

Катария Яш Виджай

**СИНТЕЗ ОСНОВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО
ФИШЕРУ-ТРОПШУ**

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Нальчик – 2025

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ) имени М.И. Платова»

Научный руководитель: **Кашпарова Вера Павловна**
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Бадамшина Эльмира Рашатовна**
доктор химических наук, профессор, советник научного руководителя Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии» Российской академии наук, главный научный сотрудник Лаборатории специальных полимеров (г. Черноголовка, Московская область)
Черникова Елена Вячеславовна
доктор химических наук, профессор кафедры высокомолекулярных соединений Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (г. Москва)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (г. Москва)

Защита состоится «22» декабря 2025 г. в 13 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.308.03, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», по адресу: 360004, Кабардино-Балкарская Республика, г. Нальчик, ул. Чернышевского, 173, Главный корпус.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте федерального государственного бюджетного учреждения высшего образования «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова», <https://www.kbsu.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук

Жанситов Азамат Асланович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы

В последние годы активно развивается направление получения масел III и IV групп по классификации Американского института нефти (API), которые представлены маслами на основе изопарафинов и полиальфаолефинов. Полиальфаолефиновые (ПАО) масла, занимают около 45 % общего рынка синтетических масел во всем мире. Отличительные особенности ПАО масел – высокие эксплуатационные характеристики, такие как устойчивость к перепадам температур, низкая температура застывания (до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), низкий коэффициент испарения, высокая окислительная стабильность и защита металла от коррозии. Ожидается, что потребление синтетических масел будет быстро возрастать вследствие сокращения доли полусинтетических и минеральных масел. Существует большая потребность в высококачественных ПАО маслах для авиационной, автомобильной и других отраслей промышленности.

На сегодняшний день основным способом получения α -олефинов является олигомеризация этилена. Мировыми лидерами являются компании Chevron Phillips (процесс Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS (процесс INEOS), Shell (процесс Shell Higher Olefin Process (SHOP)). В настоящее время существует только одна технология, не использующая олигомеризацию этилена – процесс PACOL (UOP), основанный на дегидрировании парафинов $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{14}$ в присутствии платинового катализатора. На территории РФ единственным производителем линейных алкенов C_{5+} является ПАО «Нижекамскнефтехим» по технологии a-Sablin, приобретенной у совместного предприятия компаний Linde (Германия) и SABIC (Саудовская Аравия), и основанной на термokatалитической олигомеризации этилена. При этом 1-децен является самым используемым мономером для синтеза ПАО масел. Имеются только отдельные работы, где исследуется возможность использования в этих целях других линейных олефинов, таких как 1-гексен, 1-додцен и 1-тетрадецен. Практически отсутствуют исследования, посвященные синтезу ПАО масел на основе синтетических смесей углеводородов, содержащих алкены различного строения. Такими синтетическими смесями могут служить различные фракции, как бензиновая, так дизельная, полученные с помощью синтеза Фишера-Тропша. Расширение базы исходных соединений для получения ПАО масел позволит контролировать свойства конечных масляных продуктов, прежде всего вязкостные, и производить полиолефиновые масла для использования в различных областях техники. При этом исходные смеси углеводородов, являются доступным и относительно дешевым сырьем, так как могут быть получены с использованием отечественных технологий и катализаторов, разработанных для синтеза Фишера-Тропша.

Следует отметить, что получение ПАО масел на основе α -олефинов осуществляют с использованием в качестве катализаторов кислот Льюиса, таких как BF_3 и AlCl_3 . Использование таких катализаторов экологически небезопасно и связано с дополнительными затратами на обеспечение безопасного ведения

технологического процесса, а также на промывку реакционной массы для удаления остатков каталитической системы. В последние годы интенсивно ведутся исследования по разработке альтернативных каталитических систем для олигомеризации высших α -олефинов, например, на основе катализаторов металлоценового ряда. Однако в научной и технической литературе практически отсутствуют сведения об использовании радикальной и окислительной олигомеризации для получения полиолефиновых масел. В то же время проведение процесса радикальной полимеризации виниловых мономеров проще в аппаратном оформлении и не требует таких жестких условий, как в случае использования BF_3 и AlCl_3 . В связи с этим актуальными являются исследования, направленные на поиск альтернативных методов, прежде всего с применением радикальных инициаторов и окислительных сшивающих агентов, для получения основ полиолефиновых масел как с использованием традиционных мономеров, таких как 1-децен, так и на основе продуктов синтеза Фишера–Тропша – смесей углеводородов, обогащенных олефинами различного строения.

Степень разработанности темы

Развитие производства синтетических смазочных материалов началось в начале 1950-х годов с ростом использования реактивных авиационных двигателей, которые работают в экстремальных условиях высоких или низких температур, где традиционные минеральные масла не могут должным образом функционировать. Первые синтетические масла представляли собой сложные эфиры двухосновных карбоновых кислот и различных спиртов и полиолов, с достаточно высокой молекулярной массой. Появление ПАО масел связано с компанией Mobil, которая начала эти разработки в начале 1949 года. Разработчиком базы ПАО масел был доктор наук Джеймс Бренан (Dr. James A. Brennan, of the Mobil Oil Research and Development Corporation). Создание промышленных образцов ПАО масел заняло несколько десятилетий. Только в 1973 году, после многих лет непрерывных улучшений, корпорация Mobil представила в Европе первое синтетическое автомобильное моторное масло на основе полиальфаолефинов – Mobil SHC, за которым последовало топливосберегающее масло Society of Automotive Engineers (SAE) 5W-20 Mobil 1 в США. Продукты имели большой коммерческий эффект. Создателем, как пишут в научной литературе, «первого в мире коммерческого ПАО масла» был доктор наук Джон Соколофски (Dr. John F. Socolofsky) из той же компании Mobil. И по настоящее время Mobil 1 продолжает оставаться ведущим синтетическим смазочным материалом для автомобилей.

В России развитие технологии ПАО масел связано с именами таких ученых как д.х.н., профессор И.Э. Нифантьев (кафедра органической химии МГУ), д.х.н. П.В. Ивченко (институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева), к.х.н. А.А. Виноградов (институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева). Главная область интересов этих исследователей разработка металлоценовых катализаторов для олигомеризации и полимеризации линейных альфа-олефинов, таких как 1-гексен, 1-октен и 1-децен, с целью получения низкотемпературных ПАО масел.

TAIF Lubricants, входящий в состав АО «УК «Таиф», – единственное предприятие на территории Российской Федерации, осуществляющее производство синтетических полиальфаолефиновых масел. Завод являлся совместным предприятием с ПАО «Нижнекамскнефтехим». Производственный комплекс по выпуску смазочных материалов был построен и введен в эксплуатацию в Нижнекамске в 2003 году. В 2020 году после глубокой модернизации производства компания приступила к работе как первый и единственный в России производитель полиальфаолефиновых масел.

В настоящее время в РФ практически отсутствует технология получения полиолефиновых масел при помощи радикальной и окислительной олигомеризации как альфа-олефинов, так и смесей олефинов различного строения.

Цель работы

Разработка технологии получения основ синтетических полиолефиновых масел путем олигомеризации смеси олефинов различного строения, полученных синтезом Фишера-Тропша.

Задачи исследования

1. Исследовать процессы радикальной и окислительной олигомеризации фракций углеводородов C_5 - C_{10} , C_{10} - C_{15} и C_{11} - C_{18} , обогащенных различными алкенами, полученными синтезом Фишера-Тропша. Обосновать выбор катализатора/инициатора, определить оптимальные технологические параметры проведения процесса олигомеризации (содержание катализатора/инициатора, температура, давление, продолжительность), позволяющие получить целевые продукты с высоким выходом;
2. Исследовать кинетику и механизм реакций радикальной и окислительной олигомеризации продуктов синтеза Фишера-Тропша;
3. Определить эксплуатационные свойства (кинематическая вязкость при температуре 100 °C, индекс вязкости, плотность, температура застывания) продуктов радикальной и окислительной олигомеризации 1-децена и синтетических фракций углеводородов C_5 - C_{10} , C_{10} - C_{15} , C_{11} - C_{18} и показать возможность их применения в качестве основ полиолефиновых масел;
4. Разработать технологические рекомендации и принципиальную технологическую схему получения основ синтетических полиолефиновых масел на основе продуктов радикальной и окислительной олигомеризации непредельных углеводородов синтеза Фишера-Тропша.

Научная новизна

1. Разработаны научно обоснованные технологические решения для получения основ синтетических полиолефиновых масел путем радикальной и окислительной олигомеризации внутренних и терминальных олефинов углеводородных фракций C_5 - C_{10} , C_{10} - C_{15} и C_{11} - C_{18} , полученных синтезом Фишера-Тропша, которые позволяют превращать нецелевые продукты – смесь олефинов – в продукты с добавленной стоимостью.

2. Доказана перспективность применения радикальной олигомеризации олефинов линейного и разветвленного строения, содержащихся в углеводородных фракциях C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} синтеза Фишера-Тропша, для получения основ синтетических полиолефиновых масел. Обоснован выбор инициатора и установлены закономерности влияния температуры (100-240 °С), содержания инициатора (0,1-1,5 масс. %), продолжительности синтеза (3-36 ч), природы и загрузки растворителя на выход продуктов олигомеризации.

3. Впервые осуществлена окислительная олигомеризация внутренних и терминальных олефинов фракции углеводородов C_{10} - C_{15} , полученных синтезом Фишера-Тропша, с использованием в качестве катализаторов коммерчески доступных сиккативов на основе октоатов металлов. Установлены закономерности влияния температуры (100-200°С), загрузки катализатора (1,0-10,0 масс. %), продолжительности синтеза (6-36 ч) и давления воздуха (0,1-7,5 МПа) на выход продуктов окислительной олигомеризации.

4. Предложен механизм окислительной олигомеризации олефинов линейного и разветвленного строения под действием октоатов металлов.

Теоретическая значимость результатов исследований

Раскрыты закономерности влияния состава фракции углеводородов, синтезированных по Фишеру-Тропшу, и способа их олигомеризации на физико-химические характеристики (кинематическая вязкость, индекс вязкости, температура застывания, плотность) получаемых продуктов.

Проведены кинетические исследования процессов радикальной и окислительной олигомеризации синтетической углеводородной фракции, содержащей олефины различного строения. В результате проведенных исследований определены константы скорости реакций радикально-инициированной и окислительной олигомеризации смесей алкенов, синтезированных по Фишеру-Тропшу.

Практическая значимость результатов исследований

1. Разработана технология получения основ синтетических полиолефиновых масел радикально-инициированной олигомеризацией олефинов бензиновой и дизельной фракций, полученных синтезом Фишера-Тропша и даны технологические рекомендации проведения процесса: температура 200 °С, загрузка инициатора – АБДН 0,5 масс. % (по отношению к содержанию олефинов в синтетической углеводородной фракции), растворитель ацетон (66,7 об. %), продолжительность реакции 12 часов, что приводит к выходу продукта 36,0 масс. % (для фракции C_5 - C_{10}) и 39,5 масс. % (для фракции C_{11} - C_{18}).

2. Разработана технология получения основ синтетических полиолефиновых масел путём окислительной олигомеризации олефинов синтетической углеводородной фракции C_{10} - C_{15} , полученных синтезом Фишера-Тропша, и определены оптимальные технологические параметры проведения процесса: температура реакции 160 °С, содержание катализатора – октоат циркония 5,0 масс. %, (по отношению к содержанию олефинов в синтетической углеводородной

фракции), продолжительность реакции 6 часов и давление воздуха 2,5 МПа, что приводит к выходу целевого продукта 52,7 масс. %.

3. Определены эксплуатационные свойства (кинематическая вязкость при температуре 100 °С, индекс вязкости, плотность, температура застывания) продуктов радикальной и окислительной олигомеризации 1-децена и олефинов синтетических фракций углеводородов C₅-C₁₀ и C₁₁-C₁₈, а также C₁₀-C₁₅. Лучшими эксплуатационными свойствами обладает DIS - 2М – продукт окислительной олигомеризации олефинов фракции C₁₀-C₁₅, который по своим параметрам близок к промышленным образцам (ν_{100} – 10,9 сСт, ИВ – 100, ρ – 800 кг/м³ и $t_{\text{заст}}$ – минус 31 °С).

4. Разработана принципиальная технологическая схема синтеза основ полиолефиновых масел путем окислительной олигомеризации олефинов фракции углеводородов «C₁₀-C₁₅», полученных по Фишеру-Тропшу.

5. Разработанные способы олигомеризации олефинов синтетических углеводородных фракций, полученных синтезом Фишера-Тропша, прошли экспертизу в ООО «Северо-Кавказский экспертный центр», подтверждено, что разработанные технологические рекомендации и принципиальная технологическая схема могут быть использованы на предприятиях нефтехимии для получения основ синтетических полиолефиновых масел.

6. Результаты проведенных исследований внедрены в ЮРГПУ (НИП) в учебный процесс подготовки бакалавров и магистров по направлению 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» по дисциплинам «Химия высокомолекулярных соединений», «Общая химическая технология полимеров» и «Технология полимеров».

Важными преимуществами разработанных технологий является:

- использование в качестве исходного сырья вместо альфа-олефинов (1-децен, 1-додецен и др.) неразделенных смесей олефинов и парафинов различного строения, полученных из СО и Н₂ в результате синтеза Фишера-Тропша;
- проведение реакции олигомеризации олефинов с применением коммерчески доступных и стабильных инициаторов/катализаторов – АБДН и октоата циркония – без использования более дорогих металлоценовых или опасных в обращении и токсичных катализаторов, таких как BF₃ и AlCl₃.

Методология и методы исследования

Методология проведенного исследования основывается на результатах аналитического обзора опубликованных материалов отечественных и зарубежных ученых по тематике исследования, выявлении закономерностей и факторов.

В ходе выполнения исследований использованы комплексы современных физико-химических методов анализа (реологические свойства, ГХ-МС, вискозиметрия) позволивших контролировать ход реакции, установить состав и физико-химические характеристики целевых продуктов, определить оптимальные технологические параметры изучаемых процессов олигомеризации олефинов различного строения.

Степень достоверности результатов проведенных исследований

Достоверность полученных результатов и выводов диссертационной работы базируется на большом объеме экспериментальных исследований; согласованности с основными научными положениями, разработанными ведущими учеными в области полимеризации олефинов и получения синтетических полиолефиновых масел; использовании для исследований современных физико-химических методов с применением поверенного сертифицированного оборудования, в том числе оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ), НИИ «Нанотехнологии и новые материалы», высокой воспроизводимости экспериментальных данных в пределах заданной точности, а также широким обсуждением результатов исследований на научных конференциях различного уровня.

Апробация работы

Результаты диссертационного исследования опубликованы в 10 научных работах (общим объемом 4,97 п. л., вклад соискателя 3,04 п. л.), из них работ, опубликованных в рецензируемых научных изданиях из перечня Минобрнауки России – 4, в том числе в отечественных изданиях, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Scopus и Web of Science – 2, в зарубежных изданиях, включенных в наукометрические базы данных Scopus и Web of Science – 2; материалов всероссийских и международных конференций – 5. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на 5 всероссийских и международных конференциях, в том числе: XX, XXI Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (п. Эльбрус, 2024 и 2025 г.), VII Всероссийская научно-практическая конференция «Водородная маевка» (п. Мезмай, 2025 г.), IX Всероссийская научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы» (г. Ростов-на-Дону, 2024 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, (Федеральная территория «Сириус», 2024 г.).

Личное участие автора в получении результатов, изложенных в диссертации

Личный вклад состоит в непосредственном участии во всех этапах диссертационного исследования: постановке задач, проведении экспериментальных исследований, получении, интерпретации, систематизации результатов экспериментальных и теоретических исследований, подготовке основных публикаций по выполненной работе, апробации и внедрении разработанных способов олигомеризации смеси олефинов.

Лично соискателем получены следующие научные результаты:

1. Разработана технология получения основ синтетических полиолефиновых масел радикально-инициированной олигомеризацией смеси олефинов различного строения;

2. Разработаны технологические рекомендации по получению основ полиолефиновых масел окислительной олигомеризацией олефинсодержащих углеводородных фракций C_{10} - C_{15} , синтезированных по Фишеру-Тропшу;

3. Определены физико-химические свойства (кинематическая вязкость при температуре 100 °С, индекс вязкости, плотность, температура застывания) – основ синтетических полиолефиновых масел – продуктов радикальной и окислительной олигомеризации 1-децена и синтетических фракций углеводородов C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} , а также C_{10} - C_{15} ;

4. Разработана принципиальная технологическая схема получения основ синтетических полиолефиновых масел путем окислительной олигомеризацией олефинов углеводородной фракции C_{10} - C_{15} , синтезированных по Фишеру-Тропшу.

Плановый характер работы

Диссертация выполнялась в соответствии с научным направлением университета «Теоретические основы ресурсосберегающих химических технологий, создания перспективных материалов, способов преобразования энергии и защиты окружающей среды», утвержденного ученым советом ЮРГПУ (НПИ) 29 декабря 2021 г. протокол № 5, со стратегией научно-технологического развития Российской Федерации утвержденной указом Президента РФ от 28 февраля 2024 г. № 145), пункт 21 (б) «переход к экологически чистой и ресурсосберегающей энергетике, повышение эффективности добычи и глубокой переработки углеводородного сырья, формирование новых источников энергии способов ее передачи и хранения».

Работа поддержана различными фондами и государственными программами в рамках проектов, выполненных при непосредственном участии соискателя (гранты РНФ № 23-23-00466; проект FENN-2024-0002 №124040800037-1).

Положения выносимые на защиту

1. Технологические рекомендации по получению основ синтетических полиолефиновых масел радикально-инициированной олигомеризацией олефинсодержащих бензиновой и дизельной фракций, полученных по Фишеру-Тропшу.

2. Технология и принципиальная технологическая схема получения основ синтетических полиолефиновых масел путём окислительной олигомеризации олефинсодержащей углеводородной фракции « C_{10} - C_{15} ».

3. Результаты кинетических исследований процессов радикальной и окислительной олигомеризации синтетических углеводородных фракций, содержащей олефины различного строения.

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов и списка цитируемой литературы, состоящего из 166 наименований. Работа изложена на 128 страницах машинописного текста, включает 31 рисунков, 1 схему, 26 таблицы и 2 приложения.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и практическая значимость, и достоверность работы; оценены степень разработанности проблемы; приведены методы, методология исследования и сведения об апробации работы.

Первая глава посвящена подробному анализу современных научных данных о получении и исследовании свойств полиолефиновых масел. Рассмотрены мономеры и методы их олигомеризации, обсуждаются катализаторы и предлагаемые механизмы процесса, а также области применения полученных ПАО масел.

Вторая глава представляет собой экспериментальную часть, где описаны методики проведения процесса радикальной и окислительной олигомеризации алкенов различного строения, полученных по Фишеру-Тропшу (ФТ), а также методики экспериментальных исследований. Состав синтетической бензиновой и дизельной фракций углеводородов, а также продуктов олигомеризации определяли методом газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) на газовом хроматографе Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C («Agilent Technologies», США) и колонкой HP-5MS (капиллярная колонка длиной 30 м, неподвижная фаза – полисилоксан) с использованием гелия в качестве газа-носителя (расход – 0,6 мл/мин). Для определения низкотемпературных свойств продуктов (температура застывания) использовали автоматический аппарат определения температуры помутнения и застывания нефтепродуктов ТПЗ-ЛАБ-12 в соответствии со стандартами ASTM D6749-02. Определение кинематической вязкости при температуре 100 °С полученных смесей углеводородов осуществляли согласно ГОСТ 33-2016, а расчет индекса вязкости по ГОСТ 25371.

Глава 3 Глава посвящена исследованию радикально-инициированной и окислительной олигомеризации модельного соединения 1-децена и алкенов синтетических углеводородных фракций, полученных по Фишеру-Тропшу, с целью определения оптимальных параметров проведения процесса: температура, концентрация инициатора/катализатора, продолжительность синтеза, природа растворителя. В этой же главе представлены результаты кинетических исследований радикально-инициированной и окислительной олигомеризации, а также исследования физико-химических свойств полученных целевых продуктов, таких как кинематическая вязкость при температуре 100 °С (ν_{100}), индекс вязкости и температура застывания.

Радикально-инициированная олигомеризация 1-децена

С целью изучения радикально-инициированной олигомеризации алкенов синтетических углеводородных фракций были проведены предварительные исследования процесса олигомеризации с использованием в качестве модельного соединения 1-децена. В качестве инициаторов были исследованы пероксиды бензоила (ПБ), дикумила (ПД) и азобисизобутиронитрил (АБДН). Для определения оптимальной продолжительности реакции олигомеризации 1-децена процесс проводили при температуре 100 °С, содержании инициатора 0,1 мас. %.

Продолжительность реакции варьировалась от 3 до 24 часов. Выбор температуры и загрузки инициатора был произведен на основе литературных данных по радикальной полимеризации виниловых мономеров. На рисунке 1 показаны зависимости выхода продуктов олигомеризации 1-децена от продолжительности синтеза (рис. 1, а) и от загрузки инициатора (рис. 1, б). Установлено, что радикальная олигомеризация 1-децена наиболее интенсивно протекает в первые 12 часов. Дальнейшее увеличение времени реакции до 24 часов не привело к существенному росту выхода целевых продуктов, даже наблюдалось некоторое снижение выхода олигомеров. Поэтому в качестве оптимальной была выбрана продолжительность олигомеризации – 12 часов.

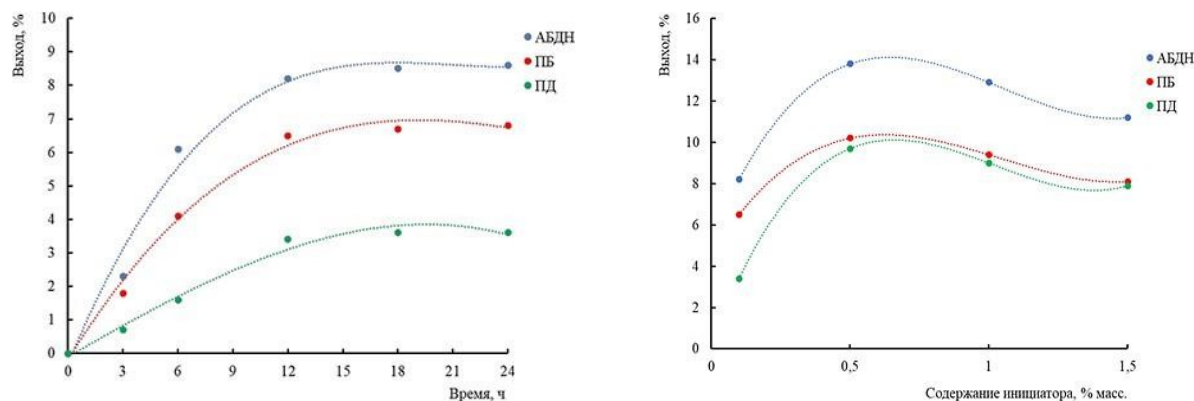


Рис. 1. Влияние продолжительности синтеза (а) и загрузки катализатора (б) на выход продуктов радикально инициированной олигомеризации 1-децена

Установлено, что увеличение загрузки инициатора с 0,1 до 0,5 масс. % приводило к увеличению выхода продукта 1,5-3 раза (рис. 1, б). Дальнейшее увеличение загрузки инициатора (0,5-1,5 % масс.) привело к снижению выхода продуктов олигомеризации, что, по-видимому, связано как с возникновением большого числа активных радикалов, претерпевающих обрыв с образованием димеров, так и с передачей цепи на инициатор. Показано, что лучшим инициатором олигомеризации 1-децена является АБДН.

Для определения оптимальной температуры процесса была проведена олигомеризация 1-децена использованием 0,5 масс. % инициатора в течение 12 ч. Температура реакции варьировалась от 100 до 200 °С. На рис. 2 показано влияние температуры на выход целевых продуктов. Установлено, что увеличение температуры от 100 до 200 °С приводит к росту выхода олигомерных продуктов в 5,5 раза. При 200 °С выход продуктов составил 25,3 %, что практически в два раза превысило результат, описанный в литературе при проведении радикальной олигомеризации 1-октена (инициатор: ди-трет-бутилпероксид). Дальнейшее увеличение температуры (до 240 °С) нецелесообразно, так как ведет к некоторому снижению выхода целевых продуктов, вероятно, в результате деполимеризации.

Также было изучено влияние на выход продуктов олигомеризации 1-децена отсутствия или присутствия растворителя, а также влияние природы последнего, в первую очередь его полярности и концентрации. В качестве растворителей были

исследованы ацетон, метиленхлорид и 4х-хлористый углерод. Установлено, что с ростом полярности $\text{CH}_2\text{Cl}_2 < \text{CH}_3\text{COCH}_3$ растет выход продуктов олигомеризации (рис. 3). С ростом количества растворителя в реакционной смеси наблюдается обратная зависимость – выход олигомеров снижается. Максимальный выход целевых продуктов (44,8 % по сравнению с 25,3 % без растворителя) получен в присутствии ацетона при исходной концентрации 1-децена 28,6 об. %. Введение в реакционную среду CCl_4 приводит к снижению выхода продуктов олигомеризации, что связано, по-видимому, не только с его неполярностью, но и с передачей цепи на растворитель.

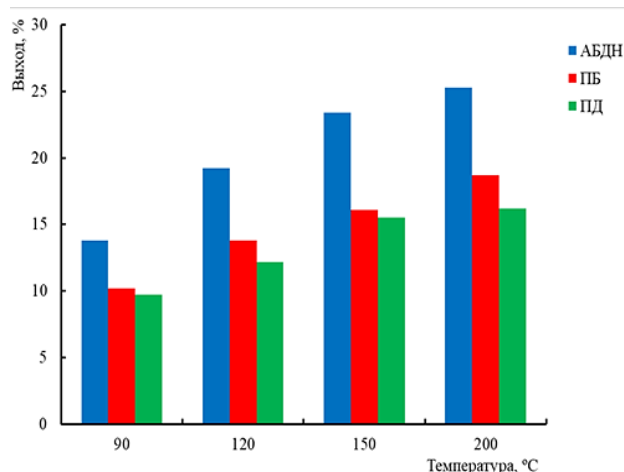


Рис. 2. Влияние температуры реакции на выход продуктов олигомеризации 1-децена

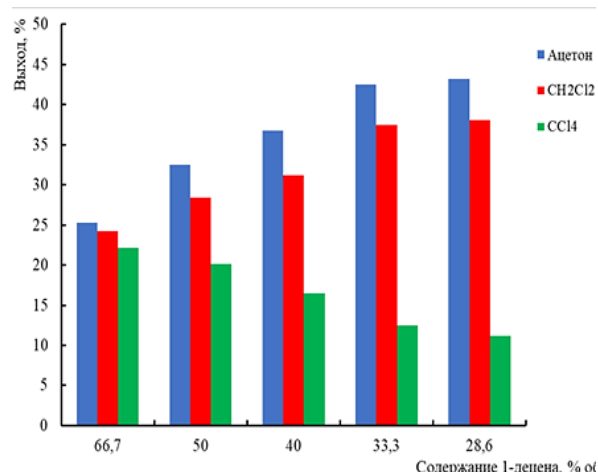


Рис. 3. Влияние содержания и природы растворителя на выход продуктов олигомеризации 1-децена

Таким образом, радикально-инициированная олигомеризация модельного соединения 1-децена привела к максимальному выходу продукта 42,5 % при использовании в качестве инициатора АБДН (0,5 мас. %), в ацетоне (66,7 об. %), при температуре 200 °С в течение 12 часов.

Радикально-инициированная олигомеризация олефинов синтетических углеводородных фракций, полученных по Фишера-Тропша

Синтетические углеводородные фракции DIS-1 и GAS-1 были получены синтезом ФТ. Состав обеих фракций представлен линейными и разветвленными алкенами и алканами. Содержание изоструктурных углеводородов в образце GAS-1 несколько выше (*изо/н* равно 1,79), чем в образце DIS-1 (*изо/н* равно 1,38). В работе была исследована применимость закономерностей по влиянию температуры, загрузки катализатора и других параметров процесса, установленных с помощью модельного соединения 1-децена, к радикальной олигомеризации смеси алкенов различного строения, полученных по ФТ. Оптимальную продолжительность процесса олигомеризации образца DIS-1 определяли также при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,1 масс. % (АБДН, пероксиды бензоила и дикумила, Бутанокс М-50). Показано, что существенное увеличение выхода олигомерных продуктов наблюдается первые 12 ч (рис. 4, а). Поэтому дальнейшее увеличение продолжительности синтеза

нецелесообразно. Влияние загрузки и типа инициатора на выход целевых продуктов исследовали при 200 °С в течение 12 ч. Установлено, что лучшим инициатором радикальной олигомеризации олефинов фракции DIS-1, как и в случае 1-децена, является АБДН, а оптимальной его загрузка 0,5 масс. % (рис. 4, б).

При исследовании влияния природы и загрузки растворителя на выход продуктов олигомеризации олефинов фракции DIS-1 было установлено, что лучшим растворителем, как и в случае 1-децена, является ацетон. В присутствии ацетона, по-видимому, наблюдается оптимальный баланс между ростом цепи с образованием олигомеров (димеры и тримеры) и обрывом цепи. Кроме того, ацетон в значительно меньшей степени, чем дихлорметан и 4х-хлористый углерод, участвуют в передаче цепи, тем самым не происходит преждевременный обрыв целевой цепи.

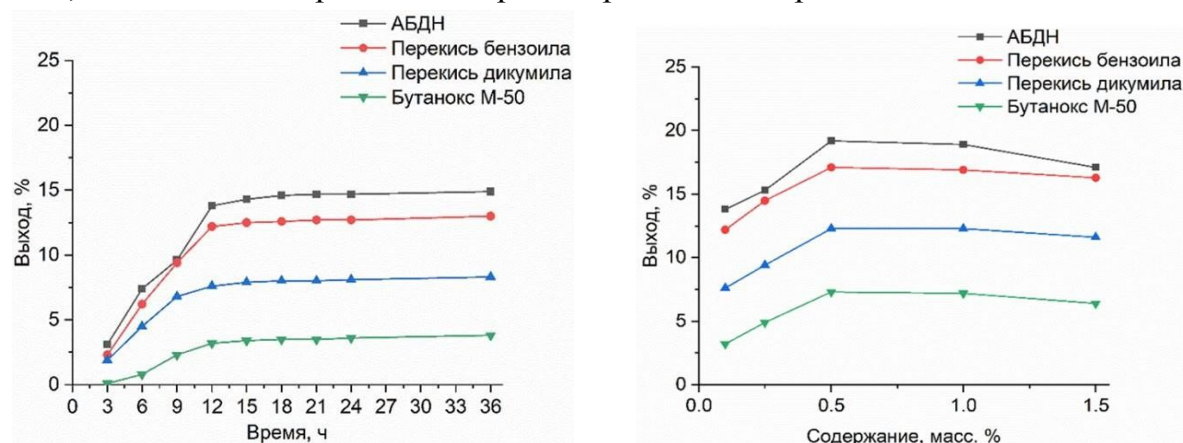


Рис.4. Влияние продолжительности синтеза (а) и загрузки катализатора (б) на выход продуктов радикально инициированной олигомеризации олефинов фракции DIS-1

Таким образом, максимальный выход олигомерных продуктов при использовании образца DIS-1 (39,5 %) был получен при применении в качестве инициатора АБДН (0,5 масс. %), растворителя ацетона (32 об. %), при температуре 200 °С и времени реакции 12 часов. Олигомеризация фракции GAS-1, обогащенной более коротко цепочными алкенами, чем DIS-1, проведенная в тех же условиях, привела к получению целевых продуктов с выходом 36 %. Более низкий выход целевых олигомеров связан с тем, что в случае DIS-1 димеризация обеспечивала необходимую длину цепи продукта, а в случае GAS-1 уже требовалось образование тримеров и тетрамеров.

Окислительная олигомеризация олефинов синтетической углеводородной фракции ФТ

Впервые в работе была осуществлена окислительная олигомеризация 1-децена и олефинов синтетической углеводородной фракции синтеза ФТ с применением в качестве катализаторов октоатов металлов. Оптимизацию процесса проводили с использованием в качестве сырья синтетической углеводородной фракции DIS-2, обогащенной непредельными углеводородами C_{10} - C_{15} и в качестве катализатора октоата циркония в количестве 1,0 масс. %, по отношению к суммарному содержанию олефинов в DIS-2. Для определения оптимальной температуры процесс

проводили при давлении воздуха 1,0 МПа (предварительные эксперименты при атмосферном давлении не дали существенного выхода продукта) в течение 6 часов. Влияние температуры на выход продуктов олигомеризации представлен на рис. 5.

Установлено, что при повышении температуры от 100 до 160 °С выход целевых продуктов олигомеризации возрастает практически вдвое (с 9,2 % до 17,7 %). Дальнейшее повышение температуры не привело к существенному росту выхода олигомеров, однако дало существенный прирост продуктов окисления (рис.5).

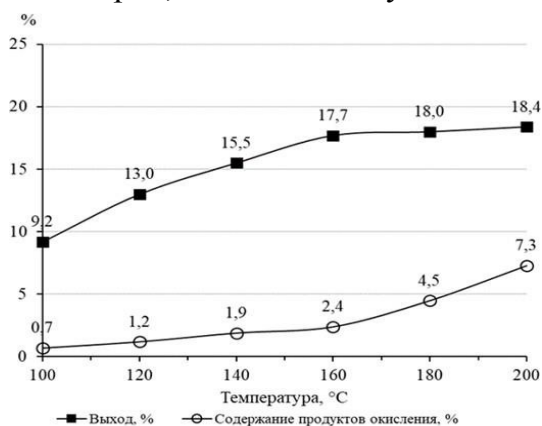


Рис. 5. Влияние температуры на выход продуктов олигомеризации

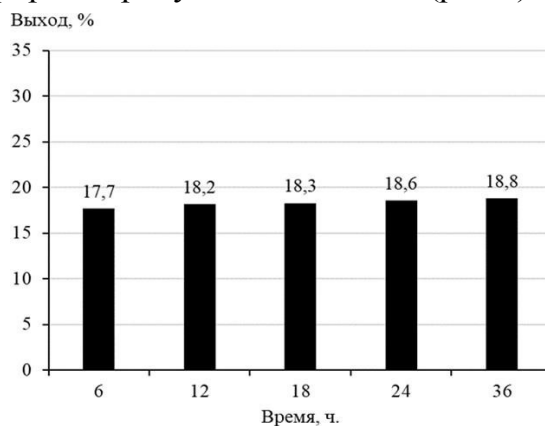


Рис. 6. Влияние продолжительности синтеза на выход продуктов олигомеризации

При определении оптимальной продолжительности синтеза реакцию проводили при температуре 160 °С, загрузке катализатора 1,0 масс. % по отношению к суммарному содержанию олефинов в DIS-2, при давлении воздуха 1,0 МПа. Показано, что увеличение времени синтеза более 6 часов не приводит к существенному росту выхода олигомеров (рис. 6), напротив, увеличивается содержание продуктов окисления в 2,3 раза (с 2,4 % до 5,6 %).

Для определения оптимальной загрузки катализатора при окислительной олигомеризации алкенов реакцию проводили при температуре 160 °С в течение 6 ч, давлении воздуха 1,0 МПа и загрузке катализатора от 1,0 до 10 масс. %. Показано, что оптимальным является содержание катализатора 5,0 масс. % (рис. 7).

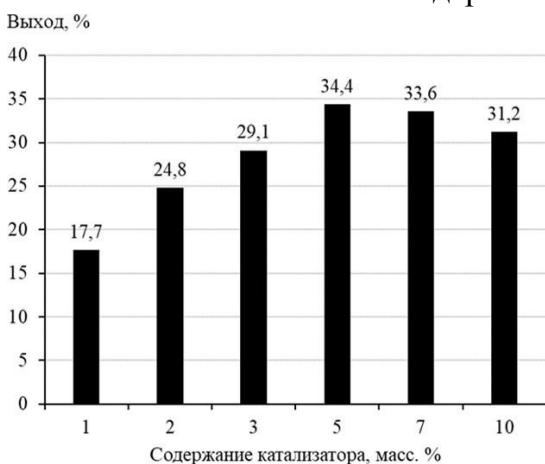


Рис. 7. Влияние загрузки катализатора (октоат циркония) на выход продуктов олигомеризации

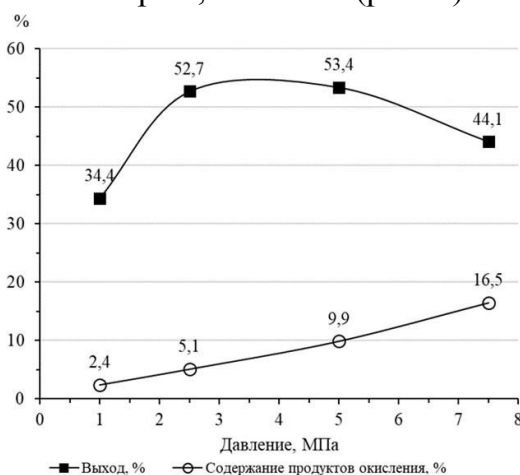


Рис. 8. Зависимость выхода продуктов олигомеризации и окисления от давления воздуха

Установлено, что давление воздуха оказывает существенное влияние на выход олигомерных продуктов. Однако зависимость имеет экстремальный характер: при увеличении давления воздуха до 2,5 МПа выход олигомеров увеличивается в ~1,5 раза, при дальнейшем увеличении давления до 5 МПа содержание целевых продуктов практически не растет, а в интервале 5-7,5 МПа отмечается снижение выхода олигомеров и увеличение содержания продуктов окисления (рис. 8).

В результате проведенных экспериментов установлено, что оптимальными параметрами проведения процесса окислительной олигомеризации являются: давление воздуха 2,5 МПа, температура реакции 160 °С, содержание катализатора (октоат циркония) 5,0 масс. % и продолжительность реакции 6 ч.

Влияние природы (активности) металла в составе катализатора было изучено с использованием коммерчески доступных сиккативов на основе октоатов Li, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Pb, как ранее было исследовано каталитическое действие октоата Zr. Установлено, что выход продуктов олигомеризации в зависимости от активности металла уменьшается в ряду: $Zr > Zn > Co > Mn > Ca > Li > Cu > Pb$. Самый высокий выход целевых продуктов (52,7 %) при использовании октоата Zr в качестве катализатора, вероятно, обусловлен тем, что последний обладает наименьшей окислительной способностью и поэтому не вызывает окислительной деструкции олигомера. При использовании октоата Pb выход целевых продуктов составил всего 15,0 %, это, по-видимому, связано с высокой окислительной активностью Pb, что приводит к большому количеству продуктов окислительной деструкции. Состав продуктов олигомеризации олефинов фракции DIS-2М, полученных в оптимизированных условиях представлен в табл. 1. (катализатор октоат Zr).

Таблица 1 – Состав продуктов олигомеризации DIS-2М, полученных в оптимальных условиях, при катализе октоатом циркония

Углеводороды	Содержание, масс. %
н-С ₂₃	1,9
изо-С ₂₃	6,8
н-С ₂₄	3,0
изо-С ₂₄	8,7
н-С ₂₅	3,7
изо-С ₂₅	4,9
н-С ₂₆	2,1
изо-С ₂₆	11,6
н-С ₂₈	3,0
изо-С ₂₈	36,5
продукты окисления	5,1
Прочие	12,7
<i>Итого:</i>	100,0

В оптимизированных условиях была проведена олигомеризация 1-децена, выход целевых продуктов составил 24,2 %.

Кинетика радикально-инициированной олигомеризации 1-децена и олефинов синтетических углеводородных фракций

Реакции олигомеризации олефинов являются типичными примерами сложных многостадийных цепных процессов, включающих инициирование, рост цепи и обрыв цепи. Первоначально кинетика олигомеризации была изучена при использовании 1-децена в качестве модельного соединения. Были получены зависимости расхода 1-децена от типа инициатора (рис. 9) и от температуры в присутствии АБДН (0,5 масс. %) (рис. 10).

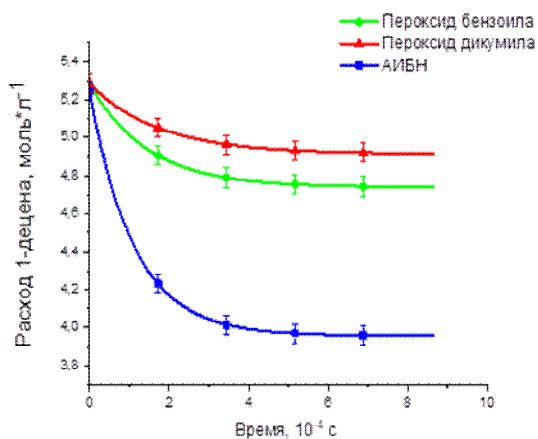


Рис. 9. Кинетические кривые олигомеризации 1-децена в зависимости типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %

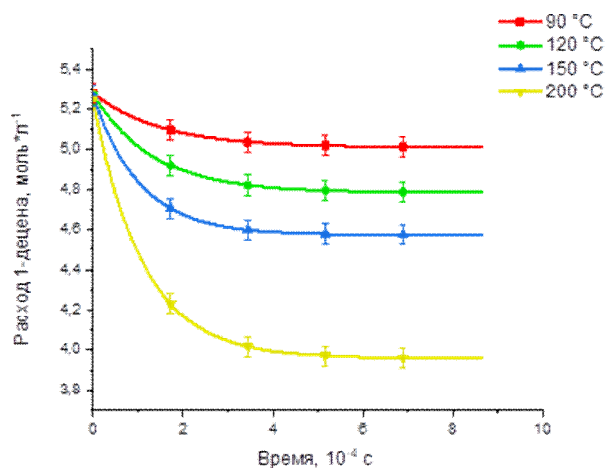


Рис. 10. Кинетические кривые олигомеризации 1-децена в зависимости от температуры (инициатор АБДН, 0,5 масс. %)

Были рассчитаны константы скорости радикально-инициируемой олигомеризации 1-децена при различных температурах в присутствии АБДН (0,5 масс. %) (табл. 2).

Таблица 2. Константы скорости олигомеризации 1-децена в зависимости от температуры (инициатор АБДН, 0,5 масс. %)

Температура, °С	$k \cdot 10^{-7}$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
100	1,35	27,8
120	2,65	
150	3,69	
200	6,43	

Установлено, что при повышении температуры от 100 °С до 200 °С константа скорости олигомеризации 1-децена увеличиваются в 6,5 раз (табл. 2).

При проведении кинетических исследований олигомеризации олефинов синтетической углеводородной фракции DIS–1 было сделано допущение: средняя молекулярная масса непредельных углеводородов принята равной 180 г/моль на основании зависимости молекулярной массы непредельных углеводородов от температуры выкипания 50 %-ной фракции (по объему).

Установлено, что расход олефинов синтетической углеводородной фракции DIS-1 в зависимости типа инициатора уменьшается АБДН > пероксид бензоила > пероксид дикумила > бутанокс М-50 (рис. 11). В таком же порядке изменяются константа скорости олигомеризации DIS-1 (табл. 3).

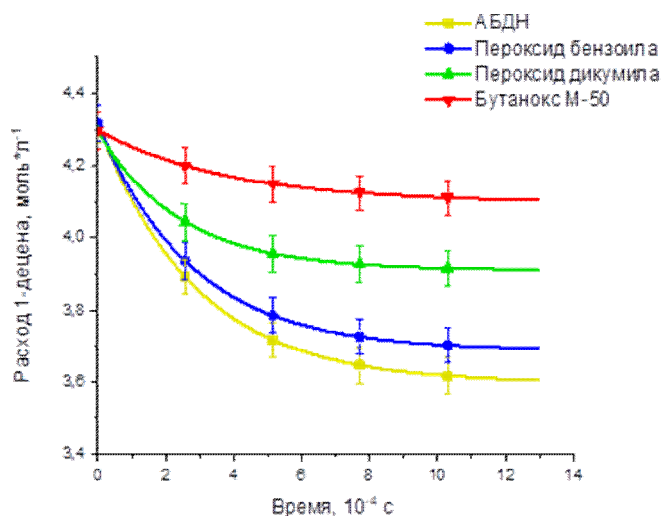
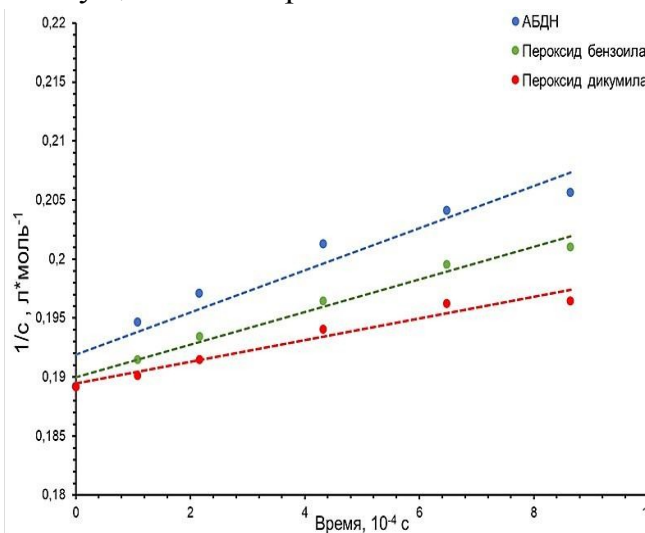


Таблица 3. Константы скорости олигомеризации DIS-1 в зависимости типа инициатора

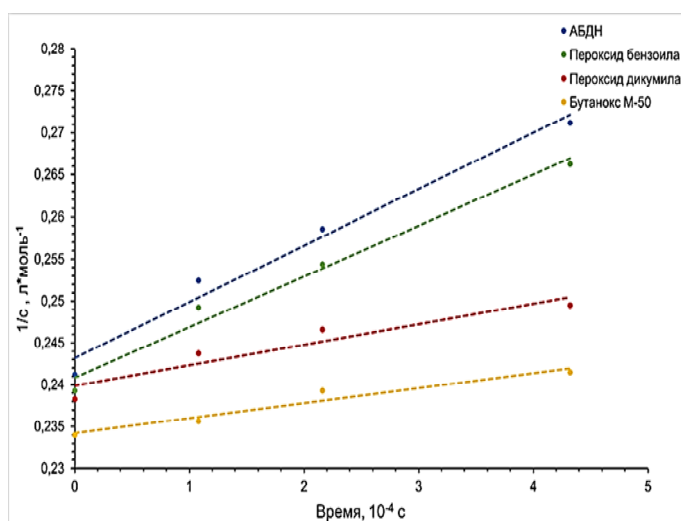
Инициатор	$k \cdot 10^7$, л/(моль·с)
АДБН	8,89
Пероксид бензоила	8,31
Дикумил пероксид	5,80
Бутанокс М50	2,42

Рис. 11. Кривые расхода олефинов синтетической углеводородной фракции DIS - 1 в зависимости от типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %

При сравнении констант скорости олигомеризации 1-децена и олефинов фракции DIS-1 в зависимости от типа инициатора (содержание 0,1 масс. %) при температуре 100 °С, обнаружено, что в случае использования АБДН константы скорости олигомеризации модельного соединения и синтетической дизельной фракции имеют близкие значения, а случае других инициаторов имеются существенные различия.



а)



б)

Рис. 12. Изменение обратной величины концентрации 1-децена (а) и алкенов фракции DIS-1 (б) во времени в зависимости типа инициатора (содержание 0,51 масс. %) при температуре 200 °С

Зависимость изменения концентрации 1-децена и алкенов, содержащихся во фракции DIS-1, от времени указывает на второй порядок реакции. Проведенные исследования подтвердили цепной радикальный механизм олигомеризации как 1-децена, так смеси олефинов, содержащихся в синтетической дизельной фракции DIS-1, синтезированной по ФТ. Лучшим инициатором этого процесса является АБДН.

Кинетика окислительной олигомеризации 1-децена и олефинов синтетических углеводородных фракций

Установлено, что при окислительной олигомеризации в присутствии октоата Zr расход олефинов синтетической углеводородной фракции DIS-2 несколько выше по сравнению с расходом 1-децена в тех же условиях. Константы скорости окислительной олигомеризации 1-децена и олефинов образца DIS-2 были определены графическим методом. При этом константа скорости окислительной олигомеризации олефинов образца DIS-2 ($5,87 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с)) близка константе скорости олигомеризации 1-децена ($4,67 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с)) в аналогичных условиях проведения эксперимента (рис. 13 а,б).

Зависимость изменения концентрации алкенов, содержащихся во фракции DIS-1, от времени указывает на второй порядок реакции (рис.14).

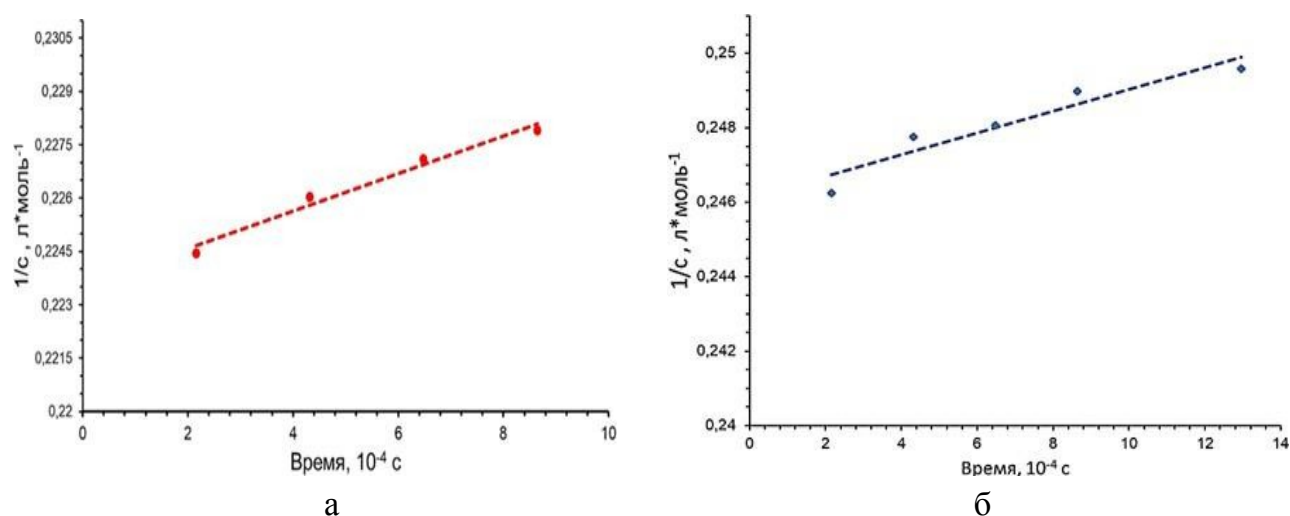
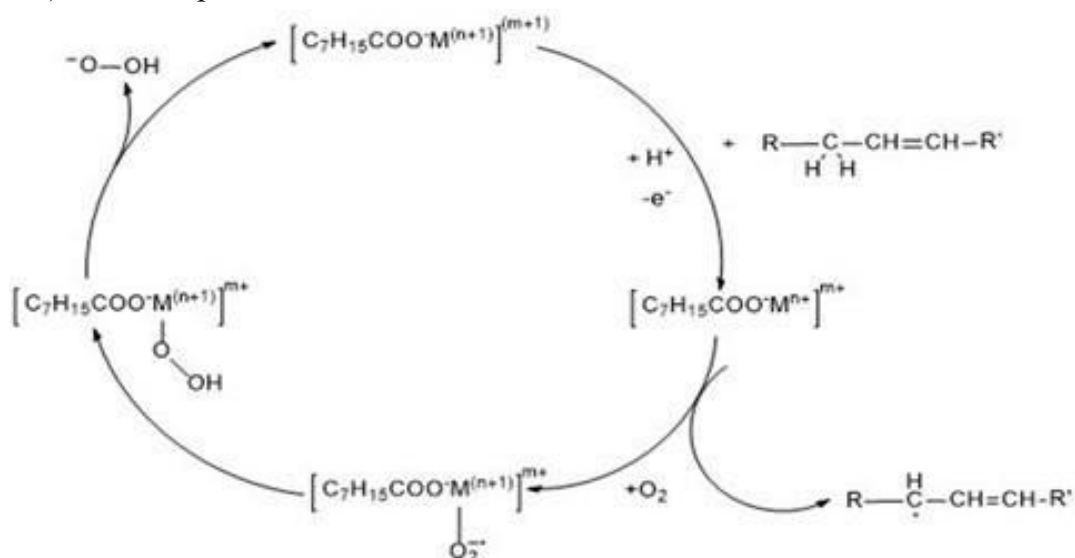


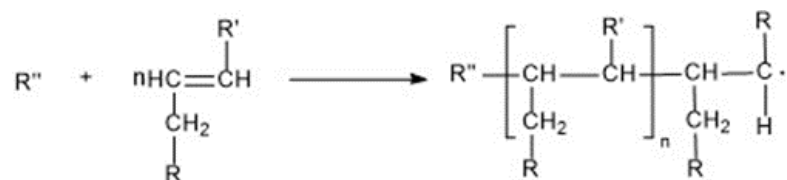
Рис. 13. Зависимость изменения обратной величины концентрации 1-децена (а) и алкенов, содержащихся во фракции DIS-2 (б), от времени в присутствии октоата Zr (содержание 1 масс. %) при температуре 160 °С, давлении воздуха 1МПа

На основании литературных данных по участию сиккативов металлов в окислительном отверждении растительных масел и результатов проведенных исследований предложен механизм реакции окислительной олигомеризации олефинов различного строения – продуктов синтеза ФТ (Схема 1).

1) Иницирование:



2) Рост цепи:



3) Обрыв цепи:

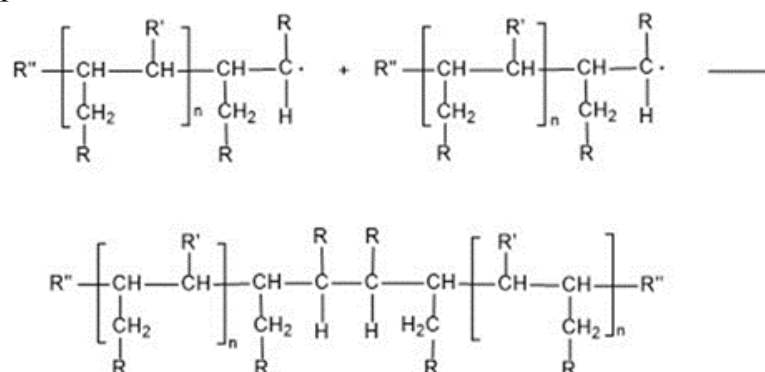


Схема 1. Предполагаемый механизм окислительной олигомеризации олефинов под действием октоатов металлов октоата Zr

Определение свойств синтезированных продуктов

Основными критериями оценки качества ПАО масел являются кинематическая вязкость при температуре 100 °C (ν_{100}), индекс вязкости и температура застывания.

Физико-химические свойства полиолефиновых масел, полученных как радикально иницируемой, так и окислительной олигомеризацией 1-децена и различных фракций углеводородов, полученных по ФТ, представлены в таблице 4.

Таблица 4. Различные способы олигомеризации 1-децена, продуктов синтеза ФТ и свойства полученных полиолефиновых масел

Условное обозначение	Тип олигомеризации	Инициатор/катализатор	Исходное сырье	Условия	Выход, %	ν_{100} , сСт	ИБ	ρ , кг/м ³	Температура застывания, °С
GAS-1M	Радикальная	АБДН	C5-C10, содержание олефинов 79,3 масс. %	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, время – 12 ч.	24,5	1,6	-	743	-50
DIS-1M	-«-	-«-	C11-C18, содержание олефинов 31,8 масс. %	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, время – 12 ч., растворитель – ацетон	39,5	3,4	146	802	-9
C10-RO	-«-	-«-	1-децен	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, время – 12 ч., растворитель – ацетон	42,5	4,8	146	821	-51
C10-OO	Окислительная	Октоат циркония	1-децен	температура – 160 °С, содержание катализатора – 5,0 масс. %, время – 6 ч, давление – 2,5 МПа, среда – воздух	24,2	11,3	105	824	ниже -65
DIS-2M	-«	-«-	C10-C15, содержание олефинов 64,7 масс. %	температура – 160 °С, содержание катализатора – 5,0 масс. %, время – 6 ч, давление – 2,5 МПа, среда – воздух	52,7	10,9	100	800	-31

Установлено, что наилучшими свойствами обладает продукт DIS-2M, полученный окислительной олигомеризацией олефинов синтетической углеводородной фракции DIS-2 (содержание олефинов 64,7 масс. %), имеющий значение ν_{100} 10,94 сСт, ИВ 100 и значение ТЗ минус 31 °С (табл. 4). Полученный продукт DIS-2M имеет значение ТЗ, близкое к значениям этого параметра у коммерческого образца производства ООО «OILWAY», г. Екатеринбург.

Четвертая глава посвящена разработке технологии получения основ полиолефиновых масел олигомеризацией олефинов синтетических фракций

углеводородов, полученных по Фишеру-Тропшу и обогащенных олефинами различного строения.

Технологические рекомендации, разработанные для синтеза снов полиолефиновых масел окислительной олигомеризацией синтетических смесей углеводородов, были использованы для получения основы полиолефинового масла, аналогичного по эксплуатационным свойствам коммерческому маслу ПАО-11.

Принципиальная технологическая схема производства основ полиолефиновых масел из олефинов синтетических углеводородных фракций «C₁₀-C₁₅» путем окислительной олигомеризации с использованием в качестве катализатора октоата циркония (ТУ 2311-001-79229214-2007, ООО «Химпоставщик-Дон», г. Ростов-на-Дону) представлена на рис. 14.

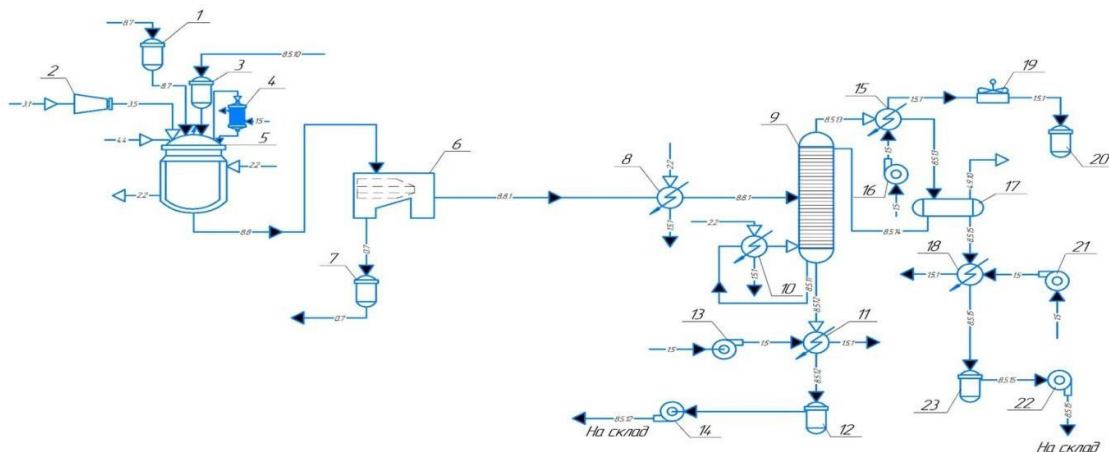


Рис. 14. Принципиальная схема производства основ полиолефиновых масел из олефинов синтетических углеводородных фракций: 1,3 – мерник; 2 – компрессор; 4 – обратный холодильник; 5 – реактор олигомеризации; 6 – центрифуга; 7, 12, 20, 23 – емкость; 8, 10, 11, 15, 16 – теплообменник; 9 – ректификационная колонна; 13, 14, 16, 21, 22 – насос; 17 – сепаратор; 19 – аппарат воздушного охлаждения

В работе проведен расчет реактора олигомеризации периодического действия, представляющего собой аппарат с рубашкой нагрева/охлаждения и механической мешалкой, производительностью 1,86 м³/ч.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В диссертации проведены исследования, направленные на разработку технологии получения основ полиолефиновых масел с использованием продуктов синтеза Фишера-Тропша.

Изучена радикально-инициированная олигомеризация синтетической углеводородных фракций C₅-C₁₀ и C₁₁-C₁₈, содержащей внутренние и терминальные алкены, для получения основ полиолефиновых масел.

Впервые осуществлена окислительная олигомеризация олефинсодержащей фракции синтетических углеводородов C₁₀-C₁₅ с использованием в качестве катализатора коммерчески доступного сиккатива на основе октоата циркония с целью получения базового полиолефинового масла.

Получены представления о влиянии состава фракции углеводородов, синтезированных по методу Фишера-Тропша, и способа их олигомеризации на

физико-химические характеристики (кинематическая вязкость, индекс вязкости, температура застывания) получаемых основ полиолефиновых масел.

Полученные результаты могут быть внедрены на заводах, производящих синтетические углеводороды методом Фишера-Тропша, а также на предприятиях, занимающихся производством основ синтетических масел.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Разработаны технологии получения основ синтетических полиолефиновых масел путем радикально-инициированной и окислительной олигомеризации олефинсодержащих фракций, полученных методом Фишера-Тропша.

2. Определены оптимальные параметры проведения процесса окислительной олигомеризации: давление воздуха 2,5 МПа, температура реакции 160 °С, содержание катализатора 5,0 мас. %, (по отношению к содержанию олефинов в синтетической углеводородной фракции), продолжительность реакции 6 часов, что приводит к выходу продукта 52,7 масс.%. Состав продукта олигомеризации представлен преимущественно углеводородами C_{23} – C_{26} и C_{28} (суммарное содержание более 80 масс. %), а также продуктами окисления (5,1 масс. %) и прочими соединениями (остальное). При этом содержание углеводородов изостроения в 5,0 раз превышает содержание углеводородов нормального строения. В случае радикально-инициированной олигомеризации синтетической бензиновой и дизельной фракции оптимальными параметрами проведения процесса являются: температура 200 °С, инициатор АБДН с загрузкой 0,5 масс. % (по отношению к содержанию олефинов в синтетической углеводородной фракции), растворитель ацетон, продолжительность реакции 12 часов, что приводит к выходу продукта 36,0 и 39,5 масс. % соответственно.

3. Установлено, что в случае окислительной олигомеризации олефинов синтетической углеводородной фракции C_{11} - C_{15} константа скорости составила $5,87 \times 10^{-7}$ л/(моль·с), что очень близко к значениям, полученным для окислительной олигомеризации 1-децена.

4. Определены эксплуатационные свойства (кинематическая вязкость при температуре 100 °С, индекс вязкости, плотность, температура застывания) продуктов радикальной и окислительной олигомеризации 1-децена и синтетических фракций углеводородов C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} , а также C_{10} - C_{15} .

5. Разработана принципиальная технологическая схема получения основ синтетических полиолефиновых масел путем окислительной олигомеризации олефинов фракции углеводородов C_{10} - C_{15} , полученных по Фишеру-Тропшу.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Kataria Y.V.**, Kashparova V.P., Klushin V.A., Papeta O.P., Yakovenko R.E., Zubkov I.N. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins by Radical Initiation Method for Synthesizing Poly Olefin Base Oils // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2024. – V. 19. – N. 3. – P. 539-547. (1,05/0,65)
2. **Катария Я.В.**, Клушин В.А., Кашпарова В.П., Сотников А.В., Яковенко Р.Е., Савостьянов А.П., Зубков И.Н. Окислительная олигомеризация синтетической фракции углеводородов синтеза Фишера-Тропша // Катализ в промышленности. – 2025. – Т. 25. – № 1. – С. 66-73. (0,93/0,54)
3. **Kataria Y.V.**, Kashparova V.P., Klushin V.A., Zubkova M.A., Yakovenko R.E., Zubkov I.N. Получение основ полиальфаолефиновых масел из СО и Н₂ по методу Фишера-

Тропша. Часть 1. Олигомеризация синтетической бензиновой фракции, обогащенной алкенами по радикальному механизму // Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». – 2025. – Т. 68. – № 4 – С. 73-82. (1,17/0,74)

4. **Kataria Y.V.**, Lavrenov S.A., Yakovenko E.Y., Klushin V.A., Yakovenko R.E., Kashparova V.P., Zubkov I.N. Oxidative Oligomerization of Fischer–Tropsch Internal Olefins Catalyzed by Metal Octoates of s, p and d Block Elements // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2025. V. 20. – N. 3. – P. 403-410. (0,93/0,58)

Научные результаты диссертации отражены также в следующих научных изданиях:

1. **Катария Я.В.**, Кашпарова В.П., Клушин В.А., Чемес А.А., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н. Получение базовых полиальфаолефиновых масел путем олигомеризации децена-1 по радикальному механизму // Известия высших учебных заведений. Технология легкой промышленности. – 2024. – Т. 68. – № 4. – С. 8-11. (0,47/0,26)

Результаты диссертационных исследований отражены в материалах 5 всероссийских и международных конференций

1. **Катария Я.В.**, Зубков И.Н., Клушин В.А., Кашпарова В.П., Яковенко Р.Е. Получение базовых поли- α -олефиновых масел путем олигомеризации фракций олефинов, синтезированных по методу фишера-тропша // XX Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», г. Нальчик, 4-10 июля 2024 г. С. 133. (0,06 п.л./0,04 п.л.)
2. Зубков И.Н., **Катария Я.В.**, Пономарев Д.В., Яковенко Р.Е. Получение базовых полиальфаолефиновых масел с использованием олефинов, полученных синтезом фишера-тропша путем окислительной олигомеризации // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Федеральная территория «Сириус», 7-12 октября 2024 г. С. 295. (0,06 п.л./0,04 п.л.)
3. **Катария Я.В.**, Зубков И.Н., Булиев А.Е., Клушин В.А., Яковенко Р.Е. Олигомеризация децена-1 до полиальфаолефиновых масел по радикальному механизму // IX Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия: достижения и перспективы», г. Ростов-на-Дону, 23-25 мая 2024 г. С. 266-268. (0,18 п.л./0,11 п.л.)
4. **Катария Я.В.**, Зубков И.Н., Кашпарова В.П., Клушин В.А. От водорода до синтетических масел // VII научно-практическая конференция «Водородная маевка» п. Мезмай, Краснодарский край, 26-30 апреля 2025 г. С. 11. (0,06 п.л./0,04 п.л.)
5. **Катария Я.В.**, Зубков И.Н., Клушин В.А., Кашпарова В.П. Олигомеризация олефинов Фишера-Тропша для получения синтетического полиолефинового базового масла // XXI Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения», г. Нальчик, 6-11 июля 2025 г. С. 126 (0,06 п.л./0,04 п.л.)