

УДК 541.64:547.313.1:546.831

ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫХОДА ГЕКСЕНА-1 В ПРОЦЕССЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 1993 г. П. Е. Матковский, В. И. Иржак, В. Н. Мельников

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., Ногинский р-н, п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 15.04.92 г.

Проведен анализ кинетической модели процесса олигомеризации этилена на цирконийсодержащих комплексных катализаторах. Зависимость молярной доли индивидуальных высших альфа-олефинов N_i от числа звеньев в молекуле i продукта описывается показательной функцией $N_i = ab^i$. Установлено, что зависимость массовой доли гексена-1 (тримера – W_3) в продуктах олигомеризации этилена от вероятности роста цепи $b = k_p / (k_p + k_n)$ имеет экстремальный вид; $(W_3)_{max}$ не может превышать 27 масс. %. Аналогичный вид имеют зависимости W_i от b и для любого $i > 3$. Массовая доля бутена-1 ($i = 2$) при уменьшении b от 1 до 0 монотонно возрастает от 0 до 100 масс. %. Это значит, что селективная димеризация этилена в бутен-1 может быть реализована, тогда как селективное получение гексена-1 и других альфа-олефинов методами каталитической три- и, соответственно, олигомеризации этилена невозможно. Приводятся экспериментальные данные, подтверждающие сделанные теоретические оценки.

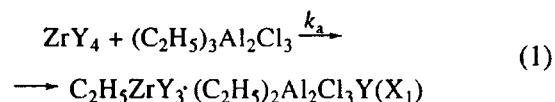
Высшие линейные альфа-олефины использующиеся в качестве исходного сырья при получении различных поверхностно-активных соединений (моющих препаратов, флотоагентов, эмульгаторов, пенообразователей, присадок), компонентов синтетических масел и многих других продуктов [1]. Бутен-1, а в последние годы и гексен-1 стали использоваться в процессах газофазного получения линейного ПЭ средней и низкой плотности [2, 3]. В связи с этим возникла проблема селективного получения указанных альфа-олефинов полимеризационной степени чистоты из этилена. К настоящему времени процесс получения бутена-1 методом высокоселективной каталитической димеризации этилена разработан [4, 5]. Процессы высокоселективной каталитической тримеризации этилена в гексен-1 неизвестны и нет информации о принципиальной возможности их создания. Обычно гексен-1 получают наряду с другими альфа-олефинами в процессе олигомеризации этилена на комплексных металлокомплексах катализаторах (КМК). При этом массовая доля тримера этилена W_3 в продуктах олигомеризации при изменении природы катализатора и условий олигомеризации может существенно изменяться. Предельно возможное содержание тримера $(W_3)_{max}$ неизвестно.

Цель настоящего исследования – теоретическая оценка $(W_3)_{max}$ и экспериментальное выявление условий каталитической олигомеризации этилена, при которых $(W_3)_{max}$ реализуется.

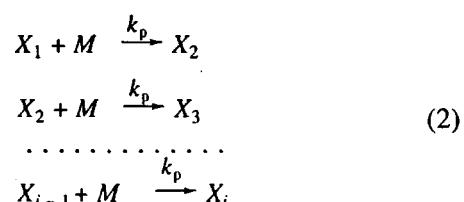
Кинетическая модель олигомеризации

В соответствии с литературными данными [1, 6 - 19], олигомеризация этилена на титан- и цирконийсодержащих КМК в среде ароматических растворителей при 40 - 100°C приводит к образованию смеси альфа-олефинов C_4-C_{30} с четным числом атомов углерода в цепи и включает следующие стадии.

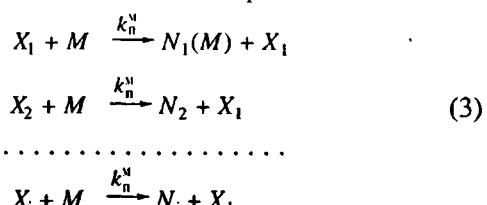
1. Образование активных центров X_1 в результате алкилирования соединения циркония $ZrY_4(A)$ сесквиэтилалюминийхлоридом (B):



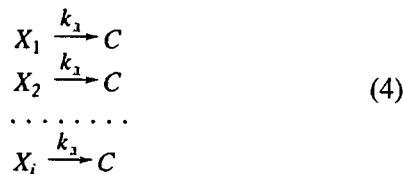
2. Рост цепи путем многократного внедрения этилена (M) по связи $Zr-C$ в активных центрах X_1, X_2, \dots, X_i :



3. Передача цепи на мономер:



4. Гибель (дезактивация) активных центров:



Здесь k_a , k_p , k_n^u , k_n – константы скорости реакций алкилирования, роста цепи, передачи цепи на мономер и дезактивации активных центров соответственно; X_i и N_i – концентрация растущих цепей и образовавшихся альфа-олефинов с i числом звеньев этилена в цепи; C – неактивный продукт.

Реакционная способность активных центров в реакциях роста, передачи и обрыва цепи, начиная с $\text{Zr}-\text{C}_2\text{H}_5$, видимо, не зависит от длины алкильной цепи. Поскольку процесс олигомеризации от начала до конца протекает в низковязкой гомогенной системе, выполнимость этого условия вполне реальна. Есть основания полагать, что в данном процессе соолигомеризация этилена с образующимися альфа-олефинами и реакции передачи цепи на СЭАХ протекают с пренебрежимо малой скоростью.

Функция ММР альфа-олефинов

Принимая во внимание, что процесс олигомеризации этилена на некоторых КМК протекает квазистационарно ($W_1 \approx W_4$) [11 - 15, 17 - 19], и, учитывая, что эффективность катализаторов изменяется в пределах от 2000 до 3000 молей олефина в расчете на 1 моль соединения переходного металла ($W_3 \gg W_4$) [11 - 15, 17 - 19], дифференциальные уравнения для изменения концентраций X_i и N_i в актах роста и передачи цепи на мономер можно записать в следующем виде:

$$dX_i/dt = k_p C_u X_{i-1} - k_p C_u X_i - k_n^u C_u X_i \quad (5)$$

$$dN_i/dt = k_n^u C_u X_i. \quad (6)$$

Из уравнения (5) следует, что

$$\begin{aligned} X_i &= \left(\frac{k_p C_u}{k_p C_u + k_n^u C_u} \right)^i X_0 = \\ &= \left(\frac{k_p}{k_p + k_n^u} \right)^i X_0 = X_0 b^i. \end{aligned} \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) получаем функцию числового распределения альфа-олефинов по длине цепи i

$$N_i = k_n^u C_u X_0 t \left(\frac{k_p}{k_p + k_n^u} \right)^i = ab^i, \quad (8)$$

где

$$a = k_n^u C_u X_0 t, b = \frac{k_p}{k_p + k_n^u} < 1. \quad (9)$$

В уравнениях (7) - (9) в соответствии с условием стационарности

$$X_0 = -\frac{k_a}{k_0} AB. \quad (10)$$

Функцию распределения (9) можно записать в следующем, более удобном для сопоставления с экспериментальными данными (рис. 1) виде

$$\lg N_i = \lg a + i \times \lg b. \quad (11)$$

Из рис. 2 видно, что экспериментально полученные кривые ММР высших альфа-олефинов хорошо спрямляются в координатах уравнения (11). При этом спрямление кривых ММР олигомеров, полученных при различных условиях, дает

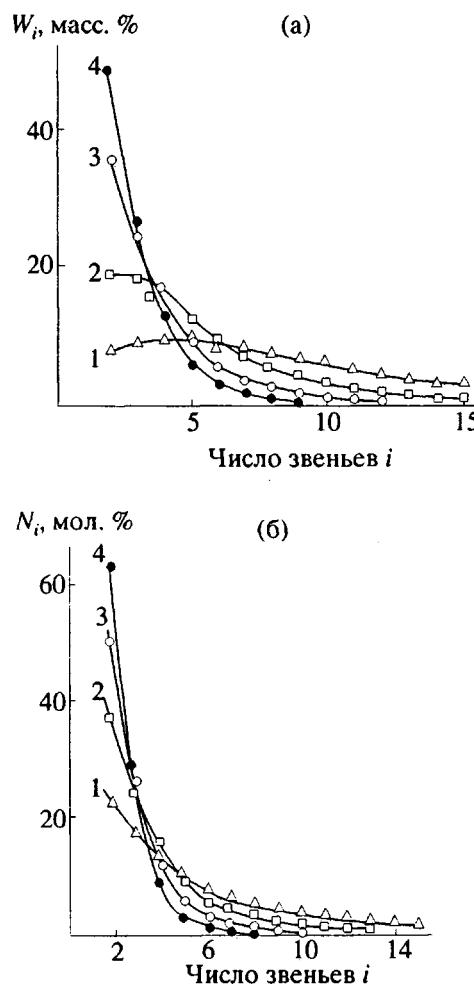


Рис. 1. Влияние молярного соотношения $\text{Al} : \text{Zr}$ в системе $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4-(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ на массовое (а) и числовое (б) распределение продуктов олигомеризации в толуоле при 80°C по степеням олигомеризации i . Давление этилена 2 МПа. $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 = 1.525$ ммоль/л; $\text{Al} : \text{Zr} = 10$ (1), 17.7 (2); 35.4 (3) и 50.6 (4).

ряд линий, наклон которых к оси абсцисс позволяет определить b ($\lg b = -\operatorname{tg} \alpha$), а отсечение на оси ординат – величину $\lg a$. Экспериментальное подтверждение уравнений (8), (11) свидетельствует о том, что образующиеся в процессе олигомеризации этилена альфа-олефины характеризуются наиболее вероятным (экспоненциальным) ММР (распределение Шульца–Флори).

Определение предельно возможной доли индивидуальных альфа-олефинов в продуктах олигомеризации

По определению массовая доля индивидуального альфа-олефина в продуктах олигомеризации W_i определяется соотношением

$$W_i = \frac{iN_i}{\sum_2^{\infty} iN_i}, \quad (12)$$

где $\sum_2^{\infty} iN_i$ – общая масса образовавшихся альфа-олефинов; iN_i – масса олефинов с числом звеньев i . Учитывая уравнение (8), имеем

$$\sum_1^{\infty} iN_i = N_1, \quad (13)$$

$$\sum_1^{\infty} iN_i = \sum_1^{\infty} iab^i = a \sum_1^{\infty} ib^i = \frac{ab}{(a-b)^2}, \quad (14)$$

$$N_1 = iN_i = ab. \quad (15)$$

Подставляя выражения (14) и (15) в формулу (13), получаем

$$\sum_2^{\infty} iN_i = \frac{ab^2(2-b)}{(1-b)^2}. \quad (16)$$

После подстановки уравнений (8) и (16) в выражение (12) и несложных преобразований получаем

$$W_i = \frac{ib^{i-2}(1-b)^2}{(2-b)}. \quad (17)$$

Из уравнения (17) видно, что значение W_i для любого i зависит только от вероятности роста цепи b .

Для случая $i = 3$ из уравнения (17) следует

$$W_3 = \frac{3b(1-b)^2}{(2-b)}. \quad (18)$$

Предельное значение массовой доли гексена-1 в смеси альфа-олефинов $(W_3)_{max}$ найдем из условия $\partial W_3 / \partial b = 0$, используя уравнение (18). После стандартных преобразований из квадратного уравнения $b^2 - 3b + 1 = 0$ находим имеющее фи-

зический смысл значение $b = 0.382$, а из выражения (18) $(W_3)_{max} = 0.27$, т.е. 27 масс. %.

Результаты расчетов характера изменения W_i при варьировании значения b от 0 до 1 для $i = 2, 3, 4, 5, 6$ приведены на рис. 3. Видно, что зависимость массовой доли гексена-1 в продуктах олигомеризации этилена от вероятности роста цепи b имеет экстремальный вид и что W_3 не может превышать 27 масс. %. Аналогичный вид имеют зависимости W_i от b и для любого $i > 3$. Массовая доля бутена-1 (W_2 , $i = 2$) при уменьшении

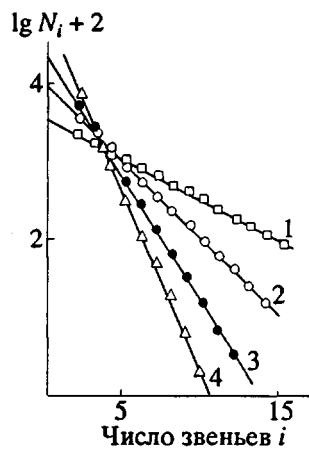


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы кривых числового распределения по степеням олигомеризации альфа-олефинов, полученных на системе $Zr(OC_3H_7)_4-(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ в толуоле при молярном соотношении $Al : Zr = 10$ (1); 17.7 (2); 35.5 (3) и 50.6 (4). Давление этилена 2 МПа. $Zr(OC_3H_7)_4 = 1.525$ ммоль/л.

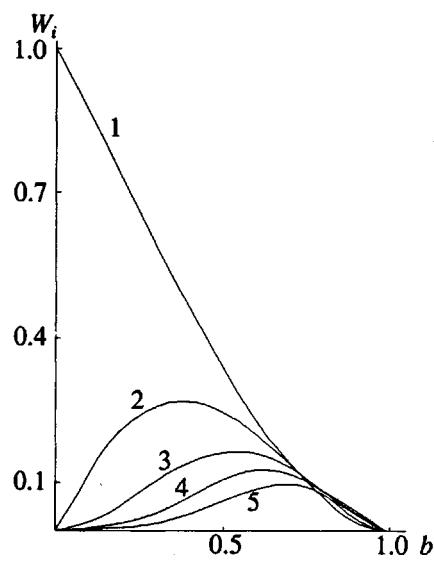


Рис. 3. Характер изменения массовой доли олефинов с числом звеньев $i(W_i)$ от вероятности роста цепи b для $i = 2$ (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4) и 6 (5). 1 – бутен-1, 2 – гексен-1, 3 – октен-1, 4 – децен-1, 5 – додецен-1.

Таблица 1. Влияние молярного соотношения Al : Zr в катализаторе $ZrX_4-(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ на содержание индивидуальных альфа-олефинов с числом звеньев этилена i в продуктах олигомеризации этилена в толуоле при 80°C и давлении этилена 3 МПа

i	W_i при молярном соотношении Al : Zr, масс. %					
	10	12	17	21	37	45
2	6.1	8.4	22.2	24.0	37.0	40.2
3	7.2	8.6	20.6	27.1	25.0	27.1
4	14.2	15.9	16.1	13.2	13.0	14.0
5	15.3	14.4	12.7	11.3	9.3	8.4
6	13.6	12.9	10.4	8.3	7.1	5.0
7	12.0	11.9	6.6	5.8	3.2	2.3
8	10.0	9.3	4.6	4.8	2.3	1.4
9	8.2	6.9	3.1	2.9	1.2	0.5
10	13.4	11.3	3.7	2.8	0.9	0.1

вероятности роста цепи от 1 до 0 монотонно возрастает от 0 до 100 масс. %.

Результаты проведенных расчетов свидетельствуют о том, что селективная димеризация этилена в бутен-1 может быть реализована, тогда как селективное получение индивидуальных гексена-1 и других альфа-олефинов методами катализической три- и, соответственно, олигомеризации этилена в принципе невозможно.

Результаты теоретического анализа полностью согласуются с экспериментальными данными (табл. 1). Видно, что повышение молярного соотношения Al : Zr от 10 до 21, при прочих неизменных условиях, приводит к возрастанию содержания гексена-1 от 7.2 до 27.1 масс. %. Дальнейшее повышение соотношения Al : Zr от 21 до 45 практически не влияет на содержание гексена-1 в продуктах. Во всем указанном диапазоне рост молярного соотношения AL : Zr сопровождается монотонным повышением содержания бутена-1 и монотонным снижением содержания в продуктах альфа-олефинов C_8-C_{30} . При соотношениях Al : Zr > 45 протекает в основном димеризация этилена в бутен-1, но содержание гексена-1 в продуктах при этом снижается.

Методы подготовки исходных реагентов, методики осуществления олигомеризации этилена и определения характеристик ММР образующихся альфа-олефинов описаны в работах [11 - 15, 17 - 20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брикенштейн Х.-М.А., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Старцева Г.П., Семенов А.А., Герасина М.П. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1978. Сб. 7. С. 83.
- Распопов Л.Н., Белов Г.П., Брикенштейн Х.-М.А., Мусаелян И.Н., Матковский П.Е., Чирков Н.М. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 57.
- Веселовская Е.В., Северова Н.Н., Дунтов Ф.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия, 1983.
- Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Брикенштейн Х.-М.А., Герасина М.П., Помогайло А.Д., Чирков Н.М. А.с. 496258 СССР // Б.И. 1975. № 47. С. 57.
- Руссиян Л.Н., Литвинова В.Д., Матковский П.Е., Брикенштейн Х.-М.А. // Нефтехимия. 1985. Т. 25. № 6. С. 773.
- Langer A.W. // J. Macromol. Sci. Chem. 1970. V. 4. N. 4. P. 775.
- Henrici-Olive G., Olive S. // Fortschritte der Hochpolymeren Forschung. Adv. in Polymer Sci. 1974. V. 15. N. 1. P. 1.
- Langer A.W. // Chem. Eng. News. 1972. April 10. P. 16.
- Langer A.W. // Preprints Develop. Petrol. Chem., Amer. Chem. Soc. 1972. V. 17. N. 1. P. 119.
- Longi P., Greco F., Rossi U. // Chim. Ind. (Milano). 1973. V. 55. N. 3. P. 252.
- Руссиян Л.Н., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С., Брикенштейн Х.-М.А., Герасина М.П. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 619.
- Матковский П.Е., Иржак В.И., Дьячковский Ф.С. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 9. С. 2073.
- Руссиян Л.Н., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С., Брикенштейн Х.-М.А., Старцева Г.П., Герасина М.П. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 8. С. 1931.
- Дьячковский Ф.С., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 746.
- Белова В.Н., Матковский П.Е., Герасина М.П., Брикенштейн Х.-М.А., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоорганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1980. Сб. 8. С. 30.
- Attridge C.J., Jackson R., Maddock S.J., Thompson D.T. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1973. N. 4. P. 132.
- Мельников В.П., Матковский П.Е., Сычева О.А., Черных С.П., Чекрий П.С., Белова В.Н., Руссиян Л.Н., Герасина М.П. // Хим. пром-сть. 1986. № 5. С. 261.

18. Мельников В.Н., Сычева О.А., Матковский П.Е., Морева Т.А., Черных С.П., Чекрий П.С., Белова В.Н., Руссиян Л.Н. // Хим. пром-сть. 1986. № 6. С. 323.
19. Дубовицкий А.Я., Фурман Г.А., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. // Комплексные металлоор- ганические катализаторы полимеризации олефинов. Черноголовка, 1980. Сб. 7. С. 101.
20. Матковский П.Е., Нестеренко Г.Н., Старцева Г.П., Руссиян Л.Н., Белова В.Н., Семенов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 8. С. 1836.

Optimization of Hexene-1 Yield in the Course of Oligomerization of Ethylene on Zirconium-Containing Complex Catalysts

P. E. Matkovskii, V. I. Irzhak, and V. N. Mel'nikov

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, 142432 Moscow Region

Abstract – Analysis of the kinetic model of ethylene oligomerization on zirconium-containing complex catalysts was carried out. The dependence of the molar fraction of individual higher α -olefins N_i on the number of units in a molecule i of the product is described by the exponential function $N_i = ab^i$. The dependence of the mass fraction of hexene-1 (trimer W_3) in the products of ethylene oligomerization on the probability of chain growth $b = k_p / (k_p + k_n)$ was found to be extreme, and $(W_3)_{max}$ cannot exceed 27 mass %. The dependences W_i on b for any $i > 3$ are similar. The mass fraction of butene-1 ($i = 2$) increases monotonously from 0 to 100 mass %, as b decreases from 1 to 0. This means that the selective dimerization of ethylene to butene-1 can be performed. At the same time hexene-1 and other α -olefins cannot be obtained selectively by the methods of catalytic trimerization and oligomerization of ethylene, respectively. Experimental data are present which confirm the theoretical estimations.