

М. С. Ахмедьянов, Р. А. Ахмедьянова, А. Г. Ликумович,
О. И. Гнездилов

МНОГОКРАТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СУЛЬФОКАТИОНИТА LEWATIT K-2425 В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ФРАКЦИИ ОКТЕНА-1 ОТ ВИНИЛИДЕНОВЫХ ОЛЕФИНОВ

Ключевые слова: октен-1, α -олефины, олигомеризация, полиэтилен.

Проведена селективная очистка фракции октена-1 от винилиденовых изомеров. В качестве метода очистки использована селективная олигомеризация винилиденовых углеводородов в более высококипящие олигомеры в присутствии катионообменных смол с последующей отгонкой непрореагировавших олефинов. Проведена оценка возможности многократного использования сульфокатионита Lewatit K-2425 в процессе очистки фракции октена-1.

Keywords: octene-1, α -olefin, oligomerization, polyethylene.

Conducted selective treatment fractions octene-1 from vinylidene isomers. As a method of cleaning used selective oligomerization vinylidene hydrocarbons in higher boiling oligomers in the presence of cation exchange resin, followed by distilling off the unreacted olefins. The estimation of the re-use sulfonic Lewatit K-2425 in the treatment process fraction octene-1.

Введение

Олефины занимают ведущее место в промышленности нефтехимического и химического синтеза и широко используются в производстве полиолефинов. Проблема синтеза высших линейных α -олефинов была эффективно решена благодаря успехам химии металлорганических соединений. В 70-х годах XX века были пущены первые промышленные установки синтеза олигомеров этилена [1-3].

Появление на рынке высших линейных α -олефинов от C_4 до C_{20+} и выше стимулировало разработку целого ряда новых нефтехимических продуктов с отличными потребительскими свойствами. Наибольшее количество линейных α -олефинов от C_4 до C_8 используется для производства ЛПЭНП, получаемого сополимеризацией этилена с высшими линейными α -олефинами при низком давлении и обладающего рядом преимуществ по сравнению с традиционными полиэтиленом высокого давления (ПЭВД) и полиэтиленом низкого давления (ПЭНД).

ЛПЭНП состоит из макромолекул полиэтилена, имеющих короткоцепные боковые ответвления из сомономеров – различных α -олефинов (бутен-1, гексен-1, октен-1), наличие которых способствует повышению физико-механических и других потребительских характеристик полимера [4]. Выбор условий сополимеризации, состава реакционной смеси и типов сомономеров и катализаторов позволяет варьировать состав и структуру получаемых сополимеров практически с любыми заданными свойствами.

Требования к высшим α -олефинам, используемым в качестве сомономеров в производстве полиолефинов касается, в первую очередь, изомерного состава олефинов. Для получения линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) требуются сомомеры с минимальным количеством олефинов винилиденовой структуры.

В связи с повышением требований к составу и чистоте высших α -олефинов особенно для процессов, использующих высокоактивные катализаторы,

разрабатываются эффективные способы глубокой очистки высших линейных α -олефинов от примесей.

Россия отстает в производстве ЛПЭНП. Одна из причин – в отсутствие производств гексена-1, октена-1 полимеризационной чистоты. В ОАО «Нижнекамскнефтехим» работает единственное производство α -олефинов, но их изомерный состав не отвечает требованиям, предъявляемым к сомономерам производства ЛПЭНП. Поэтому актуальна разработка очистки α -олефинов от изомеров винилиденовой структуры.

В основе очистки технической фракции C_8 α -олефинов производства ОАО «Нижнекамскнефтехим» от винилиденовых изомеров лежит более высокая реакционная способность углеводородов с винилиденовыми двойными связями [5,6].

В качестве метода очистки использована селективная олигомеризация винилиденовых углеводородов в более высококипящие олигомеры в присутствии катионообменных смол с последующей отгонкой непрореагировавших олефинов.

Характеристика исходных веществ

1. Фракция октена-1. $CH_2=CH-(CH_2)_5-CH_3$. Продукт термокаталитической олигомеризации этилена (ТУ 2411-057-05766801-96) завода олигомеров ОАО «Нижнекамскнефтехим». Прозрачная бесцветная жидкость со специфическим, выраженным запахом. $T_{кип}=121,3^\circ C$, $T_{пл}=-101,7^\circ C$, $\rho=0,717$ г/см³. Показатели октена-1, выпускаемого в ОАО «Нижнекамскнефтехим», по изомерному составу представлены в таблице 1.

2. Сульфокатионит Lewatit K-2425. Непрозрачные сферы темно-серого цвета диаметром 0,5-0,8 мм. Макропористый, диаметр пор 240 Å, общая обменная емкость 5,20 мг-экв/г, максимальная температура использования 130°C.

3. Ацетон. CH_3COCH_3 . ГОСТ 2768-60. Прозрачная жидкость с резким запахом. $T_{пл}=-95,35^\circ C$, $T_{кип}=56,24^\circ C$, смешивается с водой и органическими растворителями.

Таблица 1 – Показатели октена-1

Содержание	Значение
C ₈ , % мас., не менее	99,0
C ₆ и ниже, % мас., не более	0,5
C ₁₀ и выше, % мас., не более	0,5
Линейные α-олефины, % мольн., не менее	96,0
Винилиденвые олефины, % мольн., не более	3,0
Олефины с внутренней двойной связью, % мольн., не более	1,5
Парафины, % мас., не более	1,2

Методики проведения экспериментов

Реакция олигомеризации проводится в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и механической мешалкой, на водяной бане. В процессе реакции отбираются пробы реакционной массы, в которых методом ЯМР Н¹ спектроскопии определяется содержание изомеров по положению двойной связи.

По завершении реакции на воронке Бюхнера отфильтровывается катализатор от реакционной массы.

Реакционная масса C₈ перегоняется в колбе, снабженной холодильником, аллонжем, термометром при атмосферном давлении.

В качестве погона отбирается очищенная от винилиденвых углеводородов олефиновая фракция, а в кубе остаются олигомеры.

Методы анализа

ЯМР-спектры снимаются спектрометре «Avance 400» фирмы «Bruker» при следующих условиях: 90 градусный импульс длительностью 10 мкс, время повторения 7 с, число накоплений 32 скана, количество точек на спад свободной индукции (ССИ) 16К (K=1024), количество точек на спектре 32К, ширина развертки 6 кГц, экспоненциальное умножение ССИ Lb=0,2 Гц.

Обработка ЯМР-спектров

Концентрации октена-1 и его изомеров вычисляется по следующим формулам:

$$[a] = \{a / (a + b + c)\} * 100\%;$$

$$[b] = \{b / (a + b + c)\} * 100\%;$$

$$[c] = \{c / (a + b + c)\} * 100\%,$$

где a - CH₂=CH-R – октен-1, b – R-CH=CH-R – изомеры с внутренней двойной связью, c – CH₂=C(R)R¹ – винилиденвые изомеры.

В результате проведенных ранее экспериментов [7, 8] были найдены оптимальные условия процесса очистки фракции C₈ олефинов от винилиденвых углеводородов: T=80⁰C, концентрация катализатора 10 % мас., время реакции - 3 часа. Степень превращения винилиденвых углеводородов в этих условиях составила 94,66 %, а их содержание снизилось с 1,8 до 0,096 % мас. (таблица 2).

При использовании в качестве гетерогенного катализатора олигомеризации винилиденвых углеводородов катионообменной смолы неизбежно возникает вопрос о сохранении активности катали-

затора и возможности его многократного использования.

Таблица 2 – Содержание изомеров по положению двойной связи во фракции C₈ α-олефинов

Изомеры	Исходная фракция	Очищенная фракция
Линейные α-олефины, % мас.	97,31	98,99
Винилиденвые углеводороды, % мас.	1,8	0,096
С внутренней двойной связью, % мас.	0,89	0,914

С этой целью один и тот же образец катализатора после выделения его из реакционной массы фильтрованием без дополнительной обработки, многократно был использован для очистки фракции C₈ от винилиденвых олефинов методом олигомеризации в установленных оптимальных условиях.

Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что скорость превращения винилиденвых углеводородов на свежем катализаторе ниже, чем на катализаторе, используемом последующие три раза (рис.1). То есть увеличение продолжительности использования катализатора приводит к повышению его активности в реакции олигомеризации винилиденвых углеводородов. При этом в экспериментах с катализатором, повторно используемым последующие три раза, активность его сохраняется.

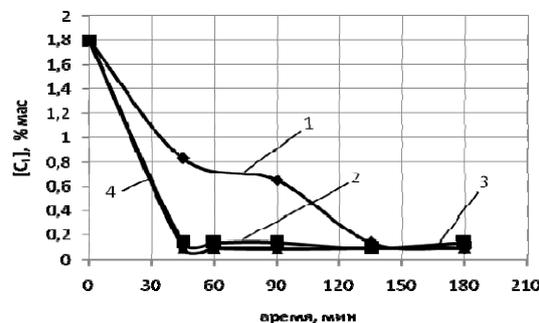


Рис. 1 – Зависимость концентрации винилиденвых изомеров [C₁] от времени реакции. T=80⁰C, [Kat]=10 % мас. Количество циклов использования катализатора: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4).

Однако, одновременно, по мере увеличения продолжительности процесса происходит снижение содержания ценного α-изомера (рис.2, табл.3) и повышение содержания изомеров с внутренней двойной связью (рис.3, табл.3).

Увеличение содержания изомеров с внутренней двойной связью может быть связано с тем, что сульфокатионит является макропористым катализатором. При проведении процесса в реакторе идеального смешения повторное использование катализатора приводит к тому, что часть сорбированного олефина не удаляется из пор катализатора и находится в каталитической зоне продолжительное время, достаточное для вовлечения в реакцию менее

активных α -изомеров и изомеров с внутренней двойной связью. Поэтому на практике нужно применять реактор идеального вытеснения, в котором обеспечивается полное вытеснение из пор катализатора олефина его свежими порциями.

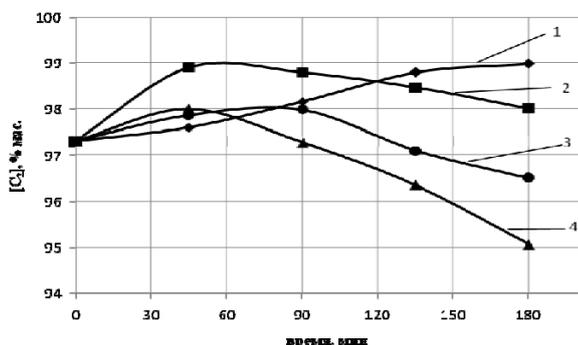


Рис. 2 – Зависимость концентрации октена-1 $[C_2]$ от времени реакции при использовании катализатора. $T=80^{\circ}C$, $[Kat]=10\%$ мас. Количество циклов: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4)

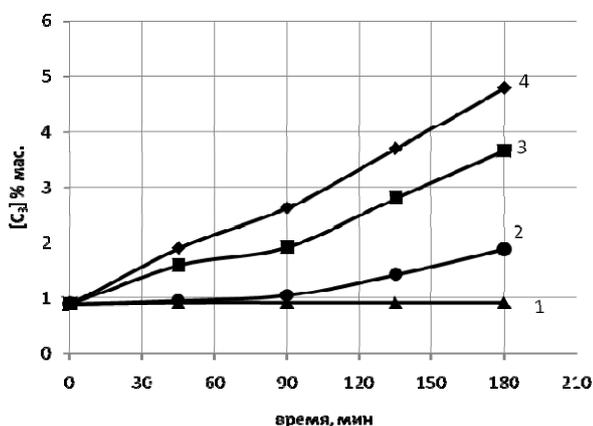


Рис. 3 – Зависимость концентрации изомеров с внутренней двойной связью $[C_3]$ от времени реакции при использовании катализатора. $T=80^{\circ}C$, $[Kat]=10\%$ мас. Количество циклов: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4)

Таблица 3 – Изменение содержания изомеров во фракции C_8 олефинов при многократном использовании катализатора. $T=80^{\circ}C$, $[Kat]=10\%$ мас.

№ цикла	Винилиденные изомеры, %мас.	Октен-1, % мас.	Изомеры с внутренней двойной связью, %мас.
1	0,096	98,99	0,91
2	0,097	98,02	1,88
3	0,093	96,5	3,66
4	0,098	95,06	4,8

Таким образом, оценена возможность многократного использования сульфокатионита Lewatit K-2425 в процессе очистки фракции октена-1 от винилиденных олефинов и показано, что активность катализатора сохраняется при его использовании в течение четырех циклов. Однако для обеспечения селективной олигомеризации винилиденных звеньев необходимо ограничить время пребывания фракции октена-1 в зоне катализатора и осуществлять процесс в непрерывном режиме.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 г., ГК № 16.740.11.0475.

Литература

- 1 Серебряков, Б.Р. Высшие олефины. Производство и применение / Б. Р. Серебряков [и др.]. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.
- 2 Веселовская, Е.В. Сополимеры этилена / Е.В. Веселовская [и др.]. – Л.: Химия, 1983. – 224 с.
- 3 Плаксунов, Т.К. Высшие линейные α -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение / Т.К. Плаксунов, Г.П. Белов, С.С. Потапов. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2008. – 292 с.
- 4 Уайт, Дж. Полиэтилен, полипропилен и другие полиолефины/ Уайт Дж., Чой Д.-С.-Петербург: Профессия, 2006.-250 с.
- 5 Ахмедьянов М.С. Очистка октена-1 от винилиденных изомеров методом этерификации/ М.С.Ахмедьянов, Р.А.Ахмедьянова, А.Г. Лиакумович, О.И. Гнездилов // Вестник казанского технологического университета. – 2010. – №12. – С. 527-529
- 6 Лаптев Т.Ю. Эпоксидирование высших альфа-олефинов гидропероксидом кумила/Э.В. Чиркунов, Х.Э. Харлампиди, // Вестник казанского технологического университета. – 2010. – №2. – С. 32-38
- 7 Ахмедьянов, М.С. Очистка промышленных фракций C_8 и C_{14} альфа-олефинов от винилиденных углеводородов/ М.С. Ахмедьянов, Р.А. Ахмедьянова, А.Т. Хайрутдинова, А.Г. Лиакумович // Тезисы докл. Межд. Конф-ии «Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений» – 5 Кирпичниковские чтения / КНИТУ.- Казань, 2009 г.-С. 69.
8. Akhmedyanov M.S. Vinilidene compounds Oligomerization catalyzed exchange resins as a method for cleaning octene-1 / Akhmedyanov M.S., Akhmedyanova R.A., Liakumovich A.G., Suleymanov R.// Book of abstracts International conference “Catalysis in organic chemistry” ICCOS / 2012.- Russia Moscow, 2012. - P. 97.