

Шестиядерный 2,2'-диметилбутират циркония — новый перспективный катализатор олигомеризации этилена в линейные α -олефины

Винников Данил Сергеевич, Саратовских С.Л.
ОПхКМ

Аннотация

Линейные альфа-олефины (ЛАО) занимают важное место в нефтехимической и химической промышленности. Они широко используются в качестве исходных материалов (сырья) для получения органических соединений и полимерных продуктов. Олефины C_4 - C_8 применяют для синтеза линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП) (до 10 моль %) и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) (3-4 моль %), гидрированные производные C_8 - C_{12} – в изготовлении смазочных масел, фракции C_{10} - C_{18} – для производства ПАВ, алкилбензолов и алкилсульфонатов, C_8 - C_{24} – для получения жирных спиртов, кислот, аминов и меркаптанов. Для синтеза ЛАО в промышленности применяют катализаторы статистической олигомеризации этилена.

Одной из наиболее эффективных мировых технологий производства ЛАО является технология α -Sablin (Sabic-Linde)[1]. На основе этой технологии в 2009 г. в г. Аль-Джубайль (Саудовская Аравия) компания Sabic запустила производство ЛАО на 150 тыс.т/г, в 2015 г. по лицензии в г. Нижнекамск (Россия) (ПАО “Нижнекамскнефтехим”, ПАО “Сибур-Холдинг”) введена в строй установка для производства ЛАО на 37.5 тыс.т/г. В настоящее время эта установка является единственным производством в России. Потребность в ЛАО в России составляет 80-90 тыс. тонн/год. Эта потребность частично удовлетворяется за счет импорта, объем которого составляет 21 тыс. тонн/год. Наибольший дефицит на российском рынке наблюдается для ЛАО с длиной цепи более 12 атомов углерода. Проблема усугубляется отсутствием современных российских технологий и катализаторов для получения широкого ассортимента ЛАО, необходимых для строительства новых производственных мощностей.

Катализатором технологии α -Sablin является разработанная в ОИХФ АН СССР (в настоящее время ФИЦ ПХФ и МХ РАН) в 1970–1990-х гг. под руководством Матковского П.Е. каталитическая система на основе тетракарбоксилата циркония, активированная алюминий органическими соединениями[2]. Махаевым В.Д. было сделано предположение о возможной эффективности в качестве катализаторов полиядерных карбоксилатов циркония, известных в литературе, но не применявшихся ранее в олигомеризации этилена [3].

Целью данной работы была проверка эффективности полиядерных каталитических систем в олигомеризации этилена в ЛАО на примере шестиядерного 2,2'-диметилбутирата

циркония и возможность получения на новой каталитической системе ЛАО с высокой активностью и заданным распределением продуктов.

В работе разработана методика синтеза и получен с высоким выходом шестиядерный 2,2'-диметилбутират циркония. Соединение, активированное хлорсодержащими алюминийорганическими соединениями (этилалюминий сесквихлорид (ЭАСХ) и диэтилалюминий хлорид (ДЭАХ)), впервые использовалось и показало свою эффективность в качестве катализатора для олигомеризации этилена в ЛАО. Продемонстрировано, что с применением нового полиядерного катализатора получается смесь альфа-олефинов C₄-C₂₄, описываемая распределением Шульца-Флори. Изучены кинетические закономерности олигомеризации этилена в полупериодическом режиме в разных условиях реакции: концентрация катализатора 0.02-0.06 мг/л, мольное соотношение Al/Zr = 10-30, давление этилена 1.5-3.0 МПа, температура процесса 50-120 °С, тип сокатализатора: ЭАСХ, ДЭАХ и их смесь, тип растворителя: толуол, гексан и их смесь. Выявлено, что фракционный состав олигомеров и содержание ЛАО в большей степени зависят от мольного соотношения Al/Zr и типа сокатализатора. Показана возможность регулирования состава олигомеров изменением условий проведения процесса. Для получения ЛАО найдены оптимальные условия проведения процесса: [Zr]=0.04 мг/л, Al/Zr=20, T=80°C, p=2.5 МПа. Шестиядерный 2,2'-диметилбутират циркония является новым перспективным катализатором для олигомеризации этилена в ЛАО.

Благодарность

Авторы выражают свою благодарность: Зав. лаб. к.х.н. Бравой Н.М., в.н.с. к.х.н. Файнгольду Е.Е., в.н.с. к.х.н. Кнерельман Е.И., с.н.с. к.х.н. Петровой Л.А. и Зав. отд. к.х.н. Седову И.В. за помощь в выполнении работы.

Литература

1. Khamiyev M., Khanmetov A., Reza V.A, Aliyeva R., Hajiyeva-Atayi K., Akhundova Z., Khamiyeva G., Zirconium Catalyzed Ethylene Oligomerization//Applied organometallic chemistry. 2020. Vol.34, no. 3, e5409.
2. Belov G.P., Matkovsky P.E. Processes for the production of higher linear α -olefins//Pet. Chem. 2010. T. 50. № 4. С. 283-289.
3. Schubert U. Clusters with a Zr₆O₈ core//Coordination Chemistry Reviews. 2022. V. 469. p. 214686.