

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 металлоорганических 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 C4 до C20+ и выше стимулировало разработку целого ряда новых нефтехимических продуктов с отличными потребительскими свойствами. Наибольшее количество линейных α -олефинов от C4 до C8 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 C8 α -олефинов производства ОАО «Нижнекамск-нефтехим» 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. $\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$. Продукт термокаталитической олигомеризации этилена (ТУ 2411-057-05766801-96) завода олигомеров ОАО

«Нижнекамскнефтехим». Прозрачная бесцветная жидкость со специфическим, выраженным запахом. $T_{кип}=121,3^{\circ}\text{C}$, $T_{пл}=-101,7^{\circ}\text{C}$, $\rho=0,717\text{ г/см}^3$. 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 $240\text{ \AA}$, общая обменная емкость $5,20\text{ мг-экв/г}$, максимальная температура использования 130°C .

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

Таблица 1 – Показатели октена-1

Показатель	Значение
Содержание С8, % мас.	не менее 99,0
С6 и ниже, % мас.	не более 0,5
С10 и выше, % мас.	не более 0,5
Линейные α -олефины, % мольн.	не менее 96,0
Винилиденовые 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 ^1H спектроскопии определяется содержание изомеров по положению двойной связи. По завершении реакции на воронке Бюхнера отфильтровывается катализатор от реакционной массы. Реакционная масса С8 перегоняется в колбе, снабженной холодильником, аллонжем, термометром при атмосферном давлении. В качестве погона отбирается очищенная от винилиденовых 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) 16K ($K=1024$), количество точек на спектре 32K, ширина развертки 6 кГц, экспоненциальное умножение ССИ $L_b=0,2\text{ Гц}$.

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 - $\text{CH}_2=\text{CH-R}$ - октен-1, b - $\text{R-CH}=\text{CH-R}$ - изомеры с внутренней двойной связью, c - $\text{CH}_2=\text{C(R)R}_1$ - винилиденовые изомеры.

В результате проведенных ранее экспериментов [7, 8] были найдены оптимальные условия процесса очистки фракции С8 олефинов от винилиденовых углеводородов: $T=80^{\circ}\text{C}$, концентрация катализатора 10 % мас., время реакции - 3 часа. Степень превращения винилиденовых 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 винилиденовых углеводородов катионообменной смолы неизбежно возникает вопрос о сохранении активности катализатора и возможности его многократного использования.

Таблица 2 – Содержание изомеров по положению двойной связи во фракции С8 α -олефинов

Исходная фракция Очищенная фракция Линейные α -олефины, % мас. 97,31 98,99
Винилиденовые 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 С8 от винилиденовых олефинов методом олигомеризации в установленных оптимальных условиях. Результаты проведенных экспериментов свидетельствуют о том, что скорость превращения винилиденовых 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 винилиденовых углеводородов. При этом в экспериментах с катализатором, повторно используемым последующие три раза, активность его сохраняется. Рис. 1 – Зависимость концентрации винилиденовых изомеров [с1] от времени реакции. $T=800^{\circ}\text{C}$, [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 связи. 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 [с2] от времени реакции при использовании катализатора. $T=800^{\circ}\text{C}$, [Kat]=10 % мас. Количество циклов: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4)

Рис. 3 – Зависимость концентрации изомеров с внутренней двойной связью [с3] от времени реакции при использовании катализатора. $T=800^{\circ}\text{C}$, [Kat] =10 % мас. Количество циклов: 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4)

Таблица 3 – Изменение содержания изомеров во фракции С8 олефинов при многократном использовании катализатора. $T=800^{\circ}\text{C}$, [Kat] =10 % мас.

№ цикла	Винилиде-новые 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 винилиденовых олефинов и показано, что активность катализатора сохраняется при его использовании в течение четырех циклов. Однако для обеспечения селективной олигомеризации винилиденовых

звеньев необходимо ограничить время пребывания фракции октена-1 в зоне катализатора и осуществлять процесс в непрерывном режиме.