

## Глава 19. $\alpha$ -ОЛЕФИНЫ

### Краткий экскурс в историю

В начале 1960-х годов  $\alpha$ -олефины получали термическим крекингом воскообразных парафинов, содержащихся в сырой нефти. С этой целью парафин нагревали до высоких температур, достаточных для разрыва связей между атомами углерода в длинных цепях парафиновых молекул. В результате крекинга в отсутствие достаточного количества водорода образуются молекулы с двойными связями на конце. После этого соединения с разной длиной цепи разделяли фракционированием. Такой способ был вполне приемлемым, однако назревала необходимость повышения эффективности процесса. Во-первых, он был очень энергоемким и потому дорогостоящим. Кроме того, продукты реакции содержали значительные количества разветвленных олефинов (в молекулах которых имеются боковые цепи), что было неизбежным следствием состава используемого сырья. Поскольку боковые цепи могли присутствовать в исходных молекулах, они с большой вероятностью могли сохраниться и в полученных  $\alpha$ -олефинах.

В конце 1960-х годов была внедрена технология, основанная на олигомеризации (слово «олигомер» происходит от латинских корней *олиго* - несколько и *мер* — часть, как в словах «мономер», «полимер» и т.д.). Процесс основан на наращивании углеродных цепей за счет прибавления молекул этилена. Таким образом удалось решить проблему появления разветвленных цепей, а требующий больших затрат энергоемкий процесс крекинга остался на долю производителей этилена. Спустя несколько лет процесс олигомеризации полностью вытеснил старую технологию.

Поскольку рост олигомеров осуществляется за счет постепенного присоединения молекул этилена, их цепи могут содержать только четное число атомов углерода, в то время как при крекинге число этих атомов может быть как четным, так и нечетным. Не окажется ли это препятствием для широкого внедрения этого метода? Нет! Как написано в путеводителях по

странам третьего мира, «нет проблем!». Оказывается, для практических целей требуются молекулы  $\alpha$ -олефинов с длиной углеродной цепи, находящейся в некотором интервале, а не с каким-то определенным числом атомов углерода. Примеры областей применения этих веществ приведены в табл. 1. Единственным исключением является бутен-1, который используется в индивидуальном виде, например, для производства полибутена или как сомономер этилена.

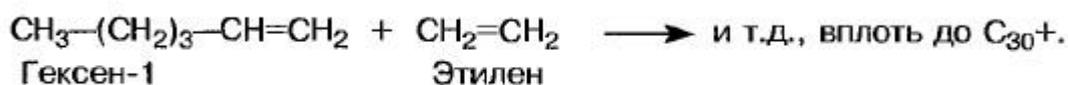
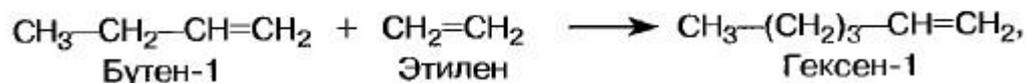
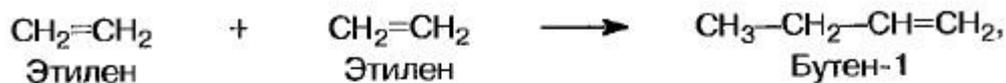
К концу 1980-х годов рынок  $\alpha$ -олефинов составлял более 2 млрд фунтов в год. Причиной этого послужила не только разработка новой технологии, но и быстрое расширение областей применения  $\alpha$ -олефинов — поверхностно-активные вещества, синтетические смазки, спирты-пластификаторы, жирные кислоты, меркаптаны, со-момеры, биоциды, проклеивающие агенты для бумаги и текстильных изделий, химические реагенты для нефтяных месторождений, присадки к смазочным маслам, вспомогательные вещества для переработки пластмасс и косметика. Довольно внушительный список.

Таблица 1. Применение  $\alpha$ -олефинов.

$\alpha$ -Олефин	Область применения
$C_4-C_8$	Полимеры и сополимеры с этиленом
$C_6-C_8$	Низкомолекулярные жирные кислоты и меркаптаны
$C_6-C_{10}$	Спирты-пластификаторы
$C_{10}-C_{12}$	Синтетические смазки и присадки, оксиды аминов и амины — моющие средства (детергенты)
$C_{14}-C_{16}$	Спирты-детергенты, неионогенные детергенты
$C_{16}-C_{18}$	Поверхностно-активные вещества, присадки к смазочным маслам
$C_{20}-C_{30}^+$	Нефтехимические реагенты, заменители парафина

### Производство $\alpha$ -олефинов.

Олигомеризация этилена осуществляется как последовательное присоединение молекул  $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ :

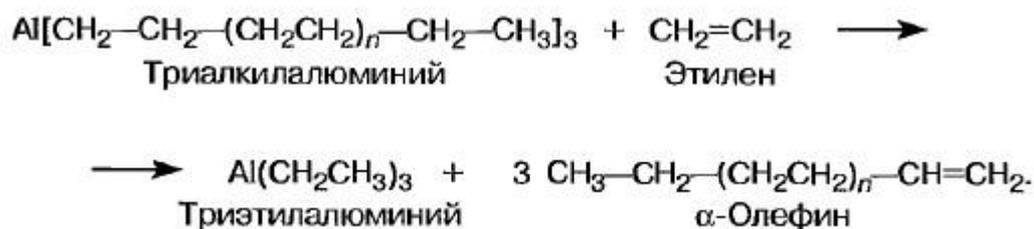


Катализатор, который «запускает» этот процесс, был назван по имени своего изобретателя - замечательного немецкого химика Карла Циглера, обнаружившего, что при правильно подобранном температурном режиме и давлении «корнем» для выращивания углеводородных цепей может служить триэтилалюминий. Молекула триэтил-алюминия состоит из атома алюминия и трех присоединенных к нему этильных групп. При высоких температуре и давлении в присутствии избытка этилена атом водорода в крайнем положении любой этильной группы может замещаться на этилен, что дает начало росту цепи. Другие молекулы этилена последовательно присоединяются к концу растущей цепи до тех пор, пока вокруг нее сохраняется их достаточное количество и на нужном уровне остаются температура и давление.

Когда рост цепи заканчивается, три углеводородные цепи, привязанные к одному атому алюминия, разделяют с помощью реакции замещения, для чего соединение алюминия, несущее эти углеводородные цепи (триалкил-алюминий), подвергают действию еще более высоких температур и давлений. В таких условиях длинная углеводородная цепь у атома алюминия замещается на молекулу этилена, и в результате снова образуется

триэтилалюминий, который может быть отделен и использован для повторного наращивания цепи.

Реакция замещения:



Два описанных выше химических превращения проводят либо одновременно в одном реакторе, либо в двух разных реакторах. В первом случае катализатор теряется, а во втором - возвращается в процесс. Продуктом, который выделяют на второй стадии, может быть бутен-1 или гексен-1 в зависимости от того, какая длина цепи требуется в каждом случае, а также от условий реакции, которые влияют на протекание замещения.

Таблица 2. Распределение выходов  $\alpha$ -олефинов (мас.%).

$\alpha$ -Олефин	Одностадийный процесс	Двухстадийный процесс
C <sub>4</sub>	13—16	5—10
C <sub>6</sub> —C <sub>10</sub>	50—40	42—63
C <sub>12</sub> —C <sub>18</sub>	27—30	25—50
C <sub>20</sub> <sup>+</sup>	10—14	2—3

Типовые выходы продуктов в этих двух процессах приведены в табл. 2. В действительности имеется больше вариантов, чем следует из таблицы. В начале 1970-х годов наибольшим спросом пользовались  $\alpha$ -олефины состава C<sub>10</sub> – C<sub>16</sub>. В то время проблемы загрязнения окружающей среды вызывали больше беспокойства, чем проблема вспенивания, возникающего при использовании в домашнем хозяйстве фосфатных моющих средств. В связи с этим стал повышаться спрос на биоразлагаемые детергенты, которые как раз и производят на основе линейных  $\alpha$ -олефинов состава C<sub>10</sub> – C<sub>16</sub> с четным

числом атомов углерода. Наибольшая потребность возникла в  $\alpha$ -олефинах со средней длиной цепи. В результате дальнейшего развития технологии выходы  $\alpha$ -олефинов с короткими и длинными углеродными цепями удалось понизить. Непрерывный прогресс производства позволяет гибко настраиваться на выпуск  $\alpha$ -олефинов с разной длиной цепи в соответствии со спросом, тем более что появляются новые области применения  $\alpha$ -олефинов с короткой и длинной цепями.

### **Технологическая схема**

Общая схема и химия типового процесса получения  $\alpha$ -олефинов показана на рис. 2.

Газообразный этилен высокой степени чистоты и рециркулирующий этилен подают в компрессионную камеру, где газ сжимается. Затем вместе с раствором катализатора в соответствующем растворителе он поступает в параллельно расположенные горизонтальные реакторы, каждый из которых устроен как змеевик, погруженный в воду. Реакцию проводят при температуре 350-425°F (157-220°C) и давлении 2000-3000 psi (140-210 атм). Она идет с выделением тепла, и необходимую температуру поддерживают с помощью обратного клапана, который регулирует вывод пара, образующегося в рубашке реактора. Степень превращения этилена за один проход через реактор достигает 60%, а выход составляет 95%. (Напомним, что степень превращения показывает, сколько этилена расходуется за один проход, а выход - какая его часть превращается именно в целевые, а не в побочные продукты).

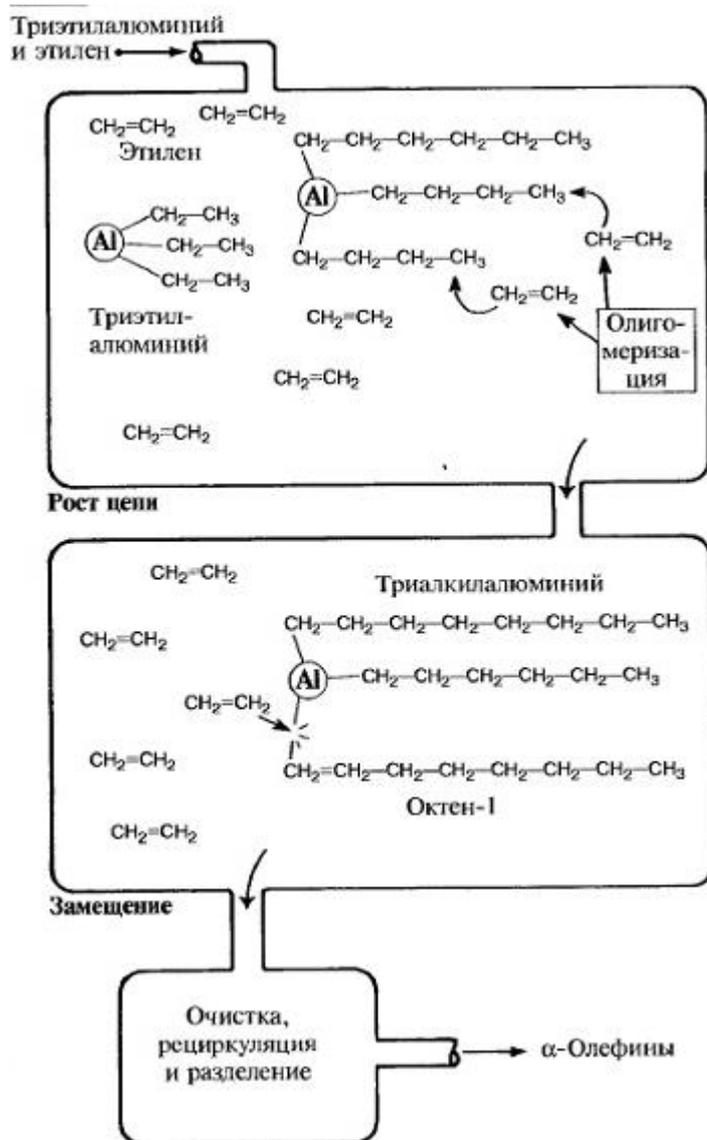


Рис. 2. Схема получения α-олефинов.

Поток, выходящий из реактора, охлаждают и подают на узел разделения, где непрореагировавший этилен отделяется. Жидкую фазу фильтруют, чтобы удалить небольшое количество полимера, а затем обрабатывают водным раствором каустической соды (едкого натра) для удаления катализатора. Легкие продукты (олефины состава  $C_2$  и  $C_4$ ), находящиеся в растворе, разделяют в нескольких колоннах фракционирования. Этиленовую фракцию продувают для удаления метана и этана, а оставшийся этилен возвращают в компрессор. Бутен-1 направляют на хранение.

Олефины  $C_6$  и с большим числом атомов углерода разделяют с использованием ряда колонн атмосферной и вакуумной дистилляции. Для разделения тяжелых олефинов требуется большое количество таких колонн.

### Технические аспекты

Свойства и работа с веществами. Типичные свойства  $\alpha$ -олефинов, получаемых олигомеризацией, приведены в табл.3. Можно заметить, что при увеличении числа атомов углерода в молекуле чистота продукта снижается. В качестве примесей присутствуют олефины с разветвленными цепями и с внутренним расположением двойной связи ( $\beta$ ,  $\gamma$  и т.д.). Чем длиннее молекула, тем выше вероятность образования таких продуктов - вспомните третий закон Мерфи.

Температуры вспышки, приведенные в табл.3, характеризуют горючесть вещества. Эта величина показывает, при какой температуре количество горючих паров над жидкостью достаточно для их воспламенения на воздухе. Чем ниже температура вспышки, тем более горючим и, соответственно, опасным считается соединение. Эти вещества перевозят в железнодорожных цистернах и автоцистернах, на баржах с подогревом или без него. Подогрев требуется в случае  $\alpha$ -олефинов с большим числом атомов углерода ( $>C_{18}$ ). Соединения состава  $C_6 - C_{16}$  перевозят в сосудах, заполненных азотом, так как на воздухе они постепенно взаимодействуют с кислородом и образуют пероксиды.

Таблица 3. Свойства  $\alpha$ -олефинов.

Параметр	C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub>	C <sub>10</sub>	C <sub>12</sub>	C <sub>14</sub>	C <sub>16</sub>	C <sub>18</sub>	C <sub>20</sub> —C <sub>24</sub>	C <sub>26</sub> —C <sub>28</sub>	C <sub>30</sub> +
Чистота, %	99,0	97,5	96,5	94,5	94,5	93,5	92,0	91,0	-88	-86	-84
Пределы кипения, °F (°C)	43,0 144—147 (6,1)	147—147 (62—64)	248—257 (120—185)	334—347 (168—175)	401—428 (205—220)	454—491 (240—255)	518—572 (270—300)	—	—	—	—
Цвет и внешний вид	—Бесцветные, прозрачные — Белые, воскообразные, твердые										
Температура заморзания, °F (°C)	—	—	—	—	—	—	40 (4,5)	65 (18,3)	110 (43,3)	145 (63)	180 (82)
Температура вспышки, °F (°C)	<60	<60	<60	120 (49)	180 (82)	225 (107)	270 (132)	290 (143,3)	375 (190,5)	380 (193,4)	510 (265,5)
Относительная плотность	0,595	0,678	0,718	0,745	0,763	0,776	0,785	0,792	0,799	0,819	0,830
Удельный вес, фунт/гал	5,00	5,70	6,04	6,26	6,41	6,52	6,59	6,65	6,71	6,88	6,95

Согласно классификации Министерства транспорта США, бутен-1 является огнеопасным сжатым газом, гексен-1 и октен-1 - огнеопасными жидкостями, а децен-1 - горючая жидкость. Во всех случаях требуется соответствующая маркировка. Прочие  $\alpha$ -олефины не классифицируются как

опасные вещества.

Области применения. Около 80-90%  $\alpha$ -олефинов, произведенных в США, используются как сомомеры для производства ЛПЭНП (линейного полиэтилена низкой плотности) и ПЭВП (полиэтилена высокой плотности), спиртов-пластификаторов, поли- $\alpha$ -олефинов, которые применяют в синтетических смазках, для получения спиртов-детергентов (моющих средств), поверхностноактивных веществ и полибутилена. Оставшиеся 10-20% используются в других областях, которые перечислены в табл.1.

### Резюме

$\alpha$ -Олефины - это молекулы с неразветвленной углеродной цепью и с двойной связью у крайнего атома углерода (а). В настоящее время  $\alpha$ -олефины производят олигомеризацией, т.е. наращиванием цепей на атоме алюминия посредством последовательного присоединения молекул этилена до тех пор, пока не получится цепь нужной длины. Поэтому в молекулах образующихся  $\alpha$ -олефинов может быть только четное число атомов углерода. Промышленность выпускает товарные продукты состава  $C_4$ ,  $C_6$  и  $C_8 - C_{30+}$ . Длина цепи в продукте реакции определяется температурой и давлением в реакторе.

Области применения  $\alpha$ -олефинов разнообразны, они включают производство полимеров, поверхностно-активных веществ, моющих средств, синтетических смазок, присадок к смазочным маслам, спиртов-пластификаторов, меркаптанов и жирных кислот.