

Н.М. Сеидов, Г.А. Мамедалиев, Э.С. Мамедова

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ α -ОЛЕФИНОВ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЕЙ ПРОПИЛЕНА

Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр, Олефин», г. Баку

В статье представлены результаты работ по созданию технологии производства высших α -олефинов высокотемпературной олигомеризацией пропилена на фосфорно-кислотном катализаторе. Оптимальные условия процесса: температура – 160–200°C, давление 5–6 МПа, объемная скорость подачи жидкого пропилена 3–4 ч⁻¹, состав олигомеризата мас. %: гексен – 9–11, C₇–C₈ – 1–2, тримеры пропилен – 63–65, C₁₀–C₁₁ – 2–3, тетрамеры пропилен 18–22, высшие олигомеры – 2–3.

Олигомеры низкомолекулярных олефинов являются ценным сырьем для получения масел, присадок, различных детергентов и других продуктов. Существует несколько методов их синтеза, отличающиеся, главным образом, применением различных катализаторов.

Ранее нами были проведены работы по получению олигомеров этилена в присутствии гомогенных катализаторов типа Циглера-Натта [1–3]. Было установлено, что полиметаллические катализаторы проявляют высокую активность в процессе олигомеризации, а также дают возможность регулировать состав и структуру продуктов реакции с высокой селективностью.

С целью расширения сырьевой базы для получения масел, присадок и других продуктов на основе олигомеров пропилен нами проводились обширные исследования также по олигомеризации пропилен на различных каталитических системах, приготовленных на основе AlCl₃+толуол с применением ряда инициаторов (хлористый этил, дихлорэтан, дифенилоксид) [4–5]. Получаемые олигомеры пропилен в зависимости от условий реакции имели молекулярную массу от 350 до 800 и фракционный состав в пределах 220–280÷450–480. Фракции, выделенные из этих олигомеров, нашли применение в качестве альтернативного сырья для получения масел различного назначения и моюще-диспергирующих присадок – алкилбензольных, алкилфенольных, сукцинимидных.

В последние годы большой интерес проявляют исследователи к использованию цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации олефинов.

На основе высококремнеземного цеолита типа пентасил, модифицированного цинком и галлием проведена олигомеризация бутан-бутиленовой фракции при температуре 420–470°C. Установлено, что на этом катализаторе проте-

кает димеризация олефинов с образованием значительного количества ароматических и парафиновых углеводородов. В результате получен компонент бензина с ИОЧ 94-95 и МОЧ 80-81. Использование модифицированного металлоксидным комплексом цеолита ZSM-5 при еще более высокой температуре (500–550°C) лежит в основе производства ароматических углеводородов из олефинсодержащих фракций (процесс «Альфа» фирмы «Toyo Engineering») [6].

Установлена высокая активность цеолитных катализаторов в олигомеризации линейных α -олефинов C₈–C₁₄. Основными продуктами олигомеризации на микропористых катализаторах являются димеры. Использование новых каталитических цеолитных систем с комбинированной микро-мезопористой структурой позволяет синтезировать олигомеры α -олефинов с более широким ММР (степень олигомеризации составляет 2–5). Впервые обнаружено, что в составе олигомеров, полученных на цеолитных катализаторах, преобладают углеводороды с алкилнафтеновой структурой, а не поли- α -олефины, образующиеся на традиционных катализаторах олигомеризации.

К недостаткам цеолитных катализаторов в процессах олигомеризации следует отнести достаточно короткий межрегенерационный период, высокие температуры реакции (420–550°C), присутствие в продуктах значительных количеств ароматических углеводородов и тяжелого остатка. Высокотемпературные катализаторы олигомеризации не могут быть использованы для получения олигомерных продуктов C₆–C₁₂ на существующих установках олигомеризации, где в настоящее время применяются фосфорнокислотные катализаторы при температурах не более 220°C.

Поэтому особый интерес представляют работы по олигомеризации пропилен в присут-

ствии фосфорной кислоты в сочетании с различными носителями (кизельгуре, угле, кварце) для получения более легкокипящих олигомеров (тримеров и тетрамеров пропилена) и минимальным содержанием ароматических углеводородов [7–10].

Ранее разработанный катализатор полимеризации пропилена готовился методом формирования кизельгура с фосфорной кислотой. Фосфорная кислота представляла собой смесь ортофосфорной, пирофосфорной кислоты и метафосфорной кислот, соотношение их различно и зависит от степени дегидратации. Для предотвращения образования неактивной метафосфорной кислоты при температуре процесса (180–220°C) к сырью добавляли 0,1–0,15 мол. % воды. Такой катализатор имел низкую механическую прочность, разрушался в процессе эксплуатации, спекался вследствие резкого повышения температуры в реакторе при пуске. Вместе с тем наблюдался унос кислоты с продуктами реакции. При олигомеризации пропан-пропиленовой или бутан-бутиленовой фракций каталитического крекинга, содержащих примеси сернистых и диеновых соединений, отложения соответствующих продуктов осмоления сокращали срок службы катализатора (с 1–2 месяцев до 2–3 недель). Под действием температуры и отложений тяжелых продуктов происходила потеря прочности и разбухание гранул кизельгура в трубках реакторов.

Поэтому разработка процесса олигомеризации пропилена в присутствии более эффективного фосфорно-кислотного катализатора на силикагеле потребовала решение ряда вопросов для устранения недостатков, присущих процессу с использованием каталитической системы – фосфорная кислота на кизельгуре:

– это низкое качество применяемого катализатора;

– использование некавалифицированного сырья с низким содержанием олефинов;

– осуществление процесса с многократной рециркуляцией фракций C_6 – C_9 , что приводит к снижению съема целевого продукта и большому расходу катализатора (до 20 кг/т продукта).

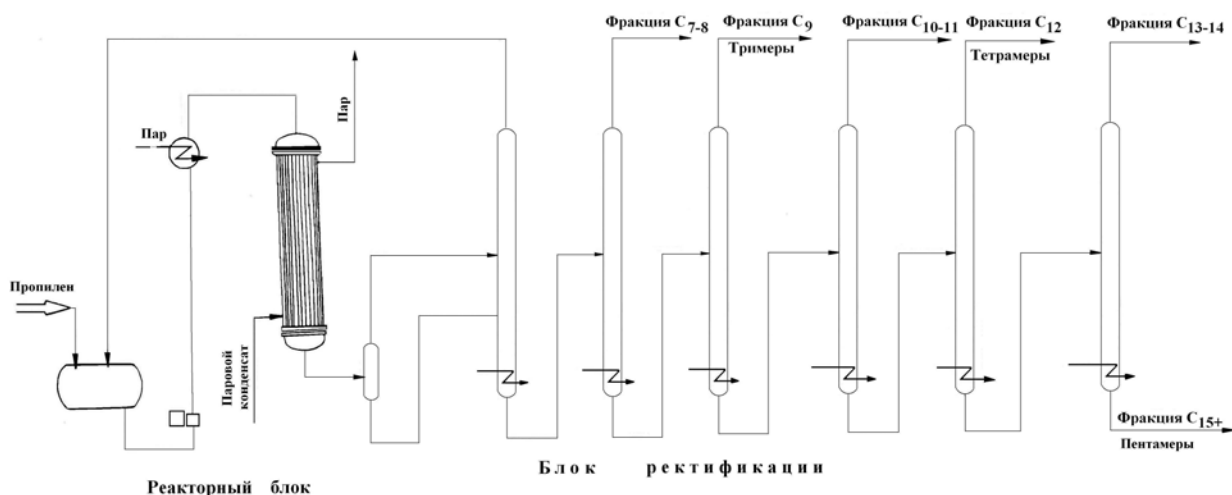
В связи с этим, целью работы являлось усовершенствование технологии процесса получения олигомеров пропилена. Объектами исследования являются пропилен, пропан-пропиленовая фракция газов каталитического крекинга.

Разработанный фосфорно-кислотный катализатор олигомеризации пропилена, готовился путем пропитки шарикового силикагеля полифосфорной кислотой. Такой катализатор обладает высокой активностью и механической прочностью. На опытном заводе ВНИИОлефин (ныне Научно-исследовательский и производственный центр «Олефин») была создана опытная установка по получению высших α -олефинов из пропилена в присутствии фосфорно-кислотного катализатора. На установке проведено испытание катализатора в процессе олигомеризации пропилена, а также были получены хорошие показатели при олигомеризации пропан-пропиленовой фракции в промышленных условиях.

Технологическая схема олигомеризации пропилена на фосфорно-кислотном катализаторе представлена на рисунке.

Процесс ведется в кожухотрубчатых реакторах при давлении 5 МПа, температуре 160–200°C. Повышение давления от 4 до 6 МПа положительно сказывается на протекании процесса вследствие образования большого количества жидких продуктов реакции, смывающих высокомолекулярные полимеры с поверхности контакта. Увеличение температуры контактирова-

Принципиальная технологическая схема олигомеризации пропилена на фосфорно-кислотном катализаторе



Принципиальная технологическая схема олигомеризации пропилена на фосфорно-кислотном катализаторе

ния от 150 до 200°C приводит к сокращению периода работы катализатора и повышению его начальной активности, но стабильность работы катализатора снижается из-за более быстрой дезактивации и отложения тяжелых полимеров на поверхности. Конверсия пропилена при использовании фосфорно-кислотного катализатора на силикагеле составляет $40 \pm 60\%$. Съём олигомеров в среднем составляет $500+800$ кг/м³ час.

Стабильность работы катализатора при высокой объемной скорости ухудшается вследствие быстрой его дезактивации.

Состав олигомеризата, мас. %:

Гексен – 9–1

C₇–C₈ – 1–2

Тримеры пропилена – 63–65

C₁₀–C₁₁ – 2–3

Тетрамеры пропилена – 18–22

Высшие – 2–3

Как видно, реакция направлена, в основном, на образование ди-, три-, и тетрамеров.

Продукт подвергается ректификации с выделением:

- рециркулирующих гексенов;
- фракции C₇–C₈;
- товарных тримеров пропилена;
- фракции C₁₀–C₁₁;
- товарных тетрамеров пропилена;
- остатка.

Анализ олигомеризата свидетельствует о практическом отсутствии в его составе парафиновых углеводородов, в то время как в продуктах действующих установок содержание их достигает 15%. Полученные на опытной установке тримерная и тетрамерная фракции содержат не менее 95% основного вещества. Тетрамерная фракция содержит до 80% олефинов C₁₂.

Выход фракций C₇+C₈, C₁₀+C₁₁ и C₁₅₊ составляет 50–60 кг/т тримеров и тетрамеров.

Оптимальными условиями процесса олигомеризации концентрированного пропилена являются температура 160–200°C, давление 5–6 МПа, объемная скорость подачи жидкого пропилена 3–4 ч⁻¹, содержание влаги в сырье 0,03–0,07%. Унос фосфорной кислоты с продуктами реакции в этих условиях незначителен (0,01–0,02%). Повышенный унос кислоты наблюдается лишь при нарушениях режима работы – избытка влаги в сырье, резких изменениях скорости подачи сырья и давления в реакторе.

Товарные тримеры характеризуются следующими показателями:

- содержание основного вещества – не менее 95%
- содержание легких (C₈) – не более 2%
- содержание тяжелых (C₁₀) – не более 3%
- содержание влаги – не более 100 ppm
- малеиновое число – не более 5 мг/г
- перекиси – не более 5 мг O₂/л

Фракционный состав:

– начало кипения – не ниже 127°C

– конец кипения – не выше 149°C

Использование концентрированного пропилена высокой степени чистоты и разработанного катализатора «полифосфорная кислота на силикагеле» (ПФК на силикагеле) и, что особенно важно – четкое соблюдение «водного» режима, позволили вдвое – втрое повысить съём олигомера с единицы реакционного объема по сравнению с действующим производством при расходе катализатора около 1,0–1,5 кг на тонну.

Таким образом, проведенные опытные испытания показали, что разработанный катализатор перегружается значительно легче, чем кизельгуровый катализатор. Катализатор «ПФК на силикагеле» обладает стабильной активностью, высокой механической прочностью в процессе эксплуатации, легко выгружается из реакторов, не корродирует оборудование при соблюдении оптимальных условий работы реакторов. Благодаря использованию квалифицированного сырья и осуществлению процесса без рециркуляции C₇–C₈, C₉, C₁₀–C₁₁, расход катализатора на много снижается.

Поскольку в разработанном процессе фракции C₇–C₈, C₉ и C₁₀–C₁₁ не подвергаются рециркуляции, товарные продукты практически не содержат парафинов, что несомненно позволяет улучшить качество вырабатываемых на их основе продуктов.

Применение тримеров пропилена позволяет получать стабильное высококачественное сырье для алкилфенольных присадок. Кроме того, тримеры и тетрамеры пропилена могут быть использованы для получения спиртов и эфиров, пластификаторов и модификаторов каучуков, моющих средств и смазочно-охлаждающих жидкостей, противозадирной присадки, компонентов полимер-бензинов.

Таким образом, разработанная технология олигомеризации пропилена и пропан-пропиленовой фракции на катализаторе «фосфорная кислота на силикагеле» позволяет проводить процесс при умеренных температурах до 200°C с высокой селективностью по целевым продуктам (тримерам и тетрамерам) и незначительном содержании или отсутствии ароматических и парафиновых углеводородов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедалиев Г.А. Успехи в области получения и применения высших α -олефинов. – Баку: Изд-во. «Элм», 2008. – 268 с.
2. Мамедалиев Г.А. Синтез высших α -олефинов олигомеризацией этилена на никель-комплексных каталитических системах // Вопр. химии и хим. технологии. – 2010. –

№ 1. – С.23-31.

3. *Мамедалиев Г.А.* Усовершенствование технологии получения высших олефинов высокотемпературной олигомеризацией этилена // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. – Баку. – 2005. – № 2. – С.56-62.

4. *Патент i 20090031 Аз. Респ.* СО8F10/06, СО8F 4/12 Способ получения олигомеров пропилена // Мамедалиев Г.А., Гусейнов Ф.О., Асланов А.С., Садыхов Ф.М., Джалилов Р.С. Заявл. 25.08.2005. Оpubл. 04.02.2009. – 2009. – 6 с.

5. *Новая каталитическая система на основе $AlCl_3$ для олигомеризации олефинов / Г.А. Мамедалиев, Ф.О. Гусейнов, Э.С. Асланов, О.А. Мамедова // Тезисы доклада Бакинской Международной конф. по нефтехимии, посв. 100-летию акад. Ю.Г. Мамедалиева. – Баку. – 2005. – С.176.*

6. *Получение основы поли- α -олефиновых синтетических масел путем соолигомеризации этилена с гексеном / Н.М. Сеидов, С.М. Кязимов, З.М. Ибрагимова, М.И. Шихиев // Сб. научн. трудов ВНИИОлефин. Синтетические нефтепродукты на основе олефинов. – М. ЦНИИТЭНефтехим. – 1988. – С.15-21.*

7. *Фосфорно-кислотные катализаторы в промышленных процессах переработки низкомолекулярных олефинов / Далин М.А., Мамедова В.М. и др. – М. ЦНИИТЭНефтехим, 1977. – 92 с.*

8. *А.с. № 687083 СССР, М.Кл2 СО8А212/14.* Способ получения фосфорсодержащих полимерных носителей для катализаторов / В.С. Алиев, А.Г. Азизов, Г.А. Мамедалиев и др. № 2463272, Заявл. 16.04.1947, Оpubл. 25.09.79. – БИ № 35. – 5 с.

9. *Рациональное использование олефинового сырья для производства масел / Агакишиева М.Я., Гусейнова Г.А. и др // Химия и нефтехимия. – 2000. – № 1. – С.43-48.*

10. *Высшие олефины: Производство и применение // Под. ред. акад. Далина М.А. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.*

Поступила в редакцию 27.11.2013