ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ «КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

ХАСБИУЛЛИН ИЛЬНАЗ

СЕЛЕКТИВНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА В ГЕКСЕН-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ РАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА

ОСНОВЕ ХРОМА (III)

Специальность 02.00.06 Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ на соискание ученой степени кандидата химических наук

04201354893

25.04.2013

ИЛЬФАРОВИЧ

Научный руководитель доктор химических наук, профессор Белов Геннадий Петрович ФГБУН ИПХФ РАН

Казань - 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

стр.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ 5

ВВЕДЕНИЕ 6

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР 11

1.1 Современное состояние производства высших альфа-олефинов 12

1.1.1 Основные промышленные методы получения высших линейных

альфа-олефинов 12

1.1.2 Анализ потребительского рынка высших альфа-олефинов 13

1.1.3 Области применения высших альфа-олефинов 15

1.2 Промышленные процессы олигомеризации этилена 17

1.2.1 Процессы статистической олигомеризации этилена 17

1.2.2 Процессы селективной олигомеризации этилена 21

1.2.2.1 Синтез бутена-1 димеризацией этилена 21

1.2.2.2 Селективный синтез гексена-1 тримеризацией этилена 24

1.2.2.2.1 Патентная ситуация по проблеме синтеза гексена-1 24

1.2.2.2.2 Промышленная реализация процесса тримеризации этилена 25

1.2.2.3 Тетрамеризация этилена в октен-1 27

1.3 Исследования в области разработок коммерческих каталитиче¬ских систем олигомеризации этилена в высшие альфа-олефины 30

1.3.1 Гомогенные каталитические системы на основе хрома 31

1.3.2 Гомогенные каталитические системы на основе других переход¬ных металлов 41

1.4 Нанесенные каталитические системы на основе хрома в процессе

олигомеризации этилена 46

1.5 Механизмы олигомеризации этилена 47

1.5.1 Металлогидридный механизм статистической олигомеризации

этилена 47

1.5.2 Металлоциклический механизм селективной олигомеризации

этилена 49

1.5.2.1

3

Подтверждение металлоциклического механизма олигомеризации

этилена с помощью модельных каталитических комплексов 51

1.5.3 Степень окисления переходного металла 54

1.6 Кинетические аспекты реакции селективной олигомеризации эти¬

лена 56

1.7 Выводы по литературному обзору 60

Глава 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ 62

2.1 Исходные реагенты и вещества 62

2.2 Синтез 2-этилгексаноата хрома (III) 65

2.3 Методика приготовления растворимого комплексного катализа¬

тора 66

2.4 Методика проведения олигомеризации этилена 67

2.5 Хроматографический анализ продуктов реакции олигомеризации

этилена 69

2.6 Физико-химические методики исследования продукта синтеза 2- этилгексаноата хрома (III) и продуктов реакции олигомеризации

этилена 70

2.7 Квантово-химический расчет величины свободной энергии соль¬ватации на модельной системе «молекула этилена + раствори¬

тель» 71

Глава 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ 73

3.1 Поиск оптимального химического состава растворимого ком¬плексного катализатора олигомеризации этилена на основе хрома

(III) 73

3.1.1 Полимеризация и олигомеризация этилена под действием катали¬

тической системы на основе Сг(ацетилацетоната)з 74

3.1.1.1 Анализ полимера, образующегося в олигомеризации этилена под действием гомогенных комплексных катализаторов на основе

Сг(ацетилацетоната)з 89

3.1.2 Реакция олигомеризации этилена под действием растворимых

комплексных катализаторов на основе Сг(2-этилгексаноата)з

3.2 Кинетические закономерности реакции олигомеризации этилена

под влиянием растворимых комплексных катализаторов на осно¬ве хрома (III)

3.2.1 Температурные зависимости каталитических свойств систем в реакции олигомеризации этилена

3.2.2 Зависимости каталитических свойств систем от давления моно¬мера в реакции олигомеризации этилена

3.2.3 Изучения каталитических свойств систем в зависимости от кон¬центрации раствора металлокомплекса в реакции олигомеризации этилена

3.2.4 Влияние химической природы растворителя на показатели реак¬ции олигомеризации

3.2.5 Влияние химической природы алюминийорганического соедине¬ния на показатели реакции олигомеризации

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

ОСНОВНЫЕВЫВОДЫ

 ВпервыесприменениемдиметилпирролаимодификаторовиилиТГФвсоставерастворимыххромсодержащихкатализаторовнасистематическойосновеопределеноптимальныйхимическийсоставкаталитическихсистемкоторыеобладаютвысокойселективностьюпоолефинамСбнеменее

 масатакженизкимвыходомполимераволигомеризацииэтилена

 УстановленыкинетическиезакономерностиселективнойолигомеризацииэтиленаподдействиемизучаемыхсистемнаосновеСгацетилацетонатазилиСгэтилгексаноатазвинтервалетемператур°Сдавленияэтилена

 МПаиконцентрацииметаллокомплексаІОГмольлВуказанныхинтервалахподобраныоптимальныеусловиядляселективногосинтезагексена

 ПоказаночтоподдействиемхромпиррольныхкатализаторовхарактерпротеканияреакцииопределяетсяпоследовательнымиучасткамисразличнойскоростьюпоглощенияэтиленаСпомощьюформальнокинетическогометодаанализаобоихучастковреакциирассчитанычисленныезначенияпорядкаскоростиреакциипореагентамсуммарнойэнергииактивацииэффективнойконстантыскоростиреакцииипредэкспоненциальногомножителяНаблюдаетсяизменениевовременипорядкаскоростиреакциипоэтиленуотпсевдовторогодопсевдопервого

 ИзученовлияниеприродыалифатическогонафтеновогоиароматическогорастворителянавозможностьулучшенияосновныххарактеристическихпоказателейхромпиррольныхкатализатороввсочетаниисСНзАСпецификаприродыуглеводороднойсредыоказывающаявлияниенаколичествоиреакционнуюспособностьактивныхцентровопределяетсяглавнымобразомсольватирующейспособностьюрастворителя

УстановленочтокаталитическаяактивностьиселективностьолигомеризацииэтиленасущественнозависятотдлиныистроенияалкильнойгруппывПрисутствиеатомагалогенаиегоколичествоватакжесовместноеприменениеспоразномусказываютсянавесовомсоотношенииполиэтиленолефинывсоставепродуктовреакцииПоказанавозможностьсовместногополученияолефиновСИСбвсоотношенииблизкомподдействиемвысокоактивнойсистемынаосновеСгэтилгексаноатавсочетаниис