочи. Реакцию проводили с использованием дегазированной дистиллированной воды и системы Шленка для предотвращения окисления в процессе синтеза.



Для получения магнетита гексагидрат хлорида железа (III) (FeCl₃·6H₂O, 10,08 г, 0,0373 моль) и тетрагидрат хлорида железа (II) (FeCl₂·4H₂O, 3,71 г, 0,0186 моль) растворяли в дистиллированной воде при перемешивании (600 об/мин) в инертной атмосфере. При интенсивном перемешивании (1500 об/мин) добавляли 25 % раствор аммиака в 2-х кратном избытке от теоретического (22,5 мл, 0,3 моль), так что уровень pH поддерживали в диапазоне 9-10 единиц. Полученный оксид железа выделяли с помощью воронки Бюхнера, несколько раз промывали дегазированной горячей дистиллированной водой (60 – 80 °C) и

сушили в вакууме (10^{-3} Торр, 50 °С, 12 ч). Выход составил: 4,28 г (99 % от теоретического). Найдено (% масс.): С, 0,02; N, 0,04; Н, 0,96; Fe, 67,5; ИК (НПВО), ν/cm^{-1} : 3400 ν (O-H); 548 ν (Fe-O).

Фазовый состав исследовали с помощью РФА (рис. 34). По смещению характеристических рефлексов параметра элементарной ячейки и положению характеристических пиков плоскостей (hkl), показано, что содержание FeO, составило 46 % масс., а Fe₂O₃ 54 % масс. Таким образом, был получен стехиометрический магнетит.

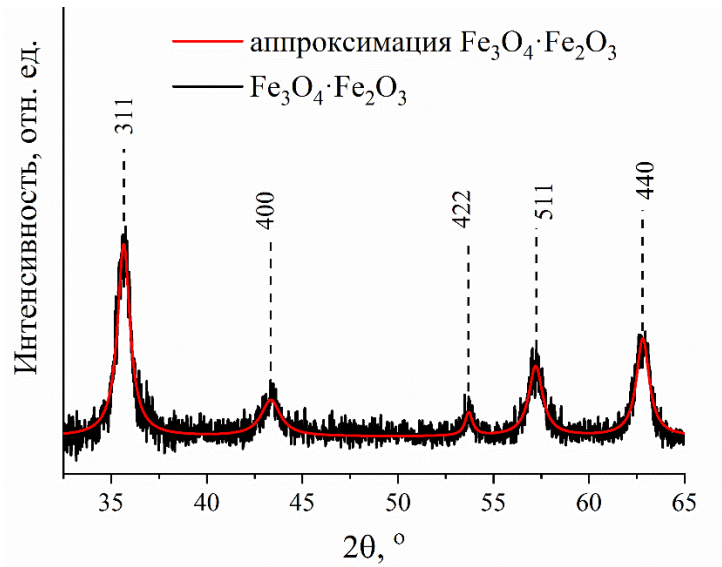


Рисунок 34 – Дифрактограмма полученного магнетита

Просвечивающей электронной спектроскопией были оценены размеры частиц в порошке магнетита. Гистограмма распределения частиц по размерам представлена на рис. 35. Средний размер частиц составляет $16,6 \pm 4,5$ нм.

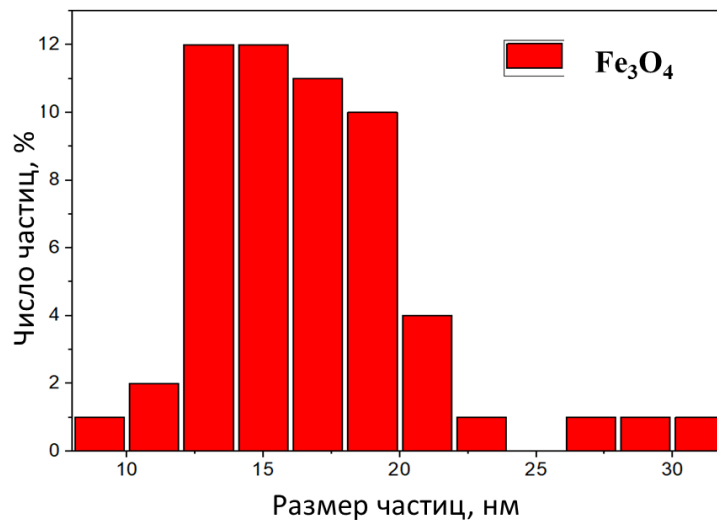


Рисунок 35 – Гистограмма распределения частиц магнетита по размерам

Приготовление циклогексана с заданным количеством воды для исследований влияния примесей на катализ

Для исследований использовался растворитель марки х.ч. и дистиллированная, дегазированная вода. Особенностью приготовления растворов является низкое предельное равновесное содержание воды в насыщенном циклогексане (13 – 15 ppm), зависящее от температуры и времени хранения. Растворы с содержанием воды > 15 ppm считаются перенасыщенными. Для создания таких растворов использовались две методики.

Методика 1: Приготовление пересыщенного водой циклогексана

В вакуумированную, заполненную аргоном колбу загружали 200 мл дегазированной воды и 1500 мл дегазированного циклогексана. Смесь встряхивали 2 минуты, после чего органический слой отделяли и переливали в другую вакуумированную колбу. Полученный раствор анализировали на содержание воды.

Методика 2: Приготовление влажного циклогексана

В колбу добавляли пересыщенный раствор циклогексана (по методике 1) и сухой циклогексан (1 – 1,2 ppm воды). Смесь встряхивали 2 минуты, после чего анализировали содержание воды.

В результате были получены следующие растворы:

- Первая партия пересыщенного циклогексана (28 ppm) приготовлена по методике 1. Через 14 дней содержание воды снизилось до 13,5 ppm. Пересыщенный циклогексан использован и для приготовления влажного циклогексана с содержанием воды 5 ppm (методика 2).
- Вторая партия пересыщенного растворителя (34 ppm) приготовлена по методике 1. Через сутки содержание воды уменьшилось до 25 ppm.
- Третья партия пересыщенного растворителя (26 ppm) также получена по методике 1 и использована для приготовления влажного циклогексана с 13 ppm воды (методика 2).

Поскольку смесь циклогексана и 2-этилгексанола стабильна, приготовление растворов с заданным количеством не представляло труда и проводилось по методике, аналогичной описанной выше для смеси ЦГ-вода.

Реагенты для исследования парожидкостного равновесия

Для проведения исследований, направленных на изучение равновесия жидкость-пар, использовались образцы коммерчески доступного гексена-1, полимерного качества и лабораторного аналитического стандарта транс-гексена-2 производства Sigma-Aldrich Co. Результаты газо-хроматографического анализа гексена-1 и транс-гексена-2 приведены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Газохроматографические результаты анализа гексена-1

Время удерживания (мин)	Концентрация, %	Компонент
14,89	0,005	1-пентен, 3-метил
16,37	99,18	1-гексен
16,79	0,021	2-пентен, 3-метил, (E)
16,86	0,036	гексан
16,89	0,015	3-гексен, (Z)
17,07	0,480	2-гексен, (E)
17,43	0,032	2-пентен, 3-метил
17,62	0,057	2-гексен, (Z)
17,98	0,029	2-пентен, 3-метил
20,02	0,003	циклопентен, 1-метил
20,95	0,138	циклогексан

Таблица 7 – Газохроматографические результаты анализа транс-гексена-2

Время удерживания (мин)	Концентрация, %	Компонент
12,91	0,013	диэтиловый эфир
13,14	0,005	2-пентен, (E)
15,35	0,008	2-бутен, 2,3-диметил
16,26	0,029	1-гексен
16,93	0,259	3-гексен, (Z)
17,21	98,55	2-гексен, (E)
17,54	0,027	1-гексин
17,64	0,009	2-гексен, (Z)
20,25	0,039	3-гексин
21,34	0,585	2-гексин
45,72	0,122	2-пентен-1-ол, 2- метил
45,77	0,146	циклопропан, 1,1,2,3-тетраметил

Как видно из таблицы, гексен-1 содержит 99,18 % масс. целевого соединения, а транс-гексен-2 98,55 % (2-гексен, (E)), что вносит погрешность в результаты исследования, но в то же время делает их приближенными к эксплуатационным.

2.2 Методы исследования

Количественный анализ воды в продуктах процесса тримеризации этилена

Содержание воды в образцах определяли титрованием методом Карла Фишера с помощью автоматического титратора Titration Excellence T7 (по ГОСТ Р 56340-2015). В качестве анодного раствора использовался «Аква М-Кулон А» (ТУ 2638-001-33699038-128-09).

Исследование структуры полиэтилена, полученного в процессе тримеризации этилена

Для исследования структуры полиэтилена, полученного в процессе, использовался ИК-Фурье спектрометр «Nicolet-380» (Thermo Scientific, США) в режиме непрерывного преобразования (НПВО).

Качественный анализ продуктов процесса тримеризации этилена

Качественный анализ (идентификацию) жидких продуктов реакции проводился с использованием хромато-масс спектрометра Clarus-500 (PerkinElmer, США), оснащённого программой TurboMassGold (ГХ-МС). При отработке методики использовалась капиллярная алюмосилоксановая хроматографическая колонка марки Elite-5MS длиной 30 м (внутренний диаметр 0,25 мм, толщина слоя 0,25 мкм).

Параметры масс-спектрометра: ионизация электронным ударом (энергия 70 eV), температура источника ионов 150 °С, температура интерфейса – 250 °С, сканирование масс 10 – 600 а.е.м. с частотой 5 скан/сек.

Идентификацию компонентов проводили с помощью программы MassGold, версия 5.4.2. с использованием базы данных спектров NIST (программа NISTEPANIH08) по масс-спектрам, полученным для каждого хроматографического пика. В качестве примера на рис. 36 представлены масс-спектры для гексена-1 и его изомеров.

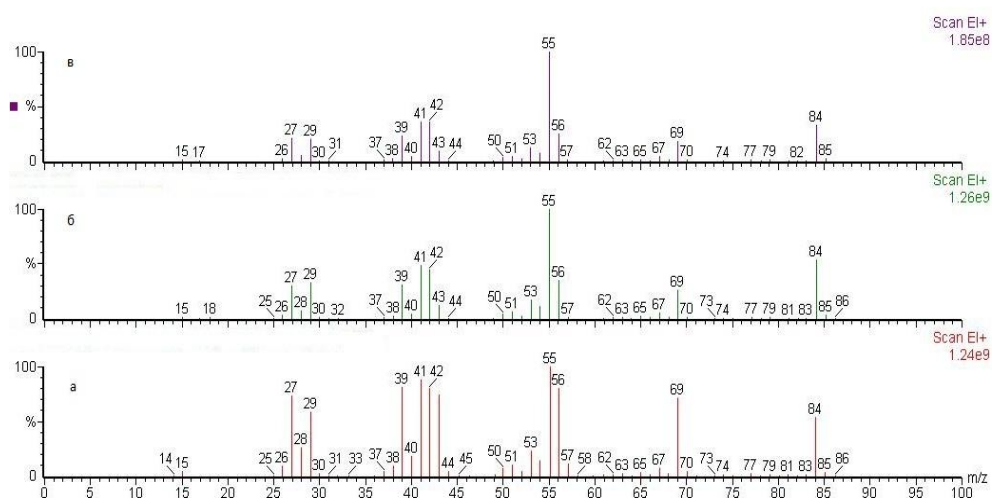


Рисунок 36 – Масс-спектры гексена-1 (а), гексена-2 (транс) (б) и гексена-2 (цис) (в)

Количественный анализ жидких продуктов процесса тримеризации этилена

Для сокращения времени между отбором пробы и её анализом использовали три хроматографа марки Кристалл-5000.2 (Хроматэк, Россия) с ПИД (хроматографы №1, №2 и №3, соответственно). В хроматографе №1 использовали капиллярную колонку Rxi-1ms, 100% диметилполисилоксан, толщина слоя 0,50 мкм, диаметр 0,25 мм, длина 60 м, производство Restek (США). В хроматографе №2 использовали капиллярную колонку TG-5MS, 95 % диметилполисилоксан, толщина слоя 0,50 мкм, диаметр 0,32 мм, длина 60 м, производство ThermoScientific (США). В хроматографе №3 использовали капиллярную колонку CP-SilPONA CB, диметилполисилоксан, толщина слоя 0,50 мкм, диаметр 0,21 мм, длина 50 м, производство Agilent (США). Все используемые колонки неполярные, обеспечивают точный анализ углеводородов, в том числе олефинов, в сложных углеводородных смесях. Жидкие пробы вводили в испаритель с помощью микрошприца общим объёмом 1,0 мкл марки SGE (Австралия). Газообразные пробы вводили в испаритель с помощью газоплотного шприца общим объёмом 1,0 мл марки Hamilton (США).

В результате анализа модельных смесей были подобраны условия для эффективного разделения хроматографических пиков и определены времена удерживания компонентов смесей. Данные представлены в Таблицах 8 и 9.

Таблица 8 – Режимы хроматографирования №1, №2 и №3

Хроматограф / Условия	Хроматограф №1	Хроматограф №2	Хроматограф №3
Температура инжектора	250 °С	150 °С	150 °С
Скорость газ-носителя (азот)	0,58 мл/мин	1,18 мл/мин	0,60 мл/мин
Деление потока	50	50	70
Общее время анализа	60 минут	60 минут	40 минут

Для проверки сходимости результатов каждой пробы проводилось по три анализа. Среднеквадратичная ошибка (СКО) для всех измерений оказалась малой и не превышала 0,05. Ниже представлена таблица по сравнению результатов анализа одной пробы на трех хроматографах для основных компонентов.

Таблица 9 – Сравнение результатов ГХ контрольной пробы

Компонент	Хроматограф №1 (масс. %)	Хроматограф №2 (масс. %)	Хроматограф №3 (масс. %)	СКО
Этилен	0,470	0,446	0,468	0,013
Σ С ₄	0,024	0,024	0,024	0,000
Гексен-1	18,4	18,4	18,4	0,023
Гексен-2	0,299	0,297	0,300	0,002
Циклогексан	78,5	78,4	78,5	0,021

Результаты СКО, определенные по результатам трех замеров для каждого из использованных хроматографов приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Среднеквадратичные отклонения ГХ по результатам трех замеров контрольной пробы

Компонент	Хроматограф №1 (СКО)	Хроматограф №2 (СКО)	Хроматограф №3 (СКО)
Этилен	0,004	0,002	0,007
Σ С ₄	0,002	0,001	0,000
Гексен-1	0,036	0,034	0,023
Гексен-2	0,001	0,001	0,000
Циклогексан	0,017	0,047	0,030
Этилбензол	0,001	0,001	0,001

Кроме того, проверяли влияние отбора и хранения проб на их состав. Двойной отбор проб из одной точки показал СКО менее 0,04. При выдерживании проб в течение 6 часов СКО не превышала 0,15, что подтверждает стабильность состава.

Здесь и далее СКО рассчитывалось по формуле:

$$СКО = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_j^r)^2} \quad (2.2)$$

где N – количество экспериментальных значений; Y_j – текущее значение; Y_j^r – среднее или экспериментальное значение.

Между отбором пробы до начала анализа проходило от 5 минут до 3 часов. Поэтому была проведена проверка стабильности состава пробы в зависимости от времени между отбором пробы и началом анализа (то есть, не происходит ли утечка летучих компонентов пробы). Результаты для жидкой и газовой проб приведены в таблицах 11 и 12, соответственно.

Таблица 11 – Проверка стабильности состава жидкой пробы

Компонент	Время 1 (масс. %)	Время 2 (масс. %)	СКО
Этилен	0,234	0,231	0,002
Σ С ₄	0,019	0,019	0,000
Гексен-1	23,3	23,3	0,021
Циклогексан	71,8	72,0	0,141

Таблица 12 – Проверка стабильности состава газообразной пробы

Компонент	Время 1 (масс. %)	Время 2 (масс. %)	СКО
Этилен	96,0	96,1	0,091
Гексен-1	0,131	0,135	0,003
Циклогексан	3,87	3,73	0,096

Видно, что расхождение между результатами экспериментов незначительное. Можно сделать вывод, что утечки отдельных компонентов как жидкой, так и газообразной пробы в течение, по крайней мере, 4,5 часов не происходит и состав проб практически не изменяется.

Дополнительно оценено влияние самой процедуры отбора на состав анализируемой пробы. В целях контроля воспроизводимости для ряда измерений последовательно выполнены два отбора из одной и той же точки системы. Итоги хроматографического анализа сведены в таблице 13 и указывают на корректность применённой процедуры пробоотбора.

Таблица 13 – Стабильность состава проб при выполнении отбора

Компонент	Отбор 1 (масс. %)	Отбор 2 (масс. %)	СКО
Этилен	0,263	0,250	0,009
Гексен-1	15,0	15,0	0,014
Циклогексан	82,8	82,8	0,014

Анализ водорода

Содержание водорода в реакционной смеси определяли путём газохроматографического анализа. Использовался газовый хроматограф типа Кристалл-5000.2 (Хроматэк, Россия) с детектором по теплопроводности (ДТП) с насадочной колонкой типа СаА 80/100меш (насадка – молекулярные сита) длиной 1,5 м, диаметром 3 мм.

При отработке метода анализа были проведена аналогичные исследования по сходимости результатов измерений, а также проверке стабильности пробы в течение 2,5 часов выдержки. Результаты также не превышали 0,05 СКО.

2.3 Выводы по главе 2

1. Для работ создана универсальная лабораторная установка, позволяющая вести процесс как в полупериодическом, так и в непрерывном режиме, что устраняет ключевые недостатки классических периодических и проточных схем и обеспечивает отработку стационарных состояний. Разработаны регламенты подготовки, вакуумирования и инертного обслуживания оборудования и линий, обеспечивающие воспроизводимость опытов.

2. Сформирована методика аналитического контроля, включающая идентификацию жидких продуктов методом ГХ-МС, водорода методом ГХ с ДТП, воды титрованием по Карлу Фишеру и анализ полимерной фракции методом ИК-Фурье. Выполнена валидация аналитического метода и пробоотбора для ГХ – достигнута сходимость трёх параллельных измерений с низкими СКО. Также показано, двойной отбор из одной точки и хранение проб до нескольких часов не влияют на результат измерения.

3. Описан состав реагентов и правила обращения, включая осушку и дегазацию циклогексана в инертной атмосфере по методу Шленка. Разработана методика введения примесей, включающая приготовление циклогексана с контролируемой влажностью и систем с 2-этилгексанолом. Синтезирован и охарактеризован магнетит Fe_3O_4 со средним размером $\sim 16,6 \pm 4,5$ нм для моделирования влияния твёрдых примесей.

Таким образом, разработанная лабораторная установка в совокупности с отлаженными методиками обращения с реагентами и их анализа обеспечивает достоверные данные для регрессии кинетической модели с целью ее последующего использования в инженерных расчётах и оптимизации режимов тримеризации.

3 Экспериментальное исследование процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе на лабораторной установке

3.1 Тримеризация этилена в проточном режиме

Закономерности каталитической тримеризации этилена в гексен-1 в зависимости от условий процесса исследовали с использованием предварительно активированной хром-пиррольной каталитической системы $\text{Cr}(2\text{-EH})_3/\text{DMP}/\text{TЭА}/\text{ДЭАХ}$ [56]. Для снижения скорости протекания побочных реакций полимеризации этилена в реакционную смесь добавляли водород ($P(\text{H}_2, 20^\circ\text{C}) = 0,15 \text{ МПа}$) и ZnEt_2 в мольном соотношении $\text{ZnEt}_2/\text{Cr} = 15$.

Для исследования процесса селективной тримеризации этилена была проведена серия экспериментов в реакторе проточного типа. Исследование позволило изучить влияние технологических параметров (температуры, давления, времени пребывания и концентрации каталитического комплекса), варьируемых в широком диапазоне, на основные показатели процесса – конверсию, селективность и выход продукта в условиях, приближенных к промышленным. Такая постановка эксперимента позволяет анализировать стационарное состояние системы, достигаемое в условиях синтеза, не заостряя внимание на переходных состояниях системы, обусловленных сложным механизмом реакции.

Также стоит отметить характерную особенность, обусловленную методикой проведения процесса, а именно изначальной загрузкой каталитического комплекса в реактор, заполненный растворителем. Таким образом, в реакторе приближенным к аппарату идеального смешения при непрерывной подаче раствора катализатора с заданной скоростью и одновременной выгрузкой реакционной смеси (для поддержания постоянного объёма) происходит удаление не только «отработанного» раствора, но и части свежего катализатора. При этом «отработанный» раствор может оставаться в реакторе в течение длительного времени, что является характерной особенностью данной установки.

Начальный этап процесса тримеризации этилена можно разделить на две основные стадии:

- Полупериодический процесс, связанный с введением начального объёма раствора катализатора в реактор.
- Проточный процесс, который начинается после включения режима замещения начального раствора новым с определённой скоростью.

Проточный режим может характеризоваться двумя стационарными состояниями:

- По равновесному состоянию катализатора, когда достигается постоянное соотношение между активной и неактивной (включая деактивированную) формами катализатора, что обеспечивает стабильную скорость поглощения этилена.
- По продуктам реакции, когда концентрация продуктов в реакторе становится постоянной.

Важным параметром является время пребывания активного катализатора в реакционной среде. На рис. 37 показаны графики изменения объёма начального раствора катализатора в зависимости от времени процесса при различных значениях времени пребывания. Объём раствора рассчитывается по формуле:

$$V = V_0(1 - 1/\tau)^t \quad (3.1)$$

где V_0 – начальный объём раствора; τ – среднее время пребывания катализатора (в секундах); t – время процесса.

Исходный объём раствора с катализатором, загруженный в реактор, составляет 750 мл.

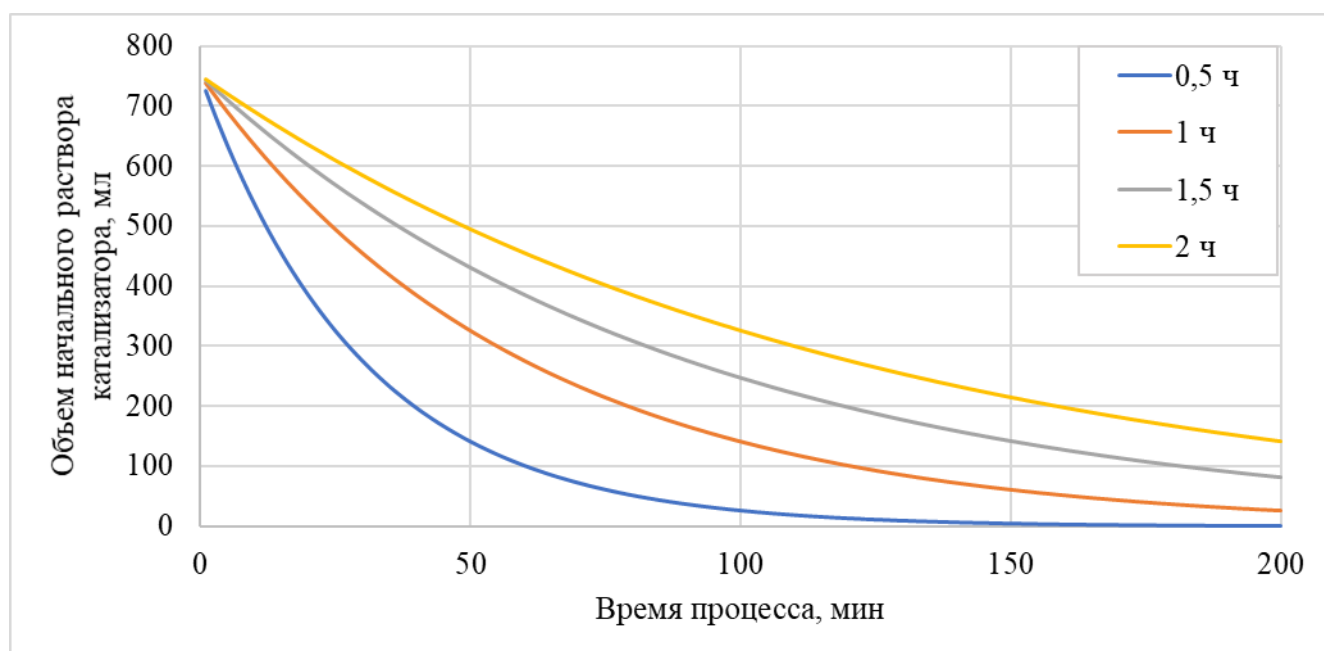


Рисунок 37 – Зависимости изменения объёма начального раствора от времени процесса (мин)

Таким образом, равновесное состояние катализатора и достижение среднего времени пребывания наступают после введения объёма раствора, равного начальному. Однако при этом замещается только около 63,25 % начального объёма, что приводит к одновременному присутствию в реакторе как свежего, так и «отработанного» катализатора. Полное замещение раствора, при котором влияние «отработанного» катализатора становится незначительным, возможно только после введения более трёх начальных объёмов, при условии, что дезактивация «отработанного» катализатора не происходит раньше.

По этой причине эксперименты проводились значительное время – большинство порядка 150 – 180 мин, а критерием достижения стационарного состояния являлось достижения плато по концентрации компонентов в анализируемой реакционной смеси. Тем не менее необходимо отметить, что данное обстоятельство также может вносить некоторую погрешность в интерпретацию полученных данных.

Сетка экспериментов строилась по методологии design of experiments (DOE) в ПО статистической обработки данных Minitab и представлена в таблице 14. DOE построен по методике дизайна центрального композита (CCD), в предположении нелинейности полученных зависимостей. Любопытно отметить аналогичный подход в статье [74], где исследуется оптимизация каталитической системы на основе хрома (III) трис(2-этилгексаноата) для тримеризации этилена с использованием методов Response Surface Methodology (RSM) и Central Composite Design (CCD). Авторы применяли программное обеспечение Design Expert (v.13, Stat-Ease) для планирования экспериментов и анализа данных, что позволило систематически изучить влияние ключевых параметров: мольного соотношения Al/Cr, соотношения CCl_4/Cr , дозировки катализатора и температуры реакции. Результаты показали, что оптимальные условия ($Al/Cr = 201,5$, $CCl_4/Cr = 10,8$, температура $91,2\text{ }^\circ\text{C}$) обеспечивают высокую активность катализатора – $105328\text{ г}_{1\text{-гексена}}/(\text{г}_{Cr}\cdot\text{ч})$ и селективность $99,21\%$ при отсутствии образования полимера.

Характеристики методики CCD приведены в таблице 14.

Таблица 14 – Характеристики методики CCD

Переменные:	4
Базовых экспериментов:	30
Базовых блоков:	2
Кубические точки:	16
Центральные точки в кубе:	4
Осевые точки:	8
Центральные точки в осевом наборе:	2
$\alpha = 2$ Двухуровневый факторный план: Полный факторный, без повторов.	

Полученная по методике DOE сетка экспериментов приведена в таблице 15.

Таблица 15 – Сетка экспериментов

№	Блок	T , $^\circ\text{C}$	P , МПа (изб)	τ , мин	$S_{\text{кат}}$, мг/л
1	1	90	1,8	90	3,50
2	1	120	3,0	30	1,17
3	1	120	3,0	90	1,17

Продолжение таблицы 15

№	Блок	T , °С	P , МПа (изб)	τ , мин	$C_{кат}$, МГ/Л
4	1	120	1,8	30	3,50
5	1	90	1,8	90	1,17
6	1	90	3,0	30	1,17
7	1	90	1,8	30	1,17
8	1	90	1,8	30	3,50
9	1	120	1,8	90	3,50
10	1	105	2,4	60	2,33
11	1	120	1,8	30	1,17
12	1	90	3,0	90	3,50
13	1	105	2,4	60	2,33
14	1	120	3,0	90	3,50
15	1	120	1,8	90	1,17
16	1	105	2,4	60	2,33
17	1	120	3,0	30	3,50
18	1	105	2,4	60	2,33
19	1	90	3,0	30	3,50
20	1	90	3,0	90	1,17
21	2	135	2,4	60	2,33
22	2	105	2,4	60	4,66
23	2	105	2,4	60	2,33
24	2	105	2,4	60	2,33
25	2	105	1,2	60	2,33
26	2	105	3,6	60	2,33
27	2	105	3,0	60	2,33
28	2	105	2,4	15	2,33
29	2	75	2,4	60	2,33
30	2	105	2,4	120	2,33

При этом эксперименты блока 1 соответствуют угловым точкам. Их обработка позволит утверждать о значимости влияния варьируемых параметров (давление, время пребывания и концентрация катализатора), проводить многопараметрический регрессионный анализ, а также благодаря наличию центрального эксперимента делать заключение о линейности/нелинейности влияния параметров процесса на ключевые показатели. Эксперименты блока 2 позволяют

вводить поправку на нелинейность отклика системы при варьировании ключевых показателей (лучевые точки позволяют строить квадратичные зависимости).

При составлении материального баланса основной сложностью являлось отсутствие расходомеров на линиях подачи растворителя с каталитическим комплексом и отвода продуктов реакции. Тем не менее, полученные данные могут быть проанализированы различными способами.

Так, например, можно использовать для расчета результаты хроматографии общего слива продуктов реакции, суммарный потребленный этилен и израсходованный растворитель. Преимуществом такого способа является точная информация об израсходованных реагентах. Однако, при таком способе расчета значительную погрешность вносит время замещения изначальной загрузки катализатора, а также собственно переходный процесс выхода системы на стационарное состояние – непосредственно активация катализатора и накопления продуктов реакции, о чем было сказано выше. Такой анализ приводит к сильно заниженным показателям.

Другим способом является расчет, позволяющий анализировать данные непосредственно стационарного состояния системы – использовать номинальный расход насоса подачи циклогексана с каталитическим комплексом, текущий расход этилена, а также текущие данные хроматографии, полученные при выходе концентраций основных компонентов на плато. Значительную погрешность при этом вносит относительно высокая летучесть ЦГ, что приводит к искажению результатов анализа дегазированной пробы.

По этой причине при расчете технологических показателей был использован метод внутреннего стандарта, в качестве которого был выбран этилбензол, используемый в качестве соразтворителя при приготовлении каталитического комплекса. Относительно высокая температура кипения (136 °С) обеспечивает незначительную погрешность при дросселировании. Таким образом, при сравнении результатов для ЦГ и ЭБ, полученных по методу внутреннего стандарта, последний показал близкие к результатам для ЦГ (средняя относительная ошибка 9,5 %), но более плавно меняющиеся технологические показатели.

Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице ниже. Все эксперименты проводились при загрузке в реакторе 750 мл и частоте 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 400 об/мин.

Таблица 16 – Результаты экспериментов в проточном режиме

P (изб)	τ мин	C _{кат} мг/л	Технологические показатели							
			S _Σ , %	S _{C6} , %	X, %	A, кг/ГCr·ч	C _{1C6} , %	C _{C10+} , %	C _{2H4} , 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
	60		4,66	82,2	98,2	80,7	45,0	20,9	4,1	0,24
			3,0	2,33	86,5	98,9	78,2	110	25,2	3,6
	3,6				84,4	98,9	76,4	165	28,2	4,8

Продолжение таблицы 16

P	τ	C _{кат}	Технологические показатели						
			S _Σ , %	S _{C6} , %	X, %	A, кг/Гсг·ч	C _{1C6} , %	C _{C10+} , %	C _{2H4} , кг/ч
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	99,0	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

S_{Σ} , % – селективность среди всех продуктов реакции. Показатель определялся по данным хроматограммы, полученной при достижении системой стационарного состояния, по формуле:

$$S = \frac{C6 - 1}{C6 - 1 + C6 - 2 + C4 + C8 + C10 + C14} \quad (3.2)$$

S_{C6} , % – селективность среди внутренних изомеров также рассчитывалась по результатам ГХ, полученной на стационарном участке по формуле:

$$S = \frac{C6 - 1}{C6 - 1 + C6 - 2 + C6} \quad (3.3)$$

C_6 в формуле отображает прочие незначительные примеси, такие как н-гексан, метилциклопентан или C_{6-3} , которые также наблюдались в ходе эксперимента, хоть и в незначительных количествах.

A , кг/Гсг·ч – активность рассчитывалась по результатам ГХ с использованием в качестве внутреннего стандарта этилбензола по формуле (3.4).

$$A = \frac{\sum x_i \cdot (C_{ЭБ \text{ в ЦГ+кат}} \cdot G_{ЦГ+кат})}{x_{ЭБ}} \Bigg/ (C_{Cr \text{ в ЦГ+кат}} \cdot G_{ЦГ+кат} \cdot \tau / 60) \quad (3.4)$$

X в данном случае представляет массовую долю продуктовых компонентов и этилбензола, $C_{ЭБ \text{ в ЦГ+кат}}$ – концентрации ЭБ и хрома в потоке подаваемой смеси каталитического комплекса и растворителя; τ – время пребывания в реакторе.

C_{1C6} , C_{C10+} – концентрации гексена и тяжелых продуктов (преимущественно деценов и до/тетрадеценов) по результатам ГХ, полученной на стационарном участке, %.

C_2H_4 , кг/ч – скорость поглощения этилена на стационарном участке кривой поглощения. Отражает расход этилена на все продукты и «унесенный» протоком ЦГ+продукты в процессе получения гексена-1.

X – конверсия этилена, %. Как следует из описания лабораторной установки этилен дозируется в реактор по давлению, при этом газовая фаза не отводится из реактора. Таким образом весь этилен, поступивший в реактор, реагирует с образованием продуктов либо растворяется в реакционной смеси и уносится отбираемым потоком. В сводной таблице представлен теоретический показатель, рассчитанный методом математического моделирования в среде Aspen Plus. В модель загружались данные последней ГХ, полученной на стационарном участке и условия проведения процесса (температура и давление). Далее рассчитывалась растворимость смеси этилена и водорода в соотношении 99,93/0,07 мольных % (среднее значение в отбираемых пробах). Расчет проводился по модели VTPR (Volume-Translated Peng-Robinson). Конверсия при этом рассчитывалась по результатам ГХ, полученной на стационарном участке по формуле:

$$X = \frac{\sum x_i}{\sum x_i + x_{eth}} \quad (3.5)$$

Существенным фактором, оказывающим влияние на расчетный показатель конверсии, являются данные ГХ, полученные после дросселирования. Для того, чтобы оценить адекватность рассчитанных показателей была проведена их верификация. Как было описано в разделе посвященном описанию лабораторной установки, в ряде экспериментов реакционная масса отбиралась через пробоотборник в шприц Жане, объемом 500 мл, в котором проходило дросселирование с последующим замером объемов паровой и жидких фаз, а также их хроматографией. Полученные таким образом данные позволяют воссоздать состав реакционной массы в точке отбора. На рис. 38 представлен график сравнения экспериментальных и расчетных результатов концентрации этилена в выходящей реакционной массе.

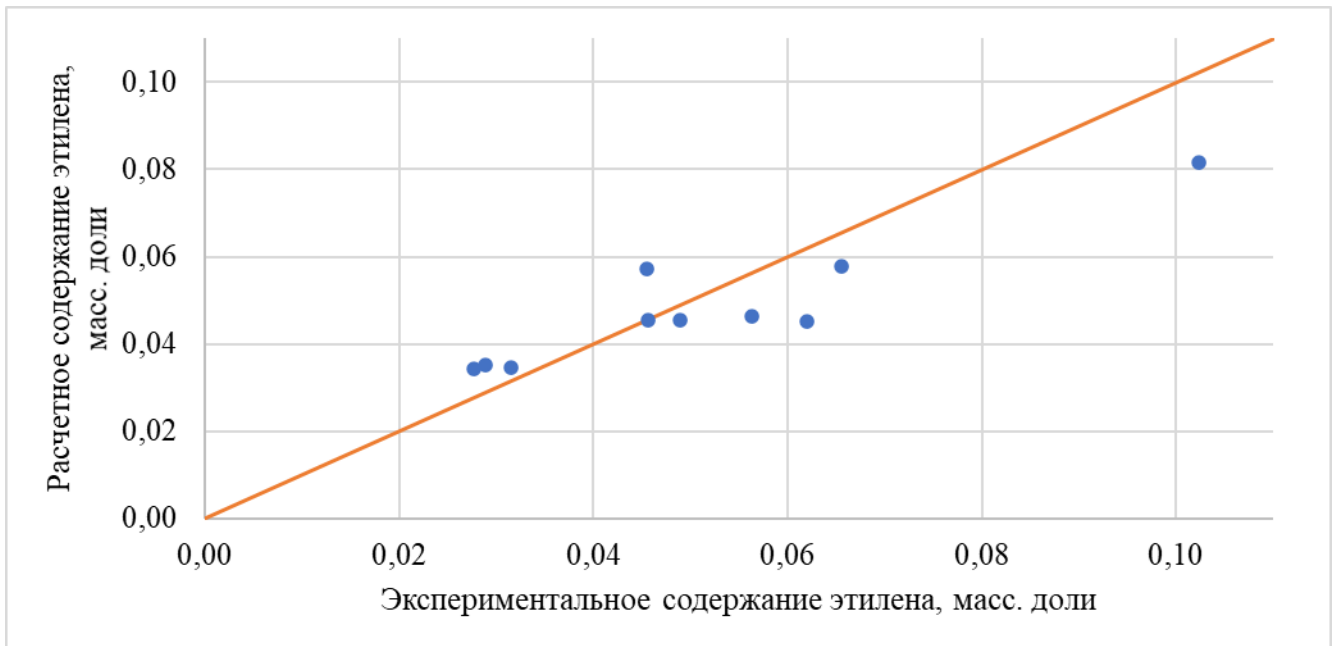


Рисунок 38 – Сравнение экспериментальных и расчетных результатов концентрации этилена в выходящей реакционной массе

Таким образом, можно наблюдать достаточную сходимость полученных результатов, что говорит об адекватности предложенного метода расчета. Средняя относительная ошибка, полученная для суммы продуктов реакции, рассчитанная в экспериментах с шприцем Жане и полученная путем математического моделирования составляет 0,86 % и не превышает 2 % для всех экспериментов сравнения, что также говорит об адекватности расчета и незначительности ошибки, внесенной за счет использования в качестве исходных данных результатов хроматографии дегазированных проб.

Как результат в процессе селективной тримеризации этилена 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. Другими словами, процесс всегда будет требовать рецикл непрореагировавшего сырья.

Кроме того, стоит отметить, что совпадение экспериментальных результатов с расчетной равновесной растворимостью этилена косвенно указывает на протекание реакции в кинетической области, поскольку при наличии значимых диффузионных ограничений следовало ожидать концентрации этилена меньше равновесных за счет его более быстрого, по сравнению с растворением, расходования в реакции синтеза. Более того, пробоотборник расположен на термоизолированной линии между реактором и сборником продуктов. Таким образом, поскольку методика проведения эксперимента не предполагает дозирования ингибитора реакции в отбираемую реакционную массу, температура поддерживается достаточно высокой до отбора

проб для протекания реакции синтеза и в линии нет источника этилена, эти обстоятельства также должны снижать долю этилена в реакционной массе относительно равновесной.

Также косвенным доказательством являются результаты эксперимента, отмеченного в таблице *жирным курсивом*. Опыт проводился при сниженных с 500 до 400 об/мин оборотах мешалки, однако он не показал значимых отличий наряду с другими точками из серии повторов в условиях центрального эксперимента. Синтез гексена-1 является гомогенно-каталитическим процессом и лимитирующей стадией наряду с кинетической областью может являться область внешней диффузии, т.е. процесс растворения этилена в реакционной массе. Таким образом, снижение оборотов мешалки должно приводить к ухудшению массопереноса из газовой в жидкую фазу, что не наблюдалось в ходе эксперимента.

Также стоит отметить, что в ходе отработки методики постановки экспериментов и верификации используемых методов расчета проводились исследования растворимости этилена в ЦГ. Отдельные результаты представлены в таблице ниже.

Таблица 17 – Растворимость этилена в ЦГ при 135 °С и разных давлениях газа

$p_{э}$	12 бар	18 бар	25 бар	30 бар	36 бар
V_0 , л	17	30	47	60	77 → 85

$V_{цг} = 1$ л; v (мешалки) = 500 об/мин; $T=135$ °С.

V_0 – объем введенного этилена.

При давлении 36 бар фиксируется монотонное, медленное поглощение этилена, что указывает на протекание реакции полимеризации с формированием полиэтилена. Наиболее вероятным фактором, инициирующим данный процесс при средних давлениях, является каталитическое действие следовых оксидных примесей переходных металлов (Cr, Ni и др.). Диапазон условий, способствующих протеканию реакции, соответствует температуре 130 – 170 °С и давлению 35 бар в среде инертного растворителя (пентан, гексан, гептан, циклогексан, бензол, толуол и др.) [75].

При снижении температуры реактора до 120 °С процесс полимеризации прекращается и наблюдается насыщение растворителя этиленом до 36 бар.

Статистическая обработка результатов эксперимента в проточном режиме

Данные таблицы 16 были обработаны в ПО Minitab. Ниже приведены результаты многопараметрической регрессии для показателей активности и селективности (по ЛАО и гексену-1 среди внутренних изомеров), концентраций (гексена-1 и продуктов фракции C₁₀₊), а также средней скорости поглощения этилена. Во всех случаях для исключения незначимых параметров и построения функции отклика применялся метод отбора переменных (уровень значимости 0,1).

В данном разделе приведены графики и результаты подробного анализа статистических зависимостей. Во всех случаях остаточные отклонения имели нормальное распределение на гистограммах распределения и не имели систематических отклонений. На рис. 39 представлены диаграммы Парето, определяющие статистически значимые параметры для каждого технологического параметра из проанализированных.

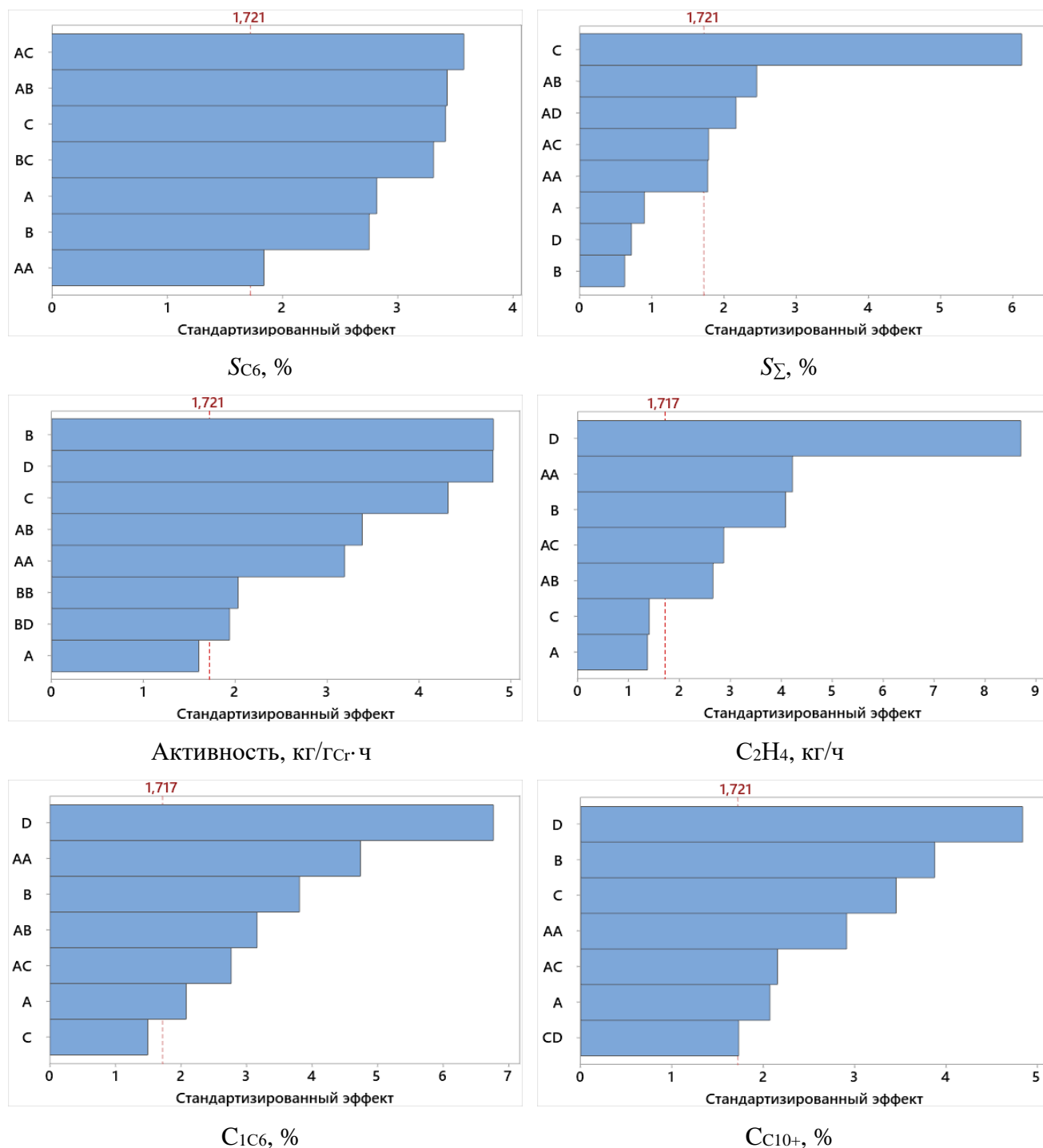


Рисунок 39 – Диаграммы Парето для технологических параметров, где А – температура синтеза, В – время пребывания реакционной массы, С – концентрация каталитического комплекса, D – давление синтеза

Из приведенных диаграмм Парето можно сделать вывод о том, какие именно параметры системы влияют на функцию отклика. Так, например, для селективности среди внутренних изомеров гексена (S_{C6}), такими параметрами являются температура, концентрация катализатора, время пребывания, а также их комбинации. Таким образом, из всех параметров системы только давление не вносит статистически значимый вклад в селективность системы среди внутренних изомеров гексена. Также стоит отметить, что при построении регрессионных уравнений использовался полный квадратичный анализ отклика, поэтому на диаграммах Парето также присутствуют значения параметров, возведенных в квадрат (в данном случае температуры).

Аналогичным образом можно проследить значимые параметры всех исследованных технологических показателей. Следует отметить, что в некоторых случаях один или несколько параметров не оказывают статистически значимого воздействия на исследуемый показатель напрямую, однако входят в значимые комбинации параметров. В таких случаях параметры учитывались в итоговом регрессионном уравнении для сохранения его иерархической структуры, что положительно сказалось на суммарном значении R^2 . Примером такого случая является общая селективность каталитического комплекса, для которой температура, давление и время пребывания не влияют значимо на селективность, однако входят в значимые комбинации температуры и времени пребывания, концентрации каталитического комплекса, а также в виде квадрата температуры.

На рис. 40 приведены графики параметрической чувствительности для исследованных технологических параметров. Из приведенных графиков параметрической чувствительности можно сделать вывод о том, как именно параметры, вошедшие в регрессионные уравнения, влияют на исследование технологические показатели. Так, например, для селективности среди внутренних изомеров можно отметить, что снижение концентрации катализатора, а также повышение времени пребывания реакционной массы в условиях синтеза способствуют увеличению функции отклика, т.е. повышению селективности. При этом по температуре на графике есть экстремум, что говорит о наличии оптимума в районе 115 °С.

Аналогичные заключения можно сделать и для остальных технологических показателей. Однако, необходимо учитывать, что помимо непосредственно параметров, в регрессионные уравнения во всех проанализированных случаях также вошли их комбинации. Таким образом, необходимо учитывать, что общая зависимость может иметь более сложный характер. Так, например, параметр может приводить к положительному градиенту функции, но в комбинации с другим параметром иметь противоположный знак.

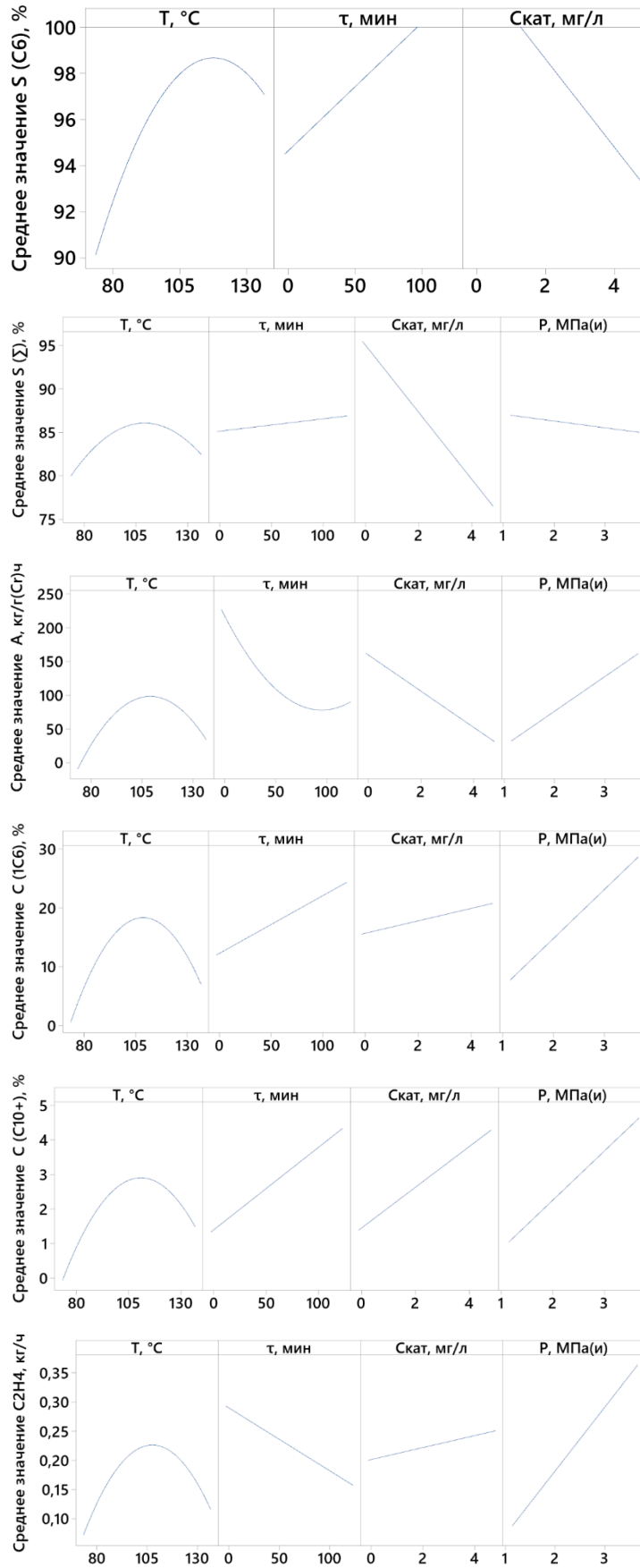


Рисунок 40 – Графики параметрической чувствительности

Рассмотрим влияние комбинации параметров на примере селективности среди внутренних изомеров.

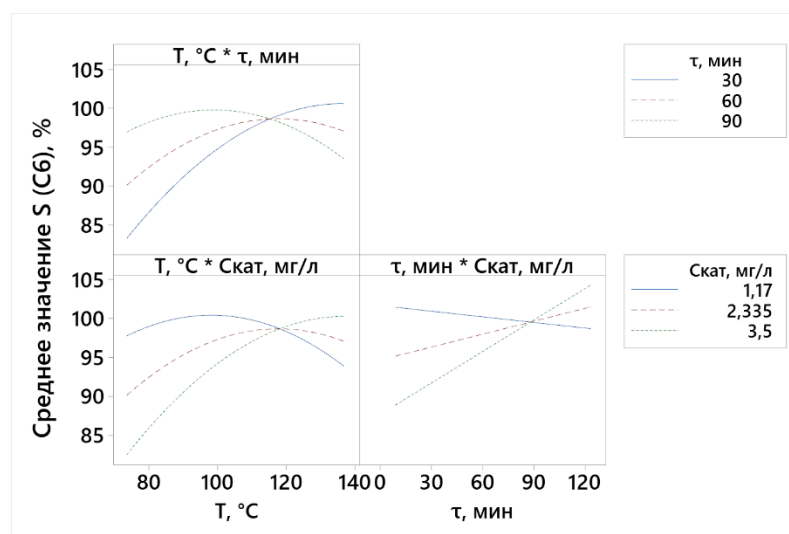


Рисунок 41 – Параметрическая чувствительность для комбинации параметров синтеза

Из графика Парето для селективности среди внутренних изомеров гексена (S_{C6}) видно, что в данном случае комбинации параметров оказывают большее влияние на селективность среди внутренних изомеров, чем температура и время пребывания непосредственно. При этом комбинации температуры и времени пребывания имеют экстремум – так, например, он находится в области более высоких температур при снижении времени пребывания или увеличении концентрации каталитического комплекса. Комбинация времени пребывания и концентрации в свою очередь имеет линейную зависимость, однако угловой коэффициент прямой при этом меняется с отрицательного к положительному при повышении концентрации каталитического комплекса.

Таким образом, общая зависимость селективности среди внутренних изомеров гексена S_{C6} от параметров системы имеет сложный характер, при анализе их влияния на технологические показатели системы необходимо учитывать не только вклад каждого параметра в отдельности, но и их комбинацию. При этом степень влияния можно проследить напрямую из регрессионного уравнения.

Во всех рассмотренных случаях, за исключением влияния комбинации концентрации каталитического комплекса и давления на концентрацию фракции C_{10+} в продуктах реакции, зависимости криволинейны и имеют точку экстремума. Для простоты интерпретации, полученные результаты с поправками на взаимное влияние параметров будут учтены при обсуждении результатов поиска глобального оптимума системы.

В таблице 18 представлены результаты регрессии технологических показателей.

Таблица 18 – Результаты регрессии технологических показателей

Регрессионные уравнения технологических показателей	R^2 , %
$S_{C_6}(\%) = 50,1 + 1,02T + 0,472\tau - 21,46C_{cat} - 0,0044T^2 - 0,00548T\tau + 0,1472TC_{cat} + 0,0682\tau C_{cat}$	76,46
$S_{\Sigma}(\%) = 80,7 + 0,651T + 0,482\tau - 12,65C_{cat} - 21,44P - 0,00482T^2 - 0,00446T\tau + 0,0836TC_{cat} + 0,1968TP$	72,31
$A(\text{кг}/(\text{г}_{Cr} \cdot \text{ч})) = -1355 + 22,14T + 5,43\tau - 26,7C_{cat} + 102,8P - 0,085T^2 + 0,01547\tau^2 - 0,06T\tau - 0,859\tau P$	82,01
$C_{1C_6}(\%) = -185,5 + 3,194T + 0,776\tau - 14,21C_{cat} + 8,31P - 0,01448T^2 - 0,00646T\tau + 0,1455TC_{cat}$	83,35
$C_{C_{10+}}(\%) = -19,80 + 0,409T + 0,02388\tau - 3,57C_{cat} + 0,152P - 0,002132T^2 + 0,0272TC_{cat} + 0,546PC_{cat}$	79,10
$C_2H_4(\text{кг}/\text{ч}) = -1,501 + 0,0282T + 0,00478\tau - 0,1525C_{cat} + 0,1095P - 0,000132T^2 - 0,000056T\tau + 0,001551TC_{cat}$	85,74

Результаты оптимизации условий эксперимента

Используя полученные регрессионные уравнения, был произведен глобальный поиск оптимума – параметры, обеспечивающие одновременную максимизацию селективности и активности катализатора. Результат приведен на рис. 42.

Из рис. 42 видно, что максимальное значение давления из исследованного диапазона – 3,6 МПа, минимальное значение концентрации катализатора 1,17 мг/л и его времени пребывания в системе ~ 10 мин, а также температура порядка 125 °С способствуют повышению одновременно активности и селективности системы.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом – максимальное давление способствует увеличению активности каталитического комплекса. Схожим образом можно отметить влияние комбинации относительно высокой температуры и низкого времени пребывания. Такое сочетание параметров обеспечивает высокую производительность системы за счет быстрой активации каталитического комплекса при повышенной температуре, а низкое время пребывания обеспечивает высокую селективность, поскольку способствует подавлению протекания как последовательных побочных реакций, приводящих к более тяжелым продуктам реакции, так и дезактивации каталитического комплекса.

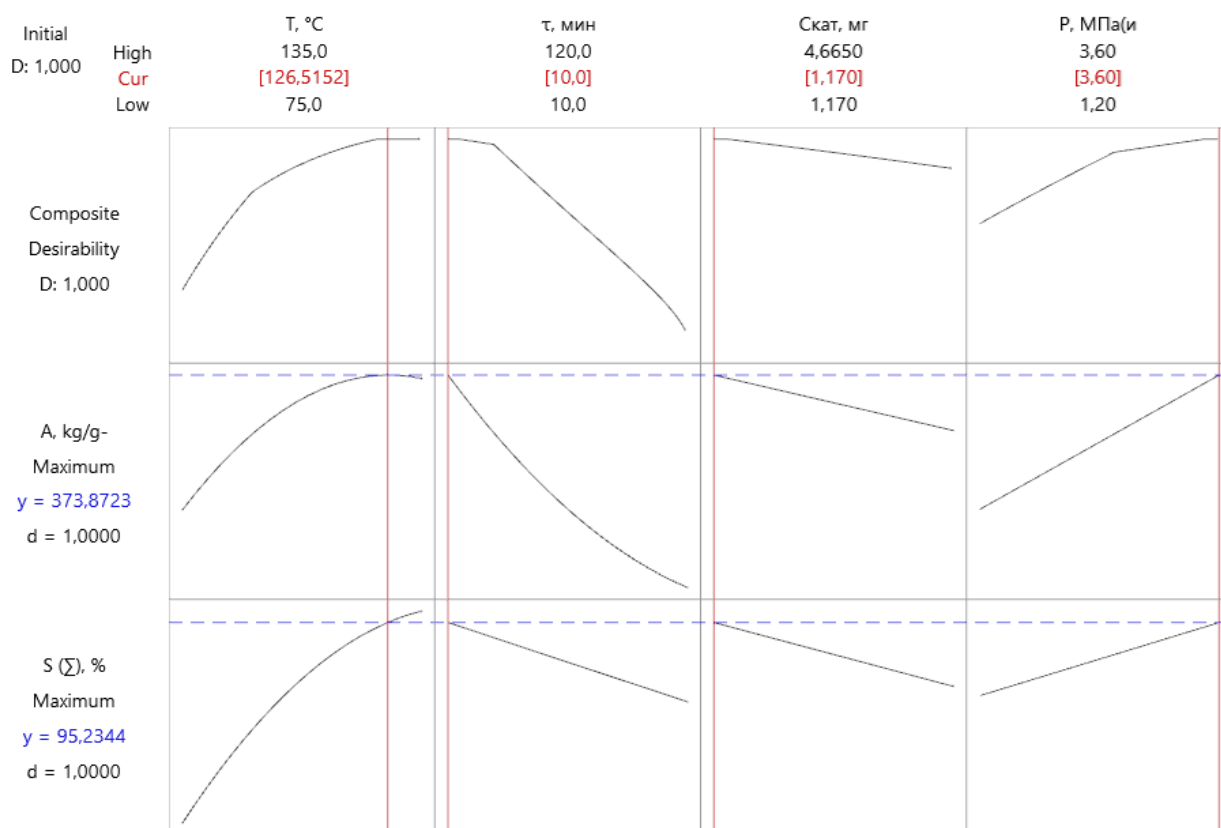


Рисунок 42 – Параметры, обеспечивающие одновременную максимизацию селективности и активности катализатора

Из недостатков реализации предложенных условий можно отметить довольно высокий расход каталитического комплекса, обусловленный низким временем пребывания, и необходимость организации значительной рециркуляции непрореагировавшего этилена из-за высокой растворимости при повышенном давлении.

Стоит отметить, что аналогичные результаты (с небольшой вариативностью оптимальной температуры в диапазоне 120 – 126 °C) получены при исследовании следующих комбинаций технологических показателей:

- максимизация расхода этилена, концентрации гексена-1 в продуктах реакции и общей селективности при минимизации концентрации фракции C_{10+} ;
- максимизация расхода этилена, концентрации гексена-1 в продуктах реакции и селективности среди внутренних изомеров при минимизации концентрации фракции C_{10+} ;
- максимизация расхода этилена и селективности, как общей, так и среди внутренних изомеров.

При этом в случае максимизации расхода этилена и концентрации гексена-1 в продуктах реакции оптимальными условиями будут 3,6 МПа, 4,665 мг/л, 10 мин, а также температура

порядка 131 °С. Таким образом можно обеспечить максимальную производительность системы, жертвуя селективностью системы.

Полученные результаты в виде системы уравнений, либо в виде оптимизатора, реализованного в среде Minitab, позволяют оперативно отслеживать влияние параметров процесса на основные его показатели, а также проводить оптимизацию условий протекания реакции.

3.2 Тримеризация этилена в полупериодическом режиме

Поскольку эксперименты, проведенные в непрерывном режиме, не позволяют наблюдать эволюцию каталитической системы и построить кинетическую модель, эксперименты были также проведены в полупериодическом режиме. Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 19.

Таблица 19 – Результаты экспериментов в периодическом режиме

Эксп. №	C_{cat} , мг/л	P , МПа	T , °С	S_{Σ} , %	S_{C_6} , %	A , кг/(гс·ч)	C_2H_4 кг/ч
1	1,17	1,8	105	90,2	98,6	121	112,7
2		2,4	90	92,7	99,2	188	175,3
3			105	92,4	99,0	133	123,8
4			120	91,4	98,6	95,1	88,6
5		3,0	105	92,0	99,1	163	152,1
6	2,33	1,2	105	90,7	98,2	35,2	65,5
7		1,8	90	90,3	98,1	47,8	89,2
8			105	88,8	98,4	70,2	130,8
9			120	89,7	98,2	47,6	88,7
10		2,4	75	93,5	98,6	40,3	75,2
11			90	90,8	98,3	84,5	147,6
12			98	87,2	98,2	106	198,0
13			100	86,2	98,7	136	254,4
14			105	90,8	98,6	98,5	172,2
15			120	90,2	98,3	77,5	135,4
16			135	88,6	97,9	40,0	74,6
17		3,0	105	88,9	98,4	130	242,7
18			120	91,5	98,9	68,9	128,4

Продолжение таблицы 19

Эксп. №	C_{cat} , мг/л	P , МПа	T , °С	S_{Σ} , %	S_{C_6} , %	A , кг/(гс·ч)	C_2H_4 кг/ч
19	3,50	1,8	90	88,4	96,1	19,0	53,2
20			105	86,7	97,8	53,9	151,0
21		2,4	90	86,7	98,2	84,1	235,6
22			105	85,0	98,1	83,2	233,1
23			120	89,1	98,2	57,1	159,9
24		3,0	90	85,7	96,7	54,0	151,1
25			105	86,7	98,3	111	313,4

Все эксперименты проводились с различной продолжительностью, но как минимум в течение 60 минут. Для получения сопоставимых результатов показатели процесса рассчитывались для одного времени пребывания – 60 минут (кроме экспериментов 12, 19, 24 в которых пробы на ГХ отбирались на 55 минуте эксперимента, из-за чего результаты могут быть незначительно заниженными).

В ряде экспериментов после завершения процесса тримеризации выделяли образовавшийся полимер и проводили его анализ. Во всех случаях его массовая доля в продуктах реакции не превышала 200 ppm.

Получаемый полиэтилен имеет линейное строение, что подтверждается данными ИК спектроскопии (практически отсутствуют полосы с максимумами 2954 и 1377 cm^{-1} , соответствующие валентным и деформационным колебаниям CN_3 -групп). Однако при температурах выше 120 °С наблюдается усиление процессов полимеризации. Высокая скорость тримеризации при высокой концентрации этилена сопровождается повышением локальной температуры в начале процесса от 105 до 120 °С (эксперимент 17), что приводит к быстрому формированию активных центров полимеризации и их гибели. На это указывает более высокая склонность каталитических систем к образованию полимера при высокой температуре.

При этом селективность среди ЛАО рассчитывалась по результатам ГХ по формуле:

$$S = \frac{C_6 - 1}{C_6 - 1 + C_6 - 2 + C_{10} + C_{14}} \quad (3.6)$$

Селективность среди C_6 рассчитывалась по результатам ГХ по формуле:

$$S = \frac{C_6 - 1}{C_6 - 1 + C_6 - 2} \quad (3.7)$$

Расчёт каталитической активности выполняли, используя первоначально загруженный растворитель в качестве внутреннего стандарта. Активность рассчитывалась по результатам ГХ по формуле:

$$A = \frac{M_{\text{ЦГ}} \cdot (C_{6-1} + C_{6-2} + C_{10} + C_{14})}{C_6 - C \cdot M_{\text{Cr}} \cdot \tau / 60} \quad (3.8)$$

Производительность рассчитывалась по результатам ГХ по формуле:

$$A = \frac{M_{\text{ЦГ}} \cdot (C_{6-1} + C_{6-2} + C_{10} + C_{14})}{C_6 - C \cdot \tau / 60} \quad (3.9)$$

где C_{6-1} – массовая концентрация гексена-1; C_{6-2} – суммарное количество углеводородов C_6 ; C_{10} – суммарное количество октана и деценов; C_{14} – суммарное количество додеценов и тетрадеценов; $C_{6-с}$ – суммарное количество циклогексана и этилбензола; $M_{\text{ЦГ}}$ – масса загрузки циклогексана, M_{Cr} – масса загрузки катализатора в пересчете на хром, τ – время эксперимента для внесения поправки в результаты экспериментов 12, 19, 24.

Стоит отметить, что суммарное количество углеводородов C_6 (C_{6-2}) включает в себя гексен-2 и все прочие компоненты C_6 , определяемые в ходе эксперимента. Проанализируем концентрационные профили этих компонентов в ходе эксперимента 14 (рис. 43), поскольку он является наиболее продолжительным и в нем проводили наиболее частый отбор проб.

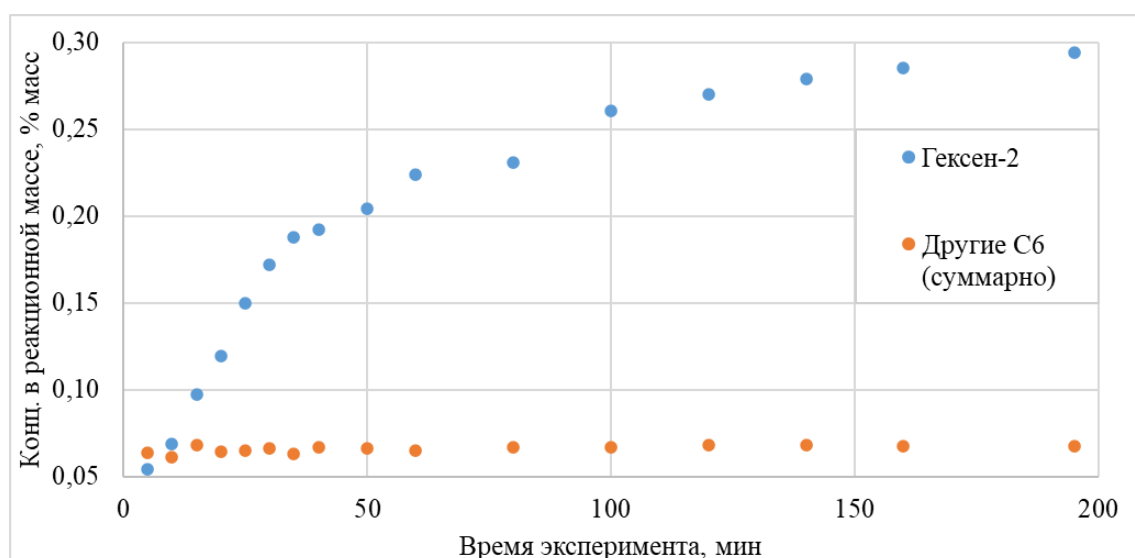


Рисунок 43 – Концентрация углеводородов C_6 в реакционной массе

Из рис. 43 видно, что концентрация прочих компонентов C_6 не меняется в ходе эксперимента и превышает значение для гексена-2 в первой пробе (при продолжительности эксперимента 5 мин) из чего можно сделать предположение о том, что доминирующее количество было введено в систему вместе с изначальной загрузкой – вероятно с растворителем, использованным при приготовлении каталитического комплекса. В таком случае рассчитанные показатели селективности среди C_6 несколько занижены.

Анализируя результаты, приведенные выше, можно сделать следующие общие выводы.

Влияние температуры:

- Прослеживается нечеткая тенденция к снижению селективности среди ЛАО при повышении температуры.

- Селективность среди C_6 остаётся высокой при большинстве условий, однако прослеживается нечеткая тенденция к снижению при увеличении температуры выше $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, что заметнее при низких концентрациях катализатора.
- При повышении температуры до $90 - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$ активность катализатора возрастает, после чего начинает снижаться. Такая же тенденция характерна и для производительности. Показательно сопоставление результатов при давлении $2,4\text{ МПа(и)}$ и концентраций катализатора $1,17$ и $2,33\text{ мг/л}$. При концентрации $2,33\text{ мг/л}$ явно выражен экстремум по активности в районе $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, а при $1,17\text{ мг/л}$ заметно лишь падение активности с ростом температуры. Можно сделать предположение, что температурный экстремум расположен тем ниже, чем выше концентрация.

Влияние концентрации катализатора:

- При низких концентрациях катализатора селективность среди ЛАО выше и стабильнее ($\sim 90 - 92\%$) по сравнению с результатами ($\sim 85 - 88\%$) при концентрации катализатора $3,50\text{ мг/л}$. Аналогичная, но менее заметная тенденция прослеживается с селективностью среди C_6 .
- Концентрация катализатора сильно влияет на удельную активность. При концентрации катализатора $1,17\text{ мг/л}$ активность значительно выше, чем при $2,33\text{ мг/л}$ или $3,50\text{ мг/л}$.

Влияние давления:

- Повышение давления способствует повышению активности и производительности системы.
- Прослеживается нечеткая тенденция к снижению селективности среди ЛАО при повышении давления.

Также были проведены эксперименты на воспроизводимость. Результаты экспериментов представлены на рис. 44.

Повторы экспериментов на графике соответствуют кривым с обозначением «-2». Они демонстрируют хорошее совпадение с основными кривыми, особенно в центральной и конечной части графиков и следуют схожим трендам. Таким образом, можно сделать вывод о приемлемом качестве выполненных экспериментов и пригодности полученных результатов для последующего анализа и обработки.

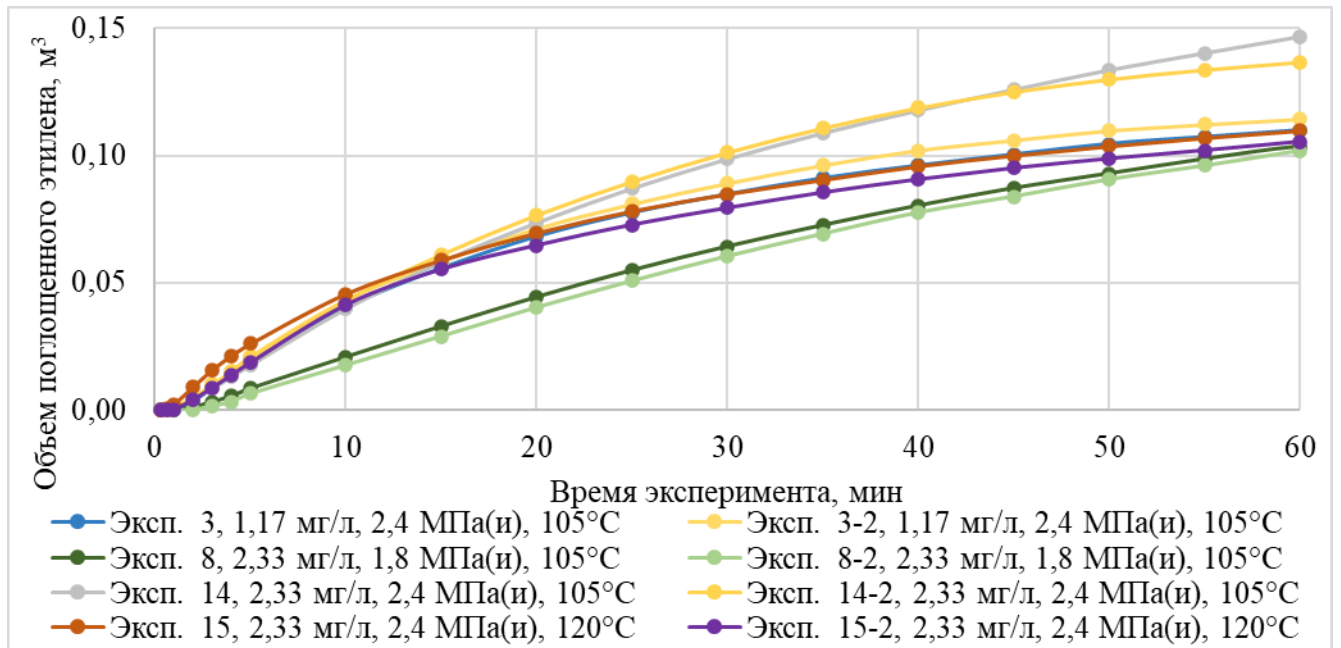


Рисунок 44 – Результаты экспериментов на воспроизводимость

Проследим детальнее влияние параметров процесса.

Влияние температуры

Наиболее репрезентативная картина соответствует экспериментам 10 – 16, проведенным при 2,4 МПа(и) и концентрации катализатора 2,33 мг/л поскольку охватывает максимальный температурный диапазон. Проанализируем изменение скорости поглощения этилена в ходе эксперимента с течением времени (рис. 45). Результаты сглажены различными методами для сохранения максимальной информативности и соответствия исходным данным.

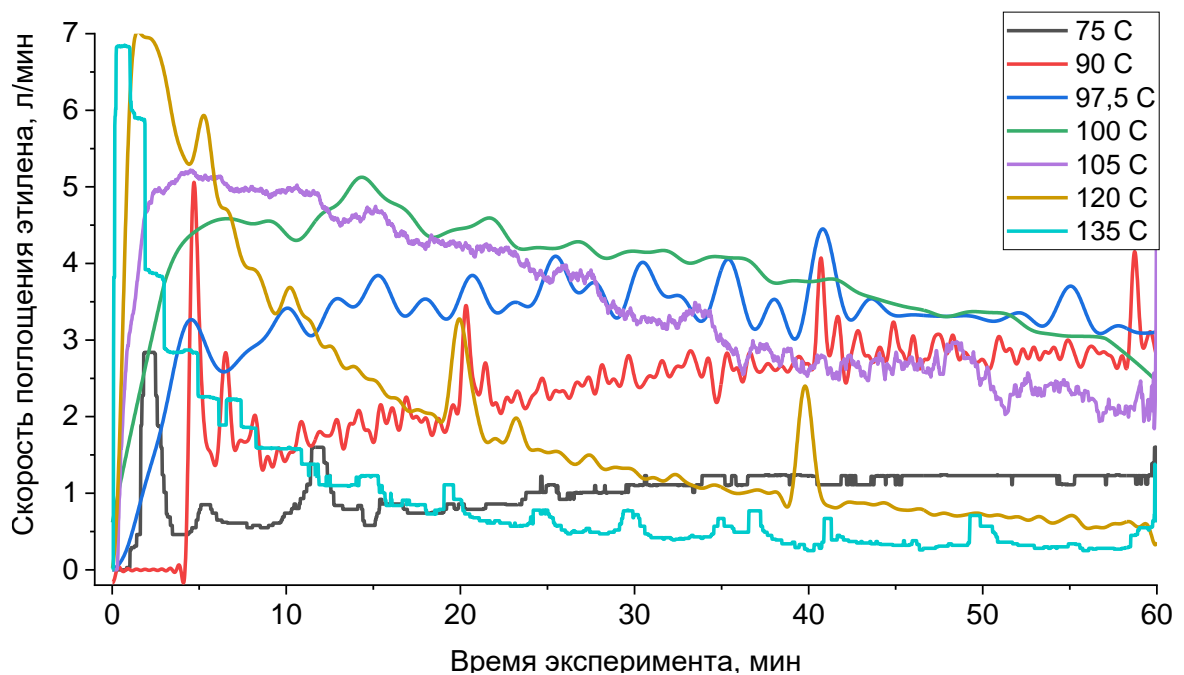


Рисунок 45 – Зависимости скорости тримеризации по поглощению этилена

Из рис. 45 очевидно, что температура играет ключевую роль в формировании кинетической кривой. Хорошо прослеживается тенденция по плавному увеличению активности при повышении температуры с достижением максимума и последующим снижением. Так при увеличении температуры от 75 до 90 °С заметно увеличение начального пика активности, а также монотонного увеличения скорости поглощения в ходе всего эксперимента. При дальнейшем повышении температуры начальный пик менее заметен, при этом для 97,5 °С активность остается примерно постоянной в ходе эксперимента, а уже при 100 °С наблюдается ее плавное монотонное снижение, проявляющееся более активно при 105 °С. Дальнейшее повышение температуры приводит к более высоким начальным пикам и более быстрому последующему падению активности. Очевидно, падение активности связано с процессами дезактивации катализатора, связанными, вероятно, как с термической, так и с химической дезактивацией.

Таким образом, можно выделить три характерных температурных области:

- Область температур ниже 97 °С. Область характеризуется монотонным повышением скорости реакции в течение эксперимента и характерным пиком на начальных временах.
- Область температур в диапазоне 97,5 – 105 °С. Область характеризуется быстрым набором скорости реакции с последующим монотонным снижением.
- Область температур выше 105 °С. Область характеризуется высоким пиком в начальный момент времени с последующим резким снижением скорости протекания эксперимента.

Следует отметить, что характерной особенностью проведения реакции в полупериодическом режиме является температурный скачок в начальный момент времени, связанный с сильным тепловыделением при введении свежего катализатора и невозможностью быстрого снятия тепла автоматической системой терморегулирования. Для разных экспериментов скачок составлял порядка 5 – 10 °С, что также влияет на скорость дезактивации и вносит погрешность при сопоставлении результатов. Пример такого скачка представлен на рис. 46 на температурном профиле эксперимента 14. Влияние этого эффекта нивелировано при проведении синтеза в проточном режиме.

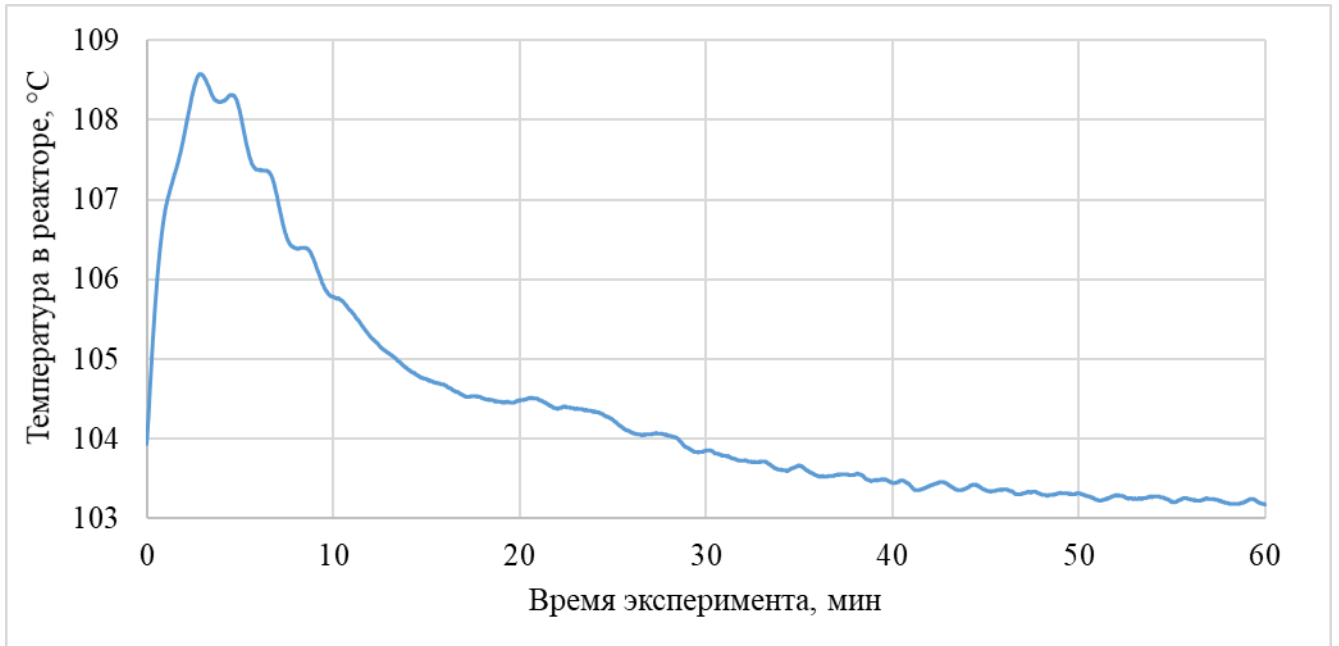


Рисунок 46 – Температурный скачок в начальном периоде эксперимента 14

Однако даже с учетом ограничений общий принцип хорошо прослеживается – каталитическая система при повышении температуры увеличивает как пиковую температуру, так и скорость дезактивации. В целом, можно предположить, что для более высокой температуры синтеза оптимальным будет меньшее время пребывания реакционной массы. Для сравнения интегральной активности на заданном промежутке времени удобно проанализировать общий объем поглощенного в ходе эксперимента этилена (рис. 47).

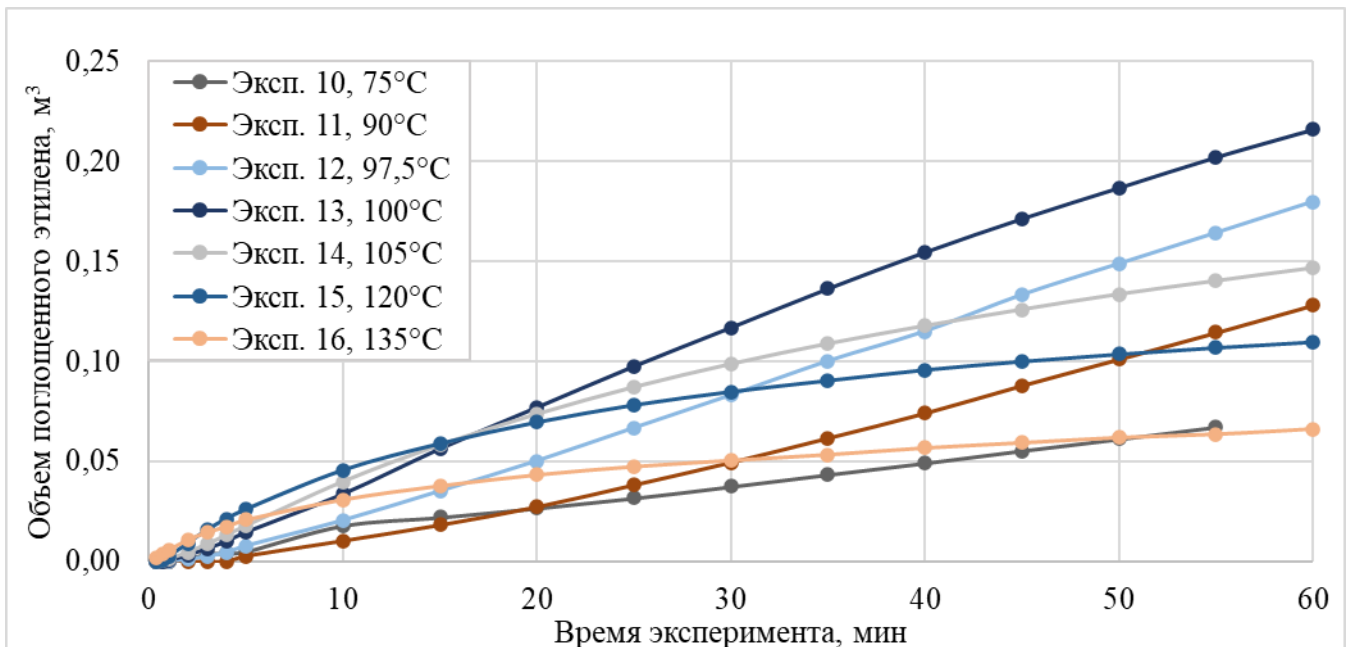


Рисунок 47 – Влияние температуры при давлении 2,4 МПа(и) и концентрации катализатора 2,33 мг/л

В данном случае общий тренд сохраняется, кроме того, более очевидным становится точка экстремума, которая по данным результатам лежит в области 100 °С. Также стоит отметить, что в системе, как и по данным о скорости поглощения этилена, прослеживается изменение характера кривой от «восходящей», наглядно характерной для экспериментов при 90 и 97,5 °С до выходящей на плато, наглядно характерной для экспериментов при 120 и 135 °С.

Также стоит рассмотреть влияние температуры на выход целевого продукта (рис. 48). В целом, в данном случае наблюдается схожая тенденция – максимальный выход наблюдается в районе 100 °С с дальнейшим падением. В данном случае наложение выходов гексена для 97,5 и 105 °С связано с несколько повышенной селективностью при 105 °С.

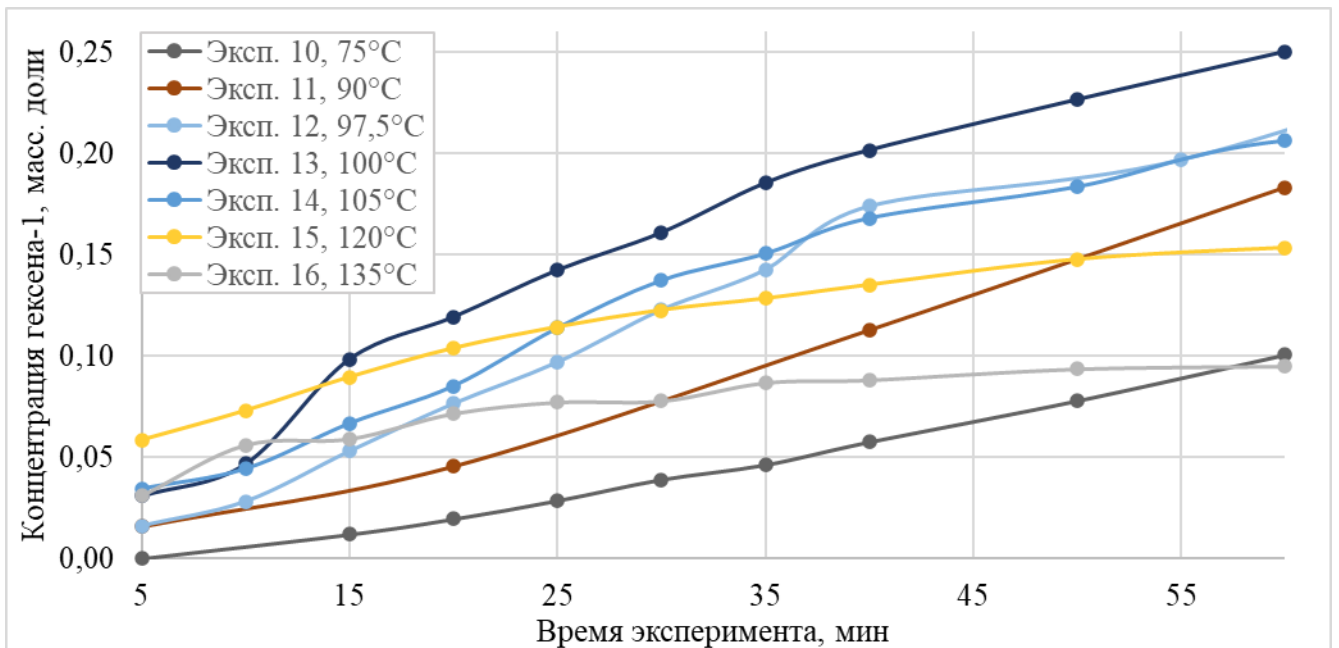


Рисунок 48 – Зависимости содержания гексена-1 в реакционной среде

Можно сделать предположение о том, что плавный переход системы от восходящей кинетической кривой к выходящей на плато связан с особенностями каталитической системы, такими как состояние лигандного окружения, степень окисления хрома, координация активатора, степень ассоциации и равновесные стадии активации катализатора этиленом. Вероятно, в случае восходящей кинетической кривой со временем происходит полная активация ранее неактивных молекул катализатора, что приводит к увеличению числа активных каталитических центров, пока не достигается равновесие между их активацией и дезактивацией, которое должно проявиться на больших временах синтеза.

При других концентрациях катализатора также прослеживается наличие максимума. При этом экстремум смещается в сторону более высоких температур при повышении концентрации катализатора.

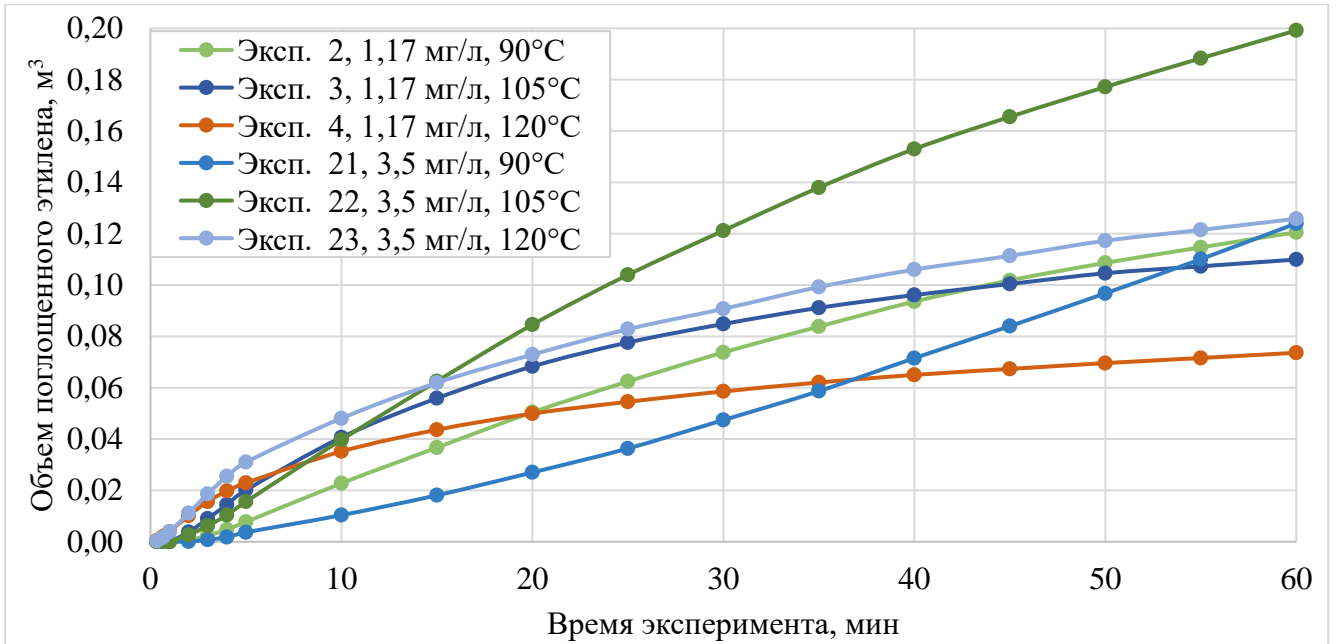


Рисунок 49 – Влияние температуры по профилю поглощенного этилена при 2,4 МПа(и)

По данным на приведённом рис. 49 можно отметить, что повышение температуры сопровождается подавлением активности, что проявляется в более быстром выходе на плато кривой поглощения этилена. Вместе с тем детальный разбор начальных участков кинетических кривых показывает противоположную картину.

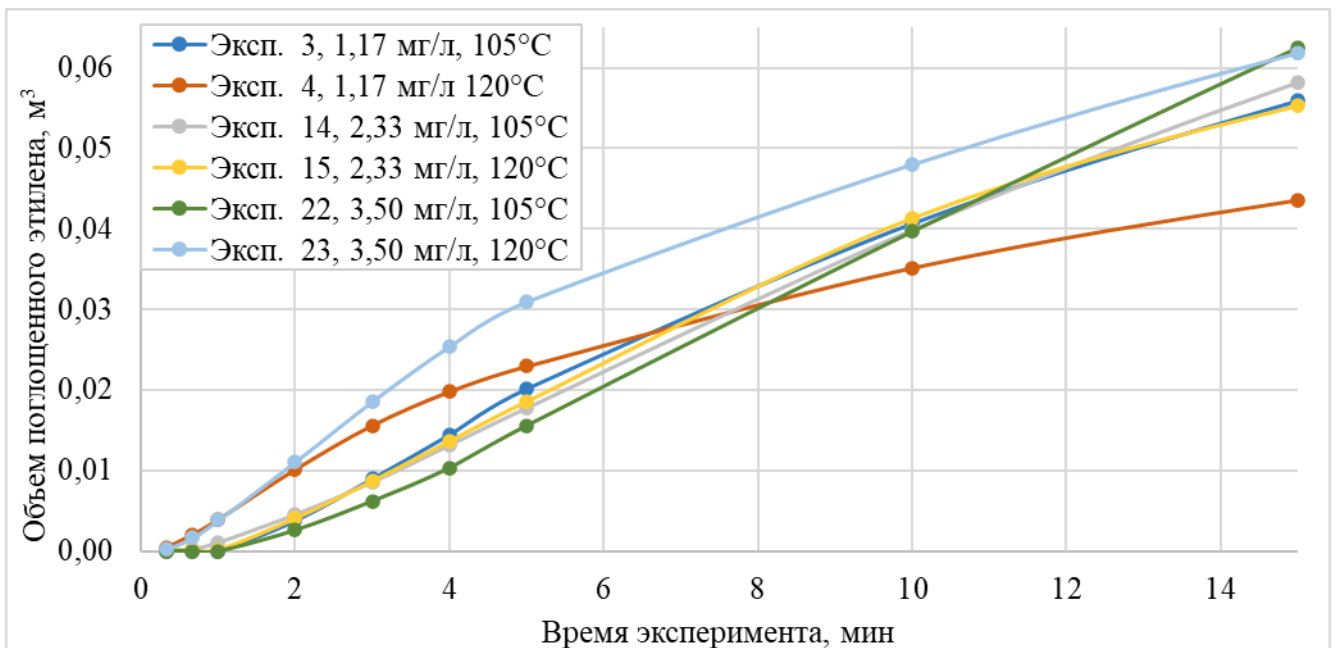


Рисунок 50 – Динамика начального поглощения этилена при давлении 2,4 МПа(и)

По данным рис. 50, на начальной стадии реакция развивается быстрее при более высокой температуре, что указывает на ускоренную активацию катализатора. Эффект отчетливо заметен для концентраций 1,17 и 3,50 мг/л, причем при увеличении содержания каталитического комплекса момент пересечения кривых поглощения смещается к более поздним временам.

Таким образом, влияние повышения температуры на синтез гексена-1 определяется совокупностью следующих факторов:

- снижение растворимости этилена в жидкой фазе;
- ускорение активации каталитически активных центров;
- ускорение дезактивации и термической деградации катализатора;

Сходные тенденции при относительно высоких температурах описаны и в работах [41] [44] [62]. Благодаря более широкому температурному диапазону в этих исследованиях зафиксирован максимум на кривой поглощения этилена. Наличие такого экстремума свидетельствует о смене доминирующих факторов в разных температурных областях.

Влияние давления этилена

Проследим влияние давления на общую активность системы при концентрации катализатора 2,33 мг/л и температуре 105 °С.

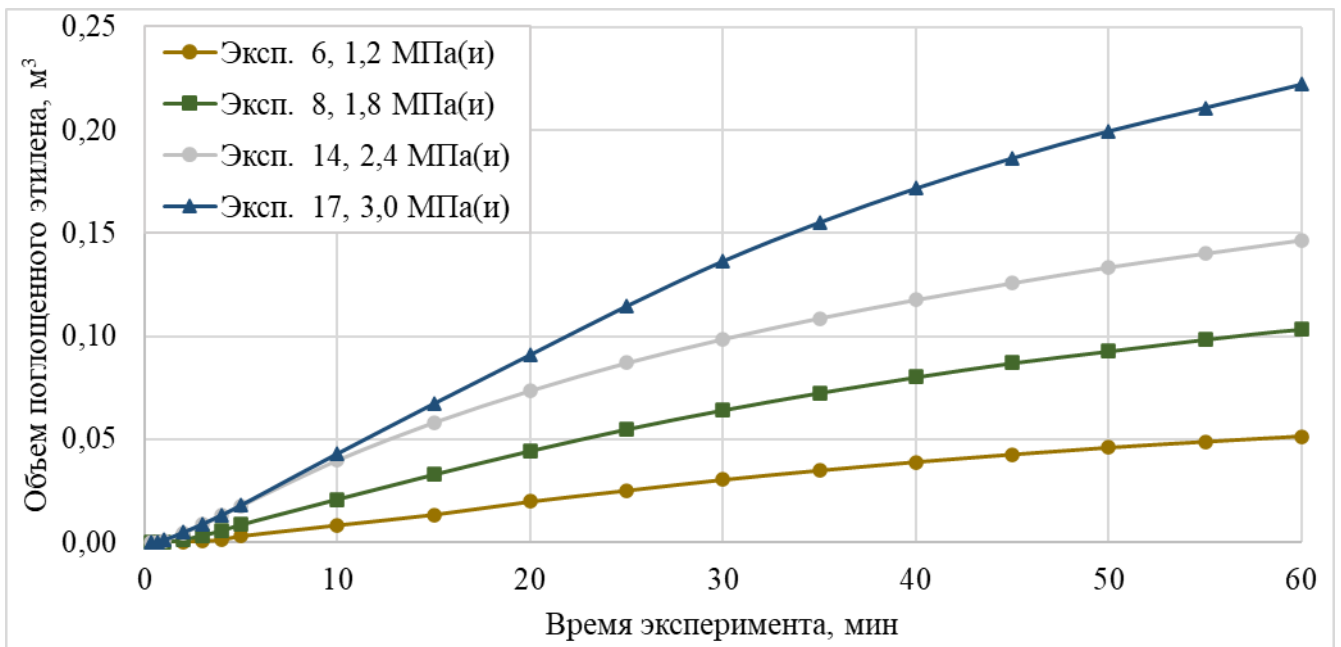


Рисунок 51 – Влияние давления на профиль поглощенного этилена при концентрации катализатора 2,33 мг/л и температуре 105 °С

Из рис. 51 видно, что повышение давление приводит к увеличению активности каталитического комплекса. Рассмотрим зависимость в логарифмических координатах.

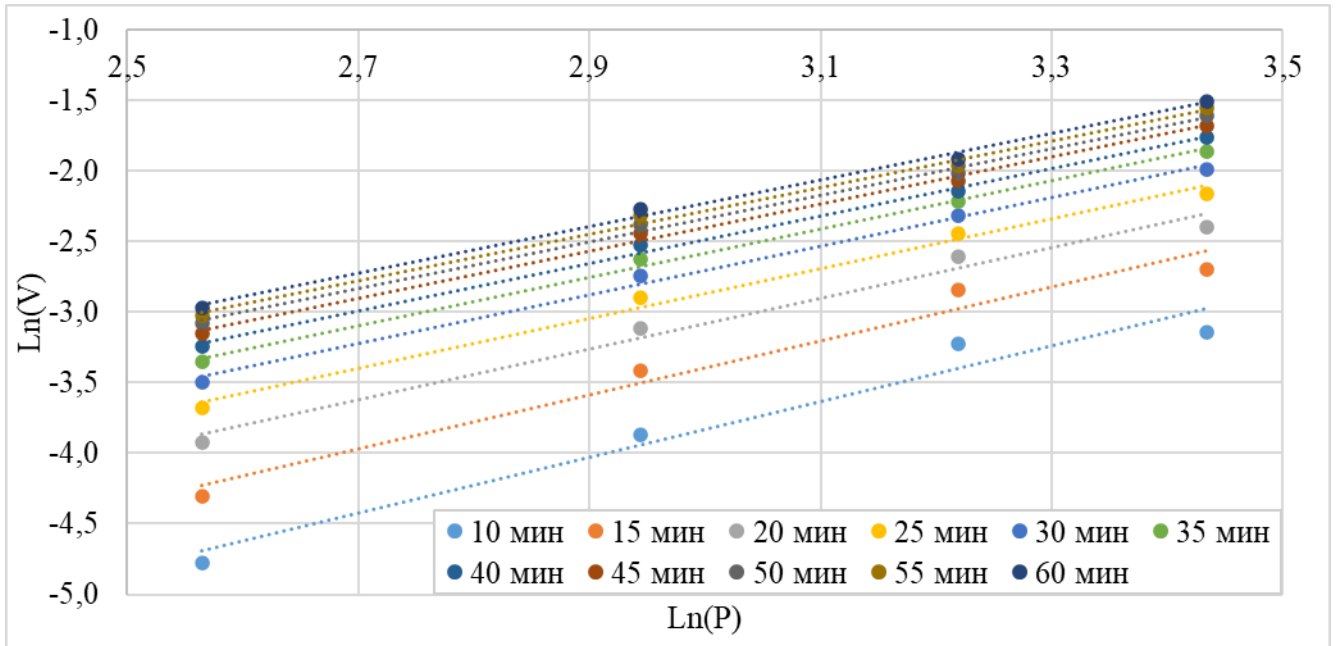


Рисунок 52 – Влияние давления на профиль поглощенного этилена в логарифмических координатах

Из рис. 52 видно, что результаты при 2,4 МПа(и) несколько выбиваются из общей зависимости, особенно при времени синтеза менее 20 мин. Качество описания функции линейной зависимостью приведено в таблице 20.

Таблица 20 – Линии тренда для зависимости поглощенного этилена от давления в логарифмических координатах.

τ , мин	Уравнение линии тренда	R^2 , %
10	$y = 1,9737x - 9,7540$	95,73
15	$y = 1,9132x - 9,1325$	96,91
20	$y = 1,7931x - 8,4621$	98,31
25	$y = 1,7599x - 8,1483$	99,09
30	$y = 1,7268x - 7,8867$	99,53
35	$y = 1,7059x - 7,7014$	99,63
40	$y = 1,6853x - 7,5409$	99,63
45	$y = 1,6703x - 7,4151$	99,58
50	$y = 1,6591x - 7,3145$	99,59
55	$y = 1,6508x - 7,2337$	99,51
60	$y = 1,6475x - 7,1738$	99,49

Анализ рис. 52 и данных таблицы 20 указывает на то, что порядок реакции по этилену существенно меняется с течением времени. Это, вероятно, связано с протеканием конкурирующих реакций и сложным кинетическим механизмом. На начальных стадиях реакции

(до 20 минут) влияние побочных реакций и дезактивации катализатора минимально. Таким образом, в этот период система характеризуется высокой селективностью и упрощённой кинетикой, что делает его оптимальным для исследования механизма тримеризации этилена в гексен-1.

Стоит отметить, что растворимость этилена учитывалась по его давлению. Такой подход оправдан, поскольку растворимость подчиняется закону Генри и, следовательно, использование непосредственно давления не повлияет на угол наклона линии тренда.

Также рассмотрим влияние давления на выход основного и побочного продуктов (рис. 53).

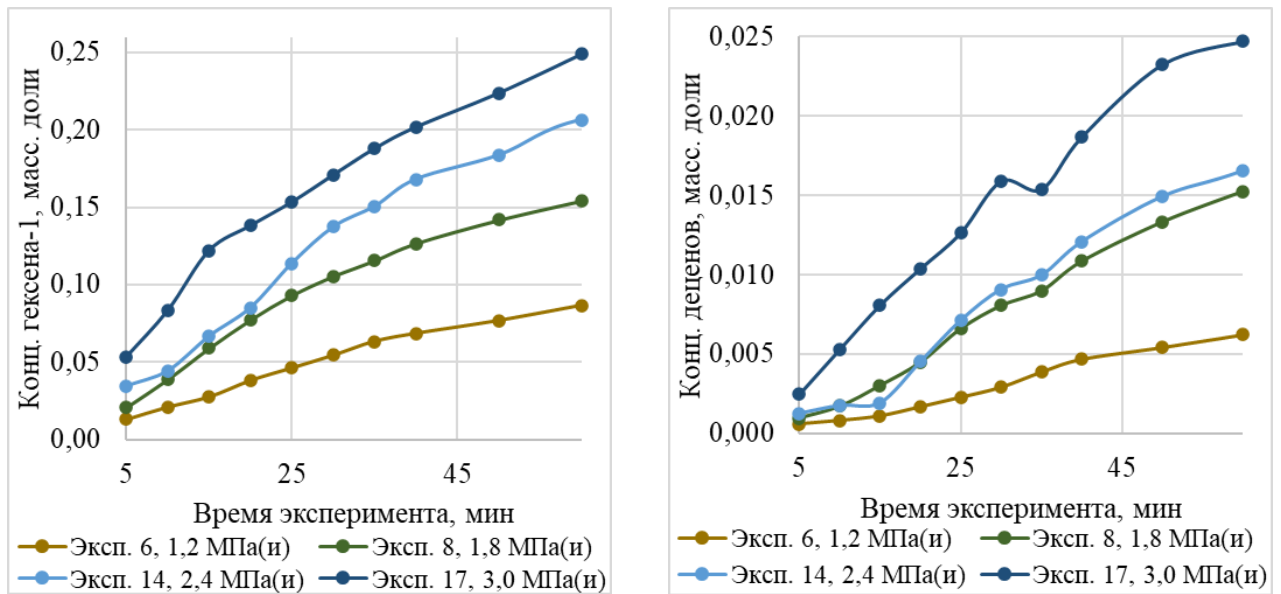


Рисунок 53 – Влияние давления на выход основного и побочного продуктов

Рост выхода как гексена-1, так и деценов от давления практически линейный при высоком времени пребывания.

Таким образом, можно сделать вывод о втором порядке по этилену в реакции тримеризации этилена. Также эти результаты косвенно говорят о том, что реакция протекает в кинетической области.

Влияние концентрации катализатора

Сопоставительные графики, описывающие влияние концентрации катализатора на объем поглощенного этилена представлены на рис. 54. Данные приведены для выборки экспериментов, проведенных при 105 °С.

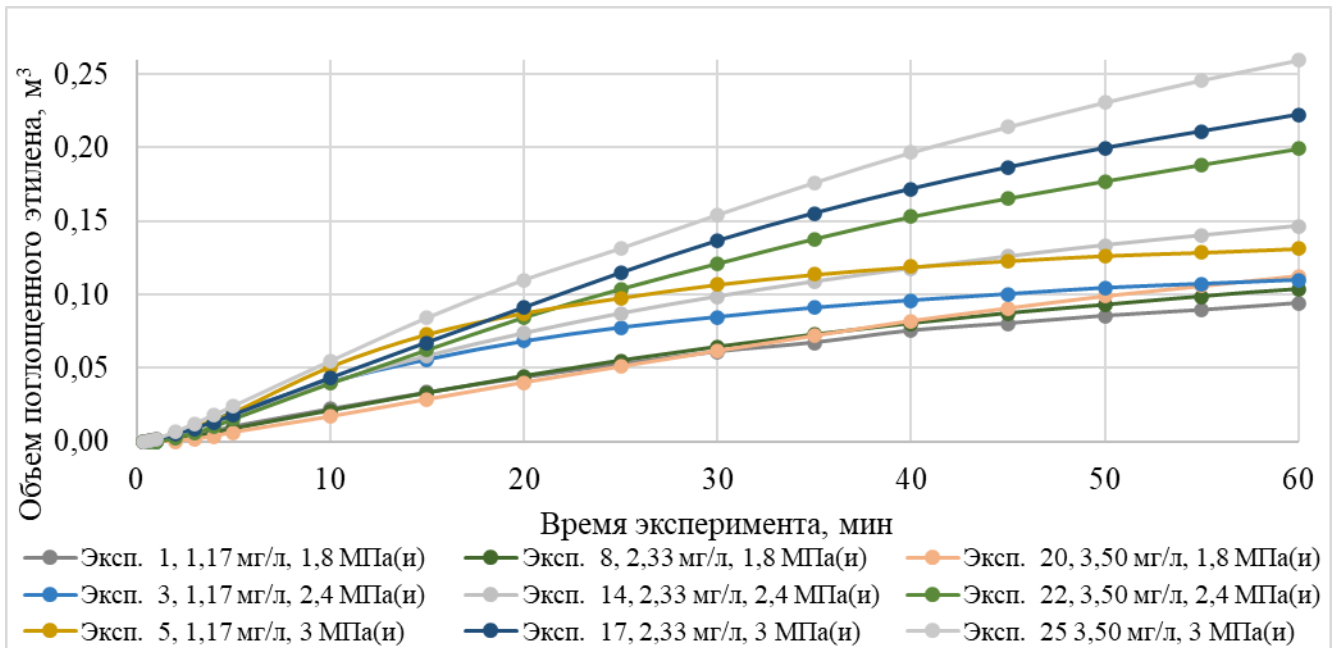


Рисунок 54 – Влияние концентрации катализатора на профиль поглощенного этилена

Из рис. 54 видно, что увеличение концентрации катализатора способствует большей конверсии этилена во всех рассмотренных диапазонах давления. При этом чем выше давление, тем выше общий градиент и тем на более ранних временах эксперимента проявляется эффект. Так при давлении 1,8 МПа разница в конверсии заметна лишь на 40 минуте эксперимента, а при 2,4 МПа уже на 10 минуте. При 3 МПа результаты выбиваются для концентрации 1,17 мг/л, но разница в конверсии заметна практически с самого начала эксперимента.

Стоит отметить, что активность катализатора выше при более низкой его концентрации, что видно из данных таблицы 18. Рассмотрим подробнее результаты при 3 МПа, поскольку при этих условиях различие в протекании реакции наиболее наглядно. На рис. 55 представлен график изменения объема поглощенного этилена приведенного к массе загруженного хрома в составе каталитического комплекса.

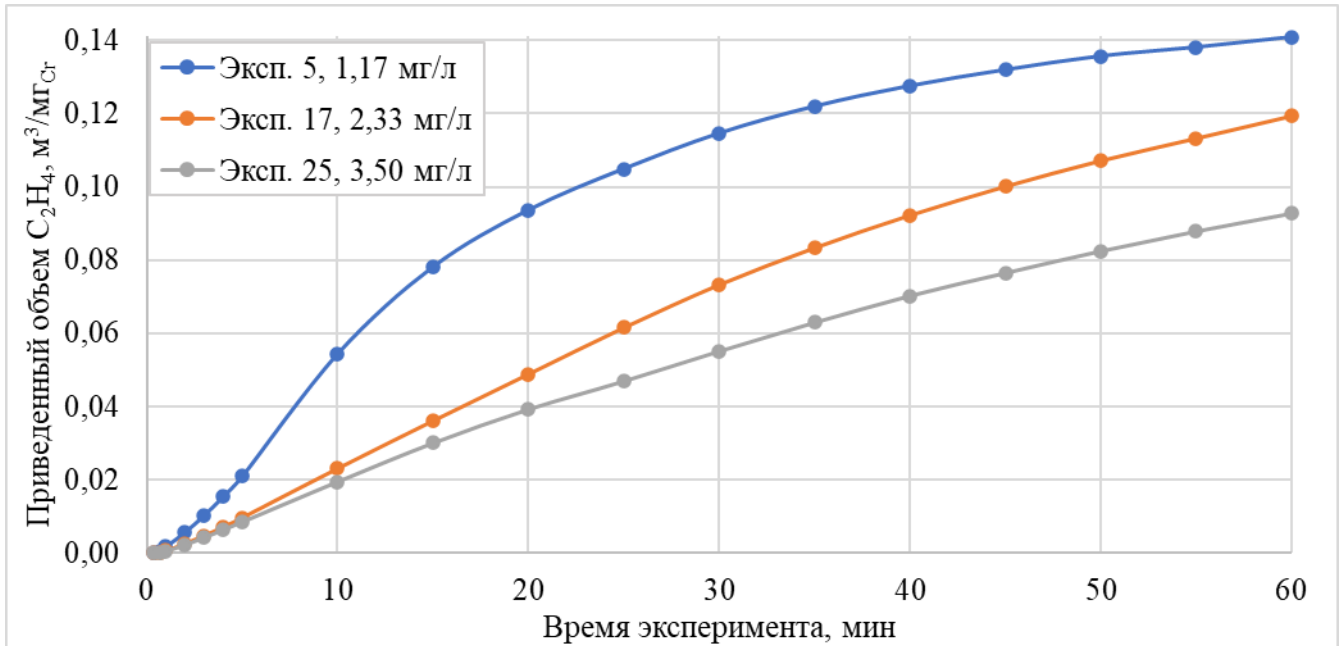


Рисунок 55 – Изменение объема поглощенного этилена приведенного к массе загруженного хрома

Из рис. 55 хорошо видно, что удельная активность падает с ростом концентрации катализатора. Также стоит отметить, что на приведенных графиках при концентрации каталитического комплекса 1,17 мг/л не наблюдается опережения на начальном участке времени эксперимента.

Вероятно, повышенная удельная активность каталитической системы при меньших её концентрациях, особенно на начальном этапе, связана с более быстрой активацией центров. Дополнительный вклад может вносить снижение доли растворителя, использованного при приготовлении комплекса. В частности, этилбензол, являющийся ароматическим соединением, способен проявлять ингибирующее действие, а уменьшение загрузки катализатора ведёт к пропорциональному снижению его концентрации. Предшественник активированного каталитического комплекса (PreCat), возникает при диссоциации димера пирролида-хлорида хрома (II) в результате взаимодействия $AlEt_3$ и $AlEt_2Cl$, что подробно обсуждается в [32]. Поскольку процесс диссоциации обратим, равновесная концентрация PreCat пропорциональна квадратному корню от концентрации димера. В результате уменьшение исходной концентрации катализатора способно приводить к росту удельной активности системы в том числе по этой причине.

Аналогичная тенденция, а именно падение активности при увеличении концентрации катализатора была отмечена для аналогичной системы в работе [44], где это связывали с ухудшением растворимости компонентов каталитического комплекса и возможными ограничениями массопереноса при повышенных концентрациях.

Также любопытно проанализировать влияние концентрации на селективность. Из таблицы 19 хорошо видно, что селективность среди ЛАО заметно снижается при повышении концентрации для всех исследованных давлений синтеза. Селективность среди внутренних изомеров также снижается, но с меньшей скоростью. Проследим изменение селективности среди ЛАО в ходе эксперимента на примере давления 3 МПа(и), представленную на рис. 56.

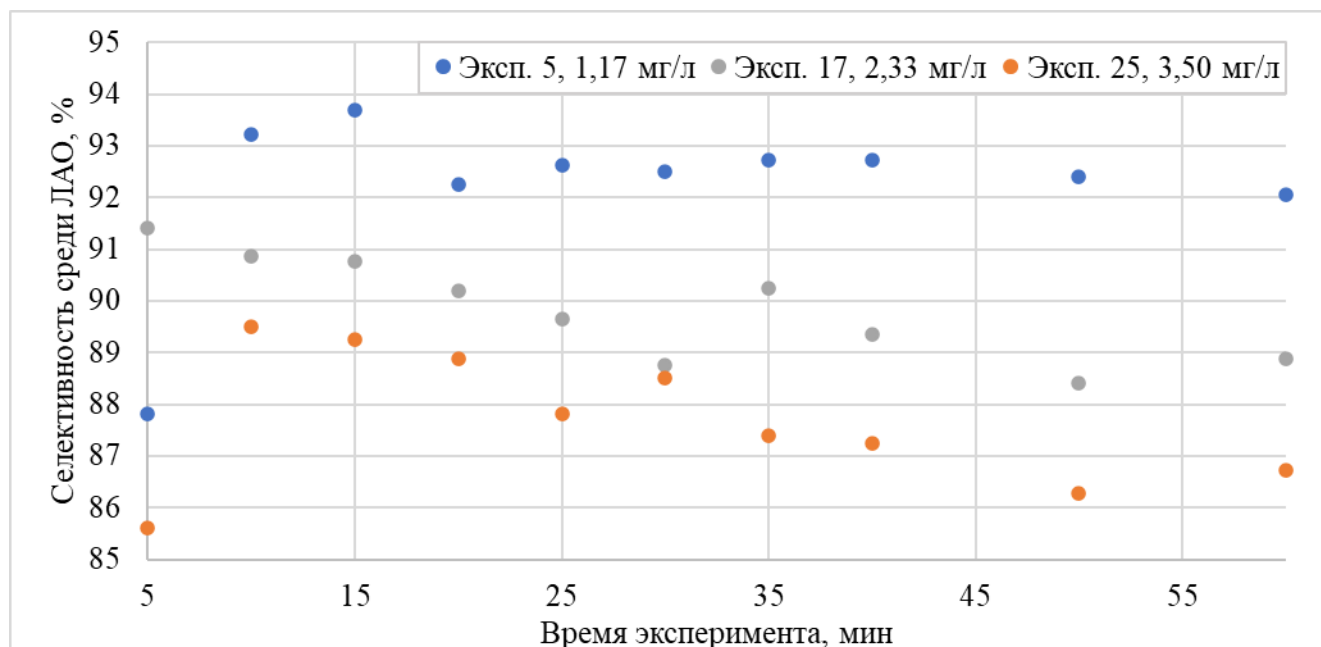


Рисунок 56 – Изменение селективности среди ЛАО с течением эксперимента

Стоит отметить немонотонный характер экспериментальных точек, связанный с аналитическим разбросом при определении состава методом ГХ. Однако, как и в случае данных таблицы 19 можно проследить снижение селективности среди ЛАО при повышении концентрации каталитического комплекса.

Помимо этого, можно отметить тенденцию к снижению селективности в ходе эксперимента, обусловленную, вероятно, накоплением продукта и протеканием последовательных реакций образования более тяжелых продуктов. Также стоит отметить невысокую селективность в начальный момент эксперимента для концентраций 1,17 и 3,50 мг/л, обусловленную, вероятно, пиковым повышением температуры на 5 – 10 °С на начальном этапе эксперимента, о чем говорилось при обсуждении влияния температуры. При проведении экспериментов было отмечено, что в некоторых случаях увеличение концентрации каталитического комплекса приводит к локальным перегревам и большей степени падения активности.

Также следует отметить, что для ряда хромсодержащих катализаторов на основе PNPNH/MAO [41] [66] в исследованном диапазоне условий наблюдался первый порядок реакции по концентрации катализатора, что позволило сделать вывод о протекании процесса в

кинетической области. В то же время для некоторых модификаций на основе ММАО [76] снижение активности авторы связывали с вероятной ассоциацией хромовых соединений в неактивные тримеры, тогда как в работе [44] уменьшение активности объясняли локальным перегревом активных центров и ускоренной дезактивацией катализатора.

3.3 Влияние примесей на синтез гексена-1

Задачами данного раздела были:

- Исследование влияния добавок Fe_3O_4 , вводимых в реакционную среду в качестве навески из расчета 20, 50, 100 ppm от массы растворителя на основные показатели протекания реакции тримеризации этилена.
- Исследование влияния содержания воды в растворителе при её концентрациях 5 ± 3 , 15 ± 3 , 25 ± 3 ppm (контроль влажности производится титрованием по Карлу Фишеру) на основные показатели протекания реакции тримеризации этилена.
- Исследование влияния добавок 2-этилгексанола в количестве 10, 50, 100 ppm от массы растворителя на основные показатели протекания реакции тримеризации этилена.

Тримеризация этилена в гексен-1 в присутствии магнетита

Для установления влияния железа из ржавчины на активность и производительность катализатора были проведены эксперименты по тримеризации в присутствии магнетита при его содержании в реакторе 20, 50 и 100 ppm.

На рис. 57 представлены зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии магнетита Fe_3O_4 .

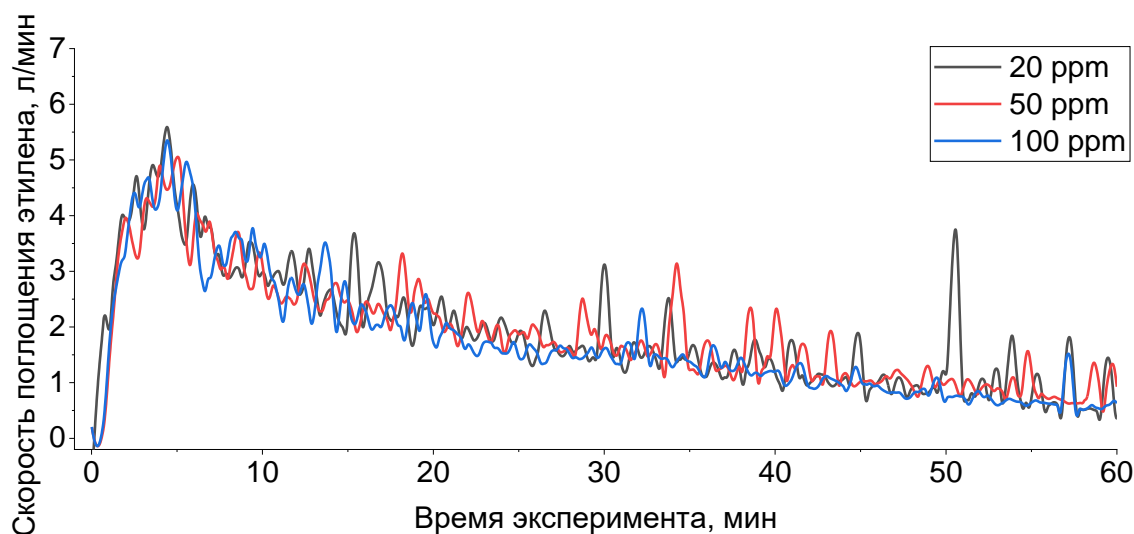


Рисунок 57 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии магнетита Fe_3O_4

Как следует из рис. 57 влияние магнетита на активность, стабильность работы и производительность катализатора обнаружено не было. Анализ атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС, пределы обнаружения Fe – 1 мкг/мл) реакционных растворов после реакции на железо показал его полное отсутствие в анализируемых образцах.

Проведенные эксперименты по тримеризации этилена в гексен-1 в присутствии магнетита Fe_3O_4 показали отсутствие влияния железных окислов на активность, стабильность и производительность катализатора.

Тримеризация этилена в гексен-1 в присутствии воды

На рис. 58 представлены зависимости скорости тримеризации этилена от времени, полученные в присутствии примесей воды при разном порядке введения ДЭЦ.

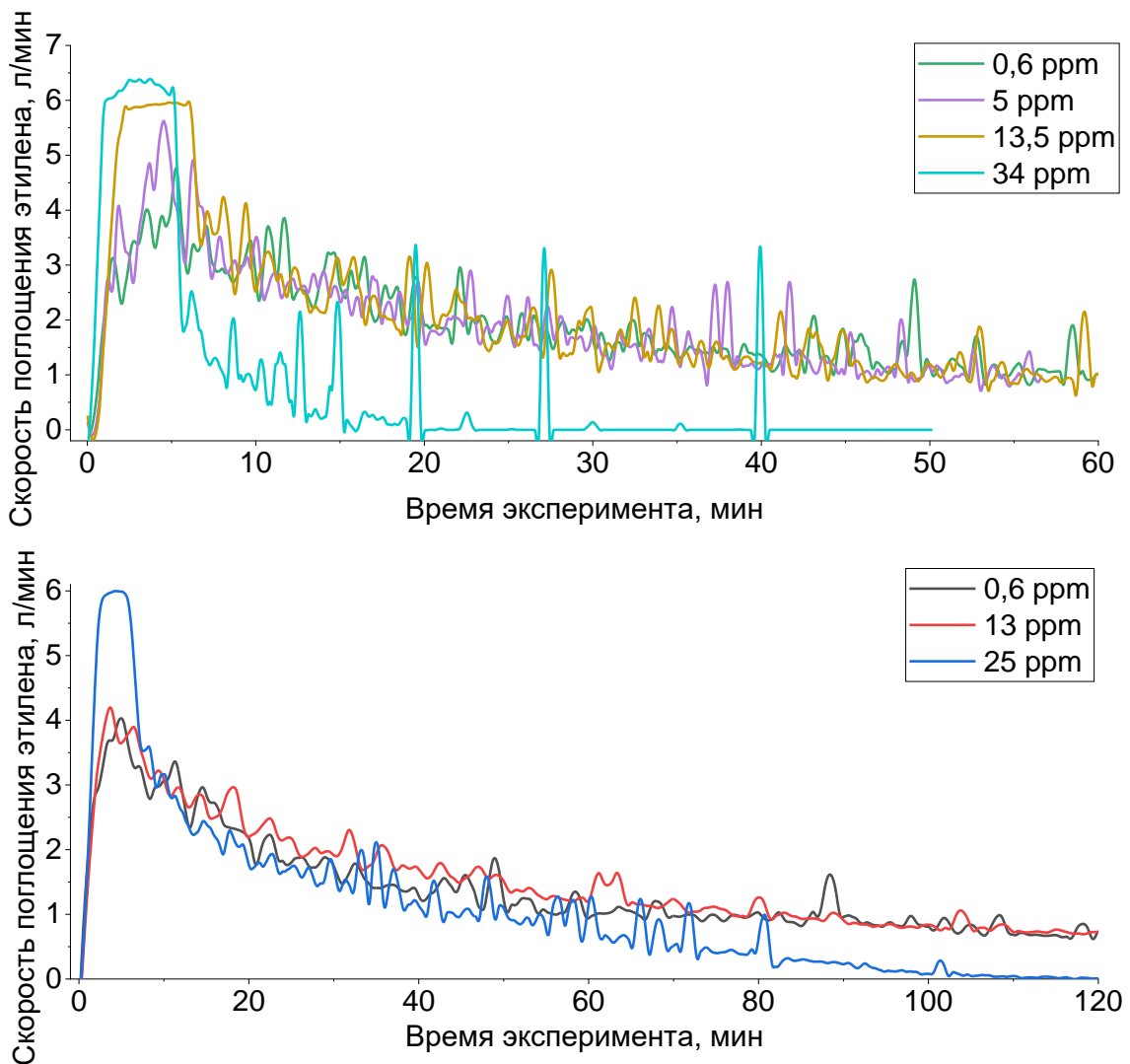


Рисунок 58 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии примесей воды при разном порядке введения ДЭЦ: верхний рисунок – введение ДЭЦ перед катализатором, нижний – введение ДЭЦ после катализатора

Из рис. 58 видно, что активность каталитических систем существенно не меняется для экспериментов с растворённой водой в циклогексане, т.е. при содержании воды менее 13,5 ppm.

В эксперименте при подаче в реактор ДЭЦ после катализатора наблюдали увеличение выхода гексена-1 на 2 %, что можно объяснить полным связыванием воды алюминийорганическими соединениями с формированием алюмоксанов – более эффективных активаторов и, соответственно, других типов активных центров катализатора. Интересно отметить, что в процессе тримеризации этилена в присутствии воды значительного увеличения полимерообразования не наблюдалось. Таким образом, влияние растворимой воды в циклогексане не является критическим и негативным фактором, влияющим на процесс при концентрациях катализатора 2,33 мг_{Сг}/л. В экспериментах с растворителем, пересыщенным водой (25 и 34 ppm), наблюдается снижение активности катализатора, стабильности его работы и производительности по гексену-1.

Тримеризация этилена в присутствии 2-этилгексанола

Для установления влияния 2-этилгексанола (2-ЭГ) на тримеризацию этилена в гексен-1 были проведены эксперименты при содержании 2-ЭГ 10, 50 и 100 ppm. На рис. 59 представлены зависимости скорости тримеризации этилена от времени, полученные в присутствии 2-ЭГ.

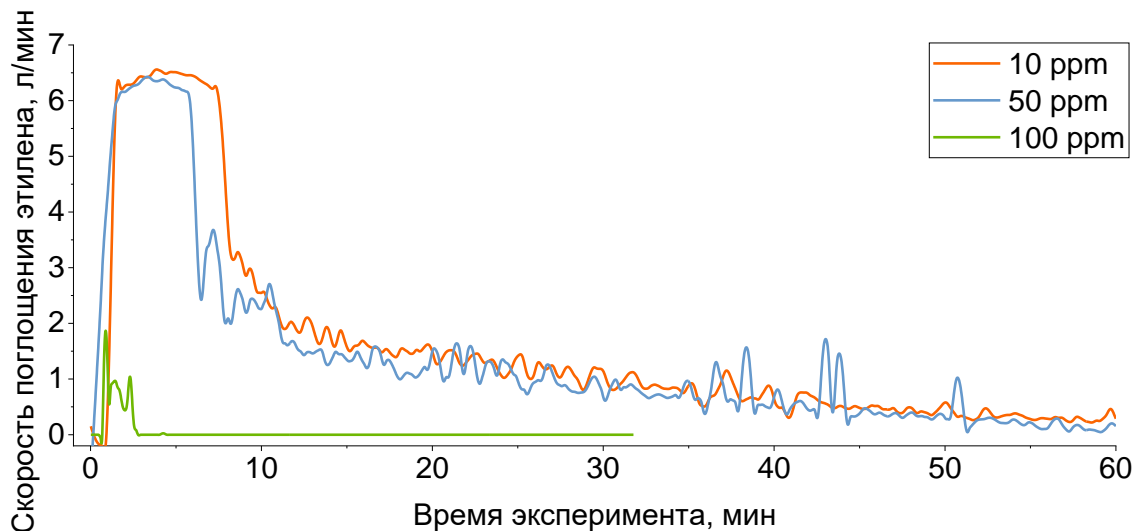


Рисунок 59 – Зависимости скорости поглощения этилена от времени, полученные в присутствии 2-ЭГ

Из рис. 59 видно, что присутствие 2-ЭГ в количестве до 50 ppm приводит к быстрой дезактивации катализатора. При количестве 2-ЭГ 100 ppm катализатор с низкой активностью работает 2 минуты. 2-ЭГ является каталитическим ядом для катализатора, активность катализатора практически полностью подавляется.

3.4 Выводы по главе 3

1. Сформирована методика обработки результатов эксперимента в проточном режиме. Показано, что определение конверсии этилена расчетным путем даёт расхождение с прямыми измерениями $< 2\%$. Таким образом, относительно низкая конверсия этилена ($\sim 50 - 80\%$) при проточных испытаниях определяется уносом растворённого газа, из чего следует, что процесс требует рецикла непрореагировавшего этилена.

2. Показано, что в высокотемпературной области $> 120\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при давлениях выше 30 бар наблюдается медленный самопроизвольный процесс полимеризации этилена, что также накладывает ограничения на эксплуатационный диапазон параметров.

3. Глобальная многокритериальная оптимизация указывает на предпочтительную область ведения процесса – высокое давление (до 3,6 МПа), минимальная исследованная концентрация каталитического комплекса 1,17 мг_{Cr}/л, короткое время пребывания (~ 10 мин) и температура $\sim 120 - 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ являются сочетанием, одновременно повышающим активность и селективность.

4. В полупериодическом режиме детально проанализировано влияние параметров на кинетические кривые процесса. Так, определен оптимальный температурный диапазон в районе $95 - 105\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеризующийся быстрой активацией и медленной, монотонной деградацией каталитического комплекса, а также максимальным выходом целевого продукта – около 25 % масс. в реакционной смеси при времени пребывания 60 мин. Показано противоречивое влияние температуры, связанное с конкуренцией стадий активации и дезактивации каталитического комплекса, а также влиянием на растворимость этилена в ЦГ. Также проанализировано влияние давления, характеризующееся увеличением скорости реакции и выходов основного и побочных продуктов, с его ростом. В части влияния концентрации каталитического комплекса показано, что ее увеличение повышает производительность системы, однако снижает активность и селективность.

5. Совпадение наблюдаемых концентраций этилена в жидких продуктах реакции с равновесной растворимостью и отсутствие влияния снижения оборотов мешалки в проточных экспериментах, а также логарифмический анализ профилей поглощения в экспериментах в полупериодическом режиме, указывающий на эффективный порядок реакции по этилену, близкий ко 2 говорят о том, что процесс в исследованных условиях протекает в кинетической области.

6. Исследование влияния примесей на протекание процесса показывает, что твёрдые оксиды железа (Fe_3O_4 , 20 – 100 ppm) не оказывают заметного влияния на процесс. Вода в

пределах растворимости ($\sim 13,5$ ppm) не ухудшает показатели и при определённом порядке ввода активатора может слегка повышать производительность, при этом пересыщение водой (≥ 25 ppm) снижает активность и стабильность катализатора. 2-этилгексанол уже в количестве 10 – 50 ppm резко дезактивирует систему, а при количестве 100 ppm фактически останавливает катализ.

Результаты, полученные при экспериментальном исследовании процесса, формируют основу для калибровки и валидации кинетической модели.

4 Разработка кинетической модели процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе

Результаты экспериментального исследования реакции тримеризации этилена в полупериодическом режиме были обработаны в среде технологического моделирования AspenOne с целью построения кинетической модели процесса.

4.1 Настройка среды моделирования

Неотъемлемым и важным этапом разработки технологических моделей является настройка среды моделирования. В данной работе настройка проводилась в среде Aspen Properties, что позволило использовать полученные результаты на этапе построения модели лабораторного реактора полупериодического типа и регрессии коэффициентов кинетической модели, а также дало возможность использовать этот же файл в дальнейшем, например, для построения технологических моделей в среде Aspen Plus и Aspen Dynamics.

Настройку среды, необходимую для целей настоящего исследования, можно условно разделить на две составляющие:

- выбор термодинамических моделей, описывающих компоненты системы;
- верификацию свойств и проведение регрессионного анализа.

Термодинамические модели

Базовой термодинамической моделью, необходимой для корректного описания системы является уравнение состояния. При этом для описания свойств смесей могут использоваться как непосредственно уравнения состояния, основанные на уравнении Менделеева-Клайперона, так и модели активных коэффициентов. Поскольку рассматриваемая система представляет собой не ассоциированные углеводороды целесообразно применять уравнения состояния [77].

Для определения качества описания системы проведено сравнение экспериментальных данных, полученных из базы данных NIST (National Institute of Standards and Technology) с результатами расчета уравнений состояния преднастроенными моделям Aspen Plus. Поскольку ключевым вопросом тримеризации этилена является его растворимость в ЦГ и основном продукте, гексене-1, качество описания оценивалось для этих систем по изотермическим данным вблизи условий синтеза.

Результат для системы этилен/циклогексан и температуры 373 К приведен на рис. 60:

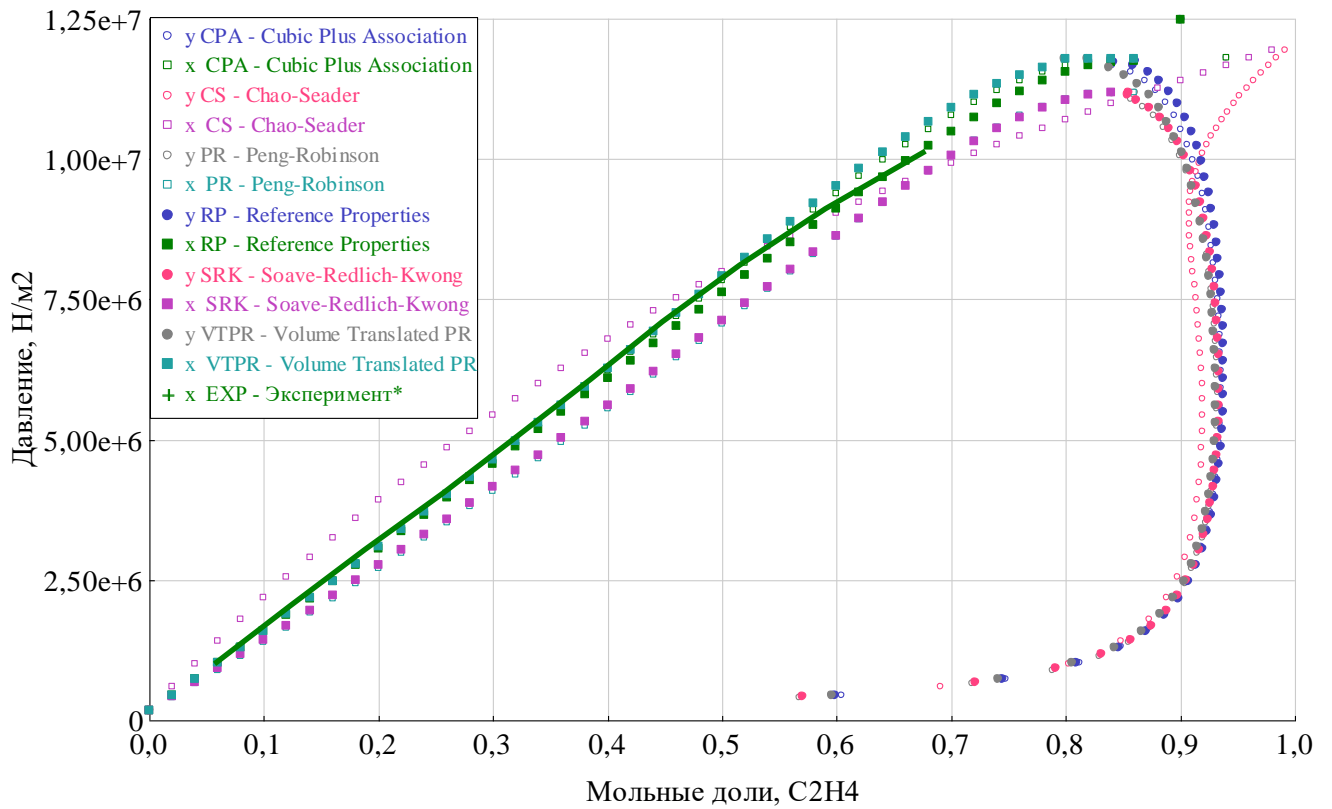


Рисунок 60 – Диаграмма парожидкостного равновесия в системе этилен-циклогексан при 373 К

Здесь и далее модели имеют следующую аббревиатуру:

- PR – Peng-Robinson
- VT – Volume translated Peng-Robinson (VTPR)
- SR – Soave-Redlich-Kwong (SRK)
- HS – Hysys SRK
- CS – Chao-Seader
- RP – Reference Properties (REFPROP)
- CP – Cubic Plus Association (CPA)

Также результат для системы этилен/гексен-1 и температуры 374 К:

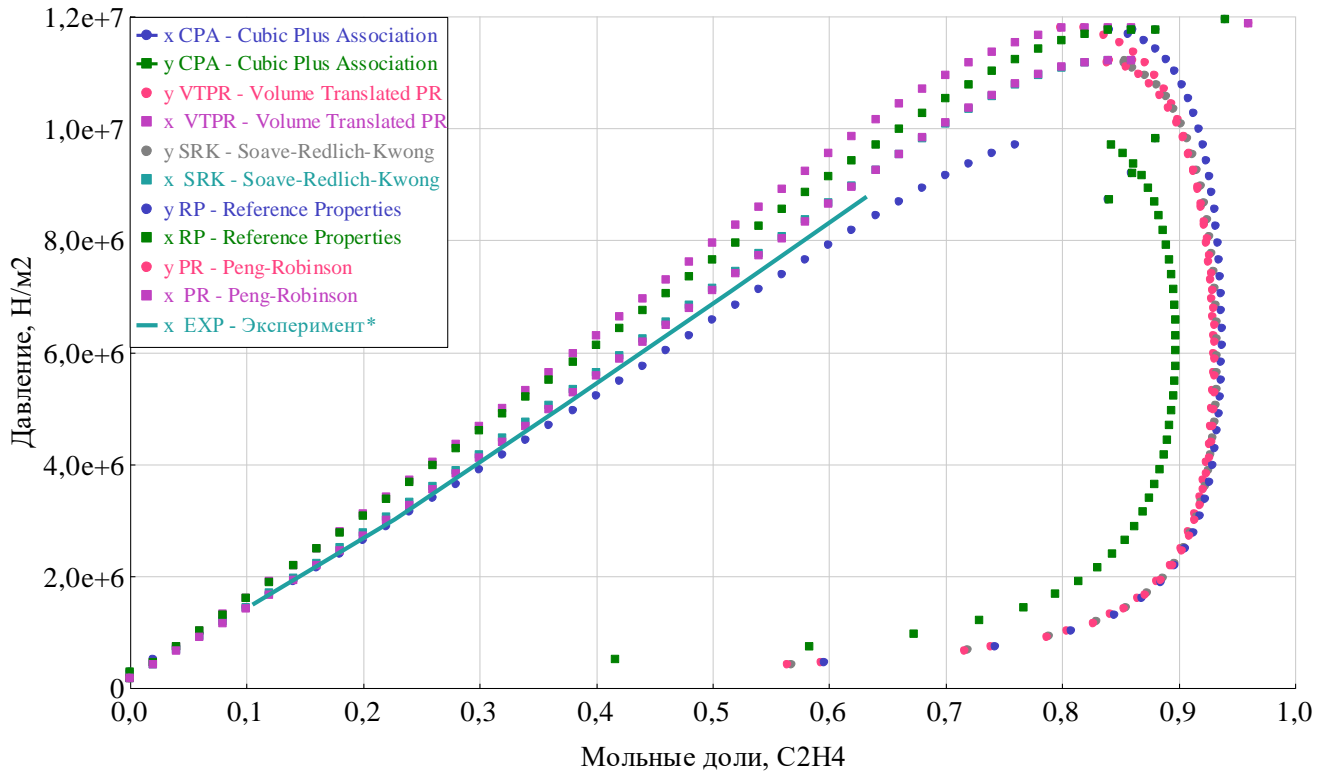


Рисунок 61 – Диаграмма парожидкостного равновесия в системе этилен-гексен-1 при 374 К

Видно, что результаты расчетов парожидкостного равновесия различными уравнениями состояния имеют достаточную сходимость с экспериментальными данными для качественного описания поведения системы. Однако относительная ошибка по концентрации этилена в жидкой фазе достигает ~25 % в рабочей области (30 атм, 100 °С). При этом довольно неплохую сходимость, особенно в части описания состава паровой фазы в системе этилен/гексен-1 демонстрирует модель CPA:

$$P = \frac{R_g T}{V_m - b} - \frac{a(T)}{V_m(V_m + b)} - 0,5 \frac{R_g T}{V_m} \left[1 + \frac{1}{V_m} \frac{\partial \ln g(\rho)}{\partial \rho} \right] \sum_i x_i \sum_{A_i} (1 - x_{A_i}) \quad (4.1)$$

где P – давление; T – температура; R_g – универсальная газовая постоянная; a , b – поправки на притяжение молекул и их объем соответственно, специфичные для конкретной пары компонентов; V_m – молярный объем; g – функция радиального распределения; ρ – молярная плотность, x_i – мольная доля компонента, x_{A_i} – параметр, определяющий силу ассоциации.

Уравнение CPA состоит из двух частей – кубического уравнения состояния SRK и ассоциативного компонента статистической термодинамики (SAFT по теореме Михаэля Вергейма). Поскольку в исследуемой системе отсутствуют ассоциированные компоненты, уравнение CPA должно точно сводиться в результатах вычислений к расчету по SRK [78]. Различие в результатах вычислений, наблюдаемое на рисунках выше, вызвано отдельным набором критических параметров (T_C , P_C) в БД AspenProperties для модели SRK.

Таблица 20 – Критические параметры в БД AspenProperties

TC	°C	9,19	280,65	230,85
SRKTC	°C	9,21	280,39	230,88
PC	бар	50,41	40,80	32,10
SRKPC	бар	50,32	40,75	31,40

Таким образом, для расчетов принята модель CPA, поскольку она довольно близка в описании парожидкостного равновесия в системе этилен/циклогексан/гексен-1, а также оставляет возможность учета ассоциативности, что может быть необходимо в дальнейшем, например для учета распределения ингибитора на стадии ректификации реакционной массы.

Также важным параметром в модели является плотность чистого компонента и смеси. Необходимо отметить, что стандартная модель CPA дает довольно значительные отклонения в значениях плотности, или точнее в расчете мольного объема (VL, liquid volume), который рассчитывается непосредственно кубическим уравнением состояния. Это наглядно видно на примере ЦГ (рис. 62).

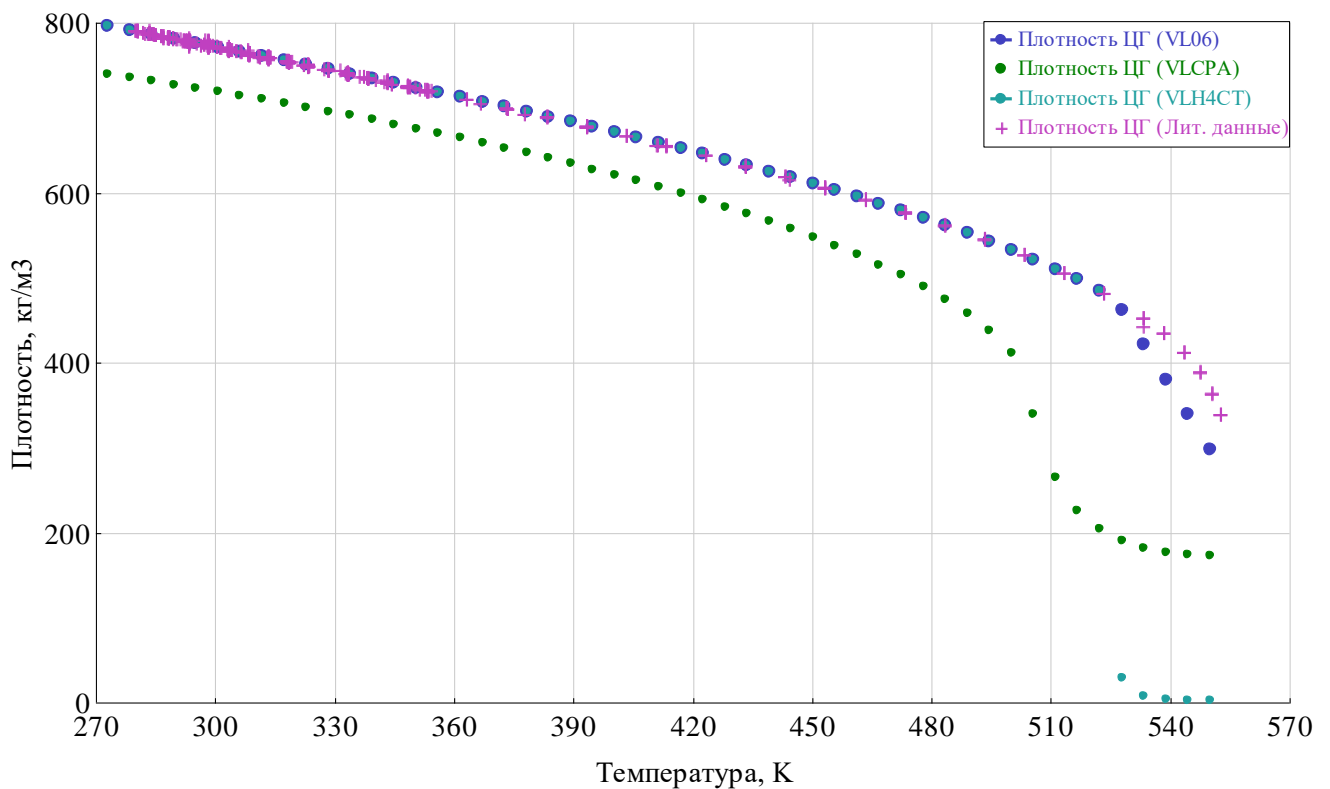


Рисунок 62 – Сравнение расчёта плотности по различным моделям с экспериментальными данными

Для исправления этой ситуации целесообразно не проводить регрессию каждого отдельного компонента, а заменить расчет мольного объема чистого вещества и смеси с CPA на COSTALD (Corresponding State of Liquid Density) [79].

Аналогично замена CPA на COSTALD (route ID VLMXH4CT в настройке алгоритма расчета мольного объема смеси) снижает абсолютную среднюю ошибку со средних 6 до 0,5 % для плотности системы децен-1/гексен-1 по данным статьи [80].

Термодинамические модели

Тем не менее для минимизации ошибки целесообразно провести регрессию экспериментальных данных. Традиционным и прямым подходом является регрессия критических параметров, используемых в кубических уравнениях состояний для определения поправок на отталкивание и притяжение. Однако такой подход потребует учет одновременно всех бинарных взаимодействий для компонентов смеси, отклонения по которым могут быть разнонаправлены. По этой причине более распространенной практикой является регрессия параметра бинарного взаимодействия, который входит в виде поправочного коэффициента k для расчета геометрического среднего по коэффициенту a (правило смешения ван-дер-Ваальса).

$$a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}); k_{ij} = k_{ji} \quad (4.2)$$

В Aspen Properties k_{ij} задается параметром CPAKIJ, имеющим простую форму температурной зависимости:

$$k_{ij} = d_{ij} + e_{ij} \frac{T}{T_{ref}} \quad (4.3)$$

где T_{ref} – референтная температура 298,15 К.

Также стоит отметить, что при регрессии одного набора данных – точек по VLE, подбор коэффициентов, проводимый методом Maximum likelihood, реализует многопараметрический поиск. Такой подход может приводить к разным наборам коэффициентов, одинаково описывающим экспериментальные данные. Поскольку правило смешения помимо VLE влияет также на определение других термодинамических параметров, таких как энтальпия смеси, наиболее оптимальным является проведение регрессии по двум набором данных – типичным набором является давление насыщенных паров и плотность смеси [78].

Энтальпия смеси в Aspen Plus в случае CPA (модель HLMXCPA, method 3) рассчитывается как сумма энтальпии смеси идеального газа (HIGMX) и энтальпии отклонения (liquid mixture enthalpy departure, DHLMX) (или разница между энтальпией системы при данной температуры и давлении и энтальпией идеального газа) непосредственно через само уравнение состояния.

$$H_m^l = H_m^{ig} + (H_m^l - H_m^{ig}) \quad (4.4)$$

В то же время энтальпию смеси можно представить, как сумму энтальпий жидкости чистых компонентов пропорционально их содержанию в смеси по правилу аддитивности и избыточной энтальпии смешения.

$$H_m^l = \sum x_i H_i^l + H_m^{E,l} \quad (4.5)$$

Другими словами, можно отождествить избыточную энтальпию и энтальпию смешения, что в некотором приближении справедливо для жидких смесей, для которых энтальпия идеальной смеси подчиняется правилу аддитивности.

Рассмотрим различные подходы к регрессии на примере системы гексен-1/транс-2-гексен. Особое значение в точности описания свойств этой системы обусловлено тем обстоятельством, что основным требованием к товарному гексену-1 является его чистота выше 99% масс. При этом наиболее распространенными примесями являются внутренние олефины, в частности транс-гексен-2. В том случае, если возникнет необходимость в разделении реакционной массы с высоким содержанием внутренних изомеров, может потребоваться колонна четкой ректификации. В таком случае точные данные по оценке парожидкостного равновесия могут служить надежной основой при ее проектировании.

Для этой системы анализировались результаты расчета CPA без регрессии, с регрессией первого параметра уравнения поправочного коэффициента k_{ij} (d_{ij} или CPAKIJ/1) на данных VLE и обоих параметров (d_{ij} и e_{ij} или CPAKIJ/1 и CPAKIJ/2) на данных VLE, полученных в настоящей работе, и литературных данных по избыточной энтальпии смешения (HLXS) [81].

Экспериментальные точки для описания парожидкостного равновесия получены на автоматизированной установке для определения равновесий жидкость-пар PILODIST VLE 110 (эбулиометр конструкции Отмера) при постоянном давлении 1200 мбар абс. для предотвращения влияния флуктуаций перепада атмосферного давления на температуру кипения смеси. Для исследования были отобраны образцы гексена-1 (коммерчески доступный сополимер для производства LLDPE, 99,18 % масс.) и транс-гексен-2 (аналитический стандарт, Sigma Aldrich, 98,55 % масс.). Содержание компонентов образцов исходной смеси, жидкости и равновесного конденсата определялось методом газовой хроматографии на Agilent 7890A. Использование 100-метровой капиллярной колонки HP-1 способствовало оптимальному разделению близко кипящих веществ на хроматограмме. Результаты измерений, а также расчетные кривые представлены на рис. 63.

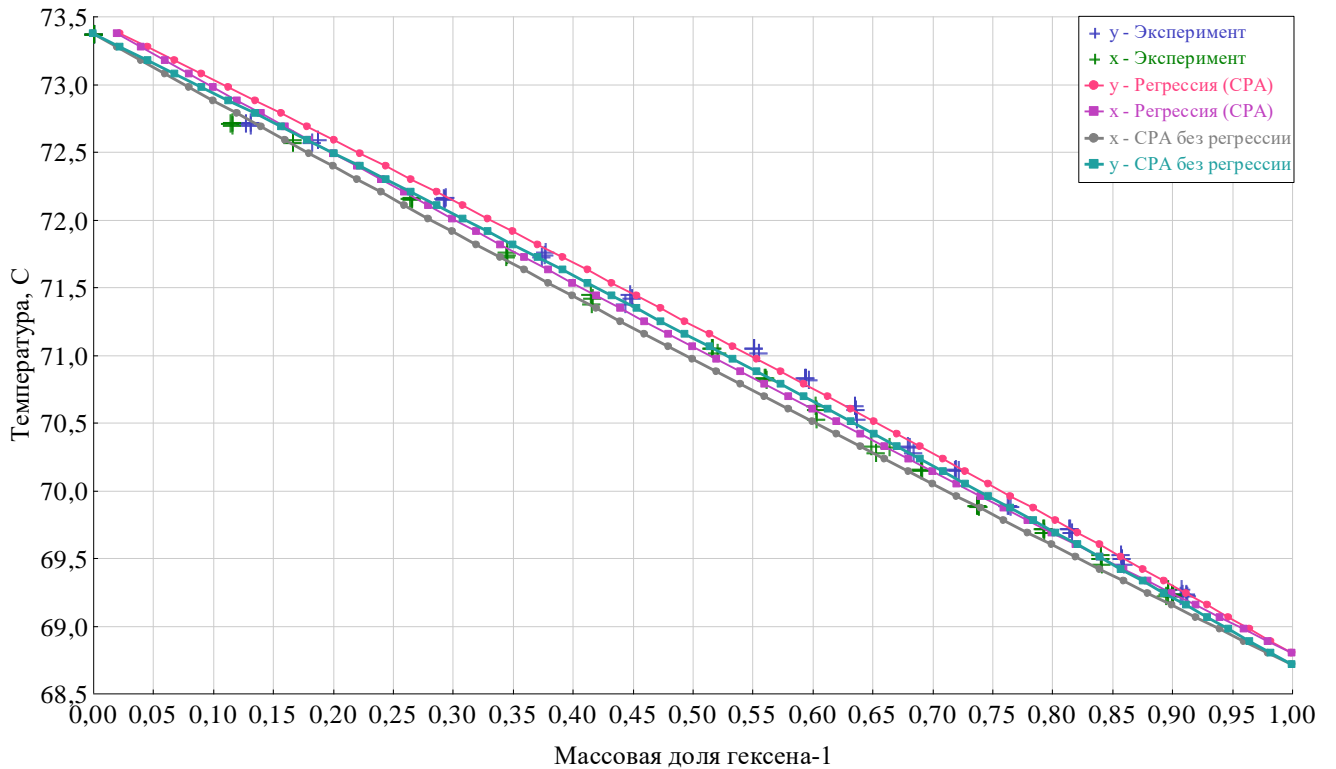


Рисунок 63 – $T - xy$ диаграмма для системы гексен-1/транс-гексен-2

Из графика видно, что CPA без регрессии (бирюзовая и серая линии для паровой и жидкой фазы соответственно) обеспечивает не вполне корректное описание VLE слегка занижая концентрации гексена-1. При регрессии одного параметра d_{ij} из уравнения для поправочного коэффициента k_{ij} достигается хорошее соответствие экспериментальным данным. Включение второго параметра для поправочного коэффициента и данных по энтальпии смешения (HLXS) компонентов рассматриваемой системы не приводит к значительному изменению результатов регрессии, однако значительно сказывается на результатах для избыточной энтальпии смешения, что наглядно видно на рис. 64.

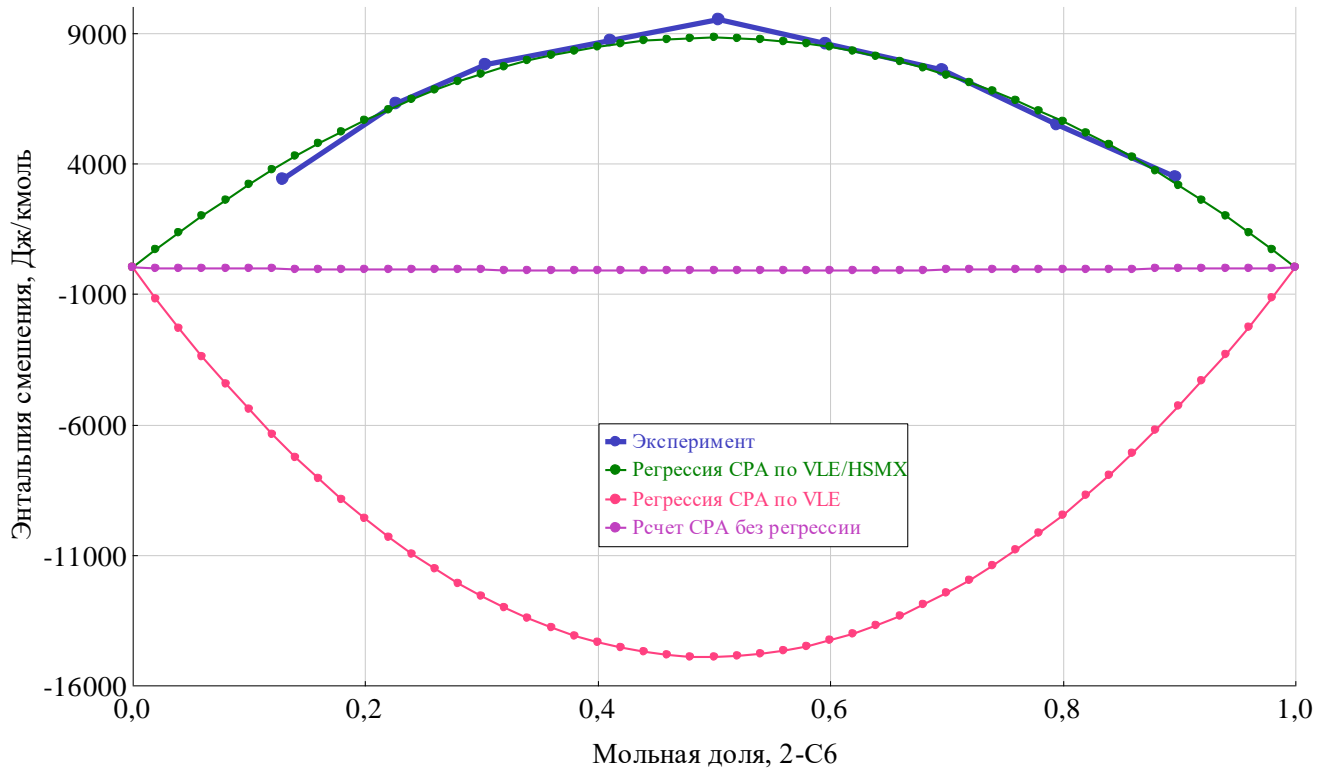


Рисунок 64 – График энтальпий смешения системы гексен-1/транс-гексен-2

где сиреневая кривая соответствует результатам расчета CPA без регрессии, зеленая результатам регрессии двух параметров поправочного коэффициента k_{ij} по данным VLE и HLXS, а красная результатам регрессии первого параметра поправочного коэффициента k_{ij} по данным VLE.

Из приведенного графика наглядно видно значительное отличие в энтальпиях смешения. Так, если базовый метод обеспечивает сильно заниженные значения теплоты, то регрессия одного параметра уравнения 4.3 только на данных VLE фактически меняет знак в определении теплоты смешения, делая смешение экзотермическим в отличие от экспериментальных данных.

Регрессия только по данным VLE дает следующие результаты:

Таблица 22 – Результаты регрессии по данным VLE

Параметр	Компонент i	Компонент j	Значение	Стандартное отклонение
CPAKIJ/1	HEX-1	TRANS-01	-0,002360	0,000828
CPAKIJ/2	HEX-1	TRANS-01	0,001619	0,000387

А если проводить регрессию одновременно по VLE и HLXS то получаются коэффициенты, представленные в таблице 23.

Таблица 23 – Результаты регрессии одновременно по данным VLE и HLXS

Параметр	Компонент i	Компонент j	Значение	Стандартное отклонение
CPAKIJ/1	HEX-1	TRANS-01	0,00164	0,000404
CPAKIJ/2	HEX-1	TRANS-01	-0,00240	0,000865

При выполнении регрессии оценивалось качество по стандартному отклонению. Так, его значение по модулю должно быть меньше определяемой величины. Если отклонение больше параметра, то это говорит о том, что параметр не коррелирует с данными, на которых проводится регрессия. Также необходимо следить за значением остаточной среднеквадратичной ошибки, которая в общем случае не должна превышать 30. В данном случае это значение 2,808.

Из приведенных данных видно, что оба набора коэффициентов $CPAK_{ij}$ примерно одинаково хорошо описывают поведение системы с точки зрения VLE, но приводят к кардинально отличающимся результатам в оценке теплоты смешения. Таким образом, поскольку VLE и DHLMX рассчитываются одновременно непосредственно кубическим уравнением состояния (CPA), то использование одновременно двух наборов данных позволяет проводить многопараметрический поиск значительно снижая вероятность выбора частного результата решения, которое хорошо описывает регрессируемый набор данных, но приводит к значительному искажению результатов расчета других термодинамических функций системы [82].

Аналогичным образом проводилась регрессия остальных компонентов. При отсутствии второго комплекта данных проводилась выгрузка базовых значений HLXS или VLE, которые использовались в регрессии для сдерживания возможных отклонений в определении термодинамических величин после определения параметров уравнения.

Основным источником экспериментальных данных для регрессий является база NIST и данные по VLE смесей. В таблице 24 приведены выгрузки данных, использованных для регрессии.

Таблица 24 – Выгрузки данных для регрессии

№	Тип данных	Комп. 1	Комп. 2	Темп., К		Давление, Н/м ²		Ист.
				Min	Max	Min	Max	
1	VLE	Этилен	Бутен-1	273,1		1,28	40,96	[83]
2	VLE	Этилен	Бутен-1	283,2		1,84	48,43	[83]
3	VLE	Этилен	Бутен-1	293,1		6,00	53,80	[84]
4	VLE	Этилен	Бутен-1	293,4		2,58	54,98	[83]
5	VLE	Этилен	Бутен-1	332,9		13,70	66,40	[84]
6	VLE	Этилен	Бутен-1	374,8		25,70	60,60	[84]
7	VLE	Гексен-1	Бутен-1	373,6		4,05	14,30	[85]
8	CPLMX	Гексен-1	ЦГ	313,2		1,00	200,00	[86]
9	HLXS	Гексен-1	ЦГ	413,2		14,00	14,00	[87]
10	HLXS	Гексен-1	ЦГ	298,2		1,01	1,01	[88]

Продолжение таблицы 24

№	Тип данных	Комп. 1	Комп. 2	Темп., К		Давление, Н/м ²		Ист.
				Min	Max	Min	Max	
11	RHOLMX	Гексен-1	ЦГ	313,2		1,00	50,00	[86]
12	VLE	Гексен-1	ЦГ	313,2		0,25	0,45	[89]
13	HLXS	Децен-1	ЦГ	298,2		1,00	1,00	[90]
14	HLXS	ЭБ	ЦГ	298,2		1,01	1,01	[91]
15	VLE	ЭБ	ЦГ	355,0	404,0	1,01	1,01	[92]
16	VLE	ЭБ	Гексен-1	337,5	403,6	1,01	1,01	[93]
17	VLE	Этилен	ЦГ	298,1		0,72	1,30	[94]
18	VLE	Этилен	ЦГ	303,1		10,13	40,53	[95]
19	VLE	Этилен	ЦГ	308,1		0,71	1,30	[94]
20	VLE	Этилен	ЦГ	318,1		0,66	1,30	[94]
21	VLE	Этилен	ЦГ	323,1		10,13	81,06	[95]
22	VLE	Этилен	ЦГ	348,1		10,13	101,32	[95]
23	VLE	Этилен	ЦГ	362,6		3,51	40,11	[96]
24	VLE	Этилен	ЦГ	373,1		10,13	101,32	[95]
25	VLE	Этилен	ЦГ	398,1		10,13	40,53	[95]
26	VLE	Этилен	ЦГ	423,1		10,13	101,32	[95]
27	VLE	Этилен	Гексен-1	293,2		7,70	56,10	[84]
28	VLE	Этилен	Гексен-1	332,9		9,30	80,60	[84]
29	VLE	Этилен	Гексен-1	373,6		14,90	30,20	[84]
30	HLXS	Гексен-2	Гексен-1	298,1		1,01		[81]
31	VLE	Водород	Гексен-1	333,2	443,2	39,23	294,20	[97]
32	VLE	Водород	Гексен-1	333,2	373,2	50,00		[98]
33	VLE	Водород	ЦГ	310,9		0,22	68,95	[99]
34	VLE	Водород	ЦГ	338,7		6,88	68,66	[100]
35	VLE	Водород	ЦГ	344,2		0,75	68,95	[99]
36	VLE	Водород	ЦГ	377,6		1,96	68,95	[99]
37	VLE	Водород	ЦГ	394,2		6,98	68,94	[100]
38	VLE	Водород	ЦГ	410,9		4,27	68,95	[99]
39	RHOLMX	Водород	ЦГ	310,9	410,9	6,95	686,61	[99]
40	VLE	Водород	Этилен	123,2	248,2	40,53		[101]

Продолжение таблицы 24

№	Тип данных	Комп. 1	Комп. 2	Темп., К		Давление, Н/м ²		Ист.
				Min	Max	Min	Max	
41	VLE	Водород	Этилен	199,9		17,24	551,58	[102]
42	HLXS	Октен-1	ЭБ	298,1		1,01		[103]
43	VLE	Октен-1	ЭБ	394,9	408,4	1,01		[104]
44	HLXS	Гексен-2	ЦГ	298,2		1,01		[105]

где CPLMX – теплоемкость смеси, HLXS – избыточная энтальпия смешения, RHOLMX – плотность смеси, VLE – парожидкостное равновесие.

На основании данных приведенной выборки и по методике, описанной выше, проводилась регрессия СПАК_{ij}^{1/2} основных компонентов системы. Результаты регрессии представлены в таблице 25.

Таблица 25 – Результаты регрессии СПАК_{ij} основных компонентов системы

Компонент	Бутен-1	Октен-1	Децен-1	Гексен-2	Этилбензол	Гексен-1	Этилен	Водород
Циклогексан	CH	CH	H-CV	H-CV	H-V	H-V	V-CH	V-CH
Водород		CH				CH	V-CH	
Этилен	V-CH	CH				H-CV		
Гексен-1	CH			H-V	CH			
Этилбензол		H-V						
Гексен-2								
Децен-1								
Октен-1								

где, H-CV – данные по HLXS и оценка VLE по CPA, V-CH – данные по VLE и оценка CPA HLXS, H-V – данные по HLXS и VLE, CH – нет необходимости в корректировке по результатам сравнения с данными NIST, пустые ячейки – данные отсутствуют.

Таким образом можно оценить доступность экспериментальных данных в имеющихся БД. Однако, стоит отметить, что основной набор данных, оказывающий наибольшее влияние на качество расчетов, присутствует в БД – это набор данных по парожидкостному равновесию с растворителем. Кроме того, стоит отметить, что почти в половине рассмотренных случаев регрессия данных не потребовалась. Также стоит отметить, что поскольку в действительности фракция C₁₀₊ представлена не только деценом, но широким изомерным составом, регрессия этих данных увеличивает точность модели лишь отчасти. Результаты регрессированных параметров приведены в таблице 26.

Таблица 26 – Результаты регрессированных параметров

Компонет i	Компонет j	d_{ij}	e_{ij}
Этилен	Циклогексан	-0,05561	0,091311
Этилен	Гексен-1	-0,05216	0,107646
Этилен	Бутен-1	-0,16938	0,16864
Водород	Циклогексан	-0,27317	0
Водород	Этилен	-0,21529	0
Циклогексан	Гексен-1	0,018201	-0,01853
Гексен-1	Гексен-2	0,001679	-0,00249
Циклогексан	Этилбензол	0,03058	-0,00483
Октен-1	Этилбензол	0,008468	-0,00559
Циклогексан	Децен-1	0,014286	-0,01071
Циклогексан	Гексен-2	0,00944	-0,00649

Таким образом, регрессированная модель позволяет повысить надежность определения парожидкостного равновесия. В результате можно оценивать состояние системы при изменении внешних условий – так, например, на рис. 65 приведен график для псевдодвухкомпонентной смеси ЦГ/этилен при варьировании содержания гексена-1 в диапазоне 0,0 – 0,3 (мольные доли) с шагом 0,1 и давления в диапазоне 20 – 30 бар с шагом 10.

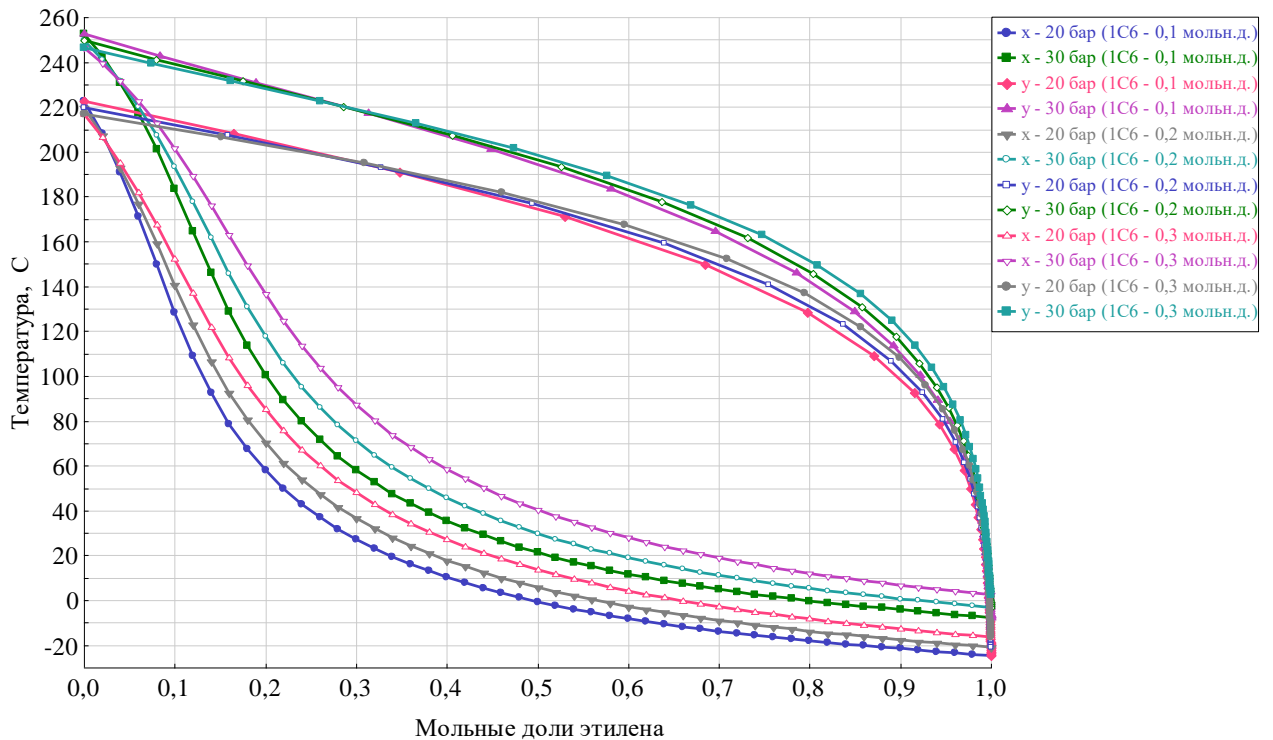


Рисунок 65 – $T - x - y$ диаграмма псевдодвухкомпонентной смеси ЦГ/этилен при варьировании содержания гексена-1

Точная оценка растворимости этилена в рассматриваемой системе критична при моделировании реактора, поскольку концентрация этилена в жидкой фазе входит в уравнение скорости реакции.

4.2 Кинетическая модель тримеризации этилена и технологическая модель реактора псевдостационарного типа

Кинетическая модель реакции селективной тримеризации этилена

Для моделирования химического процесса был разработан механизм реакции тримеризации этилена [106]. В его основе лежит механизм, предложенный Бриггсом, который включает образование металациклических промежуточных соединений. Особенности механизма подробно описаны в литературном обзоре.

Схематическое представление принятого в работе механизма реакций приведено на рис. 66. На данной диаграмме опущены реакции активации и дезактивации каталитической системы.

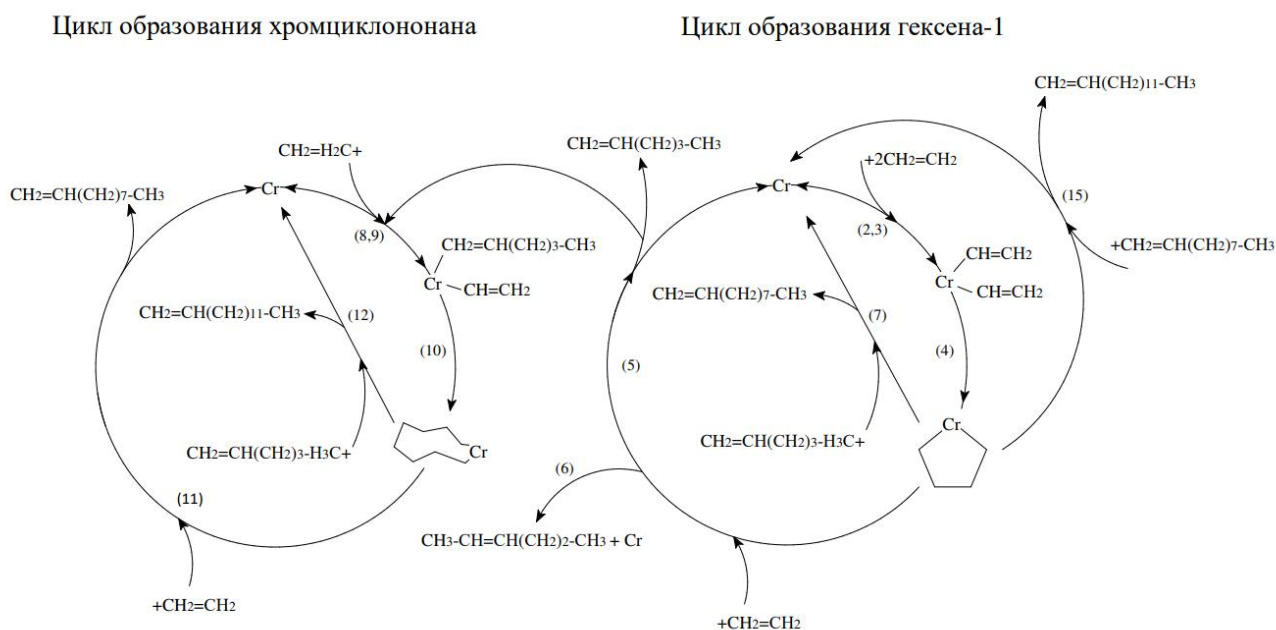


Рисунок 66 – Предложенный механизм реакций тримеризации этилена на основе каталитического цикла Бриггса

Механизм включает в себя два цикла: цикл образования гексена и цикл образования октена-1, а также образование побочных продуктов, таких как гексен-2, децен и тетрадецен. Общий перечень реакций, включенных в кинетическую модель представлен в таблице 27.

Таблица 27 – Реакции, которые были использованы в модели исследовательского реактора

Реакция 1	$PreCat \rightarrow Cat$	Активация катализатора
Реакции 2, 3	$Cat + 2C_2H_4 \leftrightarrow Cat(C_2H_4)_2$	Цикл образования гексена и побочных продуктов
Реакция 4	$Cat(C_2H_4)_2 \rightarrow CatC_4H_8$	
Реакция 5	$CatC_4H_8 + C_2H_4 \rightarrow Cat + C_6H_{12} - 1$	
Реакция 6	$CatC_4H_8 + C_2H_4 \rightarrow Cat + C_6H_{12} - 2$	
Реакция 7	$CatC_4H_8 + C_6H_{12} \rightarrow Cat + C_{10}H_{20}$	
Реакция 15	$CatC_4H_8 + C_{10}H_{20} \rightarrow Cat + C_{14}H_{28}$	
Реакции 8, 9	$Cat + 2C_2H_4 + C_6H_{12} \leftrightarrow CatEH_1$	Цикл образования хромациклононана
Реакция 10	$CatEH_1 \rightarrow CatC_8H_{16}$	
Реакция 11	$CatC_8H_{16} + C_2H_4 \rightarrow Cat + C_{10}H_{20}$	
Реакция 12	$CatC_8H_{16} + C_6H_{12} \rightarrow Cat + C_{14}H_{28}$	
Реакция 13, 14	$Cat + 2C_6H_{12} \leftrightarrow Cat(C_6H_{12})_2$	Деактивация катализатора

где $PreCat$ – не активированный каталитический комплекс хрома; Cat – активированный каталитический комплекс хрома; $CatEH_1$ – каталитический комплекс хрома, связанный с молекулой этилена и молекулой гексена; $C_6H_{12} - 1$ – гексен-1; $C_6H_{12} - 2$ – гексен-2.

Механизм превращений включает стадии активации катализатора (1) и его дезактивации (13, 14), димеризацию этилена с формированием металациклического интермедиата (2, 3, 4), тримеризацию с образованием гексена-1 (5) и гексена-2 (6), а также олигомеризацию этилена через металациклические комплексы (8, 9, 10) с последующим получением децена (7, 11) и тетрадецена (12, 15).

Расширение классической схемы Бриггса выполнено для учёта побочных продуктов, наблюдаемых экспериментально. Так внутренние изомеры гексена представлены гексеном-2 (реакция 6), а к более тяжёлые фракции – деценом и тетрадеценом (реакции 7, 11, 12, 15). В механизм также включены стадии активации и дезактивации каталитической системы (1, 13, 14), что позволяет интерпретировать характерные кинетические особенности – начальный перегиб кривых поглощения этилена и последующий выход на плато.

Ранее было показано [26], что децены могут формироваться по двум механизмам – зависящим от концентрации гексена и независимым. При этом с ростом температуры скорость первых возрастает, тогда как вторые замедляются. Учитывая более высокий температурный диапазон настоящей работы (105 – 120 °С) по сравнению с [26] и для упрощения кинетической схемы, в расчётах учитывались лишь реакции, зависящие от концентрации гексена-1. Необходимо также отметить, что прямых экспериментальных данных о механизме дезактивации хром-пиррольного каталитического комплекса на данный момент не

опубликовано. Вместе с тем в работе [62] предполагается возможное конкурентное ингибирование целевым продуктом.

Технологическая модель исследовательского реактора псевдостационарного типа

Для решения обратной кинетической задачи в программной среде Aspen Custom Modeler была построена модель лабораторного реактора полупериодического типа, которая использовалась на этапе регрессии экспериментальных данных.

При разработке модели были приняты следующие допущения:

- химические превращения подчиняются закону действующих масс;
- массообмен между газовой и жидкой фазами протекает достаточно быстро, чтобы считать систему термодинамически равновесной;
- состав обеих фаз однороден (диффузия компонентов в объеме не учитывается);
- расход этилена задаётся исходя из объёма реактора и поддерживаемого постоянного давления, которое считается неизменным на протяжении эксперимента.

Кроме того, поскольку газовая фаза исследовалась непосредственно в эксперименте за счет отбора в шприц Жане лишь в части экспериментов и анализ показал приемлемую предсказательную способность при восстановлении состава газовой фазы при рабочих условиях, было принято решение анализировать данные только по жидкой фазе, оставшейся после доведения пробы до комнатных условий (22 °C и 1 атм).

Модель лабораторного реактора описывалась следующими уравнениями:

$$V_{gas} + V_{liq} = V_{reactor} \quad (4.6)$$

где V_{gas} – объем газовой фазы, м³; V_{liq} – объем жидкой фазы, м³; $V_{reactor}$ – объем реактора, м³.

Мольная доля компонента в реакторе:

$$z_i = \frac{M_i / \mu_i}{\sum M_i / \mu_i} \quad (4.7)$$

где z_i – мольная доля компонента в реакторе; M_i – масса компонента в реакторе, г; μ_i – молекулярная масса вещества, г/моль.

Соотношение между массовой и мольной долями компонентов в жидкой и газовой фазах:

$$x_{m,i} \sum x_i \mu_i = x_i \mu_i \quad (4.8)$$

$$y_{m,i} \sum y_i \mu_i = y_i \mu_i \quad (4.9)$$

где $x_i(z, T, P)$, $y_i(z, T, P)$ и $x_{m,i}(z, T, P)$, $y_{m,i}(z, T, P)$ – мольная и массовая доли компонента в жидкой и газовой фазе соответственно;

Уравнения для расчета объемов газовой и жидкой фаз:

$$V_{gas} = \frac{\sum \frac{M_i}{\mu_i} \beta}{V_{m,gas}} \quad (4.10)$$

$$V_{liq} = \frac{\sum \frac{M_i}{\mu_i} (1 - \beta)}{V_{m,liq}} \quad (4.11)$$

где $\beta(z, T, P)$ – мольная доля газовой фазы; $V_m(y, T, P)$ – удельный молярный объем фазы, моль/л; $V_m(x, T, P)$ удельный молярный объем жидкой фазы, моль/л;

Термодинамические свойства веществ определялись в Aspen Properties с использованием модели Cubic Plus Association (CPA). В расчете равновесия фаз решается уравнение равенства фугитивностей:

$$y_{m,i} = \frac{\varphi_i^l x_{m,i}}{\varphi_i^v} \quad (4.12)$$

где φ_i^l, φ_i^v – фугитивность компонента в жидкой и газовой фазе соответственно.

Тогда из материального баланса по компоненту:

$$z_i = x_i \beta + y_i (1 - \beta) \quad (4.13)$$

C_i – молярная концентрация компонента в жидкой фазе, моль/л.

Молярная концентрация компонента в жидкой фазе (C_i) определяется из мольной доли вещества в жидкой фазе и молярного объема фазы:

$$C_i = x_i V_{m,liq} \quad (4.14)$$

Динамика состава описывается системой дифференциальных уравнений баланса по каждому компоненту с учётом химических превращений:

$$\frac{dM_i}{dt} = V_{liq} \mu_i \sum v_{ij} R_j(C_i, T) \quad (4.15)$$

где v_{ij} – стехиометрический коэффициент i компонента в j реакции; R_j – скорость j реакции, определяемая по закону действующих масс:

$$R_j = k_j \prod_{i=1}^n C_i^{m_{ij}} \quad (4.16)$$

где R_j – скорость химической реакции, моль/(л·с); k_j – константа скорости j -ой реакции; C_i – мольная концентрация компонента; m_{ij} – порядок по компоненту i в реакции j .

Для реакций тримеризации, указанных в таблице 27, уравнения скорости на основе закона действующих масс записываются следующим образом:

$$R_1 = k_1 \cdot C_{PreCat} \quad (4.17)$$

$$R_2 = k_2 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \quad (4.18)$$

$$R_3 = k_3 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} \quad (4.19)$$

$$R_4 = k_4 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} \quad (4.20)$$

$$R_5 = k_5 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.21)$$

$$R_6 = k_6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.22)$$

$$R_7 = k_7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.23)$$

$$R_8 = k_8 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.24)$$

$$R_9 = k_9 \cdot C_{CatEH_1} \quad (4.25)$$

$$R_{10} = k_{10} \cdot C_{CatEH_1} \quad (4.26)$$

$$R_{11} = k_{11} \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.27)$$

$$R_{12} = k_{12} \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.28)$$

$$R_{13} = k_{13} \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 \quad (4.29)$$

$$R_{14} = k_{14} \cdot C_{Cat(C_6H_{12})_2} \quad (4.30)$$

$$R_{15} = k_{15} \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \quad (4.31)$$

Температурная зависимость констант скоростей описана модифицированным уравнением Аррениуса:

$$k_j(T) = A_j \cdot e^{-\frac{E_{a,j}}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right]} \quad (4.32)$$

где 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.

Использование опорной температуры способствует снижению корреляции между предэкспоненциальным множителем и энергией активации в уравнении Аррениуса [107].

Таким образом, суммарные скорости образования/расходования каждого компонента смеси, использованные в технологической модели представлены ниже.

Скорость активации неактивного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{PreCat}}{dt} = -R_1 \quad (4.33)$$

Скорость образования/расходования активного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat}}{dt} = R_1 - R_2 + R_3 + R_5 + R_6 + R_7 - R_8 + R_9 + R_{11} + R_{12} - R_{13} + R_{14} + R_{15} \quad (4.34)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с хромациклопентаном, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{CatC_4H_8}}{dt} = R_4 - R_5 - R_6 - R_7 - R_{15} \quad (4.35)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса хрома, связанного хромациклононаном, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{CatC_8H_{16}}}{dt} = R_{10} - R_{11} - R_{12} \quad (4.36)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с двумя молекулами этилена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat(C_2H_4)_2}}{dt} = R_2 - R_3 - R_4 \quad (4.37)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с молекулой этилена и молекулой гексена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{CatEH_1}}{dt} = R_8 - R_9 - R_{10} \quad (4.38)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с двумя молекулами гексена (деактивация катализатора), моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat(C_6H_{12})_2}}{dt} = R_{13} - R_{14} \quad (4.39)$$

Скорость образования/расходования гексена-1, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = R_5 - R_7 - R_8 + R_9 - R_{12} - 2R_{13} + 2R_{14} \quad (4.40)$$

Скорость образования/расходования гексена-2, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = R_6 \quad (4.41)$$

Скорость образования/расходования децена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_{10}H_{20}}}{dt} = R_7 + R_{11} - R_{15} \quad (4.42)$$

Скорость образования тетрадецена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_{14}H_{28}}}{dt} = R_{12} + R_{15} \quad (4.43)$$

где $\frac{dc}{dt}$ – суммарная скорость образования/расходования продуктов/промежуточных соединений, моль/(л·с).

Также модель была дополнена загрузкой каталитического комплекса, принятой по массе содержащегося в ней хрома:

$$M_{Cr} = C_{Cr}\mu_{Cr}V_{liq} \quad (4.44)$$

Модель дополняется начальными условиями по загрузке в реактор растворителя ($M_{solvent}|t=0$), водорода ($M_{H_2}|t=0$) и этилена ($M_{C_2H_4}|t=0$), обеспечивающими заданное начальное давление. Из условия постоянства объема реактора выражается изменение массы этилена в системе по отношению в первоначальной загрузке компонентов:

$$V_{C_2H_4} = \frac{\sum M_i - M_{solvent}|t=0 - M_{H_2}|t=0 - M_{C_2H_4}|t=0}{\rho_{eth}} \quad (4.45)$$

Поскольку газохроматографический анализ (ГХ) проводился при комнатной температуре, после отбора пробы происходила дегазация, что также следует учитывать.

Соотношение между массовой и мольными долями компонентов в паровой и газовой фазах:

$$x_{m,room,i} \sum x_{room,i} \mu_i = x_{room,i} \mu_i \quad (4.46)$$

$$y_{m,room,i} \sum y_{room,i} \mu_i = y_{room,i} \mu_i \quad (4.47)$$

4.3 Регрессия экспериментальных данных

Для регрессии экспериментальных данных были использованы результаты, полученные в полупериодическом режиме (раздел 3.2). В качестве экспериментальных данных для динамического моделирования использовали результаты газохроматографического (ГХ) анализа продуктовой смеси и данные по расходу этилена.

Для повышения устойчивости модели и сокращения числа наблюдаемых переменных компоненты с малыми концентрациями объединены следующим образом:

- бутен-1 и прочие C₄ отнесены к суммарной доле этилена;
- гексан, транс-гексена-2 и прочие C₆ объединены с долей цис-гексена-2;
- этилбензол включен в долю циклогексана;
- октен-1 объединен с деценом-1;
- додецен-1 объединен с тетрадеценом-1.

Для регрессионного анализа экспериментальных данных был выбран метод наименьших квадратов Nonlinear Least Square Algorithm (NLS). В качестве решателя использовался нелинейный алгоритм NL2SOL. Критерий его оптимизации заключается в минимизации суммы взвешенных квадратов отклонений между динамическими данными экспериментов и рассчитанными значениями. Поиск оптимальных параметров считается завершённым, если для текущей итерации относительное изменение оцениваемых параметров становится меньше заданного порога (1×10^{-4}) и при этом достигается не более чем двукратное снижение суммы квадратов отклонений по сравнению с предсказанным значением, рассчитанным решателем [108]. Для обеспечения начальной сходимости при выборе начального приближения, далекого от конечного решения, используется доверительный интервал по каждому из параметров модели.

Для улучшения сходимости решения начальная оценка констант скоростей проводилась по данным одного эксперимента, затем поэтапно подключали результаты ещё 1 – 2 опытов с близкими температурными условиями.

Следует подчеркнуть, что из-за недоступности прямых измерений концентраций интермедиатов число неизвестных превосходит число независимых уравнений, что порождает множественность допустимых решений. В связи с этим порядки реакций по компонентам и энергии активации не включались в параметры оптимизации, они задавались в соответствии с

законом действующих масс и уточнялись вручную итерационным методом, используя значения констант скоростей реакций, подобранных в Aspen Custom Modeler.

$$E_a = \frac{R(\ln k^{T_2} - \ln k^{T_1})}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (4.48)$$

В таблице 27 представлены расчётные константы для реакций №1 – 15. Определены энергии активации реакций активации катализатора (1) и дезактивации катализатора (13). Скорости химических реакций №3, 9 и 14 равны 0.

Таблица 28 – Константы скорости и энергии активации реакций, полученные в результате регрессионного анализа

Реакция	Катализатор состава 1	
	k_i	E_a , кДж/моль
1	$2,990 \cdot 10^{-1}$	95,869
2	$6,028 \cdot 10^6$	–
3	0,000	–
4	$4,186 \cdot 10^7$	–
5	$2,146 \cdot 10^8$	–
6	$3,799 \cdot 10^6$	–
7	$1,309 \cdot 10^7$	–
8	$2,770 \cdot 10^1$	–
9	0,000	–
10	$2,770 \cdot 10^1$	–
11	$0,277 \cdot 10^1$	–
12	$2,770 \cdot 10^1$	–
13	$3,603 \cdot 10^1$	141,265
14	0,000	–
15	$5,153 \cdot 10^7$	–
Среднеквадратичная ошибка	$1,980 \cdot 10^{-2}$	–
Достоверность	$3,410 \cdot 10^5$	–

Рассмотрим результаты расчета кинетической модели. Подставив значения констант скоростей реакций из таблицы 28 в уравнения для скоростей реакции получим систему уравнений кинетической модели на основе закона действующих масс. Из полученных уравнений можно увидеть, что порядок реакций равен 1, кроме реакций 2, 8, где порядок реакции по этилену равен 2, и реакции 13, где порядок реакции по гексену равен 2.

$$R_1 = 2,990 \cdot 10^{-1} \cdot C_{PreCat} \quad (4.49)$$

$$R_2 = 6,028 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \quad (4.50)$$

$$R_3 = 0 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} \quad (4.51)$$

$$R_4 = 4,186 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} \quad (4.52)$$

$$R_5 = 2,146 \cdot 10^8 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.53)$$

$$R_6 = 3,799 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.54)$$

$$R_7 = 1,309 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.55)$$

$$R_8 = 2,770 \cdot 10^1 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.56)$$

$$R_9 = 0 \cdot C_{CatEH_1} \quad (4.57)$$

$$R_{10} = 2,770 \cdot 10^3 \cdot C_{CatEH_1} \quad (4.58)$$

$$R_{11} = 0,277 \cdot 10^1 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.59)$$

$$R_{12} = 2,770 \cdot 10^1 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_6H_{12}} \quad (4.60)$$

$$R_{13} = 3,603 \cdot 10^1 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 \quad (4.61)$$

$$R_{14} = 0 \cdot C_{Cat(C_6H_{12})_2} \quad (4.62)$$

$$R_{15} = 5,153 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \quad (4.63)$$

Определение энергий активации реакций показали, что зависимыми от температуры являются реакции 1 и 13. Запишем температурную зависимость констант скорости согласно уравнению Аррениуса:

$$k_1 = 2,990 \cdot 10^{-1} \exp \frac{-95869 \text{ Дж/моль}}{RT} \quad (4.64)$$

$$k_{13} = 3,603 \cdot 10^1 \exp \frac{-141265 \text{ Дж/моль}}{RT} \quad (4.65)$$

Тогда, запишем суммарные скорости образования/расходования каждого компонента смеси.

Скорость активации неактивного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{PreCat}}{dt} = -2,990 \cdot 10^{-1} \cdot \exp \frac{-95869}{RT} \cdot C_{PreCat} \quad (4.66)$$

Скорость образования/расходования активного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Cat}}{dt} = & 2,990 \cdot 10^{-1} \cdot \exp \frac{-95869}{RT} \cdot C_{PreCat} - 6,028 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 + \\ & + 2,146 \cdot 10^8 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} + 3,799 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} + \\ & + 1,309 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - 27,7 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \cdot C_{C_6H_{12}} + 2,77 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_2H_4} + \\ & + 27,7 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_6H_{12}} - 36,03 \cdot \exp \frac{-141265}{RT} \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 + \\ & + 5,153 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \end{aligned} \quad (4.67)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с хромациклопентаном, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CatC_4H_8}}{dt} = & 4,186 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} - 2,146 \cdot 10^8 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - \\ & - 3,799 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - 1,309 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - \\ & - 5,153 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \end{aligned} \quad (4.68)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса хрома, связанного хромациклононаном, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{CatC_8H_{16}}}{dt} = 2,770 \cdot 10^3 \cdot C_{CatEH_1} - 2,77 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_2H_4} - 36,03 \cdot \exp \frac{-141265}{RT} \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 \quad (4.69)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с двумя молекулами этилена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat(C_2H_4)_2}}{dt} = 6,028 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 - 4,186 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_2H_4)_2} \quad (4.70)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с молекулой этилена и молекулой гексена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{CatEH_1}}{dt} = 27,7 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \cdot C_{C_6H_{12}} - 2,770 \cdot 10^3 \cdot C_{CatEH_1} \quad (4.71)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с двумя молекулами гексена (деактивация катализатора), моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat(C_6H_{12})_2}}{dt} = 36,03 \cdot \exp \frac{-141265}{RT} \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 \quad (4.72)$$

Скорость образования/расходования гексена-1, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = & 2,146 \cdot 10^8 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - 1,309 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - \\ & - 27,7 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 \cdot C_{C_6H_{12}} - 27,7 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_6H_{12}} - 72,06 \cdot \exp \frac{-141265}{RT} \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_6H_{12}}^2 \end{aligned} \quad (4.73)$$

Скорость образования/расходования гексена-2, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = 3,799 \cdot 10^6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.74)$$

Скорость образования/расходования децена, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{C_{10}H_{20}}}{dt} = & 1,309 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} + 2,77 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_2H_4} - \\ & - 5,153 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \end{aligned} \quad (4.75)$$

Скорость образования тетрадецена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_{14}H_{28}}}{dt} = 27,7 \cdot C_{C_8H_{16}} \cdot C_{C_6H_{12}} + 5,153 \cdot 10^7 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \quad (4.76)$$

На рис. 67 изображены кривые с экспериментальными и расчетными данными реакции тримеризации этилена на примере эксперимента 4.

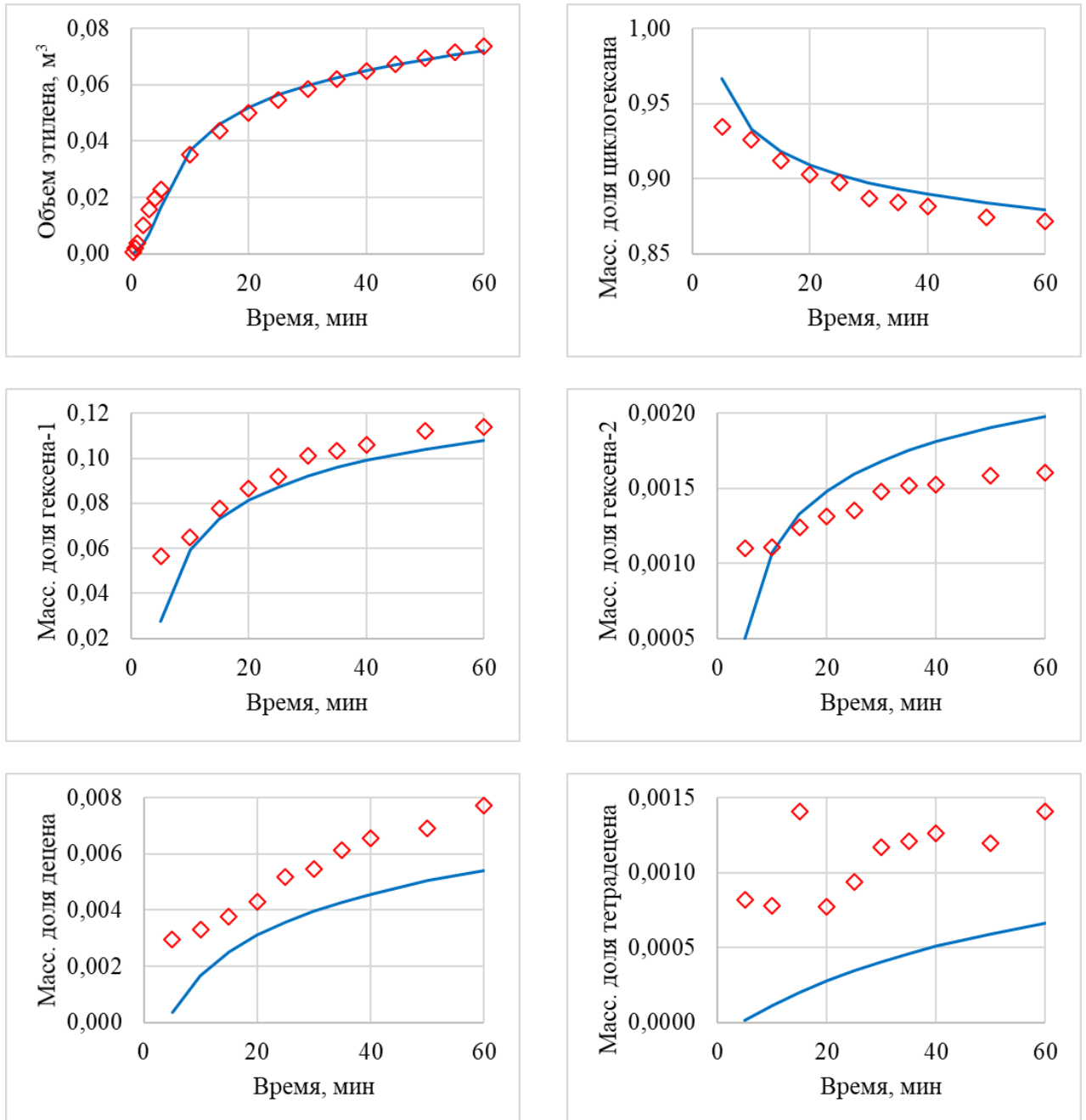


Рисунок 67 – Массовая доля компонентов в эксперименте 4

В целом можно отметить среднее качество описания системы. Наибольшие ошибки между расчетными и экспериментальными значениями соответствуют побочным продуктам с относительно низкой концентрацией. Низкое содержание в продуктах реакции, как правило, приводит к повышенным относительным ошибкам, обусловленным как погрешностью ГХ, так и усложнением математической обработки, требующей подбора адекватных весовых функций.

Стоит отметить, что остальные эксперименты отражают схожее качество описания. Лучше всего описывается общее поглощение этилена, концентрация целевого гексена-1 и расходования ЦГ, а выпадающие точки наблюдаются преимущественно для побочных продуктов. Таким образом, целесообразно рассмотреть возможность повышения точности модели.

Эксперименты при 90 °С демонстрируют практически линейное поглощение этилена, что отличается от поведения системы при более высоких температурах. Как отмечалось выше, это может быть обусловлено медленным протеканием стадий активации и дезактивации катализатора. Регрессия данных, имеющих одновременно два различных типа кривых, может вносить значимый вклад в увеличение ошибки, при описании всех экспериментов с помощью единой модели. Пример такой зависимости приведен на рис. 68.

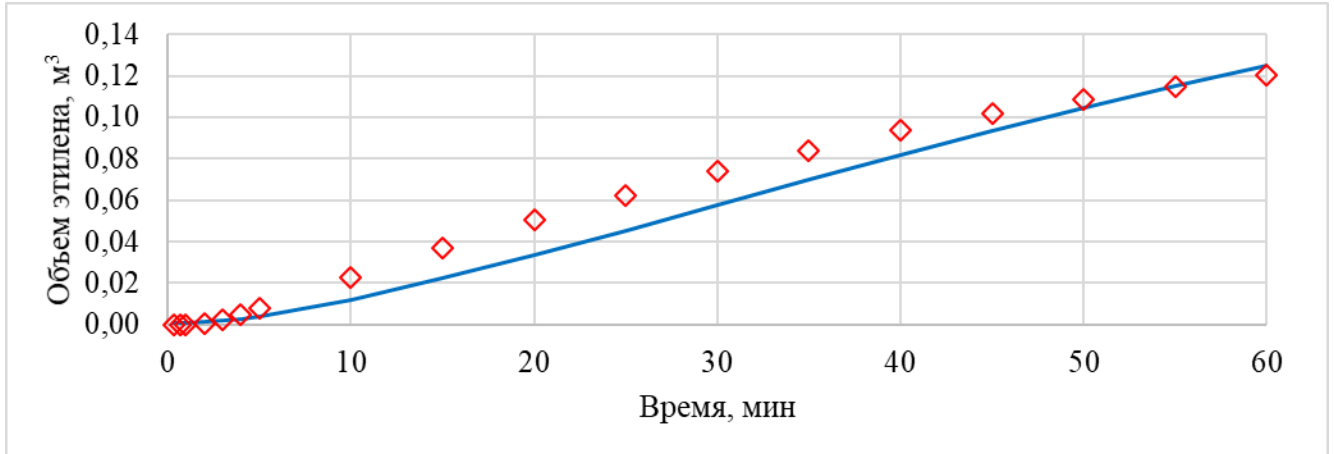


Рисунок 68 – Профиль этилена в эксперименте 2

В таблице 28, для информации, представлены среднеквадратичные ошибки и достоверности между экспериментальными и расчетными величинами кинетической модели.

Среднеквадратичная ошибка (RMS) показывает разницу между выходными значениями, предсказанными моделью и наблюдаемыми значениями:

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (Y_j - Y_j^{exp})^2} \quad (4.77)$$

где N – количество экспериментальных значений.

Достоверность (F-value) применяется для оценки соответствия описания модели исходным данным, то есть насколько хорошо модель описывает экспериментальные данные. Как правило, данный параметр используется для сравнения описания экспериментов несколькими моделями. Параметр рассчитывается по следующему уравнению:

$$F - value = \frac{\left(\frac{\text{Взвешанная сумма квадратов прогнозируемого значения}}{\text{Количество оцениваемых переменных}} \right)}{\left(\frac{\text{Взвешанная сумма квадратов отклонений}}{\text{Количество измеряемых оцениваемых переменных}} \right)} \quad (4.78)$$

Таким образом, наиболее корректные описания кинетической модели будут соответствовать экспериментам, имеющим меньшую среднеквадратичную ошибку и большую достоверность. Однако, критерия по значениям достоверности нет, поэтому данные таблицы 29 носят ознакомительный характер.

Таблица 29 – Среднеквадратичные ошибки и достоверности экспериментов

Номер эксперимента	Среднеквадратичная ошибка, 10^{-3}	Достоверность, 10^4
15	4,70	1,06
14	6,47	1,29
6	3,35	4,12
7	3,88	3,09
8	3,35	3,80
9	4,08	2,58
11	5,88	0,95
16	3,18	4,34
10	7,80	0,89
2	7,38	0,78
3	3,69	2,67
4	3,45	3,59
1	3,63	3,26
5	7,66	0,66
21	13,2	0,26
22	6,75	0,85
23	6,45	0,95
20	7,94	0,67
25	10,7	0,32
17	4,41	1,96
19	2,60	7,94
24	5,05	1,91
18	5,01	1,40
13	5,50	1,29
12	7,27	0,95

В таблице 29 приведены статистические данные результатов регрессионного анализа модели по измеряемым величинам, такие как взвешенная сумма квадратов отклонений, взвешенная сумма отклонений и стандартная ошибка.

Взвешенная сумма квадратов отклонений представляет собой остаточную сумму квадратов для каждой отдельной измеряемой переменной, взвешенную по наблюдаемым значениям:

$$\sum_{i=1}^{n_j} w_j (Q_{i,j} - P_{i,j})^2 \quad (4.79)$$

где n_j – количество экспериментов; w_j – весовая функция; $Q_{i,j}$ – экспериментальные данные в эксперименте j по параметру i ; $P_{i,j}$ – прогнозируемые данные в эксперименте j по параметру i .

Взвешенная остаточная сумма отклонений – это остаточная сумма отклонений, взвешенная по наблюдаемым значениям, для каждой измеряемой величины:

$$\sum_{i=1}^{n_j} w_j (Q_{i,j} - P_{i,j}) \quad (4.80)$$

Абсолютное стандартное отклонение отражает среднее отклонение для каждой из измеряемых величин, то есть то, насколько верно модель описывает экспериментально полученные данные:

$$\frac{1}{n_j} \sum_{i=1}^{n_j} |Q_{i,j} - P_{i,j}| \quad (4.81)$$

Результаты статистических данных регрессионного анализа модели по измеряемым величинам отражают абсолютное стандартное отклонение по объему поглощенного этилена, а также массовым долям децена, тетрадецена, гексена-1, гексена-2 и циклогексана (таблица 30).

Таблица 30 – Статистические данные результатов регрессионного анализа модели по измеряемым величинам

Наименование	Взвешенная сумма квадратов отклонений	Взвешенная остаточная сумма отклонений	Абсолютное стандартное отклонение
Объем этилена, м ³	$1,25 \cdot 10^{-1}$	$-0,11 \cdot 10^1$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля децена, кг/кг	$1,40 \cdot 10^{-4}$	$9,27 \cdot 10^{-2}$	$3,51 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля тетрадецена, кг/кг	$2,56 \cdot 10^{-3}$	$2,96 \cdot 10^{-1}$	$1,50 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля гексена-1, кг/кг	$1,61 \cdot 10^{-1}$	$-1,38 \cdot 10^{-1}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
Массовая доля гексена-2, кг/кг	$7,07 \cdot 10^{-5}$	$1,66 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля циклогексана, кг/кг	$1,31 \cdot 10^{-1}$	$-1,80 \cdot 10^{-1}$	$1,08 \cdot 10^{-2}$
Сумма	$4,19 \cdot 10^{-1}$	$-0,11 \cdot 10^1$	$3,52 \cdot 10^{-2}$

Наименьшая взвешенная сумма квадратов и остаточная сумма отклонений характерна для массовой доли децена, тетрадецена и гексена-1, так как изначально массовые доли этих веществ малы по сравнению с массовой долей гексена-1 и циклогексана.

Уточнение механизма реакции по результатам регрессии

По результатам регрессионного анализа и определения энергий активации было выявлено, что реакций 8 – 12 не вносят существенный вклад в селективность образования конечных продуктов. Поэтому был составлен уточненный-упрощенный механизм реакций тримеризации этилена (таблица 31), исключаяющий цикл образования хромациклонона и его побочных продуктов.

Таблица 31 – Уточненный механизм реакции тримеризации

Реакция 1	$PreCat \rightarrow Cat$	Активация катализатора
Реакции 2	$Cat + 2C_2H_4 \rightarrow CatC_4H_8$	Образование целевого и побочных продуктов реакции
Реакция 3	$CatC_4H_8 + C_2H_4 \rightarrow Cat + C_6H_{12} - 1$	
Реакция 4	$CatC_4H_8 + C_2H_4 \rightarrow Cat + C_6H_{12} - 2$	
Реакция 5	$CatC_4H_8 + C_6H_{12} \rightarrow Cat + C_{10}H_{20}$	
Реакция 6	$CatC_4H_8 + C_{10}H_{20} \rightarrow Cat + C_{14}H_{28}$	
Реакция 7	$Cat + 2C_6H_{12} \rightarrow Cat(C_6H_{12})_2$	Деактивация катализатора

На рис. 69 представлен уточненный механизм реакции тримеризации этилена. На цикле не отражены реакции активации и деактивации катализатора.

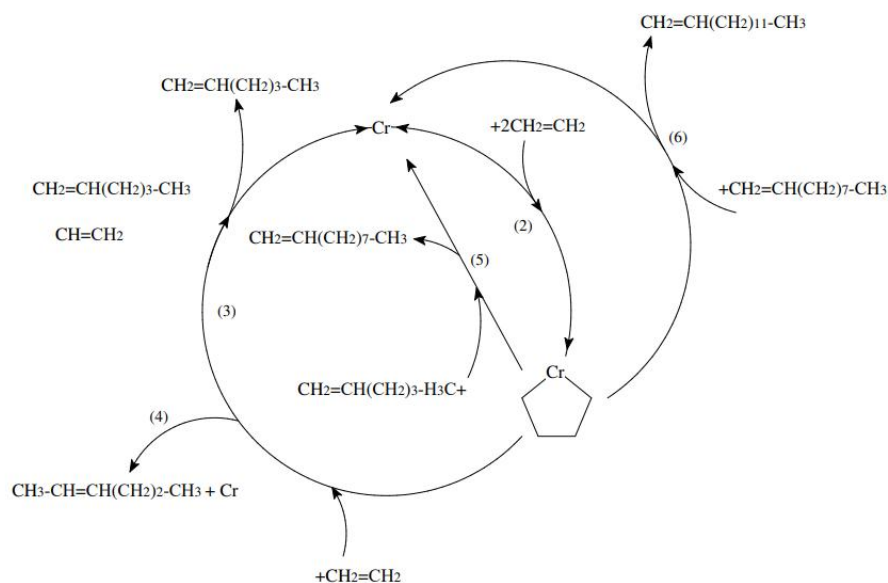


Рисунок 69 – Уточненный механизм реакции тримеризации этилена

По результатам регрессионного анализа экспериментальных данных, для определения константы скорости и энергии активации, были исключены эксперименты, которые не входят в диапазон 90 – 120 °С, так как экспериментов в этом диапазоне объективно недостаточно для корректного описания кинетических закономерностей в данном температурном интервале. Также, 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.

Константы скорости и энергии активации реакций №1 – 7, полученные в результате регрессионного анализа экспериментальных данных приведены в таблице ниже.

Таблица 32 – Константы скорости и энергии активации для реакций уточненного механизма

Реакция	90 – 105 °С		105 – 120 °С	
	k_i	E_a , кДж/моль	k_i	E_a , кДж/моль
1	$7,133 \cdot 10^{-2}$	-	$9,360 \cdot 10^{-2}$	-
2	$3,546 \cdot 10^7$	161,383	$8,378 \cdot 10^7$	149,371
3	$3,546 \cdot 10^8$	262,097	$8,378 \cdot 10^7$	140,744
4	$6,342 \cdot 10^6$	238,908	$1,487 \cdot 10^6$	132,825
5	$2,285 \cdot 10^7$	267,333	$5,361 \cdot 10^6$	148,457
6	$8,964 \cdot 10^7$	190,598	$2,162 \cdot 10^7$	167,222
7	$5,741 \cdot 10^1$	146,562	$1,804 \cdot 10^2$	203,646
Среднеквадратичная ошибка	$1,51 \cdot 10^{-2}$		$1,42 \cdot 10^{-2}$	
Достоверность	$5,10 \cdot 10^4$		$7,47 \cdot 10^4$	

Таким образом, суммарные скорости образования/расходования каждого компонента смеси, полученные аналогично уравнениям из предыдущего раздела приведены ниже.

Скорость активации неактивного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{PreCat}}{dt} = -k_1 \cdot C_{PreCat} \quad (4.82)$$

Скорость образования/расходования активного каталитического комплекса, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{Cat}}{dt} = & k_1 \cdot C_{PreCat} - k_2 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 + k_3 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} + k_5 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} + \\ & + k_6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} - k_7 \cdot C_{Cat(C_6H_{12})_2} \end{aligned} \quad (4.83)$$

Скорость расходования этилена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_2H_4}}{dt} = -2 \cdot k_2 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 - k_3 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - k_4 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.84)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с хромациклопентаном, моль/(л·с):

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CatC_4H_8}}{dt} = & k_2 \cdot C_{Cat} \cdot C_{C_2H_4}^2 - k_3 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - k_4 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - \\ & - k_5 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - k_6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \end{aligned} \quad (4.85)$$

Скорость образования/расходования каталитического комплекса, связанного с двумя молекулами гексена (деактивация катализатора), моль/(л·с):

$$\frac{dC_{Cat(C_6H_{12})_2}}{dt} = k_7 \cdot C_{Cat(C_6H_{12})_2} \quad (4.86)$$

Скорость реакции по гексену-1, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = k_3 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} - k_5 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - 2 \cdot k_7 \cdot C_{Cat(C_6H_{12})_2} \quad (4.87)$$

Скорость образования/расходования гексена-2, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_6H_{12}}}{dt} = k_4 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_2H_4} \quad (4.88)$$

Скорость образования/расходования децена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_{10}H_{20}}}{dt} = k_5 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_6H_{12}} - k_6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \quad (4.89)$$

Скорость образования тетрадецена, моль/(л·с):

$$\frac{dC_{C_{14}H_{28}}}{dt} = k_6 \cdot C_{Cat(C_4H_8)} \cdot C_{C_{10}H_{20}} \quad (4.90)$$

Подставляя значения предэкспоненциальных множителей и энергий активации в уравнения скоростей образования веществ, можно получить кинетическую модель, применимую для тримеризации этилена в нужном температурном диапазоне. Рассмотрим изменение качества описания экспериментальных данных на примере эксперимента 4 (рис. 70).

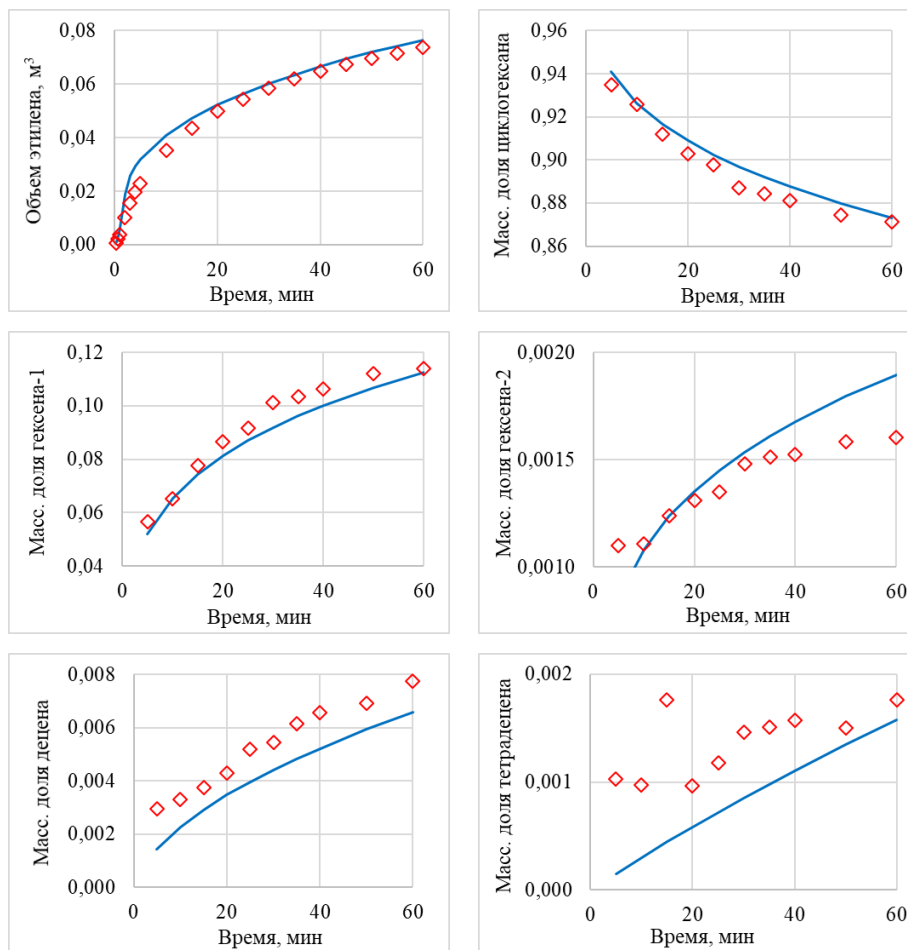


Рисунок 70 – Концентрации веществ на примере эксперимента 4

Можно отметить значительно улучшение точности расчета концентраций побочных продуктов. Анализируя результаты экспериментов №1, 3 и 5 (P – 19, 25 и 31 бар соответственно, C_{C_2} – 1,17 мг/л и T – 105 °С), можно предположить, что модель будет лучше описывать тримеризацию этилена при больших давлениях, так как наилучший прогноз модели замечен для экспериментов №3 и 5. Тоже можно сказать про эксперименты №22, 20 в которых температура и концентрации катализатора одинаковы. В таком случае модель лучше описывает эксперимент №22 с большим давлением (25 бар), чем эксперимент №20 с меньшим давлением (19 бар).

Основные показатели для сравнения качества описания приведены на рис. 71 для экспериментов 1, 3, 5.

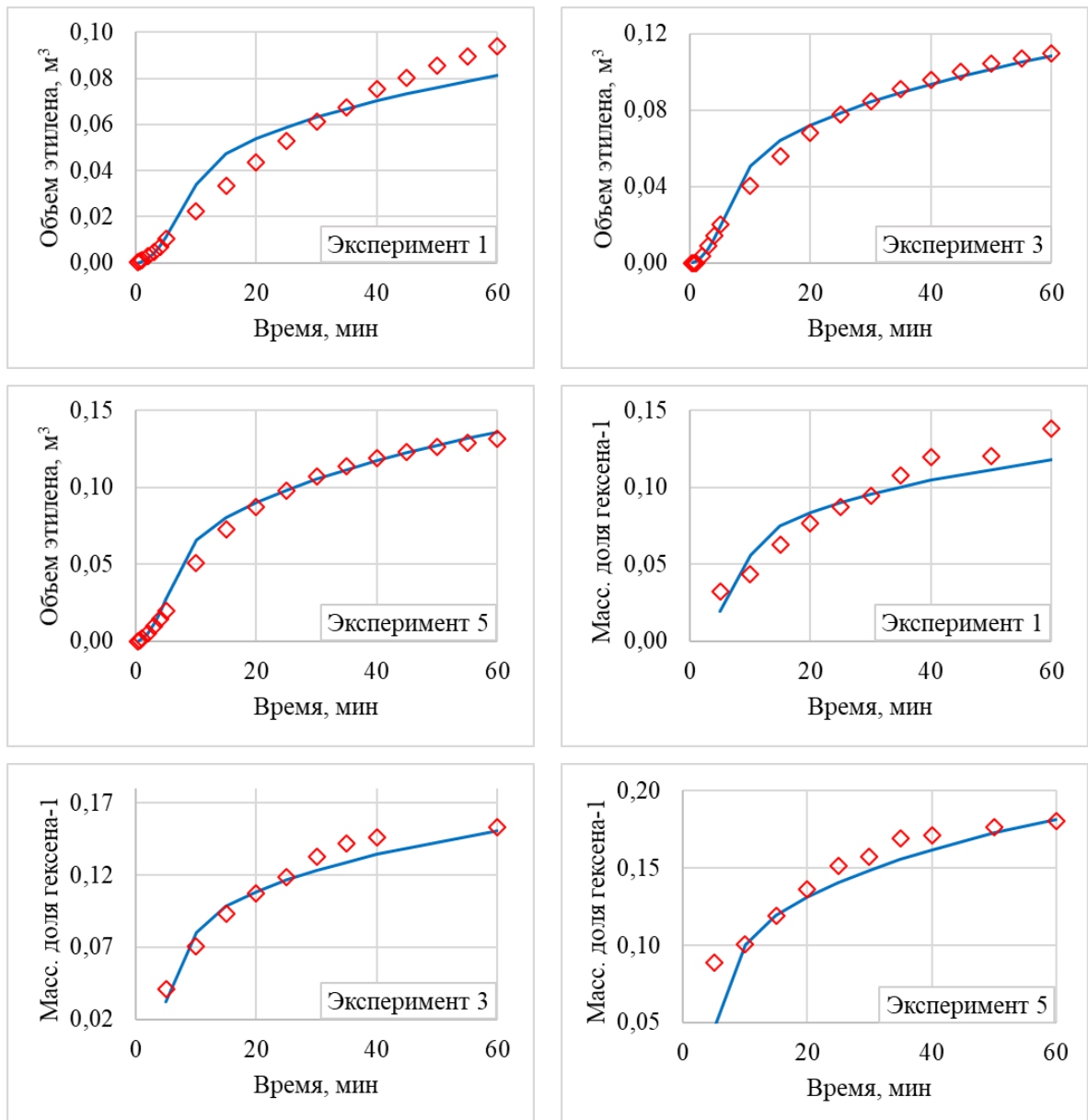


Рисунок 71 – Сравнение качества описания результатов экспериментов 1, 3, 5

В таблице 33 приведены статистические данные результатов регрессионного анализа модели с уточненным механизмом реакций по измеряемым величинам.

Таблица 33 – Статистические данные результатов регрессионного анализа модели с уточненным механизмом реакций по измеряемым величинам

Наименование	Взвешенная сумма квадратов отклонений	Взвешенная сумма отклонений	Абсолютное стандартное отклонение
90 °С – 105 °С			
Объем этилена	$3,33 \cdot 10^{-2}$	$-4,11 \cdot 10^{-1}$	$7,43 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля децена	$1,90 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-1}$	$1,77 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля тетрадецена	$6,86 \cdot 10^{-5}$	$3,93 \cdot 10^{-2}$	$3,37 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля гексена-1	$3,79 \cdot 10^{-2}$	$-2,03 \cdot 10^{-2}$	$7,93 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля гексена-2	$4,05 \cdot 10^{-5}$	$9,94 \cdot 10^{-3}$	$2,59 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля циклогексана	$5,00 \cdot 10^{-2}$	$-2,15 \cdot 10^{-1}$	$9,10 \cdot 10^{-3}$
Сумма	$1,23 \cdot 10^{-1}$	$-3,81 \cdot 10^{-1}$	$2,68 \cdot 10^{-2}$
105 °С – 120 °С			
Объем этилена	$4,85 \cdot 10^{-2}$	$-0,11 \cdot 10^1$	$7,78 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля децена	$2,16 \cdot 10^{-3}$	$2,13 \cdot 10^{-1}$	$1,43 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля тетрадецена	$8,57 \cdot 10^{-5}$	$3,41 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля гексена-1	$4,31 \cdot 10^{-2}$	$-2,23 \cdot 10^{-1}$	$7,34 \cdot 10^{-3}$
Массовая доля гексена-2	$3,87 \cdot 10^{-5}$	$-1,69 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$
Массовая доля циклогексана	$5,37 \cdot 10^{-2}$	$-2,53 \cdot 10^{-2}$	$8,19 \cdot 10^{-3}$
Сумма	$1,48 \cdot 10^{-1}$	$-0,11 \cdot 10^1$	$2,52 \cdot 10^{-2}$

Взвешенная сумма квадратов отклонений (0,123 – 0,148) и сумма отклонений (–0,011 – (–0,381)) по всем веществам меньше отклонений модели с расширенным перечнем реакций в 3 раза. Разбиение модели на два температурных диапазона позволило улучшить предсказание моделью объема этилена (взвешенная сумма квадратов уменьшилась с $1,25 \cdot 10^{-1}$ до $(3,33 – 4,85) \cdot 10^{-2}$) и массовых долей гексена-1 (уменьшение взвешенной суммы квадратов отклонений с $1,61 \cdot 10^{-1}$ до $(3,79 – 4,31) \cdot 10^{-2}$), циклогексана (уменьшение с $1,31 \cdot 10^{-1}$ до $(5,00 – 5,37) \cdot 10^{-2}$) и побочных продуктов. Редуцированная модель лучше прогнозирует массовую долю гексена-1, на что указывает уменьшение взвешенной суммы квадратов отклонений в 25 раз (с $2,60 \cdot 10^{-1}$ до $1,15 \cdot 10^{-2}$). Анализируя среднеквадратичные ошибки в таблицах выше, можно заключить, что кинетические модели с уточненным механизмом лучше описывают экспериментальные данные, чем модель с расширенным перечнем реакций, на 23,7 – 28,3 %.

4.4 Масштабирование реакционного процесса на основе уточненной кинетической модели

Исследование кинетических закономерностей каталитических комплексов и построение кинетических моделей в подавляющем большинстве случаев преследует практические цели по обеспечению процесса масштабирования разрабатываемой технологии до промышленного уровня и оптимизацию режима работы реакторного блока с учетом протекания побочных реакций, влияющих на экономику проектов и качество товарного продукта.

Расчеты, приведенные ниже, проводятся в Aspen Plus с применением настройки среды моделирования, описанной в разделе 4.1, за счет применения общего файла Aspen Properties. Для расчета примера промышленного реактора используется редуцированная модель для температурного диапазона 105 – 120 °С, поскольку она лучше описывает экспериментальные данные и соответствует температурному диапазону, в котором образующийся в виде побочного продукта полиэтилен находится преимущественно в растворенном виде.

Расчет проводился для реактора, аналогичного использованному для проведения процесса в проточном режиме. Производительность по гексену-1 в реакционной массе принята 1 т/ч. В данном случае подача этилена осуществляется по давлению в системе, а подача растворителя определяет время пребывания реакционной массы при фиксированном объеме аппарата. Расчетная схема представлена на рис. 72.

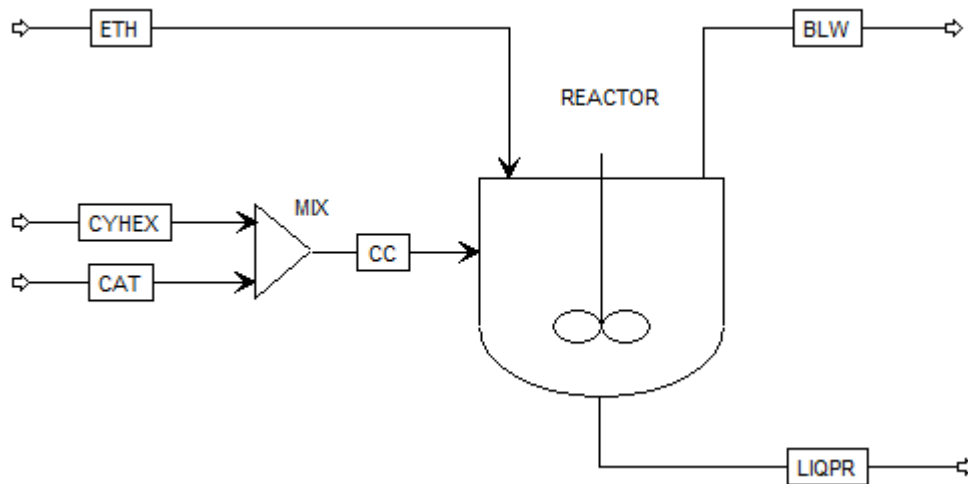


Рисунок 72 – Модель проточного реактора синтеза гексена-1

При расчете использовались следующие проектные спецификации (Design Specs):

- 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 (СУНEX) 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).

Необходимо отметить, что вариантов масштабирования может быть множество, в зависимости от преследуемых целей. Причем каждый из вариантов должен учитывать экономическую модель проекта, рассматриваемого к реализации. Так, например, при масштабировании может решаться либо задача поиска максимальной активности/производительности (в зависимости от влияния стоимости каталитического комплекса на экономику) либо баланса между производительностью системы и стоимостью реакторного оборудования (что эквивалентно времени пребывания реакционной массы). Стоит отметить, что цели масштабирования могут быть также связаны с организацией общей схемы технологии, разработка которой в данном случае не проводится. Детально такая работа представлена в [109] на примере концептуального ТЭО, выполненного в программной среде AspenOne для компании DuPont.

В данном случае, в качестве примера, предлагается максимизировать общую селективность варьируя давление, время пребывания реакционной массы, температуру синтеза и концентрацию каталитического комплекса. Задача многопараметрической оптимизации решалась методом последовательного квадратичного программирования (SQP, sequential quadratic programming). В процессе поиска решения варьировалось давление в диапазоне 1,5 – 3,0 МПа(и), время пребывания в диапазоне 0,1 – 3 ч, температура в диапазоне 105 – 120 °С и концентрация катализатора в диапазоне 1,16 – 3,50 мг_{Сг}/л. Результатом решения стала селективность среди продуктов 96,95 % при давлении 3 МПа(и), температуре 105,75 °С, времени пребывания по конденсированной фазе 0,1 ч и концентрации катализатора 1,16 мг_{Сг}/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 %.

Учитывая проведенный в проточном режиме опыт, показавший отсутствие влияния на активность при снижении оборотов мешалки до 400 мин⁻¹ в лабораторном реакторе (объемом 2 л с перемешивающим устройством якорного типа диаметром 70 мм и числом мощности N_p 0,6), можно оценить требуемые обороты для реактора объемом 3,15 м³ (примем

диаметр реактора 1 м и перемешивающее устройство типа Lightnin A-310 диаметром 700 мм и числом мощности N_p 0,3) через скорость диссипации энергии по формуле:

$$E_i = \frac{N_p \cdot N^3 \cdot d^5}{V} \quad (4.91)$$

где E_i – скорость диссипации энергии (Вт/кг); N_p – число мощности мешалки; N – число оборотов мешалки (мин⁻¹); d – диаметр мешалки (м); V – объем жидкой фазы (м³).

Таким образом, необходимое число оборотов мешалки составляет 150 мин⁻¹.

Для оценки необходимой поверхности теплообмена требуется определить коэффициент теплопередачи, который рассчитывается по формуле:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_j} + f_j + \frac{x}{k} + f_v + \frac{1}{h_i} \quad (4.92)$$

Где коэффициент теплоотдачи в рубашке и аппарате оценивается по модифицированному уравнению Sieder-Tate:

$$\frac{h_j D_e}{k} = 0,027 Re^{0,8} Pr^{0,33} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \left(1 + 3,5 \frac{D_e}{D_c} \right) \quad (4.93)$$

$$\frac{h_i D}{k} = 0,68 Re^{2/3} Pr^{1/3} \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{0,14} \quad (4.94)$$

где U – общий коэффициент теплопередачи, Вт/(м²·К); h_j и h_i – коэффициенты теплоотдачи в рубашке и внутри аппарата соответственно Вт/(м²·К); f_j и f_v – коэффициенты загрязнения со стороны рубашки и емкости соответственно Вт/(м²·К); x – толщина стенки (м); k – коэффициент теплопроводности Вт/(м·К); D , D_e и D_c – диаметр емкости, эквивалентный диаметр прохода в рубашке и диаметр по центру прохода рубашки (м); Re – число Рейнольдса; Pr – число Прандтля; μ и μ_w – динамическая вязкость в объеме и у стенки соответственно (сП).

Таким образом, если принять в качестве охлаждающей среды оборотную воду с температурой на 15 °С ниже температуры синтеза (чтобы не допустить значительного охлаждения на стенке и налипания побочного полимера), коэффициенты загрязнения по обеим сторонам $2 \cdot 10^{-4}$ м²·К/Вт и диаметр рубашки 1,1 м, то суммарный коэффициент теплопередачи составит 499 (Вт/м²·К). Необходимая площадь поверхности теплообмена определяется по основному уравнению теплопередачи:

$$Q = kF\Delta T \quad (4.95)$$

Требуемая площадь поверхности составляет 18,76 м². Поскольку при выбранных параметрах реактора площадь поверхности рубашки в контакте с жидкостью составляет 10,64 м², потребуется монтаж змеевика.

В результате полученные кинетические зависимости могут быть использованы для осуществления масштабирования как показано выше либо для расчетов и оптимизации

существующих аппаратов синтеза. Так, на рис. 73 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. Сравнение проводилось для условий проведения синтеза, соответствующих границам применимости модели и приведено в удельном виде – как соотношение текущего показателя к максимальному.

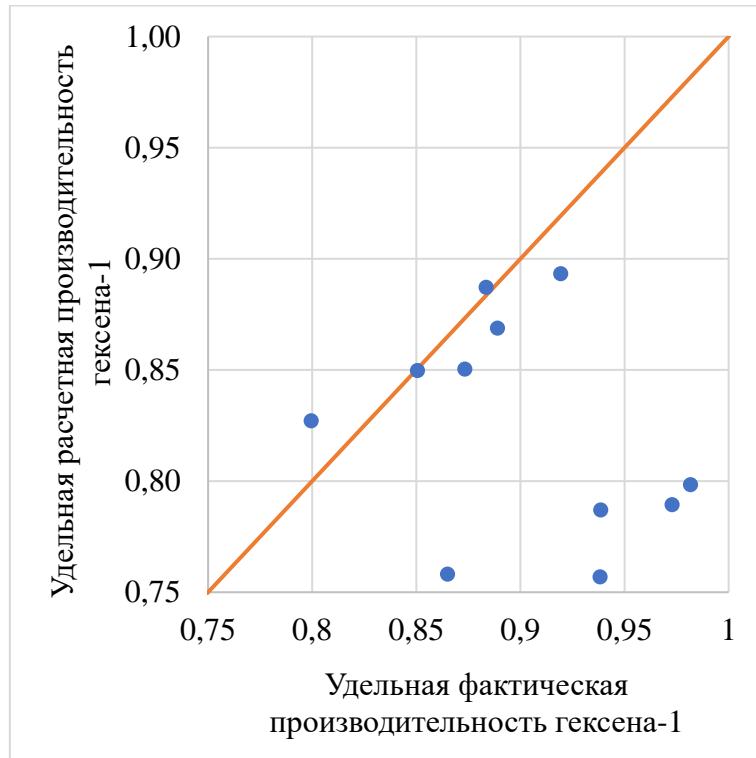


Рисунок 73 – Сравнение расчетных и экспериментальных показателей производительности по гексену-1

4.5 Выводы по главе 4

1. Настроена единая термодинамическая база в Aspen Properties для переноса свойств между Aspen Plus/ACM. В качестве EOS выбрана CPA с заменой расчёта жидкостных объёмов на метод COSTALD. Проведена регрессия бинарных параметров по двум независимым наборам данных (VLE и избыточные энтальпии смешения), что устранило множественность регрессионных решений. Разработана технологическая модель полупериодического лабораторного реактора, учитывающая равновесие газ-жидкость, протекание химических реакций.

2. Построен расширенный механизм превращений на основе цикла Бриггса с явным учётом стадий активации/деактивации каталитического комплекса и образования побочных продуктов.

3. Проведена регрессия экспериментальных данных для двух температурных диапазонов (90 – 105 °C и 105 – 120 °C) с отдельными наборами констант скорости и энергий активации, что повысило качество аппроксимации данных. Статистический анализ результатов расчёта говорит об удовлетворительном качестве описания экспериментальных данных.

Комплексная методика построения технологической модели, включающая настройку среды моделирования, построение динамической модели реактора, регрессию кинетических параметров по экспериментальным данным с последующей статистической обработкой результатов создаёт надёжную основу для использования результатов в инженерных расчётах и последующей оптимизации промышленных режимов процесса селективной тримеризации этилена.

Заключение

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 СРАКИ/1 и СРАКИ/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).

Благодарность

Автор выражает благодарность ПАО Сибур Холдинг за финансирование работы и разрешение на публикацию.

Список обозначений и сокращений

ЛАО	– линейные альфа-олефины
Cr(EN) ₃	– 2-этилгексаноат хрома (III)
АОС	– алюминийорганические соединения
ДМП / DMP	– 2,5-диметилпиррол
ДЭАХ	– диэтилалюминийхлорид
МАО / ММАО	– метилалюмоксан / модифицированный метилалюмоксан
ТГФ	– тетрагидрофуран
ТЭА / ТЕА	– триэтилалюминий
ДЭЦ / ZnEt ₂	– раствор диэтилцинка
TCE	– тетрахлорэтан
PR	– Peng-Robinson
VT / VTPR	– Volume-translated Peng-Robinson (VTPR)
SR	– Soave-Redlich-Kwong (SRK)
HS	– Hysys SRK
CS	– Chao-Seader
RP / REFPROP	– Reference Properties
CP / CPA	– Cubic Plus Association
SAFT	– Statistical Associating Fluid Theory, ассоциативный член в CPA
COSTALD	– Corresponding State of Liquid Density (используется как альтернатива расчёту мольного объёма)
VL	– liquid volume, мольный объём жидкой фазы
HP-NMR / ЯМР / ¹ H NMR / ¹³ C NMR	– ЯМР высокого давления (HP-NMR), ¹ H и ¹³ C ЯМР – методы спектроскопии
EPR	– электронный парамагнитный резонанс
EXAFS	– рентгеновская абсорбционная спектроскопия
UV-VIS	– УФ- спектроскопия в видимом спектре
ESI+	– масс-спектрометрия с ионизацией ESI
ATR-IR	– ИК-спектроскопия в режиме ATR

ГХ / GC	– газовая хроматография
ПИД	– пламенно-ионизационный детектор
ДТП	– детектор по теплопроводности
ppm	– parts per million, миллионная часть
СКО / RMS	– среднее квадратичное отклонение; RMS — среднее квадратичная ошибка
R^2	– коэффициент детерминации

Список литературы

1. Gupta P., Wilkes G., Sukhadia A., Krishnaswamy R., Lamborn M., Wharry S., Tso C., Deslauriers P.J., Mansfield T., Beyer F. Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene // *Polymer*, Vol. 46, No. 20, 2005. pp. 8819-8837, DOI: 10.1016/j.polymer.2005.05.137.
2. High Quality Comonomer Hexene-1. Complete Production Technology [Электронный ресурс] URL: <https://www.cnpc.com.cn/cnpc/lhdx/201507/5edf5af6386f470dbdb5f77b228bb54f/files/bad560ea9f604c9596d6d7db017cf7ff.pdf>
3. Flavell-While C. The Chemical Engineer. // *Chemical engineers who changed the World: Meet the Daddy*. 2012. pp. 52-54.
4. Alpha Olefin Market Size, Share & Trends Analysis Report By Product (1-Butene, 1-Octene, 1-Hexene), By Application (Polyethylene, Detergent Alcohol, Synthetic Lubricant), By Region, And Segment Forecasts, 2024 - 2030 [Электронный ресурс] URL: <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/alpha-olefins-market>.
5. Elvira O.C.G., Yoshio I. *Chemical Economics Handbook, Linear alpha-Olefins*. SRI Consulting, 2010. 78 pp.
6. Breuil P.-A. R., Magna L., Olivier-Bourbigou H. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes // *Catalysis Letters*, Vol. 145, 2015,. pp. 173-192, DOI: 10.1007/s10562-014-1451-x.
7. Agapie T. Selective ethylene oligomerization: Recent advances in chromium catalysis and mechanistic investigations // *Coordination Chemistry Reviews*, No. 255, 2011. pp. 861-880, DOI:10.1016/j.ccr.2010.11.035.
8. Falcke H., Holbrook S., Clenahan I., Carretero A.L., Sanalan T., Brinkmann T., Roth J., Zerger B., Roudier S., Sancho L.D. Best Available Techniques (BAT) Reference Document for the Production of Large Volume Organic Chemicals. Italy: JRC SCIENCE FOR POLICY REPORT, 2017. 693, doi:10.2760/77304 pp.
9. McGuinness D.S. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond // *Chemical Reviews*, Vol. 111, No. 3, DOI:10.1021/cr100217q 2011. pp. 2321-2341.
10. Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T.P. Continuous processes for the production of ethylene polymers and catalysts suitable therefor, US3300458A, 1963.

11. Aftalion F. *A History of the International Chemical Industry*. Philadelphia: University of Pennsylvania Press, 1991. 411 pp.
12. Salian S.M., Bagui M., Jasra R.V. Industrially relevant ethylene trimerization catalysts and processes // *Applied Petrochemical Research*, Vol. 11, 2021. pp. 267-279, DOI:10.1007/s13203-021-00279-7.
13. Bahri-Laleh N., Karimi M., Kalantari Z., Fallah., Hanifpour A., Nekoomanesh-Haghighi M. H₂ effect in Chevron–Phillips ethylene trimerization catalytic system: an experimental and theoretical investigation // *Polymer Bulletin*, Vol. 75, 2018. pp. 3555-3565, DOI: 10.1007/s00289-017-2228-3.
14. Reagan W.K., Pettijohn T.M., Freeman J.W., Benham E.A. *Process for olefin polymerization*, US5786431, 1998.
15. Rensburg W.J., Grove C., Steynberg J.P., Stark K.B., Huyser J.J., P.J. S. A DFT Study toward the Mechanism of Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization // *Organometallics*, Vol. 23, 2004. pp. 1207-1222, DOI:10.1021/om0306269.
16. Wass D.F. Chromium-catalysed ethene trimerisation and tetramerisation - breaking the rules in olefin oligomerization // *Dalton Transactions*, Vol. 8, 2007. pp. 816-819, DOI: 10.1039/b616291f.
17. Jabri A., Mason C.B., Sim Y., Gambarotta S., Burchell T.J., Duchateau R. Isolation of Single-Component Trimerization and Polymerization Chromium Catalysts: The Role of the Metal Oxidation State // *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 47, 2008, DOI: 10.1002/anie.200803434. pp. 9717-9721.
18. Manyik R.M., Walker W.E., Wilson T.P. A soluble chromium-based catalyst for ethylene trimerization and polymerization // *Journal of Catalysis*, No. 47, 1977. pp. 197-209. DOI:10.1016/0021-9517(77)90167-1.
19. Briggs J.R. The Selective Trimerization of Ethylene to Hex-1-ene // *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, Vol. 11, 1989. pp. 674-675. DOI:10.1039/C39890000674.
20. Yang Y., Kim H., Lee J., Paik H., Jang H.G. Roles of chloro compound in homogeneous [Cr(2-ethylhexanoate)₃/2,5-dimethylpyrrole/triethylaluminum/chloro compound] catalyst system for ethylene trimerization // *Applied Catalysis A: General*, Vol. 193, No. 1-2, 2000, DOI: 10.1016/S0926-860X(99)00416-0. pp. 29-38.
21. Kuhlmann S., Paetz C., Hagele C., Blann K., Walsh R., Dixon J.T., Scholz J., Haumann M., Wasserscheid P. Chromium catalyzed tetramerization of ethylene in a continuous tube reactor—Proof of concept and kinetic aspects // *Journal of Catalysis*, Vol. 262, No. 1, 2009, DOI:10.1016/j.jcat.2008.12.004. pp. 83-91.

22. Emrich R., Heinemann O., Jolly P.W., Krueger C., Verhovnik G.P.J. The Role of Metallacycles in the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene // *Organometallics*, Vol. 16, 1997. pp. 1511-1513, DOI:10.1021/om961044c.
23. Peitz S., Aluri B.R., Peulecke N., Mueller B.H., Woehl A., Mueller W., Al-Hazmi M.H., Mosa F.M., Rosenthal U. An Alternative Mechanistic Concept for Homogeneous Selective Ethylene Oligomerization of Chromium-Based Catalysts: Binuclear Metallacycles as a Reason for 1-Octene Selectivity? // *Chemistry. A European Journal*, Vol. 16, No. 26, 2010. pp. 7670-7676, DOI: 10.1002/chem.201000750.
24. Carter A., Cohen S.A., Cooley N.A., Murphy A., Scutt J., Wass D.F. High activity ethylene trimerisation catalysts based on diphosphine ligands // *Chemical Communications*, Vol. 8, 2002. pp. 858-859, DOI:10.1039/b201335e.
25. Morgan D.H., Schwikkard S.L., Dixon J.T., Nair J.J. The Effect of Aromatic Ethers on the Trimerisation of Ethylene using a Chromium Catalyst and Aryloxy Ligands // *Adv. Synth. Catal.* 2003. Vol. 345. pp. 939-942, DOI: 10.1002/adsc.200303070.
26. Zilbershtein T.M., Kardash V.A., Suvorova V.V., Golovko A.K. Decene formation in ethylene trimerization reaction catalyzed by Cr-pyrrole system // *Applied Catalysis A: General*, Vol. 475, 2014. pp. 371-378, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.01.051.
27. Overett M.J., Blann K., Bollmann A., Dixon J.T., Haasbrök D., Killian E., Maumela H., McGuinness D.S., Morgan D.H. Mechanistic investigations of the ethylene tetramerisation reaction // *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127, No. 30, 2005. pp. 10723-10730, DOI: 10.1021/ja052327b.
28. Blann K., Bollmann A., de Bod H., Dixon J.T., Killian E., Nongodlwana P., Maumela M.C., Maumela H., McConnell A.E., Morgan D.H., et al. Ethylene tetramerisation: Subtle effects exhibited by N-substituted diphosphinoamine ligands // *Journal of Catalysis*, Vol. 249, No. 2, 2007. pp. 244-249, DOI: 10.1016/j.jcat.2007.04.009.
29. Zoricak P., Brown S.J., Chisholm P.S. Continuous ethylene tetramerization process, US20150284303A1, 2012.
30. Kocen A.L., Brookhart M., Daugulis O. Palladium-catalysed alkene chain-running isomerization // *Chemical Communications*, Vol. 53, No. 72, 2017. pp. 10010-10013, DOI: 10.1039/C7CC04953F.
31. Licciulli S., Albahily K., Fomitcheva V., Korobkov I., Gambarotta S. A Chromium Ethylidene Complex as a Potent Catalyst for Selective Ethylene Trimerization // *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. 50, 2011. pp. 2346-2349, DOI: 10.1002/anie.201006953.

32. Venderbosch B., Oudsen J.-P.H., Wolzak L.A., Martin D.J., Korstanje T.J., Tromp M. Spectroscopic investigation of the activation of a chromium-pyrrolyl ethene trimerization catalyst // *ACS catalysis*, Vol. 9, No. 2, 2018. pp. 1197-1210, DOI: 10.1021/acscatal.8b03414.
33. Kuhlmann S. Selective Tri- and Tetramerization, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen, Dr.Eng. 2006.
34. Maumela M.C., Mogorosi M.M., Mokhadinyana M.S., Overett M.J., Blann K., Holzapfel C.W. Oligomerization of ethylene to mixtures of 1-hexene and 1-octene, EP2994444B1, 2014.
35. Хасбиуллин И.И. Селективная олигомеризация этилена в гексен-1 под действием растворимых комплексных соединений хрома (III), ФГБОУ ВПО «КНИТУ», Казань, Автореферат дисс. на соискание ученой степени к.х.н. 2013.
36. Jiang T., Zhang L., Gao J., Cao C. Hydrogen: efficient promoter for PNP/Cr (III)/MAO catalyzed ethylene tetramerization toward 1-octene // *Applied Petrochemical Research*, Vol. 6, No. 4, <https://doi.org/10.1007/s13203-016-0151-4> 2016. pp. 413-417.
37. Woodard W.M., Ewert W.M., Hensley H.D., Lashier M.E., Kreischer B.E., Cowan G.D., Freeman J.W., Franklin R.V., Knudsen R.D., Anderson R.L., Kallenbach L.R. Process for the trimerization of olefins, WO1999019280A1, 1999.
38. Alferov K.A., Belov G.P., Meng Y. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results // *Applied Catalysis A, General*, Vol. 542, 2017. pp. 71-124, DOI: 10.1016/j.apcata.2017.05.014.
39. Arteaga-Muller R., Tsurugi H., Saito T., Yanagawa M., Oda S., Mashima K. New tantalum ligand-free catalyst system for highly selective trimerization of ethylene affording 1-hexene: new evidence of a metallacycle mechanism // *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 131, No. 15, 2009. pp. 5370-5371, DOI: 10.1021/ja8100837.
40. Woehl A., Mueller W., Peulecke N., Mueller B.H., Peitz S., Heller D., Rosenthal U. Reaction kinetics of the ethene tetramerization catalyst system $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, $\text{Ph}_2\text{PN}(\text{iPr})\text{PPh}_2$ and MAO: The unexpected and unusual formation of odd-numbered 1-olefins // <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.09.026>, Vol. 297, No. 1, 2009. pp. 1-8, DOI: 10.1016/j.molcata.2008.09.026.
41. Walsh R., Morgan D.H., Bollmann A., Dixon J.T. Reaction kinetics of an ethylene tetramerisation catalyst // *Applied Catalysis A: General*, Vol. 306, 2006. pp. 184-191, DOI: 10.1016/j.apcata.2006.03.055.

42. Jeon J.Y., Park D.S., Lee D.H., Eo S.C., Park S.Y., Jeong M.S., Kang Y.Y., Lee J., Lee B.Y. A chromium precursor for the Phillips ethylene trimerization catalyst: (2-ethylhexanoate)₂CrOH // Dalton Transactions, Vol. 44, 2015. pp. 11004–11012, DOI: 10.1039/C5DT01203A.
43. Sydora O.L., Knudsen R.D., Baralt E.J. Preparation of an olefin oligomerization, Preparation of an olefin oligomerization, 2011.
44. Tang S., Liu Z., Yan X., Li N., Cheng R., He X., Liu B. Kinetic studies on the pyrrole–Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system // Applied Catalysis A: General, Vol. 481, No. 5, 2014. pp. 39-48, DOI: 10.1016/j.apcata.2014.04.006.
45. Yang Y., Liu Z., Cheng R., He X., Liu B. Mechanistic DFT Study on Ethylene Trimerization of Chromium Catalysts Supported by a Versatile Pyrrole Ligand System // Organometallics, Vol. 33, No. 10, 2014. pp. 2599-2607, DOI:10.1021/om500306a.
46. Skobelev I.Y., Panchenko V.N., Lyakin O.Y., Bryliakov K.P., Zakharov V.A., Talsi E.P. In Situ EPR Monitoring of Chromium Species Formed during Cr-Pyrrolyl Ethylene Trimerization Catalyst Formation // Organometallics, Vol. 29, 2021. pp. 2943-2950, DOI: 10.1021/om100215t.
47. Vidyaratne I., Nikiforov G.B., Gorelsky S.I., Gambarotta S., Duchateau R., Korobkov I. Angewandte Chemie International Edition, Vol. 48, 2009. pp. 6552–6556, DOI: 10.1002/anie.200900957.
48. Vadake K.S., Haveman D., Vidjayacoumar B., Korobkov I., Gambarotta S., Duchateau R. Effect of Cocatalysts and Solvent on Selective Ethylene Oligomerization // Organometallics, Vol. 34, No. 7, 2015. pp. 1203-1210, DOI: 10.1021/om501013m.
49. Sydora O.L. Oligomerization catalyst system and process for oligomerizing olefins, US8471085B2, 2013.
50. Toda S., Emoto H. Method for producing alpha-olefin low polymer, US20160362350A1, 2016.
51. Dixon J.T., Green M.J., Hess F.M., Morgan D.H. Advances in selective ethylene trimerisation – a critical overview // Journal of Organometallic Chemistry, Vol. 689, No. 23, 2004. pp. 3641-3668, DOI: 10.1016/j.jorganchem.2004.06.008.
52. Araki Y., Nakamura H., Nanba Y., Okano T. Process for producing α -olefin oligomer, US5856612A, 1999.
53. Luo H.K., Li D.G., Li S., Luo H.K. The effect of halide and the coordination geometry of chromium center in homogeneous catalyst system for ethylene trimerization // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, Vol. 221, No. 1-2, 2004. pp. 9-17, DOI: 10.1016/j.molcata.2004.05.037.

54. Mohamadnia Z., Ahmadi E., Farandpour A.S. Optimization of Effective Parameters on 1-Hexene Production from Ethylene Using Chromium/tris 2-Ethylhexanoate Catalyst // *Iranian Journal of Chemistry & Chemical Engineering*, Vol. 37, No. 2, 2018. pp. 79-93.
55. Eisch J.J., Hordis C.K. Organometallic compounds of Group III. XVI. Polar and stereochemical effects in the addition of triphenylaluminum to para-substituted diphenylacetylenes // *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 93, No. 12, 1971. pp. 2974-2981, DOI: 10.1021/ja00741a026.
56. Zilbershtein T.M., Nosikov A.A., Kochnev A.I., Lipskikh M.V., Golovko A.K. Enhancement of Catalytic Activity for Selective Oligomerization of Ethylene by Microwave Treatment // *Petroleum Chemistry*, Vol. 52, No. 4, 2012. pp. 253-260, DOI: 10.1134/S0965544112040123.
57. Zilbershtein T.M., Lenev D.A., Lipskikh M.V. Methods of preparing oligomers of an olefin, WO2016105227A1, 2016.
58. Alzamly A.H. The Role of Aluminate in the Activation of Catalytic Systems for Ethylene Oligomerization, Department of Chemistry Faculty of Science, University of Ottawa, PhD Thesis 2014.
59. Jabri A. Mechanism and Design of Homogeneous Heterobimetallic Early Metal-aluminum Alkyl Catalysts for Ethylene Trimerization and Polymerization, Department of Chemistry, University of Ottawa , Ottawa , PhD thesis 2009.
60. Jiang T., Ji R., Chen H., Cao C., Mao G., Ning Y. Effect of Alkylaluminum Activators on Ethylene Trimerization Based on 2,5-DMP/Cr(III)/TCE Catalyst System // *Chinese Journal of Chemistry*, Vol. 29, No. 6, 2011. pp. 1149–1153, DOI: 10.1002/cjoc.201190215.
61. Rabeah J., Bauer M., Baumann W., McConnell A.E.C., Gabrielli W.F., Webb P.B., Selent D., Bruckner A. Formation, Operation and Deactivation of Cr Catalysts in Ethylene Tetramerization Directly Assessed by Operando EPR and XAS // *ACS Catalysis*, Vol. 3, No. 1, 2012. pp. 95-102, DOI: 10.1021/cs300686m.
62. Muller W., Wohl A., Peitz S., Peulecke N., Aluri. B.R. M.B.H..H.D., Rosenthal U., Al-Hazmi M.H., Mosa F.M. A Kinetic Model for Selective Ethene Trimerization to 1-Hexene by a Novel Chromium Catalyst System // *ChemCatChem*, Vol. 2, 2010. pp. 1130 – 1142, DOI: 10.1002/cctc.201000052.
63. Zilbershtein T.M., Kardash V.V., Lipskikh M.V., Suvorova V.V., Golovko A.K. Kinetics of the ethylene trimerization reaction on a homogeneous chromium-pyrrole catalyst // *Petroleum Chemistry*, Vol. 52, No. 5, 2012. pp. 335-340, DOI: 10.1134/S096554411205013.

64. Köhn R.D., Haufe M., Kociok-Köhn G., Grimm S., Wasserscheid P., Keim W. Selective Trimerization of α -Olefins with Triazacyclohexane Complexes of Chromium as Catalysts // *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 39, 2000. pp. 4337–4339, DOI: 10.1002/1521-3773(20001201)39:233.0.CO;2-4.
65. Budzelaar P.H.M. Ethene trimerization at CrI/CrIII — A density functional theory (DFT) study // *Canadian Journal of Chemistry*, Vol. 87, 2009. pp. 832-837, DOI: 10.1139/V09-022.
66. Wöhl A., Müller W., Peitz S., Peulecke N., Aluri B.R., Müller B.H., Heller D., Rosenthal U., Al-Hazmi M.H., Mosa F.M. Influence of Process Parameters on the Reaction Kinetics of the Chromium-Catalyzed Trimerization of Ethylene // *Chemistry – A European Journal*, Vol. 16, 2010. pp. 7833 – 7842, DOI: 10.1002/chem.201000533.
67. Muller B.H., Peulecke N., Peitz S., Aluri B.R., Rosenthal U., Al-Hazmi M.H., Mosa F.M., Wohl A., Mller W. Activity Enhancement of a Catalyst System for the Selective Trimerization of Ethene to 1-Hexene by Modification of the Chromium to Chloride to Aluminium Ratio // *Chemistry – A European Journal*, Vol. 17, 2011. pp. 6935 – 6938, DOI: 10.1002/chem.201003463.
68. Gunasekara T., Kim J., Preston A., Medvedev G.A., Delgass W.N., Sydora O.L., Caruthers J.M., Abu-Omar M.M. Mechanistic Insights into Chromium-Catalyzed Ethylene Trimerization // *ACS Catalysis*, Vol. 8, No. 8, 2018. pp. 6810-6819, DOI: 10.1021/acscatal.8b00468.
69. Wang X., Shao H., Jiang T. Study on the Reaction Performance and Its Kinetics of Selective Continuous Ethylene oligomerization Catalyzed by PNSiP/Cr(III)/MMAO // *Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section)*, Vol. 38, No. 5, 2022. pp. 1102-1111, DOI: 10.3969/j.issn.1001-8719.2022.05.011.
70. Kuhlmann S., Dixon J.T., Haumann M., Morgan D.H., Ofili J., Spuhl O., Taccardi N., Wasserscheid P. Influence of Elevated Temperature and Pressure on the Chromium-Catalysed Tetramerisation of Ethylene // *Advanced Synthesis & Catalysis*, Vol. 348, No. 10-11, 2006. pp. 1200-1206, DOI: 10.1002/adsc.200606062.
71. Зильберштейн Т.М., Липских М.В., Носиков А.А., Несын Г.В. Способ полимеризации и сополимеризации олефиновых олигомеров, RU2430116C1, 2011.
72. Wang X., Wang Y., Ma J., He Q., Shao H., Li Y., Zhang J., Zhang Q., Liu Q., Jiang T. Performance and kinetics of silicon-bridged diphosphines/CrCl₃(C₄H₈O)₃/modified methylaluminumoxane catalyzed ethylene tri-/tetramerization in a continuous stirred tank reactor // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, No. 135, 2022. pp. 2441-2455, DOI: 10.1007/s11144-022-02255-1.
73. Elmore W.C. Ferromagnetic colloid for studying magnetic structures // *Physical Review*, Vol. 54, No. 4, 1938. DOI: 10.1103/PhysRev.54.309. P. 309.

74. Sharifi M.J., Fazlali A., Mahdaviani S.H., Soudbar D. Optimization of a new catalyst composition for trimerization of ethylene // *Polyolefins Journal*, Vol. 11, No. 4, 2024. pp. 219-223, DOI: 10.22063/POJ.2024.35534.1292.
75. П.С. Б. Основы технологии нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1965. 380 pp.
76. Xun W., Yating W., Jing M., Qihuan H., Huaiqi S., Yongrui L., Jingyi Z., Qian Z., Qian L., Tao J. Performance and kinetics of silicon-bridged diphosphines/CrCl₃(C₄H₈O)₃ modified methylaluminoxane catalyzed ethylene tri-/tetramerization in a continuous stirred tank reactor // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, Vol. 135, 2022. pp. 2441–2455, DOI:10.1007/s11144-022-02255-1.
77. Carlson E.C. Don't Gamble With Physical Properties For Simulations // *CHEMICAL ENGINEERING PROGRESS*, 1996. pp. 35-46.
78. Velho P., Lianga Xi., Macedo E., Gómez E., Kontogeorgis G. Towards a predictive Cubic Plus Association equation of state // *Fluid Phase Equilibria*, 2021. P. p. 540.
79. Thomson G.H., Brobst K.R., Hankinson R.W. An improved correlation for densities of compressed liquids and liquid mixtures // *AIChE Journal*, Vol. 28, No. 4, 1982. pp. 671, DOI: 10.1002/aic.690280420.
80. Sagdeev D.I., Fomina M.G., Mukhamedzyanov G.K., Abdulagatov I.M.J. Simultaneous measurements of the density and viscosity of 1-hexene + 1-decene mixtures at high temperatures and high pressures // *Journal of Molecular Liquids*, No. 197, 2014. pp. 160-170, DOI: 10.1016/j.molliq.2014.04.041.
81. Woycicki W.J. Excess enthalpies of binary mixtures containing unsaturated hydrocarbons // *Chem. Thermodyn.*, No. 16, 1984. pp. 219-224.
82. Jean-Noël J., Jun-Wei Q., Silvia L., Romain P. The impressive impact of including enthalpy and heat capacity of mixing data when parameterising equations of state. Application to the development of the E-PPR78 (Enhanced-Predictive-Peng-Robinson-78) model // *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 560, 2022. pp. 113456, DOI: 10.1016/j.fluid.2022.113456.
83. Bae H.K., Nagahama K., Hirata M. Measurement and correlation of high pressure vapor-liquid equilibriums for the systems ethylene-1-butene and ethylene-propylene // *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 14, No. 1, 1981. pp. 1-6, DOI:10.1252/JCEJ.14.1.
84. Laugier S., Richon D., Renon H.J. Ethylene + Olefin Binary Systems: Vapor-Liquid Equilibrium Experimental Data and Modeling // *Chem. Eng. Data*, No. 39, 1994. pp. 388-391, DOI: 10.1021/je00014a045.

85. Laugier S., Richon D.J. High-pressure vapor-liquid equilibria for ethylene + 4-methyl-1-pentane and 1-butene + 1-hexene // *Journal of Chemical and Engineering Data*, Vol. 41, No. 2, 1996. pp. 282-284, DOI: 10.1021/je9502509.
86. Vega-Maza D., Martin M.C., Trusler J.P.M., Segovia J.J. Heat capacities and densities of the binary mixtures containing ethanol, cyclohexane or 1-hexene at high pressures // *The Journal of Chemical Thermodynamics*, Vol. 57, 2013. pp. 550-557, DOI: 10.1016/j.jct.2012.07.018.
87. Gmehling J., Krentscher B. Excess Enthalpies of 12 Binary Liquid Mixtures Containing Cyclohexane at Elevated Temperatures and Pressures (up to 416 K and 1.9 MPa) // *ELDATA: The International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, Vol. 1, 1995. pp. 181-190.
88. Wang Z., Benson G.C., Lu B.C.Y. Excess molar enthalpies of binary mixtures of 1-hexene with some cyclic and aromatic hydrocarbons at 298.15K // *Thermochimica Acta*, Vol. 414, No. 1, 2004. pp. 31-33, DOI: 10.1016/j.tca.2003.10.010.
89. Segovia J.J., Martin M.C., Chamorro C.R., Villamanan M.A.J. Thermodynamics of Octane-Enhancing Additives in Gasolines: Vapor-Liquid Equilibrium of the Ternary Mixtures Methyl tert-Butyl Ether + Heptane + Benzene and Methyl tert-Butyl Ether + Benzene + 1-Hexene at 313.15 K // *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 43, No. 6, 1998. pp. 1021-1026, DOI: 10.1021/je980107q.
90. Wagner H., Lichtenthaler R.N. Excess properties of liquid cyclohexane/hydrocarbon mixtures. I. Experimental results of the excess enthalpy // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, Vol. 90, No. 1, 1986. pp. 65-68, DOI: 10.1002/bbpc.19860900110.
91. Cannas A., Marongiu B., Porcedda S. Thermodynamic properties of n-alkylbenzene+n-alkane or cyclohexane mixtures. Comparison with disquac predictions // *Thermochimica Acta*, Vol. 311, No. 1-2, 1998. pp. 1-19, DOI: 10.1016/S0040-6031(97)00364-X.
92. Diaz C., Tojo J.J. Isobaric Vapor-Liquid Equilibria of the Binary Systems Cyclohexane with o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, and Ethylbenzene at 101.3 kPa // *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 47, No. 5, 2002. pp. 1154-1158, DOI: 10.1021/je0103263.
93. Diaz C., Dominguez A., Tojo J. Phase Equilibria of the Binary Systems 1-Hexene with o-Xylene, m-Xylene, p-Xylene, Toluene, and Ethylbenzene at 101.3 kPa // *Journal of Chemical & Engineering Data*, Vol. 47, No. 4, 2002. pp. 867-871, DOI: 10.1021/je010295b.
94. Pacheco C.R.N., Ferreira F.J.P., Uller A.M.C. Gas solubility - experimental studies on nonpolar system // *World Congress III of Chemical Engineering*, 1986. pp. 104-107.

95. Zhuze T.P., Zhurba A.S. Solubilities of ethylene in hexane, cyclohexane and benzene under pressure // Nauch. Zap. Gos. Nauch.-Issledovatel. Proekt. Inst. Ugol. Rudn. Neft. Gaz. Prom., 1960. pp. 68-77.
96. Schmid B. Use of a Modern Group Contribution Equation of State for the Synthesis of Thermal Separation Processes // Ph.D. Thesis, Carl von Ossietzky University Oldenburg, 2011.
97. Sokolov V.I., Polyakov A.A. Solubility of Hydrogen in n-Decane, n-Tetradecane, 1-Hexene, 1-Pentene, 4- Octene, Isopropylbenzene, 1-Methylnaphthalene, and Decalin // Journal of Applied Chemistry of the USSR, Vol. 50, No. 6, 1977. pp. 1347-1349.
98. Vasilevskaya I.I., Naumova A.A., Polyakov A.A., Tyvina T.N., Fokina V.V. Phase and volumetric correlations in hydrogen-1-hexene, hydrogen-1-octene, and hydrogen-C15-C18 olefins systems // J Appl Chem USSR, Vol. 59, No. 6, 1986. pp. 1180-1183.
99. Berty T.E., Reamer H.H., Sage B.H.J. Phase behaviour in the hydrogen-cyclohexane system // Chem. Eng. Data, Vol. 11, No. 1, 1966. pp. 25-30, DOI: 10.1021/je60028a006.
100. Thompson R.E., Edmister W.C. Vapor-liquid equilibria in hydrogen - benzene and hydrogen - cyclohexane mixtures // AIChE Journal, Vol. 11, No. 3, 1965. pp. 457-461, DOI: 10.1002/aic.690110318.
101. Sagara H., Arai Y., Saito S. Vapor-liquid equilibria of binary and ternary systems containing hydrogen and light hydrocarbons // Journal of Chemical Engineering of Japan, Vol. 5, 1972. pp. 339-348, DOI:10.1252/JCEJ.5.339.
102. Williams R.B., Katz D.L. Hydrogen with ethylene, ethane, propylene, and propane // Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 46, No. 12, 1954. pp. 2512-2520, DOI: 10.1021/ie50540a033.
103. Karbalai-Ghassemi M.H., Grolier J.-P.E., Kehiaian H.V. Thermodynamics of binary mixtures containing alkenes: I enthalpies of mixing of n-alkenes with hydrocarbons and carbon tetrachloride // J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., Vol. 73, 1976. pp. 925-34.
104. Weber J.H. Vapor-liquid equilibria at atmospheric pressure: systems 2,2,5,- trimethylhexane - ethylbenzene and 1-octene - ethylbenzene // Industrial & Engineering Chemistry, Vol. 48, No. 1, 1956. pp. 134-136, DOI: 10.1021/ie50553a039.
105. Pittau B., Marongiu B., Porcedda S.J. Thermodynamics of binary mixtures containing alkenes. 1. Excess enthalpies of some alkenes and polyenes + n-heptane or cyclohexane mixtures // Journal of Chemical and Engineering Data, Vol. 37, No. 1, 1992. pp. 124-126, DOI: 10.1021/je00005a032.
106. Кульчаковский П.И., Ермолаев В.С., Саратовских С.Л., Файнгольд Е.Е., Седов И.В., Биктимиров А.А., Д.А. Л. Кинетическая модель селективной тримеризации этилена в

- гексен-1 на хром-пиррольном катализаторе // Катализ в промышленности, Vol. 24, No. 4, 2024. pp. 65-77, DOI:10.18412/1816-0387-2024-4-65-77.
107. Schwaab M. P.J.C. Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant // Chemical Engineering Science, Vol. 62, 2007. pp. 2750-2764, DOI:10.1016/j.ces.2007.02.020.
108. Dennis J.E. G.D.M..W.R.E. An adaptive nonlinear least squares algorithm // ACM Transactions on Mathematical Software, Vol. 7, No. 3, 1981. pp. 348-368. DOI: 10.1145/355958.355965.
109. Arthur A., Madden W., Percy R., Soliman E. Ethylene to Linear, Alpha Olefins (1-Hexene & 1-Octene) // Senior Design Reports (CBE), University of Pennsylvania, Vol. 52, 2013.
110. Touloupides V., Kanellopoulos V., Chatzidoukas C., Kiparissides C. Optimal Grade Transitions in an Industrial Slurry Phase Catalytic Olefin Polymerization Loop Reactor Series // Computer Aided Chemical Engineering, Vol. 29, 2011. pp. 587-591, DOI: 10.1016/B978-0-444-53711-9.50118-8.

Приложение

СИБУР

Общество с ограниченной
ответственностью
«СИБУР-Инновации»
(ООО «СИБУР-Инновации»)

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

**результатов научно-исследовательской работы и использования кинетической модели
при разработке и реализации технологии HEXSIB**

Настоящим актом подтверждается внедрение результатов научно-исследовательской работы Кульчаковского Петра Ивановича по теме «Разработка кинетической модели процесса селективной тримеризации этилена на хром-пиррольной каталитической системе» в разработку и промышленную реализацию технологии HEXSIB, принадлежащей ПАО «СИБУР Холдинг».

Основание: разработанная и верифицированная кинетическая модель селективной тримеризации этилена, описывающая влияние режимов работы и содержания примесей на технологические параметры процесса.

Содержание внедрения:

- Технологические расчёты реакторного блока и выбор оптимальных режимов работы на основе кинетической модели.
- Использование модели в цифровом двойнике для сценарного анализа режимов работы реакторного блока.
- Уточнение требований к качеству сырья по результатам анализа чувствительности каталитической системы.
- Применение материалов НИР при обучении персонала проекта.

Период внедрения: 2024 г. — 2025 г.

Место внедрения: проект HEXSIB, ПАО «СИБУР Холдинг».

УТВЕРЖДАЮ

Зарипов Ильназ Ильдарович
Генеральный директор

Кутушев Артем Ирекович
И.О. Руководителя Центра Моделирование



Казань 2025 г.