

*Н.М. Сеидов, Г.А. Мамедалиев, З.Ч. Салаева*

## ПОЛУЧЕНИЕ ОЛИГОМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И АЛКИЛБЕНЗОЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

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

В статье изложены результаты исследования процесса олигомеризации пропилена и последующего алкилирования бензола полученными олигомерами. Показано влияние температуры, количества подаваемого катализатора, продолжительности реакции на процесс олигомеризации и алкилирования. Найдены оптимальные показатели процесса, приведены рекомендуемые области применения олигомеров пропилена и алкилбензолов на их основе.

Проблема повышения качества масел и создание высокоэффективных присадок к ним является одной из актуальных проблем нефтехимии [1–3].

Улучшение качества масел в значительной степени можно достигнуть путем создания новых, более эффективных присадок, среди которых важное место отводится сульфонатным присадкам. Сульфонатные присадки, полученные на основе нефтяных масел, за счет содержащихся в них ароматических углеводородов не удовлетворяют современным требованиям. Сульфонатные присадки, полученные на базе синтетических углеводородов стабильного заданного состава, по ряду показателей превосходят сульфонаты из нефтяных фракций.

В качестве сырья для синтеза высококипящих алкилбензолов используют, в основном, бензол, толуол, ксилолы, этилбензол, моноалкилбензолы, которые алкилируют олефинами нормального строения, полученными при термическом крекинге и дегидрировании парафинов продуктами олигомеризации низших олефинов молекулярной массы олигомеров 200–800, а также монохлорпарафинами [4–6].

Ранее нами были проведены работы по олигомеризации этилена в присутствии гомогенных и гетерогенизированных каталитических систем типа Циглера-Натта [7–9]. По результатам было показано, что при использовании полиметаллических катализаторов резко повышается активность катализатора в процессе олигомеризации этилена, а также возможность регулирования состава и структуры продуктов олигомеризации.

Однако, из-за ограниченности ресурсов удовлетворить потребности в синтетических сульфонатах, полученных олигомеризацией этилена, не представляется перспективным. Поэтому, более актуальными являются работы по получению алкилбензолов на основе олигомеров

© Н.М. Сеидов, Г.А. Мамедалиев, З.Ч. Салаева, 2013

пропилена.

Целью данной работы было проведение процесса олигомеризации пропилена и алкилирование бензола полученными олигомерами в единой технологической схеме, без промывки олигомера от катализатора и разделения его на отдельные фракции. Эта цель достигалась тем, что оба процесса вели на одном и том же катализаторе.

Предлагаемый процесс состоит из двух стадий:

Первая – олигомеризация пропилена на каталитическом комплексе на основе  $AlCl_3$ , вторая – алкилирование бензола полученными олигомерами на том же каталитическом комплексе.

В качестве сырья использовался пропилен 99,8 об.% чистоты, бензол – чистый по ГОСТ 8448-61, каталитическая система состояла из  $AlCl_3$  и ряда инициаторов:

$AlCl_3$  и хлористый этил;

$AlCl_3$ , высший полиалкилбензол, хлористый этил;

$AlCl_3$ , толуол, дихлорэтан.

«Каталитические комплексы» готовились следующим образом:

– для приготовления комплекса в автоклав с мешалкой засыпался  $AlCl_3$ , затем подавался хлористый этил (350 мл). Автоклав нагревали до температуры 55–60°C и перемешивали в течение 10–15 мин;

– для приготовления данного «каталитического комплекса» в автоклав засыпали  $AlCl_3$ , подавали полиалкилбензол, полученный на основе олигомеров пропилена и бензола (100 мл) и через емкость подавали хлористый этил (35 мл), включали мешалку. Температуру автоклава доводили до 60°C и перемешивали в течение 15–20 мин;

– комплекс на основе  $AlCl_3$ , толуола и дихлорэтана готовился в колбе емкостью 1 л, снабженной обратным холодильником, мешалкой и

термометром. В колбу загружали  $AlCl_3$ , толуол и дихлорэтан в соотношении 1:2:1 температуру смеси доводили до 55–60°C и выдерживали 40 мин при постоянном перемешивании.

Растворы «катализаторного комплекса» подавались в реакционную зону в атмосфере азота высокой степени чистоты.

В процессе олигомеризации пропилена изучалось влияние температуры, концентрации катализатора и продолжительности реакций на выход и свойства олигомеров (табл. 1).

Температуру реакции варьировали от 40° до 100°C. В процессе исследования было установлено, что с повышением температуры выход продукта увеличивается до определенного предела, далее наблюдается снижение выхода, причем в зависимости от взятого инициатора максимальный выход сдвигается в сторону более высоких температур. В процессе исследования было установлено, что с увеличением температуры реакции снижается кинематическая вязкость продукта при 100°C, изменяется молекулярная масса олигомера и, естественно, другие его свойства [4].

Фракционный состав олигомеров представлен в табл. 2.

Анализируя фракционный состав можно

сделать следующий вывод:

Количество легкокипящих фракций увеличивается с увеличением температуры процесса. Если рассматривать продукт как сырье для синтеза сульфонатных присадок, то целевая фракция олигомера, выкипающая в интервале температур 320–420°C или >320°C, получается в максимальном количестве при температуре реакции 100°C. В случае использования олигомеров пропилена в качестве сырья для сукцинимидных присадок (фракция выкипающая >320°C) необходимо снизить температуру реакции до 40°C, т.е. в зависимости от области применения олигомера температуру реакции необходимо варьировать в пределах 40–100°C.

Сравнивая фракционные составы олигомеров, полученные на каталитической системе ( $AlCl_3$ +толуол+дихлорэтан) и ( $AlCl_3+C_2H_5Cl$ ) можно сделать вывод о том, что количество высококипящих фракций в последнем случае выше (при одинаковой температуре опыта). Выход фракции 320–420°C в первом случае составляет 33,8 об.%, в то время как во втором – 62,5 об.%. Проведение реакции в среде хлористого этила позволяет получать олигомер с более узким фракционным составом.

Как видно из данных табл. 1 и 2 с повыше-

Таблица 1

Свойства олигомеров пропилена, полученных на различных катализаторах при различных температурах

Каталитическая система	Температура опыта, °C	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /C		Индекс вязкости	Температура застывания, °C	Молекулярная масса
		100°C	50°C			
$AlCl_3-C_2H_5Cl$	40	14,90	106,80	70	-24	845
	60	6,46	29,38	95	-46	420
	70	4,30	14,57	110	-55	325
	100	3,73	10,82	120	-58	275
$AlCl_3$ -полиалкибензол- $C_2H_5Cl$	40	18,71	168,7	46	-21	1040
	60	10,60	67,52	61	-31	610
	70	8,21	43,91	75	-38	525
	100	6,48	29,30	90	-45	420
$AlCl_3$ -толуол-дихлорэтан	40	16,61	131,2	60,0	-23	940
	60	8,02	43,01	73,0	-40	500
	70	6,53	29,12	94,0	-45	420
	100	4,04	14,43	120,0	-55	300

Таблица 2

Фракционный состав олигомеров пропилена, полученный при различных температурах

Каталитическая система	Пределы выкипания фракций, °C	Температура опытов, °C			
		40	60	70	100
		Количество фракций, об.%			
$AlCl_3$ -толуол-дихлорэтан	210–260	1,7	2,3	3,1	12,0
	260–320	4,5	6,9	8,6	18,0
	320–380	6,0	10,8	14,8	25,3
	380–420	9,8	23,0	26,0	34,7
	Выше 420	78,0	57,0	47,5	10,0
$AlCl_3-C_2H_5Cl$	210–260		7,0		
	260–320		8,3		
	320–380		12,0		
	380–420		20,5		
	Выше 420		22,2		

нием температуры выкипания фракций увеличивается кинематическая вязкость их при 100<sup>0</sup>С, повышается молекулярная масса и температура застывания. Бромное число продукта падает, снижается индекс вязкости его. Анализируя свойства отдельных фракций и сопоставляя их с требованиями, предъявляемыми к сырью для синтеза различных присадок, пластификаторов и т.д., мы имели возможность рекомендовать индивидуальные фракции олигомеров пропилена для различных целей.

Отдельные фракции олигомеров пропилена были испытаны в качестве сырья для различных присадок (алкилсалицилатных, сукцинимидных, фосфонатных и т.д.).

Сопоставляя полученные данные (табл. 1), можно сделать вывод, что свойства отдельных фракций олигомеризации пропилена, полученных при одинаковых температурах, но на различных каталитических комплексах, и выкипающие в одних и тех же пределах, существенно не отличаются друг от друга.

Алкилирование бензола проводили олигомерами пропилена, полученными при различных температурах (60–100<sup>0</sup>С) в процессе олигомеризации пропилена. Алкилбензолы, полученные при этом, отличаются по свойствам.

При исследовании процесса алкилирования бензола олигомерами пропилена меняли следующие параметры: концентрацию каталитического комплекса в реакционной зоне, температуру процесса, соотношение бензола к олигомеру пропилена. Реакцию алкилирования изучали при варьировании температуры от 40<sup>0</sup>С до 100<sup>0</sup>С.

Исследования показали, что повышение температуры процесса выше 50<sup>0</sup>С приводит к резкому снижению вязкости алкилбензолов, молекулярной массы, что можно объяснить деструкцией высокомолекулярной части олигомера при повышенных температурах.

Алкилбензолы, полученные на основе олигомеров пропилена при 100<sup>0</sup>С, обладают более низкой вязкостью, выше индекс вязкостимие числами и температурой застывания (табл. 3).

Реакцию алкилирования вели с большим избытком бензола, молярное соотношение бензола к олигомеру варьировали от 2:1 до 5:1. полученные данные по исследованию свойств алкилбензолов сведены в табл. 3.

Как видно из данных, увеличение количества бензола до соотношения 4:1 (мол.%) способствует снижению бромного числа, однако, дальнейшее повышение до 6:1 практически не влияет на свойства полученных продуктов.

Концентрация катализатора (комплекс AlCl<sub>3</sub>+ толуол+дихлорэтан) в процессе олигомеризации пропилена была взята оптимальной 2,5 г AlCl<sub>3</sub> на литр пропилена. Далее подавалась новая порция катализатора (от 4,5 до 6,5 г AlCl<sub>3</sub>). Увеличение концентрации выше 5,5 г практически не оказывает влияния на свойства продуктов.

Исследование продолжительности реакции алкилирования от 40 до 180 мин показало, что оптимальным временем проведения реакции является 60 мин. Дальнейшее увеличение времени практически не оказывает влияния на конверсию олигомеров.

Алкилирование бензола фракциями олигомеров пропилена было проведено в идентичных условиях. Анализ полученных алкилбензолов показал, что свойства их лишь незначительно отличаются друг от друга (табл. 4). Целью исследования было проведение процесса с использованием одного и того же катализатора на обеих стадиях процесса, т.е. мы предусматриваем непосредственную передачу олигомера на процесс алкилирования без его разгонки. Следовательно, олигомеры пропилена, передаваемые в процессе алкилирования с целью получения алкилбензолов как сырье для синтеза сульфатных

Таблица 3  
Влияние температуры на процесс алкилирования бензола олигомерами пропилена на каталитическом комплексе AlCl<sub>3</sub>, толуол, дихлорэтан и на свойства полученных высших алкилбензолов

Температура олигомеризации, <sup>0</sup> С	Температура алкилирования, <sup>0</sup> С	Продолжительность реакции алкилирования, мин	Соотношение бензола к олигомеру мол. %	Концентрация AlCl <sub>3</sub> в г (суммарная)	Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /С		Индекс вязкости	Бромное число	Молекулярная масса	Температура застывания, <sup>0</sup> С
					100 <sup>0</sup> С	50 <sup>0</sup> С				
60	40	60	4:1	5,5	8,6	45,9	81	2,3	520	-36
60	50	60	4:1	5,5	9,0	48,75	82	1,4	544	-37
60	60	60	4:1	5,5	9,7	54,7	80	1,8	575	-35
60	80	60	4:1	5,5	7,4	37,3	83	4,8	460	-42
60	100	60	4:1	5,5	4,0	14,0	99	5,5	300	-58
70	50	60	4:1	5,5	8,0	42,3	76	1,0	490	-40
100	50	60	4:1	5,5	5,3	22,04	86	1,1	370	-52
100	50	60	2:1	5,5	4,9	19,2	91	1,8	350	-54
100	50	60	6:1	5,5	5,2	21,34	87	1,1	368	-53

Свойства алкилбензолов, полученных на основе отдельных фракций олигомеров

Температура олигомеризации, °С	Пределы выкипания фракций олигомеров, °С	Пределы выкипания алкилбензолов, °С	Физико-химические свойства алкилбензолов						
			Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /С	Молекулярная масса	Бромное число мг Вг/100г	Показатель преломления, $n_D^{20}$	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С
			100°С						
60	260–320	340	6,26	324	1,28	1,480	0,892	–49	170
	320–420	400	8,52	418	0,71	1,483	0,898	–47	180
70	260–320	340	6,60	330	1,18	1,482	0,891	–47	171
	320–420	400	8,98	420	0,78	1,489	0,897	–44	182
100		до 400	5,01	289	2,80	1,489	0,890	–46	169
		400	9,02	428	0,36	1,491	0,898	–42	180

присадок, не должны содержать тяжелые фракции, выкипающие выше 420°С.

Как известно, что высококипящие фракции алкилбензолов тяжело сульфировуются. Для процесса алкилирования бензола использовали олигомеры пропилена, полученные при 100°С, т.к. процент фракции, выкипающей в интервале 320–420°С, составляет 60%.

Синтезированный алкилбензол подвергали ректификации на колонке в вакууме и выделяли фракцию алкилата, выкипающую до 400°С и фракцию, выкипающую выше 400°С. Свойства алкилбензолов приведены в табл. 4. Фракция алкилата выше 400°С является сырьем для синтеза сульфонатных присадок, т.е. целевой продукт. Как видно из данных, свойства алкилбензолов, выкипающих выше 400°С, во всех случаях практически идентичны.

Полученные данные дают возможность предложить следующие оптимальные условия синтеза алкилбензолов на основе олигомеров пропилена (сырье для производства сульфонатных присадок).

Условия олигомеризации пропилена:

- температура – 100°С;
- продолжительность процесса – 60 мин;
- концентрация катализатора  $AlCl_3$  – 2,5 – 3,0 г/л пропилена.

Условия алкилирования бензола олигомером пропилена:

- температура – 50°С;
- продолжительность реакции – 60 мин;
- концентрация  $AlCl_3$  (суммарная) – 5,5 г;
- соотношение бензола к олигомеру – 4:1.

Таким образом, проведено исследование процесса олигомеризации пропилена и алкилирования бензола полученными олигомерами в единой технологической схеме, без промывки олигомеров от катализатора и разделения его на отдельные фракции. Эта цель достигалась тем, что оба процесса проводились на одном и том же катализаторе.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мамедалиев Г.А. Успехи в области получения и применения высших  $\alpha$ -олефинов. – Баку: Изд-во. «Элм», 2008. – 268 с.
2. *Высшие олефины: производство и применение* // Под ред. акад. Далина М.А.. – Л.: Химия, 1984. – 264 с.
3. *Рациональное использование олефинового сырья для производства масел* / Агакишиева М.Я., Гусейнова Г.А. и др. // Химия и нефтехимия. – 2000. – № 1. – С.43-48.
4. Асланов Э.С. Технология получения высших олигомеров пропилена и их применение: Дис...канд. техн. наук. – Баку: ВНИИОлефин, 1986. – 157 с.
5. *Соолигомеризация этилена с гексенем с целью получения низкозастывающих синтетических смазочных масел* / Г.А. Мамедалиев, Н.М. Сеидов, Ф.Д. Сафаралиева, Р.А. Полчаев // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С.38-41.
6. *Технология получения высших алкилбензолов на основе олигомеров пропилена* / М.Я. Агакишиева, С.М. Мусаев, А.М. Агаев, В.М. Мирианашвили // Сб. научн. трудов ВНИИОлефин: Синтетические нефтепродукты на основе олефинов. – М.: ЦНИИТЭНефтехим. – 1988. – С.31-34.
7. Мамедалиев Г.А. Олигомеризация этилена в присутствии бифункциональных каталитических дитиосистем // Вопр. химии и хим. технологии. – 2009. – № 4. – С.32-37, Украина.
8. Мамедалиев Г.А., Азизов А.Г., Алиев А.Б. Некоторые характеристики синтетических масел, полученных олигоалкилированием бензола (толуола) этиленом в присутствии титансодержащих систем, модифицированных дитиокарбаматами металлов // Нефтехимия. – 1988. – Т.28. – № 4. – С.557-562.
9. *Получение олигоалкилбензольных синтетических масел олигоалкилированием ароматических углеводородов этиленом в присутствии бифункциональных дитиосистем* / Г.А. Мамедалиев, А.Г. Азизов, А.Б. Алиев, М.Д. Ибрагимова // Азерб. хим. журн. – 2002. – № 2. – С 4-34.

Поступила в редакцию 5.11.2013