УДК 661.7

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛЬФА-ОЛЕФИНОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ЭТИЛЕНА НА ЦИРКОНИЙ СОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ

–––––––

STUDY OF THE MAIN REGULARITIES OF THE PROCESS OF ALPHA-OLEFINS MANUFACTURING BY OLIGOMERIZATION OF ETHYLENE ON A ZIRCONIUM-CONTAINING CATALYST

Ибрагимова Светлана Маратовна
магистр,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
MsSvetlanaMaratovna@gmail.com

Гайсина Лилия Ирековна
магистр,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
liliyagaisina@yandex.ru

Хамзин Юнир Азаматович
аспирант,
Уфимский государственный
нефтяной технический университет
yunirkh@bk.ru

Аннотация. В данной статье рассматривается олигомеризация этилена с целью получения альфа-олефинов, которые являются полупродуктами для синтеза моторных топлив.

Ключевые слова: олигомеризация, этилен, катализатор, изоолефин.

Ibragimova Svetlana Maratovna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
MsSvetlanaMaratovna@gmail.com

Gaysina Lilia Irekovna
Undergraduate,
Ufa state oil technical university
liliyagaisina@yandex.ru

Hamzin Yunir Azamatovich
Graduate student,
Ufa state oil technical university
yunirkh@bk.ru

Annotation. This article considers the oligomerization of ethylene in order to obtain alpha-olefins, which are intermediates of modern petrochemistry.

Keywords: oligomerization, ethylene, catalyst, iso-olefine.

В настоящее время становится известным все большее количество новых методов по получению этилена из природного газа. Олигомеризация этилена является одной из важнейших ступеней в синтезе моторных топлив по технологии gas-to-liquid, или сокращенно GTL [1, 2, 3].

В качестве целевых продуктов приоритетно получение изоалкенов, являющихся составляющими нынешних экологически безвредных моторных топлив. Вследствие этого большое внимание уделяется совершенствованию катализаторов олигомеризации этилена.

Природный газ укореняет свои позиции в сырьевой базе для производства моторных топлив, благодаря этому получают развитие новые технологии GTL.

Процесс окислительного пиролиза метана в этин, далее подвергающийся гидрированию с получением этилена и с последующей олигомеризацией этилена в жидкие продукты – один из примеров новых разработок [4]. Известен также другой метод получения этилена, заключающийся в окислительной димеризации метана [5].

В первой половине XX-го века Ипатьев В.Н. (компания UOP) высказал возможность олигомеризации этилена с применением твердого фосфорнокислотного катализатора в целях получения топлива [6].

В конце XX-го века Институт нефти во Франции разработал промышленный процесс «Димерсол» – олигомеризацию легких олефинов на гомогенном никельорганическом катализаторе. Альтернативным вариантом является процесс «Dimersol-E», в котором установка каталитического крекинга является источником этиленсодержащих газов, из которых можно получить бензин.

Олигомеризацией этилена получают не только моторные топлива, но и такие ценные нефтехимические полупродукты, как линейные альфа-олефины, являющиеся сырьем для целого ряда промышленных процессов. Моющие средства, полимеры, пластификаторы – вот неполный перечень того, что можно получить из альфа-олефинов.

Альфа-олефины могут выступать составляющими оксоспиртов, линейных алкилбензолов и альфа-олефинсульфонатов при получении моющих средств.

Сополимерами этилена являются низшие альфа-олефины, но в небольших количествах – 5–15 %.

Плюсы использования вышеуказанных добавок заключаются в улучшении термической устойчивости, увеличении температуры размягчения, твердости. К примеру, добавив всего 3 % гексена-1 к этилену, можно получить более высокие значения плотности и термической стойкости при сравнении с гомополимером этилена.

Для синтеза ЛПВД в газовой фазе чаще всего используют бутен-1 и гексен-1, в то время как октен-1 – для синтеза ЛПНД в жидкой фазе.

Альфа-олефины (C_6–C_{10}) подвергаются гидроформилированию в целях получения спиртов с нормальным строением, которые затем при реакции с фталевым ангидридом образуют эфиры.

Продукт олигомеризации децена-1 является базовым компонентом синтетических смазочных масел. Бесспорно, что синтетические масла стоят дороже минеральных, но это компенсируется их более ценными свойствами, проявляющимися даже при низких температурах.

Фирмы Shell, Amoco и Shevron, используя Shop-процесс, выпускают линейные альфа-олефины в промышленном масштабе.

Наиболее желаемые компоненты находятся в ряду C_6–C_{18}, именно на них направлены опытные работы ученых по увеличению их количества в смеси. Компания Philips Petroleum стала первооткрывателем в методике «сшивания» между собой молекул этилена с получением гексена. Новаторство представляет собой одностадийный процесс превращения этилена в гексен-1.

На полную мощность работает российский комплекс по получению альфа-олефинов в г. Нижнекамске. В Казани на предприятии «Оргсинтез» и на заводе пластмасс в Ставрополье есть установки димеризации этилена.

При проведении гетерогенной олигомеризации пропена и бутенов в промышленном масштабе в качестве катализатора используют фосфорную кислоту, которая нанесена на твердый носитель [7].

Однако наряду с достоинствами данного катализатора, такими как высокая активность и селективность, присутствует также ряд недостатков, а именно – склонность к спеканию, дезактивация, сложность утилизации.

Помимо фосфорно-кислотного катализатора в процессе олигомеризации применяют микропористый цеолит HZSM-5 [8].

Существует множество вариантов различных катализаторов описанного процесса – цеолитсодержащие системы, аморфные алюмосиликаты, катионообменные смолы, а также нанесенные кислотные катализаторы, такие как сульфатированные оксиды циркония и титана, нанесенные гетерополикислоты [9].

Исследования показали, что с наибольшим выходом высших альфа-олефинов олигомеризация этилена протекает на бифункциональных катализаторах – соединениях никеля на кислотных носителях.

В научных работах чаще всего упоминаются Ni-содержащие цеолиты и аморфные алюмосиликаты, оксиды и соли никеля (II) на оксидах кремния и алюминия, титана и циркония [10].

В ходе олигомеризации микропоры цеолитов и анион-модифицированных оксидов металлов блокируются тяжелыми продуктами, что ведет к дезактивации катализатора. Это является основным недостатком данного вида катализаторов.

Фирма Shell разработала катализаторы, представляющие собой композиции, получаемые в результате взаимодействия солей никеля (II) алкил-, арил- или циклоалкилфосфиновых кислот, или их щелочных солей в присутствии восстановителя (боргидрида щелочного металла). Эта разработка пользуется большим вниманием.

США запатентовали способ приготовления вышеописанных катализаторов – они представляют собой растворы в полярных растворителях, которые содержат гетероатомы (пат. США 3676523).

Одну из новейших разработок представила фирма Montedison – цирконийсодержащие катализаторы олигомеризации этилена, которые получают реакцией сесквихлорида этилалюминия с алкоксидами, амидами или ацетилацетонатом циркония.

Преимуществом цирконийсодержащих катализаторов перед титансодержащими является более благоприятный температурный режим (40–100 ºС), протекание процесса в несольватирующих растворителях.

Таким образом, на сегодняшний день опубликовано множество научно-исследовательских работ по созданию новых гетерогенных катализаторов, которые обладают максимальной активностью, селективностью и стабильностью действия.

Настоящая работа посвящена изучению процесса олигомеризации этилена с получением изоолефинов на цирконийсодержащем катализаторе.

Целью исследовательской деятельности является изучение кинетических закономерностей олигомеризации этилена на цирконийсодержащем катализаторе.

Из намеченной цели вытекает ряд задач:

1. Изучение закономерности влияния параметров процесса олигомеризации на конверсию этилена, выход и состав продуктовой массы.
2. Изучение кинетики процесса при использовании цирконийсодержащего катализатора.
3. Выведение закономерностей, наблюдающихся между молекулярно-массовым распределением продуктов олигомеризации и параметрами процесса.
4. Калькуляция затрат, направленных на проведение исследования.

Литература:

1. Каримова А.Р., Ширияздaнов Р.Р., Давлетшин А.Р., Махмутова О.Н., Теляшев Э.Г., Рахимов М.Н. Процессы XTL. Технологические аспекты переработки ископаемого и возобновляемого углеводород содержащего сырья на основе процесса Фишера-Тропша. Сообщение 1. Сырьевая база и каталитические основы процесса Фишера-Тропша // Башкирский химический журнал. – 2016. – Т. 23. № 2. – С. 71–81.
2. Каримова А.Р., Ипатова Е.А., Абдюшев Р.Р., Хамзин Ю.А., Давлетшин А.Р., Ширияздaнов Р.Р. Проблемы и перспективы переработки попутных нефтяных газов // Нефтегазохимия. – 2015. – № 1. – С. 17–20.
3. Suzuki S., Sasaki T., Kojima T. New prosess development of natural gas conversion technology to liquid fuels via OCM reaction // Energy and Fuels. – 1996. – V. 10. – P. 531–536.
4. Попов В.Г. Синтез компонентов моторных топлив и олефинов для ПАВ ди- и олигомеризацией пропилена и этилена // Химическая промышленность. – 1993. – № 5. – С. 37–40.
5. Chauvin Y., Commereuc D., Hugues F. Nickel-based heterogeneous catalysts for olefin oligomerization // Applied Catalysis. – 1988. – V. 42. – № 2. – P. 205–216.
6. Sean C., Gattis S.C., P.E., Edward P.E. The ECLAIRS Process for Converting Natural Gas to Hydrocarbon Liquids // SYNFUELS International Inc. 2004. – URL : http://www.synfuels.com
7. Меньщиков В.А., Чекрий П.С., Апельбаум А.Л. Каталитическая окислительная димеризация метана в этилен // Химическая промышленность. – 1993. – № 5. – С. 28–31.
8. Терентьев Г.А., Тюков В.А., Смоль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов : учеб. пособ. – М. : Химия, 1989. – 315 с.
9. Coelho A., Caeiro G., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Ribeiro F.R. 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions // Fuel. – 2013. – V. 111. – P. 449–460.
10. Zhang Q., Dala Lana I.G. An analysis of mass transfer and kinetics during ethylene oligomerization over nickel/sulfated alumina catalyst in a slurry reactor Chemical Engineering Science. – 1997. – V. 52. – № 21/22. – P. 4187–4195.

References:

1. Karimova A.R., Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Makhmutova O.N., Telyashev E.G., Rakhimov M.N. XTL processes. Technological aspects of processing of fossil and renewable hydrocarbon of containing raw materials on the basis of Fischer-Tropsh's process. Message 1. Source of raw materials and catalytic bases of process of Fischer-Tropsh // Bashkir chemical magazine. – 2016. – T. 23. No. 2. – P. 71–81.
2. Karimova A.R., Ipatova E.A., Abdyushev R.R., Hamzin Yu.A., Davletshin A.R., Shiriyazdanov R.R. Problems and prospects of processing of associated oil gases // Oil and gas chemistry. – 2015. – No. 1. – P. 17–20.
3. Suzuki S., Sasaki T., Kojima T. New prosess development of natural gas conversion technology to liquid fuels via OCM reaction // Energy and Fuels. – 1996. – V. 10. – P. 531–536.
4. Popov V.G. Synthesis of components of motor fuels and olefins for di's surfactant and an oligomerization of propylene and ethylene // Chemical industry. – 1993. – No. 5. – P. 37–40.
5. Chauvin Y., Commereuc D., Hugues F. Nickel-based heterogeneous catalysts for olefin oligomerization // Applied Catalysis. – 1988. – V. 42. – No. 2. – P. 205–216.
6. Sean C., Gattis S.C., P.E., Edward P.E. The ECLAIRS Process for Converting Natural Gas to Hydrocarbon Liquids // SYNFUELS International Inc. 2004. – URL : http://www.synfuels.com
7. Menshchikov V.A., Chekry P.S., Apelbaum A.L. Catalytic oxidizing dimerization of methane in ethylene // Chemical industry. – 1993. – No. 5. – P. 28–31.
8. Terentyev G.A., Tyukov V.A., Smol F.V. Motor fuels from alternative raw material resources: studies manual. – M. : Chemistry, 1989. – 315 p.
9. Coelho A., Caeiro G., Lemos M.A.N.D.A., Lemos F., Ribeiro F.R. 1-Butene oligomerization over ZSM-5 zeolite: Part 1 – Effect of reaction conditions // Fuel. – 2013. – V. 111. – P. 449–460.
10. Zhang Q., Dala Lana I.G. An analysis of mass transfer and kinetics during ethylene oligomerization over nickel / sulfated alumina catalyst in a slurry reactor Chemical Engineering Science. – 1997. – V. 52. – No. 21/22. – P. 4187–4195.