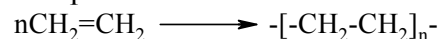


10.3. Применение алкенов в нефтехимическом синтезе

Химия алкенов определяется в основном наличием слабой и легко поляризуемой двойной связи $-C=C-$, которая взаимодействует как с электрофилами, так и со свободными радикалами. Характерными реакциями этих углеводородов являются реакции полимеризации, электрофильного присоединения, окисления и др.

10.3.1. Синтезы на основе этилена

Из всех алкенов по масштабам промышленного потребления первое место занимает этилен. Основным способом производства этилена — пиролиз углеводородного сырья. В настоящее время около половины заводов по производству этилена работают на этан-пропановом сырье, а остальные применяют низкооктановые бензины и газойль. Самый крупный потребитель этилена — производство полиэтилена. Для получения различных форм полиэтилена применяется 75 % от общего количества этилена, производимого во всём мире.



Полиэтилен получают четырьмя способами: полимеризацией в массе (при высоком давлении), в растворе, в суспензии и в газовой фазе.

Полимеризация в массе осуществляется при высоком давлении (3500 атм) при температуре 200-340 °С в присутствии пероксидного инициатора. При этом получается разветвлённый полимер, имеющий низкую плотность — 0,920-0,935 г/см³ (ПЭНП).

Полимеризацию этилена в растворе проводят при значительно более низком давлении (84 атм) при температуре 200-315 °С на катализаторах Циглера-Натта. Эти катализаторы были открыты в 1950-60 годах Карлом Циглером и Джулио Натта. Они состоят из соединений титана (TiO₂) и алюминийорганических производных (AlR₃). Вместо тита-

на можно использовать производные других переходных металлов — циркония или ванадия. Преимущество этих катализаторов состоит в том, что они позволяют вести полимеризацию при низком давлении и низкой температуре. В 1980-е годы в промышленность были внедрены катализаторы на основе дихлорида бис(циклопентадиенил)циркония, которые сохраняют высокий уровень активности в течение длительного времени. Эти катализаторы позволяют получать линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП). Последние открытия в области катализа связаны с появлением металлоценов в 1990-х годах. Такие катализаторы включают традиционные металлы: цирконий, титан, ванадий или палладий, которые входят в координационные соединения. В настоящее время эти катализаторы используются во всех четырёх вариантах полимеризации этилена. Они позволили создавать новые сочетания сомономеров, в частности, вводить в процесс стирол, акрилаты, оксид углерода, винилхлорид и норборнен. Металлоценовые катализаторы усиливают действие катализаторов Циглера-Натта при получении полиэтилена высокой плотности и линейного ПЭНП.

Полимеризацию в суспензии используют для получения полиэтилена высокой плотности. Этот процесс проводится в растворителе (н-гексан, изобутан или изопентан) при температуре 85-100 °С и давлении 5,25-10,5 атм. При этом образуется полиэтилен большой молекулярной массы, который характеризуется высокой плотностью и высокой температурой плавления (ПЭВП).

Процесс полимеризации в газовой фазе проводится при температуре 65-100 °С и давлении 21 атм в псевдосжиженном слое катализатора. При этом получают ПЭВП и ЛПЭНП.

Наиболее важными характеристиками полимеров являются их такие свойства, как внешний вид, химические реакции, в которые они вступают, и поведение в различных условиях. Полиэтилен низкой плотности — более гибкий и