

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЮЖНО-РОССИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ (НПИ) ИМЕНИ М.И. ПЛАТОВА

На правах рукописи

КАТАРИЯ ЯШ ВИДЖАЙ

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

1.4.7. Высокомолекулярные соединения

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель
доктор технических наук, доцент
Кашпарова Вера Павловна

Нальчик – 2025

Список сокращений

SHOP	–	Shell Higher Olefin Process
АИБН	–	азобисизобутиронитрил
ГХ-МС	–	газовая хромато-масс-спектрометрия
ИВ	–	индекс вязкости
ЛАО	–	линейные альфа-олефины
МАО	–	метилалюмоксан
ПАО	–	полиальфаолефины
ПБ	–	пероксид бензоил
ПД	–	пероксид дикумил
СХА		сесквихлорида алюминия
ТЗ	–	температура застывания
ФТ	–	Фишера-Тропша
ν_{100}	–	кинематическая вязкость при 100 °С

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1	16
ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: СЫРЬЕ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА	16
1.1 Классификация базовых масел, смазочных материалов и основные стадии процесса получения полиальфаолефинов	16
1.2 Мономеры для получения ПАО масел.....	22
1.2.1 Процесс олигомеризации этилена для синтеза ЛАО.....	24
1.2.2 Производство олефинов методом Фишера-Тропша	32
1.3 Производство ПАО масел с использованием каталитических систем на основе кислот Льюиса	44
1.3.1 Каталитические системы на основе BF_3	44
1.3.2 Каталитические системы на основе AlCl_3	45
1.3.3 Олигомеризация ЛАО на катализаторах на основе хрома и титана	46
1.3.4 Металлоценовые катализаторы для олигомеризации ЛАО.....	49
1.3.5 Каталитические системы на основе ионных жидкостей для олигомеризации ЛАО	51
1.3.6 Получение ПАО путем олигомеризации олефинсодержащих потоков НПЗ.....	52
1.4 Окислительная полимеризация	52
Выводы к первой главе	53
ГЛАВА 2	55
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	55
2.1 Инициаторы/катализаторы для проведения процесса олигомеризации	55
2.2 Синтетические углеводородные фракции для проведения процесса олигомеризации	57
2.3 Методы исследования, оборудование и приборы	57
2.4 Олигомеризация синтетических углеводородных фракций и 1 – децена	60
ГЛАВА 3	62
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	62
3.1 Радикально-инициированная олигомеризация 1-децена.....	62
3.2 Радикально-инициированная олигомеризация синтетической углеводородной фракции.....	67
3.3 Окислительная олигомеризация синтетической углеводородной фракции	77
3.4 Кинетика олигомеризации олефинов.....	84

3.4.1 Кинетика радикально-инициированной олигомеризации 1 - децена и синтетических углеводородных фракций	85
3.4.2 Кинетика окислительной олигомеризации 1-децена и синтетических углеводородных фракций	93
3.5 Определение свойств синтезированных продуктов	96
Выводы к третьей главе.....	99
ГЛАВА 4	101
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ	101
4.1 Принципиальная технологическая схема процесса производства полиолефиновых масел из олефинов скитнических углеводородных фракций.....	101
4.2 Расчет норм расхода сырья	105
4.3 Расчет реактора олигомеризации.....	105
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	108
СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	110
Приложение 1.....	128
Приложение 2.....	129

ВВЕДЕНИЕ

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°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 $\text{C}_{10}\text{-C}_{14}$ в присутствии платинового катализатора. На территории РФ единственным производителем линейных алкенов C_{5+} является ПАО «Нижнекамскнефтехим» по технологии a-Sablin, приобретенной у совместного предприятия компаний Linde (Германия) и SABIC (Саудовская Аравия), и основанной на термокаталитической 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-додецен 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, 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 базовых 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 ПАО – 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) и др. Главная область интересов этих исследователей разработка металлоценовых катализаторов для олигомеризации и полимеризации линейных альфаолефинов, таких как 1-гексен, 1-октен и 1-децен, с целью получения базовых низкотемпературных ПАО масел.

TAIF Lubricants, входящий в состав АО «УК «ТАИФ», – единственное предприятие на территории Российской Федерации, осуществляющее производство синтетических полиальфаолефиновых базовых 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 базовых ПАО масел. Линейные алкены C_{5+} для ПАО масел производятся по технологии α -Sabin, приобретенной у совместного предприятия компаний Linde (Германия) и SABIC (Саудовская Аравия), основанной на термокаталитической олигомеризации этилена.

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

Цель исследования

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

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

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 °С, индекс вязкости, плотность, температура застывания) продуктов радикальной и окислительной олигомеризации 1-децена и синтетических фракций углеводородов C₅-C₁₀, C₁₀-C₁₅, C₁₁-C₁₈ 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 результатов проведенных исследований

1. Разработаны научно обоснованные технологические решения для получения основ синтетических полиолефиновых масел путем радикальной и окислительной олигомеризации внутренних и терминальных олефинов углеводородных фракций C₅-C₁₀, C₁₀-C₁₅ и C₁₁-C₁₈, 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 C₅-C₁₀ и C₁₁-C₁₈ 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 C₁₀-C₁₅, полученных синтезом Фишера-Тропша, с использованием в качестве

катализаторов коммерчески доступных сиккативов на основе октоатов металлов. Установлены закономерности влияния температуры (100-200°C), 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 C₅-C₁₀) и 39,5 масс. % (для фракции C₁₁-C₁₈).

2. Разработана технология получения основ синтетических полиолефиновых масел путём окислительной олигомеризации 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 C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} , а также C_{10} - C_{15} . Лучшими эксплуатационными свойствами обладает DIS - 2М – продукт окислительной олигомеризации олефинов фракции C_{10} - C_{15} , 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 « C_{10} - C_{15} », 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 CO и H₂ 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 диссертационного 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», и 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 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 олефинов 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 олигомеризации 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 РФФИ № 23-23-00466; проект FENN-2024-0002 №124040800037-1).

Основные 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 олефинов углеводородной фракции «C₁₀-C₁₅».
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 129 страницах машинописного текста, включает 31 рисунков, 1 схему, 26 таблиц и 2 приложения.

ГЛАВА 1

ПОЛИОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА: СЫРЬЕ, СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ, СВОЙСТВА

(Литературный обзор)

1.1 Классификация базовых масел, смазочных материалов и основные стадии процесса получения полиальфаолефинов

Значительный рост коммерческой разработки синтетических смазочных материалов начался в начале 1950-х годов по мере развития технологии реактивных двигателей [1]. Реактивным двигателям требовался смазочный материал, способный работать в широком диапазоне температур, который может составлять от +55 °С до -60 °С, в то время как минеральные смазочные материалы не могут работать в таких экстремальных условиях. Традиционные минеральные смазочные материалы, получаемые из сырой нефти путем переработки, обычно в качестве примесей содержат нафтены, а также соединения серы и азота. Как правило, эти гетероатомсодержащие соединения способствуют образованию шлама и могут действовать как каталитические яды и/или коррозионные вещества для металлов во время работы.

Еще одна область применения синтетических смазочных материалов была открыта в середине 1960-х годов во время бурения нефтяных скважин на Аляске, где минеральные масляные смазки затвердевали и не могли работать в суровых холодных условиях [2, 3]. Первоначально для этих целей использовался синтетический смазочный материал на основе различных алкилбензолов, однако вскоре его заменили синтетические полиальфаолефиновые (ПАО) масла с превосходными свойствами.

Синтетические базовые масла производятся из тщательно отобранных и четко определенных сырьевых материалов и с помощью определенных химических реакций. Эти базовые масла разработаны так, чтобы иметь улучшенные эксплуатационные характеристики для удовлетворения конкретных требований оборудования. Американский институт нефти (API) классифицирует базовые смазочные материалы на пять основных групп

(группы I–V), как показано в таблице 1.1, в зависимости от их физических свойств и химического состава.

Таблица 1.1 – Классификация базовых масел по API

	Описание	Насыщенные, %	Сера, %	Индекс вязкости
Группа I	Обычный, очищенный растворителем	<90	> 0,03	80-119
Группа II	Гидроочищенный	≥ 90	≤ 0,03	80-119
Группа III	Сильно гидроочищенный или изомеризованный воск	≥ 90	≤ 0,03	≥ 120
Группа IV	Полиальфаолефины масел			
Группа V	Все остальные базовые компоненты, не включенные в группы I, II, III или IV (например, сложные эфиры, алкилароматические соединения и т. д.)	–	–	–

Исследования ПАО масел начались в Mobil Oil Corporation (в настоящее время известной как ExxonMobil) в начале 1949 года [4, 5]. Исследователи пришли к выводу, что уникальные вязкостные свойства ПАО масел могут быть достигнуты путем правильного выбора исходных олефинов и оптимизированных условий реакции. В 1973 году после многих лет непрерывных усовершенствований корпорация Mobil представила в Европе первое синтетическое автомобильное моторное масло на основе ПАО – Mobil SHC, а в США – топливосберегающее масло Society of Automotive Engineers 5W-20 Mobil 1. Продукт имел коммерческий успех, и последующие поколения Mobil 1 продолжают оставаться ведущими синтетическими смазочными материалами для автомобильных картеров и по сей день [6].

ПАО масла демонстрируют уникальное сочетание сохранения вязкости при высоких температурах, превосходной стабильности при сдвиге, низкой летучести, очень низкой температуры застывания (ТЗ) и превосходной реакции на антиоксидантные присадки, что обеспечивает очень высокий потенциал стойкости к окислению. ПАО масла также демонстрируют низкие тяговые свойства, что приводит к большей эффективности и более низким

рабочим температурам в определенном промышленном оборудовании, таком как коробки передач. Эти характеристики являются результатом не содержащей воска комбинации умеренно разветвленных молекул с заданной длиной цепи. В то же время ПАО масла, в зависимости от их ν_{100} (т.е. кинематической вязкости при 100 °С), классифицируются на несколько категорий в диапазоне от 2 до 100 сСт. Например, маловязкие базовые ПАО масла (ПАО-2, 4 и 6) используются в производстве высокоэффективных синтетических автомобильных картерных и трансмиссионных смазок.

В таблице 1.2 представлено сравнение свойств ПАО масел с базовыми маслами II и III групп, а также приведены характеристики ПАО масла (5W-40) российского производства.

Таблица 1.2 – Физико-химические свойства некоторых масел ПАО и базовых масел групп II и III [7]

Параметры	ПАО-4	ПАО-6	ПАО-8	200N ^a	300N ^a	VHVI-8 базовое масло ^б	VHVI-6 базовое масло ^б	5W-40 ^с
ν_{100} , сСт	3,85	5,86	7,9	7,2	7,6	7,7	6,2	14,6
ν_{40} , сСт	16,8	30,8	46,0	49,74	52,9	46,4	34,0	—
Индекс вязкости	124	137	139	103	108	132	137	164
ТЗ, °С	-72	-65	-60	-20	-22	-35	-15	-53
Температура вспышки, °С	217	239	258	246	230	238	235	227
Плотность при 20°С	819	828	832	—	—	—	—	—
Летучесть, NOACK	13,3	7,0	3,9	—	—	5,7	6,8	—

a, б – базовые масла группы II и III;

с – ПАО масло производства TAIF Lubrications в России.

Как видно из таблицы 1.2, базовые масла групп II и III имеют более высокую ТЗ по сравнению с ПАО маслами. Кроме того, все ПАО масла имеют

более низкий коэффициент испаряемости по NOACK, что свидетельствует о меньшей летучести легких фракций масла, и, соответственно, более высоком качестве самого масла [8]. Исторически ПАО масла обычно синтезируются из 1-децена. Однако из-за быстрого роста спроса на масла ПАО, одного 1-децена недостаточно для удовлетворения спроса, и активно рассматриваются другие альтернативы. В типичном процессе получения ПАО масла линейный 1-децен олигомеризуется с использованием кислотных катализаторов Фриделя-Крафтса для получения олигомеров C_{20} , C_{30} , C_{40} , C_{50} и более высоких. Обычно продукт C_{20} слишком летуч для использования в качестве высокоэффективного базового масла. Его удаляют путем перегонки или фракционирования. Оставшаяся фракция олигомеров C_{30} и более высоких далее гидрогенизируется для преобразования олефиновых олигомеров в насыщенные парафиновые углеводороды. Промышленное производство ПАО масел с использованием катализаторов BF_3 или $AlCl_3$ обычно включает многоступенчатый непрерывный процесс в реакторе с мешалкой [9-12]. В ранней технологии производства катализатор после полимеризации разрушался разбавленной водной щелочью. Более поздние патенты раскрывают улучшенные процессы с использованием рециркуляции BF_3 для снижения использования катализатора, минимизации отходов и улучшения экономики процесса [13-15].

После успеха ПАО масел компания ExxonMobil Chemical Co. продолжает разрабатывать новые продукты с улучшенными характеристиками [16-18]. В 2009 году было выпущено новое поколение ПАО масел – SpectraSyn Elite. Последнее производится из линейных альфа-олефинов с использованием металлоценовой каталитической технологии, которая позволяет получать полимеры с однородной, гребневидной структурой. Помимо ExxonMobil Chemical Co., компания Chevron Phillips Chemical представила высоковязкие ПАО масла Synfluid в начале 2011 года. Продукт производится из 1-октена с использованием фирменной металлоценовой технологии.

В настоящее время на мировом рынке синтетических базовых масел доминируют три класса материалов, которые составляют более 80 % от общей доли рынка. Среди них ПАО масла составляют основную долю рынка (~45 %), за ними следуют сложные эфиры, включая эфиры двухосновных кислот и полиоловые эфиры, которые составляют 29 % доли, а также полиалкиленгликоль с общей долей рынка в 13 % [19]. Другие синтетические базовые масла меньшего объема – это алкилбензолы, алкилнафталины, полиизобутилен, фосфатные эфиры и силиконовые жидкости. За исключением фосфатных эфиров и силиконов, все синтетические базовые масла производятся из основных нефтехимических продуктов, включая этилен, пропилен, бутены, высшие олефины, бензол, толуол, ксилолы и нафталин.

Мировой рынок ПАО масла оценивался примерно в 1,48 млрд долларов США в 2023 году, и по прогнозам он будет расти со среднегодовым темпом 2,8 % в период с 2024 по 2030 год [20]. Ключевыми факторами, способствующими росту рынка, являются рост автомобильной промышленности, спрос на высокую производительность и технологические достижения, подкрепленные инновациями и расширенными НИОКР. Рост спроса на синтетическое базовое масло и пищевые смазочные материалы для упаковки, вероятно, будет способствовать росту рынка. Сегмент автомобильных смазочных материалов доминировал в мировой отрасли и имел наибольшую выручку (53,4 %) в 2023 году (см. рисунок 1.1). Рост сегмента обусловлен возрастанием спроса на высокопроизводительные смазочные материалы и внедрением синтетических масел. Кроме того, ожидается, что растущее внедрение электромобилей повлияет на отрасль в ближайшие годы. ПАО масла обеспечивают отличную термическую стабильность, электроизоляционные свойства и совместимость с различными материалами.

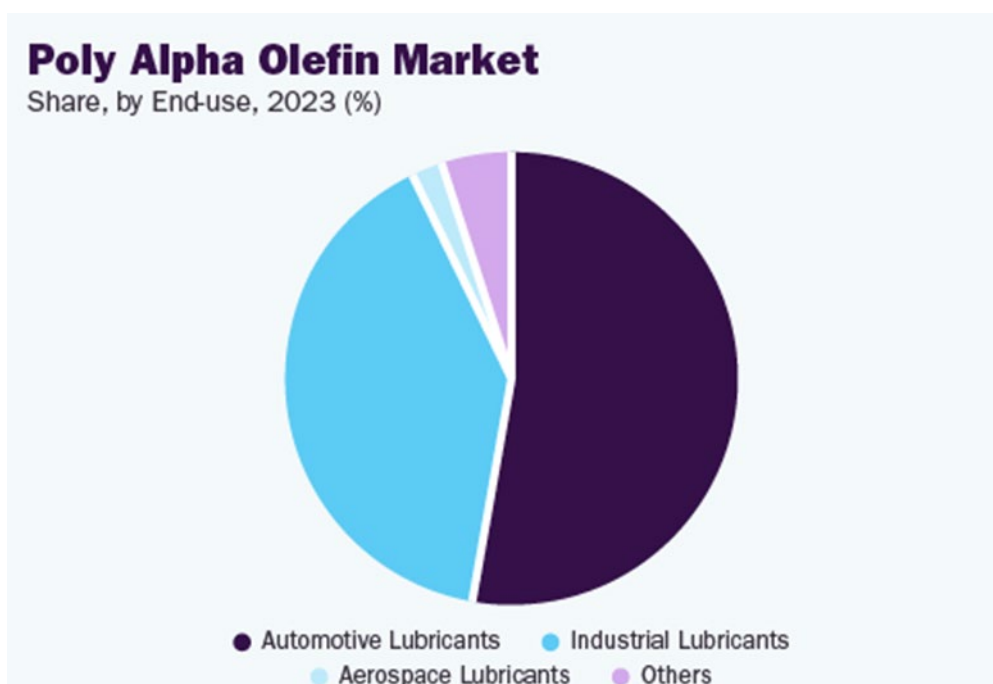


Рисунок 1.1 – Основные сферы применения ПАО масел [20]

Ожидается, что сегмент смазочных материалов для аэрокосмической отрасли продемонстрирует значительный рост на 3,2 % в период до 2030 г. Ключевым фактором, обуславливающим рост сегмента, является увеличение мирового парка воздушных судов, включающего грузовые, пассажирские и военные самолеты. ПАО масла широко используются в авиационных двигателях, коробках передач и гидравлических системах благодаря своей превосходной термической стабильности, стойкости к окислению и смазывающей способности.

ПАО масла доминировали на рынке в Азиатско-Тихоокеанском регионе 2023 году и принесли наибольшую выручку в 43,9 % в 2023 году. Быстрая урбанизация и экономический рост в таких странах, как Китай, Индия, Вьетнам и других, являются движущей силой регионального роста. В этих странах экономический рост наблюдается в различных секторах промышленности, включая автомобилестроение, строительство, судоходство и упаковочную промышленность. Наибольший рост в регионе наблюдается в автомобильной промышленности. Такие страны, как Китай, Южная Корея и

Индия являются крупнейшими производителями автомобилей в регионе, что стимулирует спрос на высокопроизводительные ПАО масла [21].

По объему выручки (4,55 млрд долларов США) Россия заняла 3,3 % мирового рынка смазочных материалов в 2023 году и, как ожидается, будет наблюдаться ежегодный рост на 2,3 % до 2030 года [22]. Самый большой сегмент – автомобильная промышленность, в которой доминируют ПАО масла, учитывая холодные российские погодные условия. Ключевыми игроками на мировом рынке смазочных материалов являются BP PLC (Castrol), ExxonMobil Corporation, Gazpromneft - Lubricants, Ltd., Liqui Moly, Lukoil, Obninskorgsinze (SINTEC GROUP), Royal Dutch Shell Plc и Rosneft. Однако в 2020 году после масштабной модернизации производства «ТАИФ – смазочные материалы» – предприятие, входящее в группу компаний ТАИФ – начало работать как первый и пока единственный в России производитель базовых ПАО-масел на производственном комплексе, построенном и введенном в эксплуатацию в городе Нижнекамске в 2003 году [23].

1.2 Мономеры для получения ПАО масел

ПАО масла обычно синтезируются из 1-децена. Исторически динамика рынка спроса и предложения линейных альфаолефинов (ЛАО) обусловила тенденцию к использованию 1-децена в качестве сырья [24]. ЛАО C_6 и C_8 в основном использовались в качестве сомономера при производстве линейного полиэтилена низкой плотности; ЛАО C_{12} – C_{16} в основном использовались при производстве линейных алкилбензольных моющих средств; ЛАО C_{18} и C_{20} использовались в аддитивном синтезе. 1-децен не пользовался большим спросом для других химических производств, в то время как его использование в качестве сырья для синтетических базовых масел идеально подходило. По мере роста спроса на ПАО масла предложение 1-децена становилось ограниченным, и другие ЛАО, такие как C_8 и C_{12} , были успешно использованы наряду с деценом-1 в качестве исходных олефинов для производства ПАО масел.

С 2001 года мировые поставки 1-децена колебались в зависимости от мощности, поскольку старые заводы закрывались, а новые технологии были разработаны для целевого производства других ЛАО, таких как 1-гексен, что приводило к меньшему количеству побочных продуктов ЛАО [25]. Эти колебания рынка способствовали неравномерному росту производства ПАО масел, варьирующемуся от 3 до 7 % в год, и вызвали дополнительную коммерциализацию смешанных базовых масел ЛАО. Недавние ограниченные поставки ЛАО побудили строить новые производства по получению ЛАО.

Выбор 1-децена в качестве исходного материала и конечных составов базовых масел был дополнительно подтвержден результатами обширной оптимизации. Ранее исследователи ExxonMobil систематически синтезировали олигомеры в диапазоне от C_{30} до C_{40} с использованием катализатора BF_3 и сравнивали их свойства, как показано в таблице 3 [26].

Таблица 1.3 – Сравнение свойств базовых масел для углеводородов C_{30} – C_{42} , полученных из различных олефинов

Олигомер	число атомов углерода	Кинематическая вязкость при, сСт			ИВ	ТЗ, °С
		100°С	40°С	-40°С		
Декамеры пропилена	C_{30}	7,3	62,3	> 99000	70	–
Пентамеры 1-гексена	C_{30}	3,8	18,1	7850	96	–
Тетрамеры 1-октена	C_{32}	4,1	20,0	4750	106	-75
Тримеры 1-децена	C_{30}	3,7	15,6	2070	122	-78
Тримеры ун1-децена	C_{33}	4,4	20,2	3350	131	<-55
Тримеры до1-децена	C_{36}	5,1	24,3	13300	144	-45
Тетрамеры 1-децена	C_{40}	5,7	29,0	7475	141	<-55
Пентамеры 1-октена	C_{40}	5,6	30,9	10225	124	–
Тримеры тетра1-децена	C_{42}	6,7	33,8	твердый	157	-20

Как видно из таблицы 1.3 олигомеры, синтезированные из пропилена, 1-гексена и 1-октена, имеют относительно низкий индекс вязкости (ИВ) и

очень высокую кинематическую вязкость при -40°C . Это связано с тем, что олигомеры имеют много коротких ветвей в структурах. Олигомеры из 1-тетрадекана имеют высокий ИВ, но также имеют нежелательно высокую температуру замерзания (ТЗ) и являются твердыми при -40°C . Олигомеры из 1-децана или смесей ЛАО со средней длиной цепей, аналогичной 1-децену, имеют наилучшее сочетание высокого ИВ, низкой ТЗ и кинематической вязкости при -40°C .

1-Децен производится из этилена в результате олигомеризации. Этот процесс олигомеризации дает углеводороды от C_4 до C_{20} и более высокие ЛАО в соответствии с распределением Шульца-Флори [27]. Обычно 1-децен составляет около 10-25 % от общей фракции ЛАО, в зависимости от технологии процесса.

1.2.1 Процесс олигомеризации этилена для синтеза ЛАО

В настоящее время основным методом получения ЛАО является олигомеризация этилена. Мировыми лидерами в производстве ЛАО являются Chevron Phillips (процесс Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS (процесс INEOS) и Shell (Shell Higher Olefin Process (SHOP)) [28]. Менее распространенные промышленные методы получения линейных α -олефинов включают термический крекинг n -парафинов и дегидратацию спиртов [29]. В Российской Федерации единственным производителем линейных алкенов C_{5+} является компания «Нижнекамскнефтехим» по технологии α -SABLIN, основанной на термокаталитической олигомеризации этилена.

Переходные металлы, такие как Ni, Co и Fe, гомогенные 2-(2-пиридил)-хиноксалиновые катализаторы, а также родиевые и палладиевые гетерогенные цеолитные катализаторы широко используются для олигомеризации этилена [30-33]. В то же время для селективной олигомеризации этилена в 1-гексен и 1-октен в основном используются гомогенные катализаторы на основе Ti, Cr или Zr. На основе сравнительных исследований между металлами никель проявил себя как высокоактивный, селективный, стабильный,

распространенный и недорогой переходный металл, что привело к его широкому применению в промышленности. Первоначальные исследования гетерогенных катализаторов типа «никель-кислота Бренстеда» были проведены на алюмосиликате [34-36] и цеолите Y [37-40], и с тех пор быстро расширились, чтобы охватить другие цеолитные структуры и мезопористые носители [41, 42]. Носители никельсодержащих катализаторов, такие как цеолит BEA, мезопористый MCM и металлоорганические каркасы, изучены в более поздних исследованиях с целью решения проблем гетерогенных никелевых катализаторов, таких как выраженная дезактивация и низкая активность. Сравнительные данные по условиям проведения процесса, активности и селективности гетерогенных никелевых катализаторов при олигомеризации этилена приведены в таблице 1.4.

Согласно приведенным данным (таблица 1.4), различные каталитические системы на основе Ni в зависимости от их состава имеют очень широкий диапазон конверсии этилена, а также селективности процесса олигомеризации. Почти во всех случаях наблюдается более высокая селективность по C₄, которая соответствует распределению Шульца-Флори. В то же время в работе [45] сообщалось о более высокой селективности по ЛАО C₁₀₊, а также конверсии этилена (см. таблицу 1.4, оп. 4). При использовании каталитической системы Ni-MCM-41 селективность по ЛАО C₆ и C₈ оказывается схожей (см. табл. 1.4, оп.5).

Таблица 1.4 – Условия синтеза олигомеризации этилена на различных каталитических системах на основе Ni

№, п/п	Катализатор	Ni, мас., %	Si/Al	Давление этилена, МПа	Температура реакции, °C	Конверсия этилена, %	Селективность, %				Ссылка
							C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊	
1	NiSO ₄ -Al ₂ O ₃	2,0	–	2,9	120	10-25	55-75	–	–	–	[43]
2	Ni-SiO ₂ -Al ₂ O ₃	0,8	–	3,5	120	99	18	13	22	41	[44]
3	Ni-zeolite Y	3,7	2,8	3,5	115	98	46	19	16	21	[37]
4	Ni-ZSM5	0,9	77	0,15-2,0	250	5-95	12-35	5-20	–	0-60	[45]
5	Ni-MCM-41	0,5	10-30	0,1	200	–	41-49	15-35	12-24	4-20	[46]
6	Ni-BEA	1,0-2,5	12	3,5	120	7-75	38-72	8-13	7-14	2-36	[47]

Олигомеризация этилена в присутствии алкоголята циркония и/или его фенольных соединений приводит к получению низкомолекулярных олефинов с более высокой чистотой и более высокими выходами. *G. Belov* и др. обобщили результаты исследований олигомеризации этилена с использованием цирконийсодержащих катализаторов [48]. Получение комплексов на основе циркония относительно проще, чем других переходных металлов. Кроме того, можно гибко регулировать молекулярно-массовое распределение ЛАО, регулируя структуру катализатора. Изменение заместителей в лигандах и модификация их донорно-акцепторных свойств приводит к повышению эффективности и селективности циркониевых катализаторов в олигомеризации этилена. Другой характерной особенностью циркониевых катализаторов является их более высокая селективность в получении ЛАО. В этом случае выход целевых продуктов составляет около 97–98%, тогда как побочные реакции с образованием нежелательных продуктов, такие как изомеризация α -олефинов, происходят редко. Для получения ЛАО с более высокой эффективностью компаниями IFF-Axens, Idemitsu и Sabic Linde были разработаны три промышленных процесса на основе циркониевых комплексов под названием Alphaselect и α -Sablin (таблица 1.5, оп. 1).

Tembe и др. [49], провели олигомеризацию этилена, используя многокомпонентную каталитическую систему, содержащую в качестве активатора бутиловый спирт. Алкоксиды циркония, такие как тетра(н-бутоксид) циркония $[\text{Zr}(\text{OBu})_4]$ и тетра (изо-пропоксид) циркония $[\text{Zr}(\text{OiPr})_4]$, были приняты в качестве комплексов металлов, в то время как $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ и $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ или их смеси использовались в качестве сокатализаторов. Мольные соотношения комплексов металлов к смеси сокатализаторов, а также соотношение алкоголята циркония к спирту составляли 1:10–60 и 1:0,33–1,33 соответственно. Реакцию олигомеризации проводили в среде циклогексана в широком диапазоне температур 80–140°C и при давлении этилена 1,8–3,8 МПа. При проведении синтеза при следующих условиях: 125 °C, $\text{Zr}(\text{OBu})_4/\text{BuOH} = 0,5$, $\text{Al}/\text{Zr} = 10$ и сесквихлорид алюминия в качестве сокатализатора, состав полученных фракций (в %): $\text{C}_4 = 11,6$, $\text{C}_6 - \text{C}_{10} = 52,1$, $\text{C}_{12}-\text{C}_{18} = 29,2$, $\text{C}_{20+} = 7,5$.

Таблица 1.5 – Условия реакции олигомеризации этилена на различных каталитических системах на основе Zr

№, п/п	Катализатор	Растворитель	Давление этилена, МПа	Температура реакции, °C	Время реакции, мин	Селективность, %				Ссылка.
						C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀₊	
1	Zr + алюминийорганическое соединение + модификатор (Alpha Select)	ароматические углеводороды	0,5-15	40-150	–	33-43	30-32	17-21	9-14	[48]
2	Zr (OBu) ₄ •BuOH + CХА	циклогексан	2,1	125	150	27,5	–	–	–	[49]
3	Zr (OBu) ₄ •BuOH + CХА / AlEt ₃	циклогексан	3,3	125	180	37,7	–	–	–	[49]
4	Zr (OiPr) ₄ + CХА / AlEt ₃ + тиофен	циклогексан	3,3	125	180	50,3	–	–	–	[49]
5	Zr (OBu) ₄ + CХА	н-гептан	4,0	75	100	16,9	17,7	28,3	37,1	[50]
6	Zr (OBu) ₄ + CХА + тетрагидрофуран	н-гептан	4,0	70	180	30,6	32,6	19,2	17,6	[50]
7	Zr (OBu) ₄ + CХА + тетрагидрофуран	н-гептан	4,0	60	60	38,1	35,4	17,4	9,1	[50]

В то время как в другом синтезе, проведенном с катализатором, состоящим из 0,175 ммоль $\text{Zr}(\text{OBu})_4$, 0,33 ммоль BuOH , смеси 1,52 ммоль триэтилалюминия (AlEt_3) и 4,85 ммоль сесквихлорида алюминия (СХА), при 125 °С и давлении этилена 3,4 МПа в 200 мл циклогексана, общее количество полученного олигомера составило 165,1 г за период 3 часа. Распределение фракций было следующим (в %): $\text{C}_4 = 37,7$, $\text{C}_6\text{-C}_{10} = 54,9$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18} = 7$ и $\text{C}_{20+} = 0,3$ (таблица 5, оп. 2 и 3). Сообщалось, что использование смеси сокатализаторов (СХА /триэтилалюминий) при тех же условиях приводит к более высокой активности катализатора, а также большему количеству фракции $\text{C}_6\text{-C}_{10}$. Кроме того, добавление тиюфена в качестве третьего компонента к каталитической системе ($\text{Zr}(\text{OiPr})_4$ и мольное соотношение СХА / триэтилалюминий = 3 приводит к образованию короткоцепочечных олигомеров. В этом случае количество фракции $\text{C}_4\text{-C}_{10}$ может достигать 95 % (таблица 1.5, оп. 4).

Chauvin с сотрудниками [50], предложили каталитическую систему, состоящую из алкоксидов циркония, эфиров и СХА для получения низшей фракции α -олефинов (фракция $\text{C}_4\text{-C}_8$). Добавление тетрагидрофурана к катализатору привело к более высокому выходу фракции $\text{C}_4\text{-C}_8$ и меньшему количеству полиэтилена в конечном продукте. Продукт состоял из 72,5 % фракции $\text{C}_4\text{-C}_8$ и 27,5 % фракций C_{10} или выше (таблица 1.5, оп. 5, 6 и 7).

Катализатор олигомеризации этилена Phillips является первой каталитической системой, которая показала селективность по 1-гексену, превышающую 80 % [51].

В [52] описан катализатор, который используется для коммерческого производства тримера, он состоит из соединения хрома, пирролсодержащего лиганда, AlEt_3 и модификатора. Например, следующая комбинация компонентов позволяет проводить процесс с высокой активностью и селективностью: 2-этилгексаноат хрома (III)/2,5-диметилпиррол/ $\text{AlEt}_3/\text{AlEt}_2\text{Cl}$ (таблица 1.6, оп. 1).

В ряде работ описаны результаты влияния различных модификаторов на активность и селективность каталитических систем $\text{CrX}_3/2,5$ -диметилпиррол/ AlEt_3 [53-55].

Так *Tang* и др. исследовали влияние галогенсодержащих соединений на активность и селективность катализаторов на основе 2-этилгексаноата хрома (III)/2,5-диметилпиррола/ AlEt_3 в н-гептане [55]. Самые высокие значения селективности наблюдались при использовании $\text{CHCl}_2\text{--CHCl}_2$ ($C_6 = 98,1\%$) и CCl_4 ($C_6 = 96,9\%$). В работе [56] было исследовано влияние различных галогеналкенов (*транс*- CHCl=CHCl , $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) на эффективность катализаторов на основе 2-этилгексаноата хрома(III)/2,5-диметилпиррола/ AlEt_3 или 2-этилгексаноата хрома(III)/2,5-диметилпиррола/ $\text{AlEt}_3/\text{CH}_{(3-n)}\text{Cl--CH}_{(3-n)}\text{Cl}_n$ (где $n = 2; 3$) в среде н-гептана при относительно высоких температурах (120–140 °C) и давлениях (6–7 МПа) Селективность по 1-гексену и, в ряде случаев, активность систем могут быть повышены путем изменения молярного соотношения галогеналкена к хрому (таблица 1.6, оп. 2 и 3).

Активность и селективность катализаторов олигомеризации этилена сильно зависят от природы используемого активатора. Среди систем 2-этилгексаноат хрома (III)/2,5-диметилпиррол/активатор/ $\text{CHCl}_2\text{--CHCl}_2$ (активатор: AlEt_3 , $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$, AlEt_2Cl , AlEtCl_2 , ZnEt_2), испытанных в среде н-гептана, наилучшие результаты были получены для системы, содержащей в качестве активатора AlEt_3 [55]. Аналогичный результат наблюдался при испытании в качестве активаторов следующих алюминийорганических соединений (среда циклогексана): AlEt_3 , $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{Al}(\text{n-C}_6\text{H}_{13})_3$, метилалюмоксан (MAO) [57]. Наибольшая селективность получена для системы MAO/ $\text{Al}(\text{Bu}^i)_3$ (таблица 1.6, оп. 4).

Таблица 1.6 – Условия реакции олигомеризации этилена на различных каталитических системах на основе Cr

№, п/п	Катализатор	Модификатор/ Активатор	Лиганд	Растворитель	Давление этилена, МПа	Температура реакции, °C	Время реакции, мин	Селективность, %			Ссылка
								C ₆	C ₈	C ₁₀₊	
1	2-этил-гексаноат хрома(III)	AlEt ₃ / AlEt ₂ Cl, H ₂	2,5-диметилпиррол	Циклогексан	5,5	115	25	96,3	0,3	2,8	[56]
2	2-этил-гексаноат хрома (III)	AlEt ₃ , CCl ₃ -CCl ₃ , CCl ₂ =CCl ₂	2,5-диметилпиррол	н-Гептан	7,0	140	60	94	–	–	[56]
3	Ацетил-ацетонат хрома (III)	AlEt ₃	(Ph ₂ P) ₂ N(циклопентил) + 2,5-диметилпиррол	Циклогексан	5,0	120	30	95,7	–	–	[57]
4	Ацетил-ацетонат хрома (III)	MAO /Al(Bu ⁱ) ₃	2,5-диметилпиррол	Метилциклогексан	3,0	60	30	96,1	–	–	[56]

Процесс олигомеризации этилена, катализируемый металлами, приводит к математическому распределению (Шульца-Флори или Пуассона) α -олефинов, которое очень часто не соответствует рыночному спросу. Такое распределение продукции представляет собой серьезную проблему для производителей полного ассортимента, поскольку каждый сегмент рынка ЛАО имеет различные характеристики с точки зрения размера рынка, роста, географии, технических услуг и логистических требований. Как показано в таблицах 1.4, 1.5 и 1.6, были предприняты попытки сместить распределение олефинов в сторону более ценного диапазона продуктов (1-гексен, 1-октен и 1-децен) за счет применения различных сокатализаторов и модификаторов. Однако эти модификации процесса олигомеризации этилена влекут за собой увеличение капитальных затрат и эксплуатационную сложность [52]. Каталитические системы на основе Cr обеспечивают превосходную селективность по 1-гексену, но они не могут быть использованы для получения ЛАО 1- C_8 и 1- C_{10} . В то же время промышленные процессы на основе комплексов Zr (Alphaselect) дают смесь 1- C_6 , 1- C_8 и 1- C_{10} , причем селективность 1- C_8 достигает 21 % (таблица 1.5, оп.1).

1.2.2 Производство олефинов методом Фишера-Тропша

Синтез Фишера-Тропша (ФТ), в результате которого синтез-газ преобразуется в смесь длинноцепочечных углеводородов (в основном н-парафинов и ЛАО), в последние годы привлек большое внимание как альтернативный путь производства высококачественных жидких топлив и нефтехимических продуктов [58–61]. Доступность углеродных ресурсов, полученных из угля, природного газа и возобновляемой биомассы, означает, что производство синтез-газа посредством газификации и процесса реформинга стало экономически выгодным [62, 63]. Преобразование этого недорогого сырья в синтез-газ обеспечивает более высокую экономическую доходность в общем процессе производства различных химических веществ. Хотя в качестве катализаторов для синтеза Фишера-Тропша изучались

несколько металлов/оксидов металлов, только железные и кобальтовые катализаторы оказались успешными с экономической точки зрения в промышленных масштабах [64, 65].

В коммерческой практике существуют два режима работы: низкотемпературный процесс ФТ, который ориентирован на производство большого количества воска, и высокотемпературный процесс, который ориентирован в основном на производство алкенов и бензина [66, 67]. Рабочая температура зависит от того, основан ли катализатор на кобальте или железе, но обычно она ниже 250 °С, чтобы свести к минимуму нежелательное производство метана и максимизировать селективность по воску. Высокотемпературный процесс ФТ работает с катализатором на основе железа при температуре около 350 °С, при этом синтез-газ проходит через псевдоожиженный слой тонкоизмельченного катализатора. Низкие температуры при этом не могут быть использованы, так как двухфазная система (газ и катализатор) будет дефлюидизирована из-за образования жидких восков.

ЛАО считаются основными первичными продуктами в синтезе ФТ [68]. Однако они довольно реакционноспособны и могут повторно адсорбироваться на поверхности катализатора, подвергаясь вторичным реакциям, таким как изомеризация (сдвиг двойной связи), гидрирование в соответствующие парафины или повторное включение, чтобы действовать как стартеры цепи (рисунок 1.2). Следовательно, селективность по олефинам или другим продуктам ФТ в значительной степени контролируется условиями реакции, такими как температура, давление, конструкция реактора или металл-катализатор.

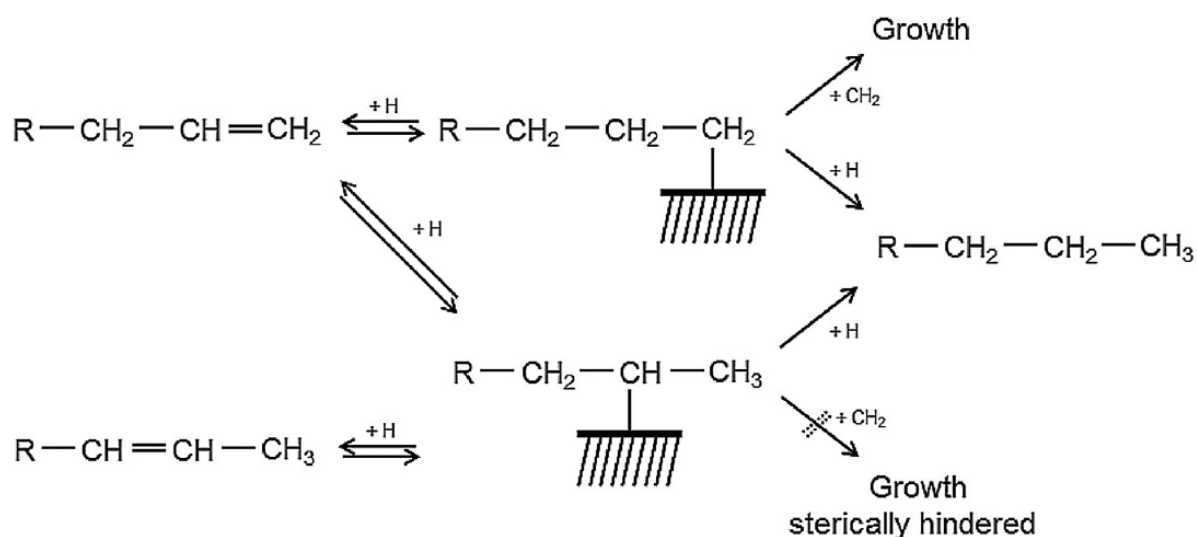


Рисунок 1.2 – Вторичные реакции ЛАО после повторной адсорбции на поверхности катализатора [68]

Сообщалось [69, 70], что добавление аммиака в исходный синтез-газ в условиях ФТ может существенно влиять на распределение продуктов синтеза. В целом, в небольших концентрациях (уровни ppm) аммиак, как известно, отравляет катализаторы на основе переходных металлов, что может привести к дезактивации и потере каталитической активности [71, 72]. Несмотря на этот факт, сообщалось, что небольшие количества аммиака (10 ppm) в исходном синтез-газе также могут немного увеличить соотношение олефинов и парафинов во время синтеза ФТ [69]. Значительное увеличение содержания олефинов с 54 до 67 мас. % наблюдалось в синтезе ФТ на основе железа при добавлении 20 об. % аммиака в суспензионный реактор [70]. Конверсия СО снижалась лишь незначительно в присутствии аммиака, и не наблюдалось изменений в селективности по метану или вероятности роста цепи [70].

Rausch A. K. и др. [73] сообщили о подробном исследовании влияния аммиака на синтез ФТ с использованием катализаторов на основе железа и кобальта. Аммиак подавался совместно с подачей синтез-газа с концентрациями аммиака, варьирующимися от 0 до 25 об.%. Во время обычных экспериментов ФТ наблюдалось образование парафинов, ЛАО, спиртов и карбоновых кислот. При добавлении аммиака селективность ЛАО

значительно увеличивалась при всех уровнях добавления аммиака (таблица 1.7).

Таблица 1.7 – Влияние NH_3 на образование α -олефинов во время синтеза ФТ с использованием Co и Fe катализаторов в реакторе с неподвижным слоем катализатора

№, п/п	Катализатор	$\text{H}_2\text{:CO: NH}_3$	Температура реакции, °C	Давление, атм.	α -олефины в линейных углеводородах, мас. %			
					C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀
1	15 wt% Co/SiO ₂	2:1:1	170	5	53	55	48	33
2	15 wt% Co/SiO ₂	2:1:0	170	5	28	5	< 1	< 1
3	15 wt% Fe/SiO ₂	2:1:1	300	5	81	55	31	25
4	15 wt% Fe/SiO ₂	2:1:0	300	5	81	51	25	11

Как видно из таблицы 1.7, при введении NH_3 в реакционную систему существенно увеличивается образование длинноцепочечных α -олефинов, при этом количество α -олефинов уменьшается с ростом числа атомов углерода. Содержание α -олефинов во фракции линейных углеводородов в диапазоне C₆–C₁₀ увеличивается при совместной подаче NH_3 . Различия в содержании α -олефинов в случае кобальтовых и железных катализаторов весьма существенны. Продукт синтеза ФТ уже содержит большое количество α -олефинов вплоть до фракции C₆ при использовании железного катализатора даже в отсутствие NH_3 . Поэтому благоприятное влияние аммиака на селективность по олефинам может быть поэтому менее выраженным. С другой стороны, содержание α -олефинов в диапазоне C₆–C₁₀ показывает схожие значения до добавления NH_3 по сравнению с экспериментами ФТ с использованием кобальтовых катализаторов, но меньшее увеличение селективности по α -олефинам наблюдалось после добавления NH_3 . Возможное объяснение можно найти в фактическом поведении адсорбции молекул CO и NH_3 на двух разных металлах при разных температурах.

Аналогичные эффекты наблюдались при проведении реакций ФТ с использованием химических промоторов, таких как калий. Известно, что калий усиливает прочность связи СО за счет повышения основности поверхности [74, 75]. Благодаря тому же эффекту он также облегчает диссоциацию СО, одновременно снижая прочность связи металл-водород. В результате подавляются нежелательные побочные реакции, такие как изомеризация олефинов, и снижается гидрирование олефинов в соответствующие парафины. Промоторы Cu и K были широко исследованы для выявления влияния этих промоторов на производительность синтеза ФТ. Однако результаты этих исследований показывают некоторые противоречивые выводы, поскольку испытания проводились в различных рабочих условиях (состав сырья, температура или давление) и на различных каталитических системах [76–80]. Недавние исследования механизмов ФТ показали, что СО и Н₂ диссоциативно адсорбируются на металлических поверхностях, атом кислорода удаляется за счет образования воды, а углерод гидрируется до соединений СН_х (х = 1–3), которые присоединяются к растущим цепям путем ступенчатой полимеризации. Углеродные цепи либо обрываются путем образования α-олефинов в результате удаления β-водорода, либо путем присоединения α-водорода с образованием n-парафинов; α-олефины могут повторно адсорбироваться и подвергаться дальнейшей гидрогенизации с образованием n-парафинов или инициировать новые растущие цепи с образованием более крупных углеводородов [81, 82]. *Soled* и др. изучали синтез ФТ для получения α-олефинов в диапазоне C₅–C₁₅ на катализаторах Fe–Zn, промотированных Cu и K. Они сообщили, что поведение катализатора сильно зависит от синергии между промоторами K и Cu, что обеспечивает высокую селективность по олефинам [83].

Özkara-Aydinoğlu Ş. и др. [84] также сообщили об исследовании Cu и K в качестве промоторов катализаторов на основе Fe для синтеза ФТ, где селективность по α-олефинам описывается как функция загрузки калия и меди путем управления вторичными реакциями α-олефина. Влияние условий

реакции и состава катализатора на производительность и селективность по α -олефинам представлено в таблицах 1.8 и 1.9.

Таблица 1.8 – Влияние температуры на соотношение α -олефин/н-парафин для различных катализаторов

№	Катализатор	Н ₂ :СО	Температура реакции, °С	объёмная скорость, н.л./ч*Г _{кат}	Соотношение α-олефинов/н- парафинов			
					С ₅	С ₉	С ₁₃	С ₁₇
1	100Fe7Cu1K	2:1	250	3	3,91	2,20	1,06	0,72
			270		3,81	3,29	2,02	1,46
2	100Fe7Cu3K		250		3,22	1,05	0,13	0,08
			270		2,30	1,07	0,20	0,07
3	100Fe3Cu1K		250		3,08	2,44	1,21	0,58
			270		4,10	3,02	2,24	1,93
4	100Fe3Cu3K		250		3,73	2,86	1,02	0,68
			270		3,05	2,66	2,01	1,00

Для образца 100Fe3Cu1K отношение α -олефин/н-парафин увеличивается при повышении температуры от 523 до 543 К для всех чисел углерода. Однако для остальных трех катализаторов отношение α -олефин/н-парафин уменьшалось с увеличением числа углерода до диапазона C_5 – C_8 в зависимости от относительного количества Cu и K, а затем начинало увеличиваться с ростом температуры для углеводородов с молекулярными массами больше C_9 .

Таблица 1.9 – Влияние объемной скорости синтез-газа на соотношение α -олефин/н-парафин для различных катализаторов

№	Катализатор	Н ₂ :СО	Reaction temperature, °С	Объёмная скорость, н.л./ч*Г _{кат}	Соотношение α-олефин / н-парафин			
					С ₅	С ₉	С ₁₃	С ₁₇
1	100Fe7Cu1K	2:1	250	2	3,51	1,73	1,00	0,96
				3	3,91	2,20	1,06	0,72
2	100Fe7Cu3K			2	3,43	1,45	0,33	0,06
				3	2,22	1,05	0,13	0,08
3	100Fe3Cu1K			2	3,15	2,80	2,16	1,30
				3	3,08	2,44	1,21	0,58
4	100Fe3Cu3K			2	2,82	2,71	1,63	1,17
				3	3,73	2,86	1,02	0,68

Ожидается, что увеличение объемной скорости будет способствовать первичным реакциям. Таким образом, можно ожидать либо увеличения (катализаторы с относительно высокой активностью гидрирования), либо отсутствия изменений (катализаторы с низкой активностью гидрирования) селективности по олефинам с увеличением объемной скорости. Однако, как видно из таблицы 1.9, для катализаторов 100Fe3Cu1K и 100Fe7Cu3K соотношение α -олефин/н-парафин уменьшается с увеличением объемной скорости, тогда как для катализаторов 100Fe3Cu3K и 100Fe7Cu1K соотношение α -олефин/н-парафин увеличивается с увеличением объемной скорости до C₁₃, а затем начинает уменьшаться для углеводородов с числом атомов углерода больше C₁₃.

Присутствие доноров электронов вблизи частиц Fe в катализаторе может напрямую модулировать активацию CO, а также гидрирование олефинов [85, 86]. Эти промоторы вызывают образование поверхностно-активных карбидов железа [87, 88]. Подобно калию, Na также действует как промотор для катализаторов на основе Fe, увеличивая выход легких или длинноцепочечных олефинов в зависимости от параметров реакции. Катализатор ZnFe₂O₄,

промотированный Na, селективно преобразует CO или CO₂ в углеводороды с высокой концентрацией олефинов [89, 90].

Yang S. и др. [91] оптимизировали каталитическую систему на основе Fe для улучшенного производства α -олефинов при помощи синтеза ФТ, используя катализаторы Fe–Zn, промотированные Na, путем прокаливания оксида Fe–Zn при пяти различных температурах. Они исследовали активность синтеза ФТ, чтобы определить, в какой степени оксиды Fe–Zn после различных степеней взаимодействия с Na влияют на каталитическую эффективность (таблица 1.10).

Таблица 1.10 – Влияние температур прокаливании катализаторов на образование α -олефинов в экспериментах ФТ

№ п/п	Катализатор	Температура прокалики катализаторов, °C	H ₂ /CO	Температура реакции, °C	Давление, МПа	Выход α -олефинов *, %		
						C ₂ -C ₄	C ₅ -C ₁₂	C ₁₃ +
1	Na-промотированный Fe ₁ Zn _{1.2} O _x	350	2,7	340	2,0	56	37	7
2		400				54	38	8
3		500				58	36	6
4		600				53	41	6
5		700				59	37	4

* выход определен хроматографически

Как видно из таблицы 1.10, температура прокаливании Fe₁Zn_{1.2}O_x, по-видимому, не оказала существенного влияния на распределение α -олефинов для катализаторов, промотированных Na. Селективность по α -олефинам в диапазоне C₅–C₁₂ составила 36,9–41,6 %, что в 0,6–0,8 раза ниже, чем в диапазоне C₂–C₄. Также наблюдались следовые количества α -олефинов выше C₁₃.

В то же время, хотя выход и селективность по α -олефинам увеличиваются при модификации катализаторов синтеза ФТ промоторами типа Cu, K, Na и т. д. [84, 91] или при введении в реакционную систему источника азота [73], однако образующиеся в ходе синтеза α -олефины склонны к вторичным реакциям, приводящим к образованию 2-алкенов (внутренних алкенов), а также разветвленных углеводородов. Изучение механизма реакций ФТ имеет как коммерческое, так и фундаментальное значение. Однако более 100 лет исследований показывают, что сложно предложить механизм, который может объяснить образование всех продуктов ФТ. В результате многих лет исследований было достигнуто существенное согласие в том, что линейные 1-алкены и часть n-алканов являются первичными продуктами, а разветвленные углеводороды образуются путем повторной адсорбции и повторного роста 1-алкена [92].

Однако образование внутренних алкенов (2-алкенов) в ходе реакций ФТ все еще остается предметом дискуссий. В то время как большинство исследователей рассматривали внутренние алкены как вторичные продукты [93–96], некоторые исследовательские группы пришли к выводу, что, подобно 1-алкенам и n-алканам, внутренние алкены также являются первичными продуктами, которые образуются в результате поверхностной реакции алкильной группы на поверхности металла [97, 98]. Кроме того, в настоящее время нет единого мнения о том, образуются ли некоторые n-алканы и 2-алкены на участках ФТ или на участках, где рост цепи невозможен.

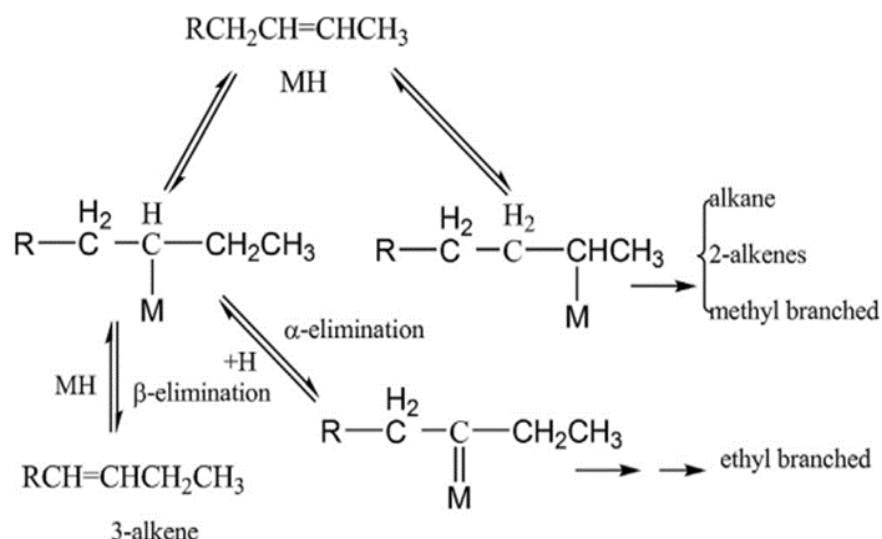


Рисунок 1.4 – Механизм образования формаций 3-алкенов и разветвленных углеводородов в ходе синтеза ФТ [99]

Полученные результаты свидетельствуют о том, что 2-алкены не образуются из растущей цепи, и поэтому они являются вторичными продуктами реакций ФТ. Возможно, что эти реакции могут протекать на не-ФТ-центрах аналогично тому, как гидрирование и изомеризация алкенов происходят на катализаторах восстановления и изомеризации.

В то же время, о кобальтовых катализаторах имеется гораздо меньше информации, чем о железных катализаторах, особенно в значительном диапазоне молекулярной массы продуктов. Вторичные реакции 1-алкенов могут оказывать существенное влияние на наблюдаемые распределения продуктов на кобальте. Исследования по распределению углеводородов, полученных на кобальтовых катализаторах, относятся к раннему периоду синтеза ФТ в Германии, где эти катализаторы использовались на промышленных предприятиях во время Второй мировой войны. Результаты этой ранней немецкой работы и других исследований, проведенных сразу после Второй мировой войны, были обобщены в обзоре *Storch* и др. [100]. Аналогичные вторичные реакции 1-алкенов описаны в работе [101], где синтез ФТ осуществляется с использованием катализатора на основе Со. Результаты показали, что образование 2-алкенов было ниже при низких конверсиях и

уменьшалось с ростом давления и температуры. Изомеризация 1-алкенов в 2-алкены увеличивалась с увеличением числа атомов углерода, возможно, в результате более длительного времени пребывания 1-алкенов с более высокой молекулярной массой.

Авторы из научно-исследовательского отдела Sasol Technology [102] исследовали и представили относительное распределение продуктов углеводородов C₇, полученных в результате высокотемпературного синтеза ФТ (таблица 1.11).

Таблица 1.11 – Относительное распределение продуктов углеводородов C₇, полученных-высокотемпературном синтезе ФТ

Тип углеводорода	Соединение	Содержание, %
Линейный парафин	н-Гептан	8
Разветвленный парафин	3-Метилгексан	4
	2,3-Диметилпентан	
	2,2,3-Триметилбутан	
Линейный олефин	Гептен-1	50
Разветвленный олефин	3-Метил-1-гексен	22
	транс-3-Метил-2-гексен	
	2,3-Диметил-1-пентен	
	2,3-Диметил-2-пентен	
	2,3,3-Триметил-1-бутен	
Цикло парафины	Метил циклогексан	<1
	Этилциклопентан	
Цикло олефины	1-Метилциклогексен	6
	1-Этилциклопентен	
Ароматика	Толуол	10

Как видно из таблицы 1.11, основным продуктом высокотемпературного синтеза ФТ является ЛАО (1-гептен), в то же время образуются и значительные количества разветвленных олефинов. В настоящее время

южноафриканская компания «Sasol Limited» является единственным мировым производителем ЛАО (1-гексена и 1-октена) посредством синтеза ФТ, а также единственной компанией в мире, которая производит 1-пентен в коммерческих количествах [103].

1.3 Производство ПАО масел с использованием каталитических систем на основе кислот Льюиса

Катионная олигомеризация ЛАО в промышленных масштабах осуществляется в присутствии каталитических систем на основе кислот Льюиса, таких как BF_3 или AlCl_3 , с высокой конверсией в целевой продукт. Катализаторы на основе AlCl_3 производят высоковязкую ($\nu_{100} > 10$ сСт) базовую массу, тогда как каталитические системы на основе BF_3 подходят для синтеза маловязкого ПАО масла ($\nu_{100} < 10$ сСт). Такое изменение свойств, полученных ПАО масел можно объяснить различной силой кислот Льюиса – BF_3 и AlCl_3 .

1.3.1 Каталитические системы на основе BF_3

Каталитические системы на основе BF_3 с различными активными соединениями, содержащими «Н», такими как H_2O [104], Nafion [105], спирты и ангидриды кислот в качестве со-инициаторов были успешно использованы для получения ПАО масел с низкой вязкостью. В работах *Barrett L Cupples* и др [106] был описан двухстадийный непрерывный процесс олигомеризации 1-децена с использованием каталитической системы BF_3 /бутанол. Процесс включал реактор с мешалкой, выход которого был соединен с реактором со спиральной трубкой. В то же время, *Theriot* [107] сообщил об олигомеризации 1-децена с использованием BF_3 в сочетании с алкоксилатами спиртов формулы $(\text{RO}-\text{CHR}'-\text{CHR}''-\text{O})_n-\text{H}$. В работе [108] описана олигомеризация 1-октена, 1-децена и 1-додецена с использованием каталитических систем BF_3 /спирт и/или вода в присутствии различных ангидридов кислот. Исследователи утверждали, что олигомеры с низкой вязкостью могут быть получены с высоким выходом и за меньшее время. Значительное улучшение контроля молекулярно-массового распределения было запатентовано Mobil Oil, где

газообразный BF_3 использовался в качестве катализатора, а спирт – в качестве сокатализатора [109] (таблица 1.12).

Основным недостатком процесса олигомеризации на основе каталитических систем, содержащих BF_3 , является образование побочных продуктов на основе фтора, которые преобразуются в высоко коррозионную кислоту HF в процессе производства ПАО масла. Из-за токсичности и трудностей в обращении с газом BF_3 и необходимости очистки сточных вод от опасных отходов увеличиваются эксплуатационные расходы.

1.3.2 Каталитические системы на основе AlCl_3

AlCl_3 часто используется вместе с вторым компонентом, например, водой и различными спиртами (таблица 1.12). Второй компонент в первую очередь является сокатализатором, который участвует в образовании активного каталитического комплекса вместе с высвобождением хлористого водорода. *Kumar и Davis* [110] исследовали олигомеризацию 1-децена, используя комбинацию AlCl_3 и различных доноров протонов – спиртов, таких как метанол, этанол, пропанол, бутанол и 2-метоксиэтанол. Результаты показали, что вязкость продукта снижалась с увеличением молекулярной массы спирта. В то же время, *Surana* и др. [111], сообщили об использовании смеси AlCl_3 и деионизированной воды для олигомеризации комбинации 1-олефинов в непрерывном процессе. Было описано несколько гетерогенных катализаторов на основе хлорида алюминия; например, *Suzzy C Ho* и др. [112] сообщили о нанесенном на кремний EtAlCl_2 для полимеризации 1-децена с H_2O в качестве сокатализатора. *Kramer* и др. исследовали олигомеризацию смесей, содержащих 1-гексен, 1-октен, 1-децен и до 1-децен с использованием AlCl_3 и воды в молярном соотношении 1:0,5 и получили олигомеры с ИВ, варьирующимся от 145 до 173 [113]. В работе [114-116] описано использование биметаллических катализаторов, полученных путем совместной иммобилизации AlCl_3 и TiCl_4 на различных хлорированных носителях, при производстве ПАО масел на основе 1-децена с использованием реактора с неподвижным слоем.

Таблица 1.12 – Каталитические системы на основе AlCl_3 и BF_3 для олигомеризации ЛАО

№, п/п	Катализатор	Условия реакции	Свойства продукта	Ссылка
1	BF_3 + бутанол	1-децен олигомеризован в двухстадийном процессе, содержащем реактор с мешалкой, за которым следует спиральный реактор. вес. % бутанола 0,6%, BF_3 давление 3,4 атм, $T = 48,9^\circ\text{C}$	Высокий процент конверсии (до 97,8 %)	[101]
2	BF_3 + спирт алкоксилаты $[(\text{RO}-\text{CHR}'-\text{CHR}''-\text{O})_n-\text{H}]$	олигомеризация 1-децена	Получены продукты с низкой вязкостью	[102]
3	BF_3 + бутанол/ H_2O + различные ангидриды кислот	олигомеризация 1-децена	Высокая конверсия олефинов с использованием как бутанола, так и ангидридов кислот, ИВ 124–138	[102]
4	AlCl_3 , сокатализатор: различные спирты, такие как метанол, пропанол, бутанол, октанол, деканол и метоксиэтанол	1-децен олигомеризован с использованием AlCl_3 (1–6 мас. %) и различных спиртов (0,15–0,83 мас. %) при $25\text{--}30^\circ\text{C}$ с использованием гептана в качестве разбавителя. Конверсия >90% с использованием различных спиртов с использованием 3% AlCl_3 и различных концентраций 1-октанола	При использовании 4 мас. % AlCl_3 и 1,25 мол. % различных спиртов: ν_{40} 2140–4610 сСт; ν_{100} 165–359 сСт; ИВ 158–235	[105]
5	Кремнезем (прокаленный при 600°C) на основе EtAlCl_2	Олигомеризация 1-децена с использованием H_2O и сокатализатора метанола, $T=24\text{--}100^\circ\text{C}$, $t = 24$ ч, [Cocat]: [Cat] = 0,5 и 1,0	Получены масла ПАО с высокой вязкостью и ИВ (до 150)	[107]

1.3.3 Олигомеризация ЛАО на катализаторах на основе хрома и титана

Катализаторы на основе Cr используются в восстановленном состоянии на поверхности инертных носителей, таких как SiO_2 . ПАО масла, синтезированные с помощью катализаторов на основе хрома, как правило,

имеют очень высокую вязкость, ИВ и характеризуются относительно низким отношением разветвления (таблица 1.13). *Margaret Wu* описала синтез ПАО масел с высоким индексом вязкости и низким показателем ТЗ. Составы характеризовались однородной молекулярной структурой и низким содержанием разветвлений [117]. Катализатор был приготовлен путем обработки поверхности кремнезема ацетатом хрома (II) с последующим восстановлением с использованием оксида углерода. Хотя активный центр не был точно определен, можно считать, что главную роль здесь играют соединения хрома (II) с карбонильными лигандами. В дальнейшем автор более подробно исследовал олигомеризацию 1-децена в присутствии водорода с использованием того же катализатора и продемонстрировал возможность контроля вязкости продуктов, что сделало их пригодными для использования в качестве смазочных материалов [118]. *Johnson* и др. [119] сообщили о методе получения активных катализаторов на основе соединений хрома, нанесенных на синтетические слоистые силикатные материалы. Полученные олигомеры 1-децена имели высокий ИВ (>190) и низкую ТЗ.

Имеется несколько сообщений о каталитических системах на основе Ti для олигомеризации ЛАО (таблица 1.13). Так *Frederick C.* [120] сообщил об олигомеризации 1-децена с использованием каталитической системы – тетрахлорид титана/триэтилалюминия – в присутствии органических хлоридов, таких как аллилхлориды и трет-бутилхлорид. Было заявлено, что присутствие органического хлорида контролировало молекулярную массу полученного полимера и, следовательно, вязкость продукта. Использование $TiCl_4$ с соотношением Ti: Al 1:1 и аллилхлорида привело к получению продукта с ν_{100} 12,51 сСт и ИВ равным 151. В то же время, *Sanderson* и др. [121] сообщили об олигомеризации олефинов с использованием безгалогеновых солей титана и глины, а именно Engelhard Grade F_2C . *Beach* и др. [122] исследовали олигомеризацию 1-октена и 1-децена с использованием катализатора $TiCl_4/AlEt_3$ в присутствии водорода. Авторы работы [123] сообщили о комбинации $AlCl_3$ и алкоксидов титана в соотношении 10:1 для

олигомеризации 1-децена. Было заявлено, что путем выбора оптимального соотношения Al: Ti можно контролировать вязкость полученных олигомеров. *Huang* и др. [124] сообщили об олигомеризации 1-децена с использованием катализатора $TiCl_4$, нанесенного на основу $MgCl_2$, в сочетании с сокатализатором Et_2AlCl . Также обсуждалось влияние соотношения Al/Ti и времени полимеризации на каталитическую активность и структуру олигомеров.

Таблица 1.13 – Катализаторы на основе Cr и Ti для олигомеризации ЛАО

№, п/п	Катализатор	Условия реакции	Свойства продукта	Ссылка
1	Хромовый катализатор на кремнеземе	Олигомеризация 1-гексена и 1-децена а. Непрерывный процесс: трубчатый реактор б. Периодический процесс: для 1-гексена: $T=55^{\circ}C$, $t = 2$ ч; для 1-1-децена: $t=16-20$ ч, соотношение 1-децен/катализатор = 40	Высокая вязкость и высокий ИВ до 246	[112]
2	Хромовый катализатор нанесенный на синтетический слоистый силикат	Олигомеризация 1-децена, $T = 140-180^{\circ}C$, $t = 16$ ч	Высокий ИВ до 191	[114]
3	$TiCl_4$ + аллилхлорид/трет бутилхлорид + триэтилалюминий / диэтилалюминийхлорид	Олигомеризация 1-децена путем медленного добавления катализатора (90 мин) при $42^{\circ}C$, с последующим перемешиванием в течение 15 мин	Высокая конверсия олефинов с использованием как бутанола, так и ангидридов кислот, ИВ 124–138	[115]
4	Сульфаты титана/циркония + глина Engelhard's grade F2C	Олигомеризация олефинов 1-децена и тетра1-децена при $140-160^{\circ}C$ в течение 5 ч.	–	[116]
5	Хлорид алюминия + изопропоксид титана/изобутоксид	Олигомеризация 1-децена, $T = 100^{\circ}C$, $t = 2$ ч, соотношение Al: Ti 21	v_{100} 22,1; ИВ 140; ТЗ: $-27^{\circ}C$	[118]

1.3.4 Металлоценовые катализаторы для олигомеризации ЛАО

Олигомеризация ЛАО с использованием одноцентровых металлоорганических комплексов на основе переходных металлов привлекла значительное внимание в последние десятилетия (таблица 1.14). Металлоцены, разработанные *Kaminsky* и др. [125], в сочетании с сокатализатором MAO широко использовались в качестве каталитических систем для синтеза ПАО масел на основе металлоценов. Почти во всех литературных источниках упоминаются мостиковые металлоценовые катализаторы, поскольку они имеют меньше стерических препятствий, когда мономер приближается к металлическому центру (рис. 1.5). Наряду с архитектурой катализатора, молярное соотношение катализатора к MAO также может влиять на активность полимеризации и молекулярную массу получаемых ПАО масел. *Dimaio* и др. [126] сообщили об использовании металлоценовых комплексов на основе циркония $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ и $\text{Ph}_2\text{C}(3\text{-nBuCp-9-Flu})\text{ZrCl}_2$ в сочетании с MAO для проведения олигомеризации 1-децена. Были обсуждены несколько параметров, таких как влияние температуры, концентрации водорода и соотношения катализатор/MAO на свойства полученных ПАО масел.

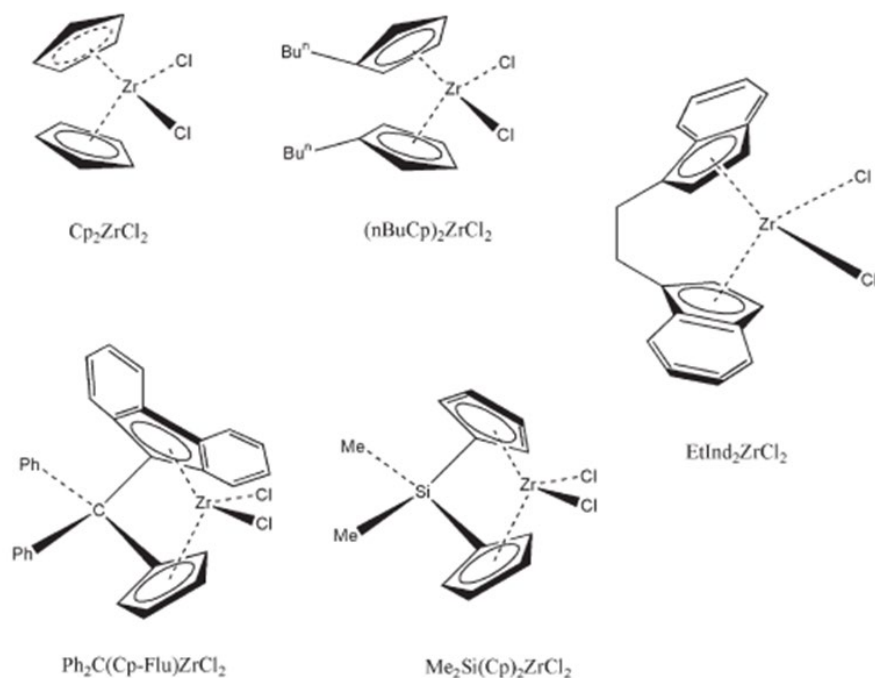


Рисунок 1.5 – Катализатор на основе металлоцен для олигомеризации ЛАО [127]

Авторы работы [128] сообщили о соолигомеризации 1-децена и норборнена-2. Одним из интересных наблюдений, сделанных авторами, было то, что добавление норборнена-2 вовремя олигомеризации позволяет контролировать молекулярную массу и вязкость получаемого полимера. В работе [129] автор проиллюстрировал тримеризацию 1-бутена, 1-гексена и 1-децена с использованием Cp_2TiCl_2 в сочетании с MAO. *Margaret Wu* [130] также продемонстрировала образование высоковязких ПАО масел путем олигомеризации 1-децена с использованием катализаторов $(\text{Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2$ и $\text{Me}_2\text{SiCp}_2\text{ZrCl}_2$. Авторы работы [131] олигомеризовали 1-децен с использованием катализатора $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ и продемонстрировали возможность вторичной переработки мономера и катализатора, полученный продукт имел ν_{100} 280 сСт. *Hiroshi Fujita* [132] сообщил об селективной ди-, три- и тетрамеризации 1-децена с использованием каталитической системы $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$. Продукт, полученный в результате смешения смазочной композиции с различными присадками, такими как улучшитель ИВ, присадки к трансмиссионной жидкости и эфиры, имел ИВ до 166. *Kissin* и др. [133] описали реакции олигомеризации 1-гексена и 1-децена с использованием $n\text{BuCp}_2\text{ZrCl}_2$ и MAO с молярным отношением Al/Zr 200. Авторы установили, что при изменении температуры с 70°C до 90°C содержание димеров увеличивается с 60 % до 71 %. Полученные димеры были далее полимеризованы с использованием каталитических систем $\text{EtAlCl}_2/\text{AlCl}_3$ и $\text{EtAlCl}_2/\text{кремнезема}$, а продукты были проанализированы с помощью газовой хроматографии.

Таблица 1.14 – Металлоценовые катализаторы олигомеризации ЛАО

№, п/п	Катализатор	Условия реакции	Свойства продукта	Ссылка
1	$\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp-9-Flu})\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Олигомеризация 1-гексена и 1-децена $T=70\text{--}150^\circ\text{C}$, давление = 136 атм	Получены очень высокие значения ν_{100} до 2400 сСт и ИВ до 344	[121]
2	различные металлоцены / MAO	1-децен+ норборнен-2 олигомеризация при 120°C , давление = 136 атм.	Различные ν_{100} и ИВ, в зависимости от концентрации норборнена-2	[123]
3	$\text{CpTiCl}_3/\text{MAO}$	Бутен-1, 1-гексен, 1-децен олигомеризация, $T=40^\circ\text{C}$, $[\text{Ti}]/[\text{Al}]$ 100–500.	–	[124]
4	$(\text{Me}_2\text{Cp})_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Олигомеризация 1-децена $T=20\text{--}25^\circ\text{C}$, $t=16$ ч	Получены очень высокие значения ν_{100} до 312 сСт при 100°C и ИВ 250.	[125]
5	$\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$	Олигомеризация 1-децена, $[\text{Al}]/[\text{Zr}] = 10$, $T=40^\circ\text{C}$, $t=20$ h	–	[127]

1.3.5 Каталитические системы на основе ионных жидкостей для олигомеризации ЛАО

В последние годы было несколько сообщений об олигомеризации ЛАО с использованием ионных жидкостей в твердой или жидкой форме, вместе с катализатором $\text{AlCl}_3/\text{BF}_3$ [134] или отдельно. В сочетании с кислотами Льюиса предпочтительным является молярное соотношение катализатора к ионным жидкостям 2:1 [135], а также сообщалось об изменении молекулярной массы синтезированного продукта в системах [136, 137]. Hogg и др. [138] сообщили о синтезе новых ионных жидких катализаторов, состоящих из пиколина или пиридина и BCl_3 , в качестве подходящих альтернатив токсичному BF_3 . Было показано, что каталитическая активность в значительной степени зависит от природы аниона и температуры олигомеризации. В работе [139] описана ионная система, полученная из AlCl_3 и 1-бутил-3-метилимидазолия, которая

показала высокую эффективность в олигомеризации 1-децена с выходом 74 %. Авторы [140] исследовали влияние различных алкилхлоридов, таких как 1-бутилхлорид, циклогексилхлорид и бензилхлорид в структуре ионных жидкостей на основе 1-метилимидазола, на производительность каталитической системы – ионная жидкость/ AlCl_3 .

1.3.6 Получение ПАО путем олигомеризации олефинсодержащих потоков НПЗ

Существует несколько сообщений об использовании сырья нефтеперерабатывающих заводов для производства базовых масел. *Sarin* и др. [115] сообщили об использовании потока НПЗ, содержащего 20 % ЛАО с числом атомов углерода в диапазоне от C_9 до C_{13} . Олигомеризация проводилась с использованием катализаторов на основе кремнезема, содержащих 5,0 мас. % AlCl_3 и 30,0 мас. % Et_2AlCl . Полученный с использованием разработанного катализатора продукт содержал 25 % димера, 41 % тримера, 17 % тетрамера, 17 % пентамера с общей конверсией 99 %. Продукт после гидрирования имел ИВ 138 и ТЗ равную минус 45 °С. При добавлении дополнительного Et_2AlCl и снижении температуры до 100 °С ИВ был улучшен до 141. *Miller* и др. [141] сообщили об использовании фракций C_{10} и C_{15-20} из термического крекинга воска.

1.4 Окислительная полимеризация

Окислительная полимеризация виниловых мономеров впервые была обобщена еще в 1970-х годах в подробном обзоре *Mogilevich* [137]. Термин «окислительная полимеризация» в литературе обычно используется для обозначения полимеризации мономеров в присутствии O_2 , когда инициирование достигается в результате вырожденного разветвления пероксидами (гидропероксидами). Исследования окислительной полимеризации стирола, α -метилстирола и метилметакрилата имели принципиальное значение для выяснения механизма взаимодействия

виниловых мономеров с кислородом. Однако до настоящего времени в литературе описано лишь несколько каталитических систем на основе N-гидроксифталимида, фталоцианина кобальта (II) и тетрафенилпорфирина кобальта (II) для проведения окислительной олигомеризации/сополимеризации виниловых мономеров, таких как стирол, α -метилстирол, метилметакрилат и винилацетат [143-145].

Выводы к первой главе

Как видно из литобзора, в научной литературе имеется достаточно много сведений о применении линейных альфа-олефинов, прежде всего 1-децена, для получения полиальфаолефиновых масел при помощи реакции олигомеризации под действием каталитических систем на основе кислот Льюиса, таких как BF_3 и AlCl_3 , а также на основе переходных металлов, таких как Ti и Cr. В последнее время ведутся интенсивные исследования реакции олигомеризации с применением ионных жидкостей, как самостоятельно, так и в сочетании с кислотами Льюиса, также BF_3 и AlCl_3 . Следует отметить, что все описанные каталитические системы трудны в обращении, небезопасны и/или дорогостоящи. Отсутствуют сведения об использовании традиционных радикальных инициаторов, таких как пероксид бензоила и АБДН, для проведения реакции олигомеризации альфа-олефинов, как индивидуальных, таких как 1-децен, и тем более смесей α -, β -, γ - и др. «внутренних» олефинов, которые в значительных количествах образуются в синтезе Фишера-Тропша. Использование традиционных инициаторов радикальной полимеризации позволит проводить процесс олигомеризации без использования каталитических систем на основе переходных металлов и чувствительных к условиям синтеза опасных реагентов, таких как BF_3 и AlCl_3 .

Кроме того, абсолютно отсутствуют сведения об окислительной олигомеризации олефинов под действием катализаторов на основе органических соединений, способствующих окислительной сшивке полимерных покрытий. Такими соединениями являются относительно

недорогие и доступные соли органических кислот и некоторых металлов – сиккативы. Достоинством этих реагентов как инициаторов является то, что металл не входит в состав отверждаемого покрытия, а, следовательно, не будет входить и в состав получаемых базовых ПАО масел.

На основании вышесказанного актуальным является исследование возможности радикальной (под действием традиционных инициаторов, таких как пероксид бензоила и АБДН) и окислительной (под действием октоатов металлов) олигомеризации 1-децена и смеси олефинов – продуктов синтеза Фишера-Тропша, с целью получения на их основе синтетических базовых полиолефиновых масел.

ГЛАВА 2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Инициаторы/катализаторы для проведения процесса олигомеризации

Для радикально-инициированной олигомеризации 1-децена (Sigma-Aldrich, чистота 95 %) и олефиновых углеводородных фракций синтеза ФТ, бензиновой (C_5 - C_{10}) и дизельной (C_{11} - C_{18}) были использованы четыре инициатора: азобисизобутиронитрил (АИБН) (Sigma-Aldrich, чистота 99 %), пероксид бензоила (хч, ООО «Универхимик», г. Челябинск), пероксид дикумила (хч, «ВитаХим») и Бутанокс М-50 (Sigma-Aldrich, чистота 99 %).

Для изучения влияния природы растворителей на радикальную олигомеризацию были использованы ацетон (хч, ТУ 2633-018-44493179-98, АО «ЭКОС-1»), CH_2Cl_2 (хч, ТУ 2631-019-44493179-98, АО «ЭКОС-1») и CCl_4 (ос.ч. ТУ 14.20.13-241-44493179-2018, АО «ЭКОС-1»).

Окислительную олигомеризацию богатой олефинами углеводородной фракции C_{10} - C_{15} синтеза ФТ проводили с использованием различных монометаллических сиккативных октоатов (таблица 2.1), предоставленного ООО «Химпоставщик-Дон» (г. Аксай).

Таблица 2.1 – Технические характеристики сиккативов

Наименование показателя	Октоаты металлов							
Активный металл	Li ⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Co ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Zr ⁴⁺	Pb ²⁺
Массовая доля металла, %	2,00	5,08	10,05	12,04	8,08	12,00	18,0±0,3	25,02
Массовая доля нелетучих веществ, %, не более	52,74	51,51	70,84	70,74	47,38	62,10	65	60,93
Внешний вид	Прозрачная однородная жидкость без осадка и посторонних примесей						Однородная прозрачная жидкость без механических примесей, бесцветная либо с желтоватым оттенком	Прозрачная однородная жидкость без осадка и посторонних примесей
Цвет по йодометрической шкале в разбавлении уайт-спиритом 1:20, мг I ₂ /100 см ³ , не более	0,5-1,0	0,5-1,0	300	300	-	1	25	0,5
Совместимость с льняным маслом или алкидным лаком	Без помутнения и образования осадка. Допускается опалесценция							

2.2 Синтетические углеводородные фракции для проведения процесса олигомеризации

Радикально-инициированная олигомеризация проводилась с использованием бензиновой и дизельной фракции, синтез которых проводился при следующих условиях:

– Получение синтетических углеводородных фракций осуществлялось в трубчатом реакторе (внутренний диаметр 16 мм) с неподвижным слоем 10 см³ (размер гранул 1,0-2,0 мм) бифункционального кобальт-цеолитного катализатора [146, 147], при давлении 2,0 МПа, температуре 250 °С, соотношении H₂/CO на входе в реактор 1,70, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹ и диапазоне кратности циркуляции 0-16. Предварительное восстановление катализатора проводили в течение 1 ч в токе H₂ при давлении 0,1 МПа, температуре 400 °С и объемной скорости газа 3000 ч⁻¹. В результате синтеза ФТ получали лёгкую синтетическую нефть, которую разделяли дистилляцией при атмосферном давлении, выделяя фракцию с температурой начала кипения (н.к.) 200 °С. Полученную бензиновую фракцию обозначили как GAS-1.

– Дизельная фракция была получена путем перегонки фракции 200 °С до конечной точки кипения и обозначена как DIS-1.

Для окислительной олигомеризации синтетическая углеводородная фракция, содержащая олефины с длиной углеводородной цепи в диапазоне C₁₀-C₁₅, была получена перегонкой в интервале 200-250 °С и обозначена как DIS-2.

2.3 Методы исследования, оборудование и приборы

Состав синтетической бензиновой, дизельной и масляной фракции углеводородов, а также продуктов олигомеризации определяли методом капиллярной 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)

Анализ бензиновой фракции проводили путем ввода 1 мкл пробы с разбавлением газом-носителем в соотношении 1:400, продуктов олигомеризации – ввода 1 мкл пробы с разбавлением газом-носителем в соотношении 1:400. Температурно-программируемый режим: начальная температура – 30 °С, выдержка – 5 мин; скорость нагрева – 5 °С/мин до температуры 60 °С, выдержка – 1 мин; скорость нагрева – 10 °С/мин до температуры 70 °С, выдержка – 1 мин, скорость нагрева 50 °С/мин до температуры 270 °С, выдержка – 5 мин; продолжительность анализа – 23 мин.

Пробу для определения состава дизельной фракции углеводородов готовили следующим методом: 2 мкл дизельной фракции разбавляли в 800 мкл изookтана. Температурно-программируемый режим: начальная температура – 30 °С, выдержка – 5 мин; скорость нагрева – 5 °С/мин до температуры 80 °С, выдержка – 1 мин; скорость нагрева – 7 °С/мин до температуры 122 °С, выдержка – 1 мин, скорость нагрева 10 °С/мин до температуры 292 °С, выдержка – 3 мин; продолжительность анализа – 43 мин.

Пробу для определения состава синтетической масляной фракции углеводородов масляной фракции готовили следующим методом: 2 мкл масляной фракции разбавляли в 1 мл изookтана. Температурно-программируемый режим: начальная температура – 40 °С, выдержка – 0,5 мин; скорость нагрева – 15 °С/мин до температуры 220 °С, выдержка – 1 мин; скорость нагрева – 30 °С/мин до температуры 122 °С, выдержка – 1 мин, скорость нагрева 10 °С/мин до температуры 290 °С, выдержка – 10,167 мин; продолжительность анализа – 26 мин.

Для определения низкотемпературных свойств продуктов (температуры застывания) использовали автоматический аппарат определения температуры помутнения и застывания нефтепродуктов ТПЗ-ЛАБ-12 в соответствии со стандартами ASTM D6749-02. Аппарат предназначен для определения температуры застывания продуктов в малом объеме пробы. Сущность метода

определения температуры застывания заключается в постепенном охлаждении пробы испытуемого нефтепродукта объемом 4,5 мл, помещенного в стакан, и периодической подаче на поверхность пробы давления 310 Па. Застывание определяется измерением давления на выходе из трубки, погруженной в пробу – если проба застыла и утратила подвижность, то увеличение давления на входе не вызывает увеличения давления на выходе. Аппарат обеспечивает полностью автоматическое выполнение испытаний в соответствии с требованиями стандартов и сохранение их результатов во встроенной памяти. Охлаждение испытуемого образца осуществляется при помощи встроенной системы охлаждения, управляемой микропроцессором и обеспечивающей равномерное охлаждение образца с заданной скоростью. Температура охлаждающей бани и текущая температура пробы определяются при помощи датчиков температуры. В качестве датчиков температуры используются высокоточные термометры сопротивления Pt-100. Аппарат оборудован также системой размораживания, позволяющей после окончания испытаний максимально быстро подготовить аппарат к следующему испытанию.

Определение кинематической вязкости при температуре 100 °С осуществляли согласно ГОСТ 33-2016. Сущность метода заключается в измерении калиброванным стеклянным вискозиметром времени истечения в секундах определенного объема испытуемой жидкости под влиянием силы тяжести при известной и постоянно контролируемой температуре (в данной работе при температуре 40 и 100 °С).

Расчет индекса вязкости масляной фракции углеводородов осуществляли по ГОСТ 25371. Индекс вязкости (ИВ) представляет собой расчетную величину, которая характеризует степень изменения вязкости исследуемого образца в зависимости от температуры. Определение индекса вязкости зависит от значения кинематической вязкости. Настоящий ГОСТ 25371 устанавливает два метода расчета ИВ нефтепродуктов и родственных

им продуктов в зависимости от кинематической вязкости при температурах 40 °С и 100 °С:

- метод А применяют для нефтепродуктов с индексом вязкости от 0 до 100 включительно;
- метод Б применяют для нефтепродуктов с индексом вязкости от 100 и выше.

2.4 Олигомеризация синтетических углеводородных фракций и 1 – децена

Радикально-инициированную олигомеризацию синтетических углеводородных фракций и 1-децена проводили в автоклаве ПТФЭ-0300 при постоянной скорости перемешивания 550 об/мин с использованием магнитной мешалки, обеспечивающей эффективный массообмен в системе, при температуре 200 °С в течение 3–24 ч. Массовое содержание инициатора варьировали в диапазоне 0,1–1,5 масс.% по отношению к 1-децену или к содержанию олефинов в синтетической углеводородной фракции. Объем загружаемой фракции синтетических углеводородов для каждого опыта составлял 20 мл, объем растворителя (ацетон, CH_2Cl_2 , CCl_4) варьировался от 0 до 50 мл. Процесс проводили в инертной среде – автоклав предварительно вакуумировали и продували аргоном; данную обработку проводили трижды до полного удаления воздуха. Полученную смесь после олигомеризации подвергали разделению методом фракционирования при атмосферном давлении. Выход определялся как отношение массы кубового остатка после перегонки (в случае дизельной фракции выше температуры 305 °С, бензиновой фракции выше температуры 220 °С, 1-децена выше 240 °С) к массе исходного загруженного сырья.

Окислительную олигомеризацию синтетической углеводородной фракции DIS-2 или 1-децена проводили в атмосфере воздуха при давлении, изменяющемся от 1,0 до 7,5 МПа, в реакторе высокого давления ВХТ-TGYF- С при постоянном перемешивании (1200 об/мин) для обеспечения

эффективного массообмена, при температуре 160 °С и продолжительности реакции 6-36 часов. Массовое содержание катализатора (с учетом количества активного металла) по отношению к 1-децену или содержанию олефинов в DIS-2 варьировалось в пределах 1,0-10,0 масс. %. Количество загружаемого DIS-2 в каждом опыте составляло 30 мл. После проведения процесса олигомеризации полученную смесь продували газообразным аммиаком для дезактивации катализатора путем перевода октоата циркония в оксид циркония с последующей вакуумной фильтрацией. После удаления катализатора смесь разделяли фракционированием при атмосферном давлении на целевую и побочную фракции: выше температуры 270 °С и до температуры 250 °С соответственно. Выход определяли как отношение массы остатка после перегонки (фракции, выкипающей выше температуры 270 °С), к количеству олефинов в загруженном DIS-2.

ГЛАВА 3

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Глава посвящена исследованию радикально-инициированной и окислительной олигомеризации синтетических углеводородных фракций, полученных по Фишеру-Тропшу, с целью определения оптимальных параметров проведения процесса: температуры, концентрации инициатора/катализатора, продолжительности синтеза, отсутствие или наличие и природа растворителя. В этой же главе представлены результаты кинетических исследований радикально-инициированной и окислительной олигомеризации, а также исследования физико-химических свойств, синтезированных основ полиолефиновых масел, таких как кинематическая вязкость при температуре 100 °С (ν_{100}), индекс вязкости и температура застывания. Представленные результаты опубликованы в соавторстве в работах [148–152].

3.1 Радикально-инициированная олигомеризация 1-децена

С целью изучения радикально-инициированной олигомеризации синтетических углеводородных фракций были проведены предварительные исследования процесса олигомеризации с использованием в качестве модельного соединения 1-децена.

Для определения оптимальной продолжительности реакции олигомеризации 1-децена процесс проводили при температуре 90 °С, содержании инициатора 0,1 мас. %, продолжительность синтеза варьировалась от 3 до 24 часов. Выбор температуры, типа и загрузки инициатора был произведен на основе литературных данных по радикальной полимеризации виниловых мономеров. В качестве инициаторов были испытаны АБДН, пероксиды бензоила (ПБ) и дикумила (ПД).

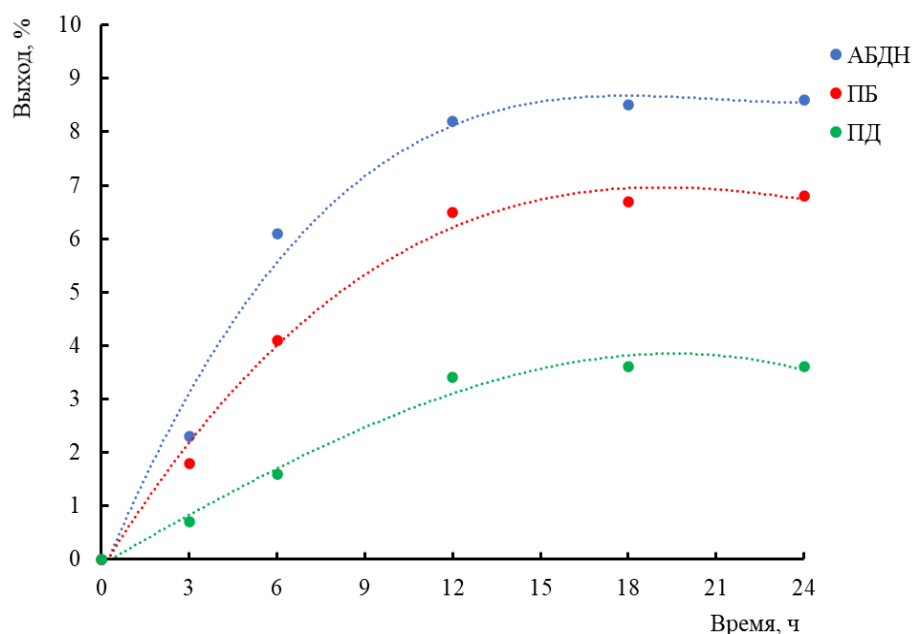


Рисунок 3.1 – Влияние продолжительности реакции на выход продуктов олигомеризации 1-децена

Как видно из рисунка 3.1, олигомеризация 1-децена протекает интенсивно в интервале 12 ч. при использовании радикальных инициаторов, таких как АБДН, ПБ и ПД. Дальнейшее увеличение продолжительности синтеза (до 24 ч) не привело к существенному изменению выхода продукта. Максимальный выход продуктов олигомеризации, полученный через 12 часов, в случае АБДН, ПБ и ПД составил 8,0, 6,5 и 3,4 % соответственно. Следовательно, лучшим инициатором олигомеризации 1-децена является АБДН.

После определения оптимальной продолжительности реакции олигомеризации 1-децена было изучено влияние загрузки инициатора на выход олигомерных продуктов. Реакцию проводили при температуре 100°C в течение 12 часов с изменением загрузки инициатора от 0,1 до 1,5 мас. %.

Количество инициатора оказало существенное влияние на олигомеризацию 1-децена (рисунок 3.2). Для всех инициаторов увеличение их загрузки с 0,1 до 0,5 мас. % приводило к увеличению выхода продукта.

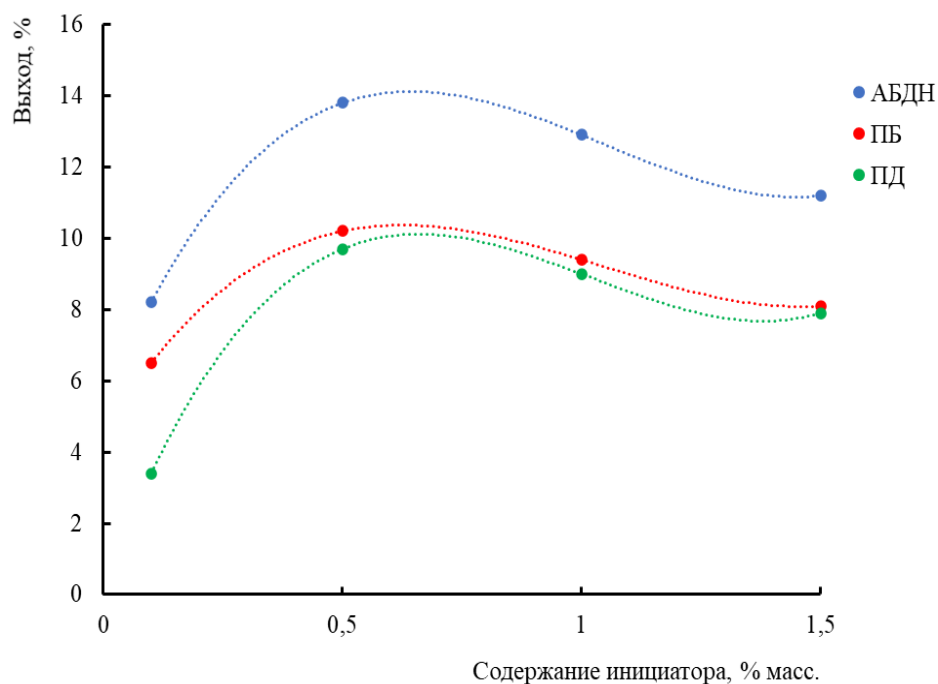


Рисунок 3.2 – Влияние загрузки инициатора на выход продуктов олигомеризации 1-децена

Олигомеризация 1-децена, инициированная ПБ и ПД (0,5 мас. %), привела к увеличению выхода продукта примерно в 1,6 и 2,9 раза соответственно, тогда как в случае АБДН (0,5 масс. %), наблюдалось увеличение выхода продукта примерно в 1,7 раза. С другой стороны, дальнейшее увеличение загрузки инициатора не привело к росту выхода продукта – напротив, для всех инициаторов при содержании 1,5 масс. % наблюдается снижение выхода в $\sim 1,2$ раза. Такое снижение выхода продуктов олигомеризации можно объяснить образованием большого числа активных радикальных центров, которые хотя и способствуют увеличению выхода продукта до определенной концентрации, однако при высокой концентрации радикалов увеличивается вероятность обрыва цепей олигомеризации. Следовательно, высокое содержание инициатора приводит к образованию большого количества короткоцепочечных продуктов ($<C_{20}$), которые отделяются в процессе перегонки, что ведет к снижению выхода целевого продукта.

Согласно литературным данным [153], температура также оказывает существенное влияние на выход продукта радикально-инициированного процесса полимеризации. Для определения оптимальной температуры реакции была проведена олигомеризация 1-децена с использованием 0,5 масс. % инициатора, в течение 12 ч. Температура реакции варьировалась от 100 до 200°C.

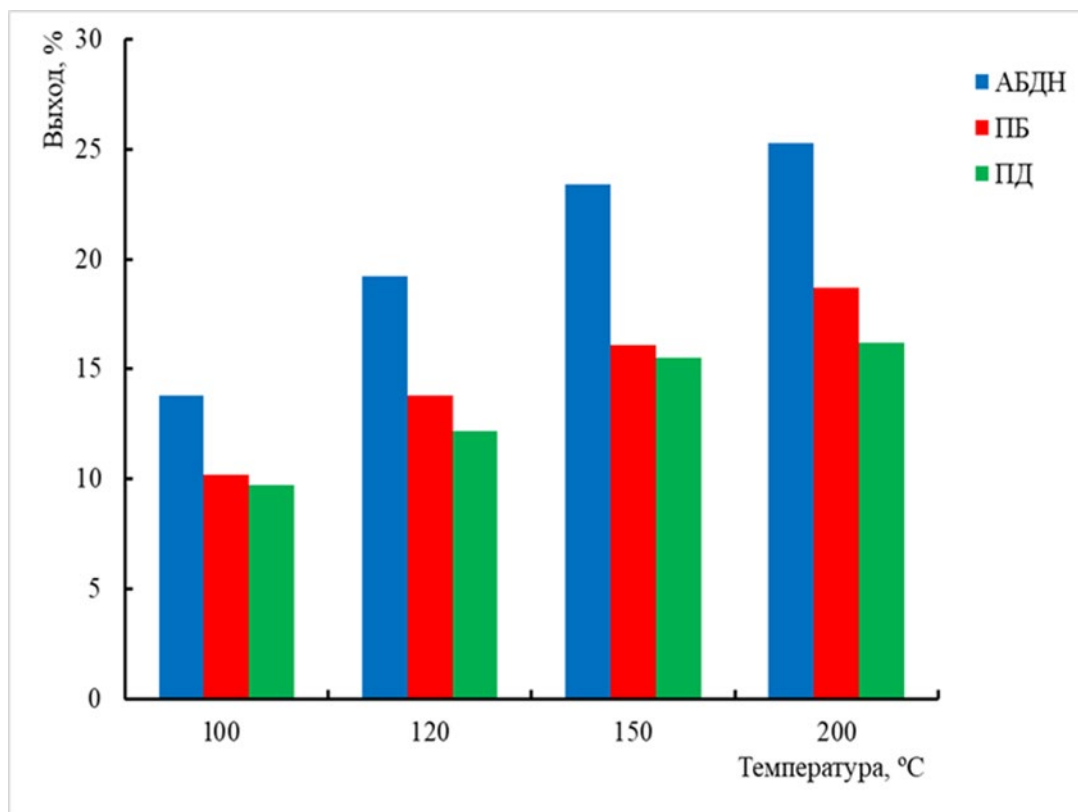


Рисунок 3.3 – Влияние температуры реакции на выход продуктов олигомеризации 1-децена

Как видно из рисунка 3.3 выход продукта существенно увеличился с ростом температуры от 100 до 200°C (в 5,5 раза). Однако дальнейшее увеличение температуры реакции (до 240 °C) не привело к существенному увеличению выхода продукта.

На основании полученных результатов было установлено, что максимальный выход целевого продукта (25,3 %) может быть получен при проведении олигомеризации 1-децена при 200 °C в течение 12 ч с использованием 0,5 масс. % АБДН в качестве инициатора. Следует отметить,

что выход олигомерных продуктов был в 2 раза выше по сравнению с результатами, представленными автором [154], где изучалась радикальная олигомеризация 1-октена с использованием ди-трет-бутилпероксида в качестве инициатора.

Согласно литературным данным, в некоторых случаях удается увеличить выход продуктов радикальной олигомеризации при проведении процесса в растворе [154]. С этой целью было изучено влияние природы растворителей – полярных (ацетон, CH_2Cl_2) и неполярных (CCl_4), а также их количества в реакционной смеси, на выход продуктов олигомеризации 1-децена (рисунок 3.4).

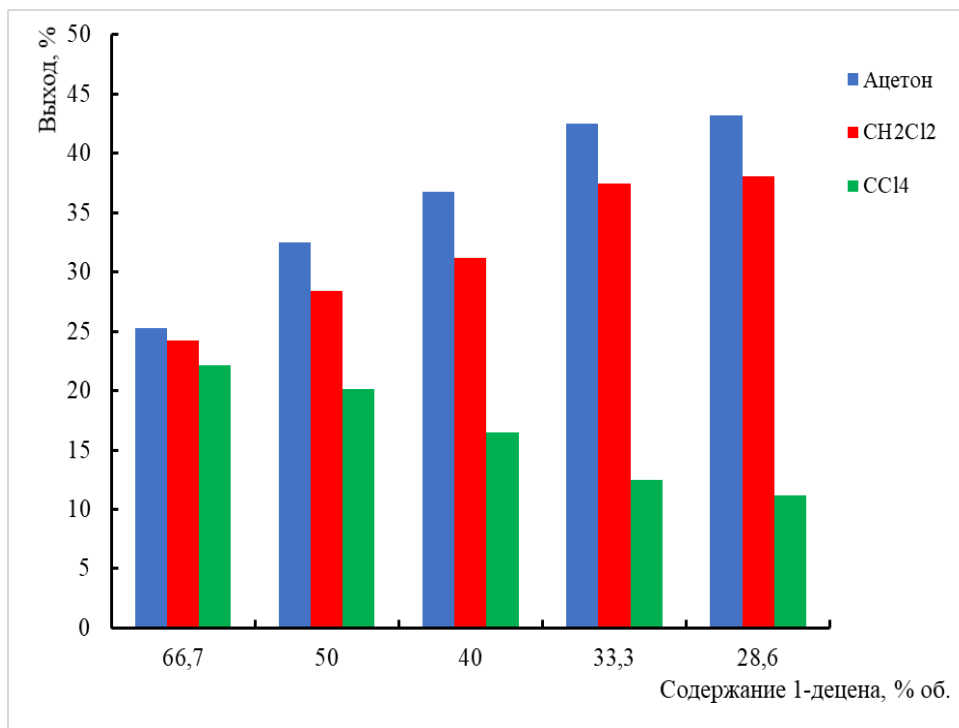


Рисунок 3.4 – Влияние содержания и природы растворителя на выход продуктов олигомеризации 1-децена

При проведении олигомеризации 1-децена с использованием полярных растворителей наблюдалось увеличение выхода олигомерных продуктов. Так, введение в реакционную смесь ацетона привело к увеличению выхода продуктов в $\sim 1,7$ раза. При проведении олигомеризации в CH_2Cl_2 выход олигомеров увеличился в $\sim 1,3$ раза. В то же время, при введении в

реакционную смесь неполярного растворителя (CCl_4) наблюдалось снижение выхода продуктов в $\sim 1,8$ раза. Аналогичные результаты были получены в работе [154] при изучении влияния неполярного растворителя (бензола) на выход продуктов олигомеризации 1-октена в присутствии ди-трет-бутилпероксида. Таким образом, радикально-инициированная олигомеризация 1-децена привела к максимальному выходу олигомерных продуктов (42,5 %) при использовании в качестве инициатора АБДН (0,5 масс. %), в ацетоне (66,7 об. %), при температуре 200 °С в течение 12 часов.

3.2 Радикально-инициированная олигомеризация синтетической углеводородной фракции

Синтетические углеводородные фракции DIS-1 и GAS-1 были получены методом синтеза ФТ в условиях, описанных в разделе 2.2 экспериментальной части. Плотность образцов DIS-1 и GAS-1 составила 770 и 714 кг/м³ соответственно (таблица 3.1). Более низкие плотности синтетических дизельной и бензиновой фракций по сравнению с аналогичными фракциями, полученными из нефтяного сырья, обусловлены отсутствием в их составе ароматических углеводородов. Состав обеих фракций представлен нормальными и изо-алканами, линейными и разветвленными алкенами. Линейные непредельные углеводороды названы «алкены» (таблица 3.1), а разветвленные алкены – алкены с изомеризацией углеводородной цепи (по аналогии с изомерами н-алканов («изо-алканами») обозначены как «разв.-алкены» (таблица 3.1). Суммарное содержание непредельных углеводородов в DIS-1 и GAS-1 составляет 31,8 и 79,3 масс. % соответственно, преобладающее количество которых составляют «разв.-алкены». Содержание изоструктурных углеводородов в образце GAS-1 несколько выше (*изо/н* равно 1,79), чем в образце DIS-1 (*изо/н* равно 1,38). Температура застывания образца DIS-1 составляет -17 °С, тогда как у образца GAS-1 она ниже -65 °С (точное значение определить не представляется возможным, так как температура застывания

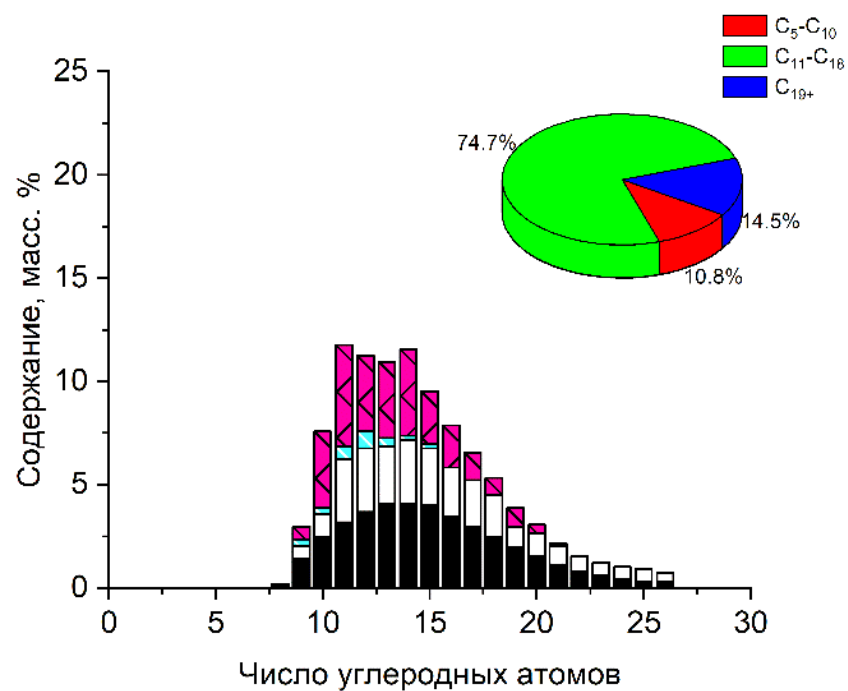
образца GAS-1 ниже порогового значения рабочего температурного диапазона прибора).

Таблица 3.1 – Состав и свойства синтетических фракций углеводородов

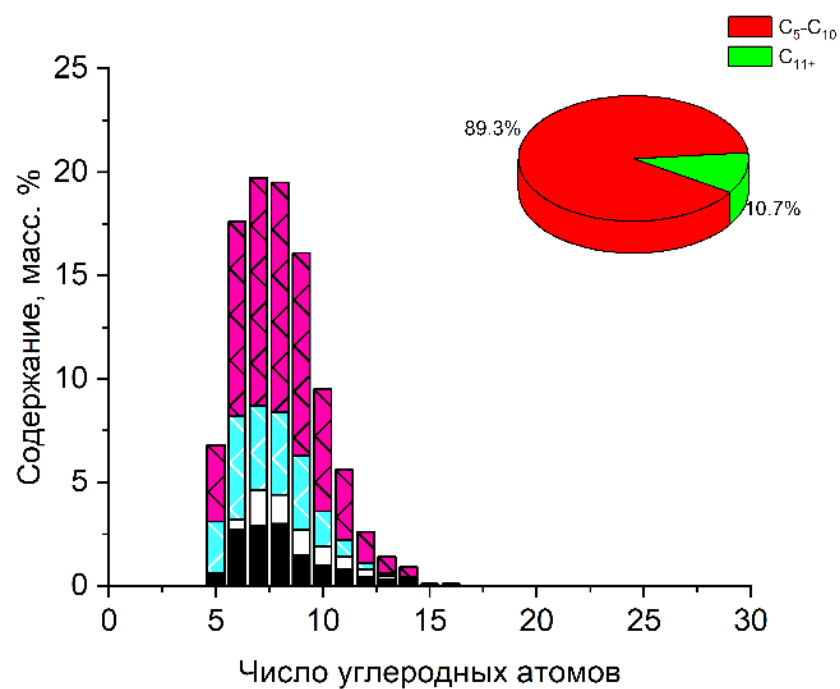
Образец	Группа	Содержание, масс. %	ρ , кг/м ³	Отношение			ТЗ, °С
				разв.-алкены/ алкены	о/п	изо/н	
DIS-1	<i>n</i> -алканы	39,1	770	10,0	0,47	1,38	-17
	<i>изо</i> -алканы	29,1					
	алкены	2,9					
	<i>разв.</i> -алкены	28,9					
	<i>Сумма</i>	100,0					
GAS-1	<i>n</i> -алканы	13,6	714	2,6	3,83	1,79	ниже -65
	<i>изо</i> -алканы	7,1					
	алкены	22,2					
	<i>разв.</i> -алкены	57,1					
	<i>Сумма</i>	100					

Примечание: ρ , кг/м³ – плотность; ТЗ, °С – температура застывания; о/п – отношение массового содержания олефинов к парафинам; изо/н – отношение массового содержания углеводородов *изо*-строения к углеводородам нормального строения

Образец DIS-1 состоит преимущественно из фракции углеводородов с длиной цепи C₁₁-C₁₈ (~75 мас. %) и небольшого количества фракции C₅-C₁₀ и C₁₉₊ (рисунок 1а). Образец GAS-1 состоит преимущественно из фракции углеводородов с длиной цепи C₅-C₁₀ (~89 мас. %) и C₁₁₊ (рисунок 3.5, б).



а



б

■ – н-алканы; □ – изо-алканы; ▤ – алкены; ▦ – разв.-алкены

Рисунок 3.5 – Молекулярно-массовое распределение синтетических углеводородных фракций DIS-1 (а) и GAS-1 (б)

Присутствие углеводородов с различной длиной углеводородной цепи в каждом из образцов, вероятно, обусловлено методикой получения фракций, так как простой перегонкой при атмосферном давлении, которой пользовались в лабораторных условиях, не удастся четко разделить сложные многокомпонентные смеси.

Несмотря на то, что исследования процесса радикальной олигомеризации проведены при использовании 1-децена, которые позволили определить оптимальные условия этого процесса, открытым остается вопрос подтверждения полученных закономерностей при использовании в качестве исходного сырья фракций углеводородов, обогащенных наряду с α -олефинами, также β - и γ -олефинами, которые образуются в значительном количестве в процессе синтеза ФТ.

Предварительные исследования по определению оптимальной продолжительности процесса олигомеризации смеси α -, β - и γ -олефинов (продукты синтеза ФТ, входящие в состав образца DIS-1) были также проведены при температуре 200°C, содержании инициатора 0,1 масс. % (АБДН, пероксиды бензоила (ПБ) и дикумила (ПД), Бутанокс М-50 (рисунок 3.6).

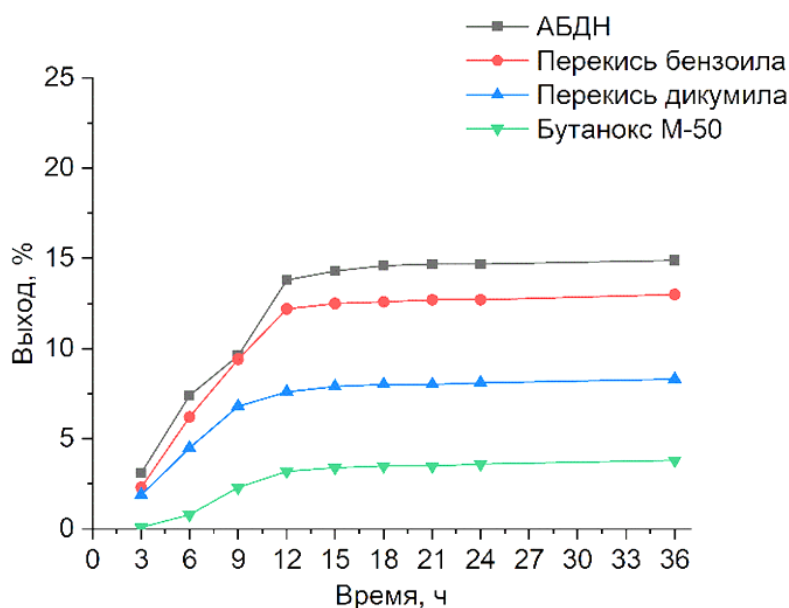


Рисунок 3.6 – Влияние продолжительности реакции на выход продуктов олигомеризации олефинов, входящих в состав DIS-1

Выход продуктов олигомеризации олефинов из DIS-1 растет с увеличением времени реакции. Однако существенное увеличение выхода олигомерных продуктов было отмечено в первые 12 ч реакции, аналогично случаю олигомеризации 1-децена, после чего дальнейшее увеличение времени синтеза не привело к значительному изменению выхода целевых продуктов. В результате экспериментов было установлено, что при использовании АБДН для радикального инициирования наблюдалось максимальное образование продуктов олигомеризации ~15 %, в то же время использование Бутанокса М-50 дало выход всего 3,2 % после проведения олигомеризации в течение 12 ч (см. рисунок 3.6). ПБ и ПД дали выходы целевых продуктов около 12 % и 8 %, соответственно (см. рисунок 3.6).

Как было установлено нами при проведении олигомеризации 1-децена (раздел 3.1), загрузка инициатора оказывает существенное влияние на выход продуктов олигомеризации. Поэтому очень важно было определить оптимальную величину загрузки инициатора для олигомеризации DIS-1. Были проведены эксперименты по оценке влияния загрузки инициатора на процесс олигомеризации DIS-1 с варьированием содержания инициатора от 0,1 до 1,5 мас. % по отношению к суммарному содержанию олефинов в исследуемой фракции. Процесс проводили при температуре 200 °С в течение 12 ч. В качестве инициаторов были использованы АБДН, ПБ, ПД (как и в случае олигомеризации 1-децена), а также Бутанокс М-50.

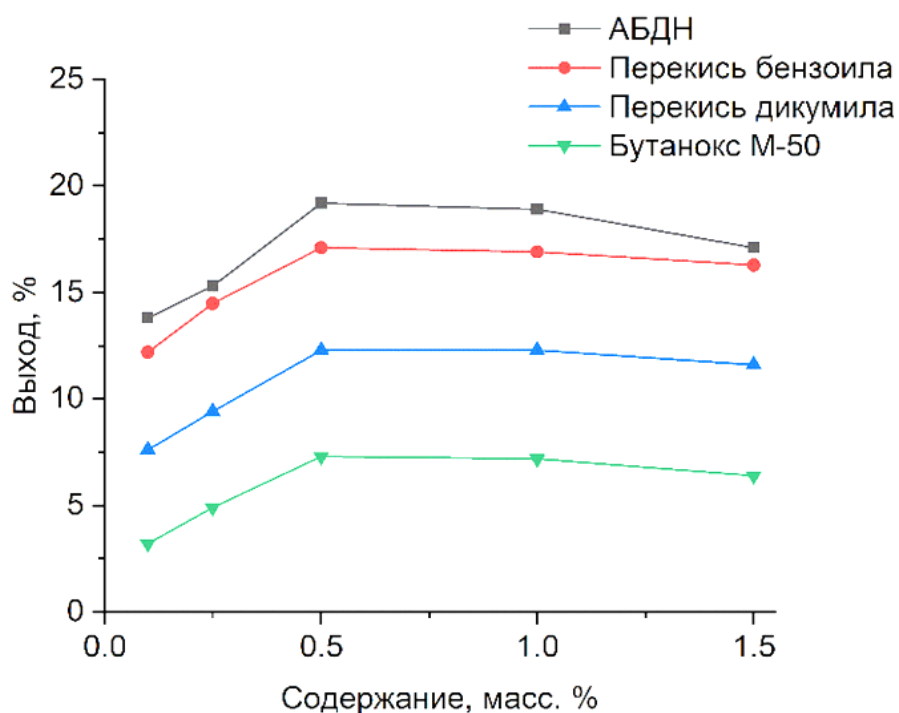


Рисунок 3.7 – Влияние загрузки инициатора на выход продуктов олигомеризации DIS-1

Как видно из рисунка 3.7, загрузка инициатора действительно оказала существенное влияние на олигомеризацию синтетической углеводородной фракции DIS-1. Как и в случае олигомеризации 1-децена, при увеличении загрузки инициатора с 0,1 % до 0,5 % наблюдался рост выхода целевых продуктов. При использовании в качестве инициаторов АБДН и ПБ выход продуктов увеличился примерно в 1,4 раза, а в случае ПД и Бутанокса М-50 наблюдалось увеличение выхода целевых продуктов практически в 2,0 раза. С другой стороны, дальнейшее увеличение загрузки инициатора не привело к увеличению выхода целевых продуктов, более того, наблюдалось снижение выхода олигомерных продуктов по сравнению с максимальным в ~1,1 раза для всех инициаторов. Причина этого, по-видимому, такая же, как и в случае олигомеризации 1-децена (раздел 3.1) – преобладание обрыва, а, возможно, и передачи цепи, над ростом при увеличении содержания инициатора.

Влияние растворителей на процесс олигомеризации индивидуальных мономеров изучено достаточно хорошо [155]. Однако остаются неясными

особенности изменения выхода продуктов олигомеризации многокомпонентных смесей, таких как богатые олефинами продукты синтеза ФТ, содержащие олефины различного строения. Для изучения влияния растворителей на олигомеризацию DIS-1 реакция проводилась с использованием полярных растворителей, таких как ацетон и CH_2Cl_2 , а также неполярного растворителя CCl_4 , при содержании инициатора 0,5 масс. %, температуре 200 °С в течение 12 ч.

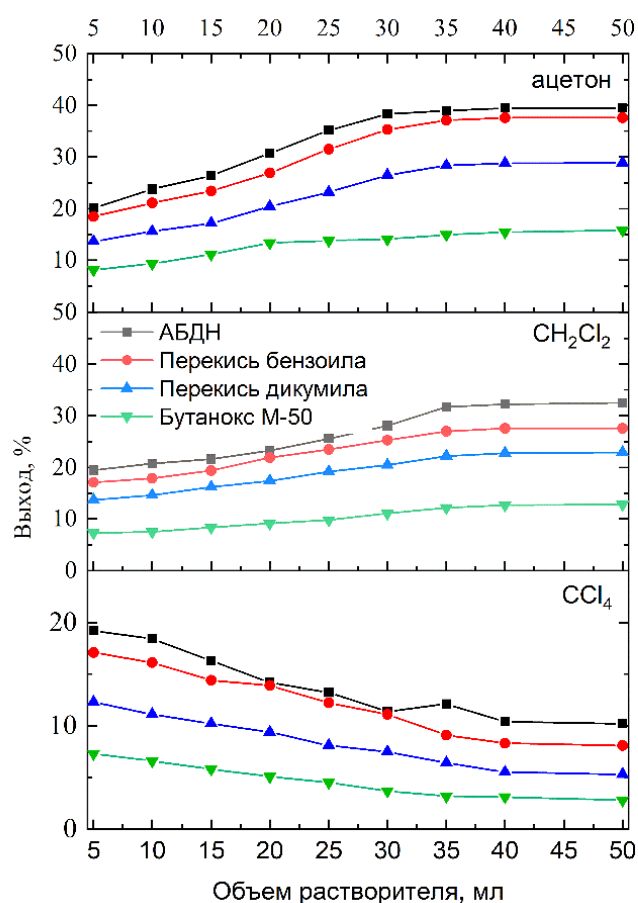


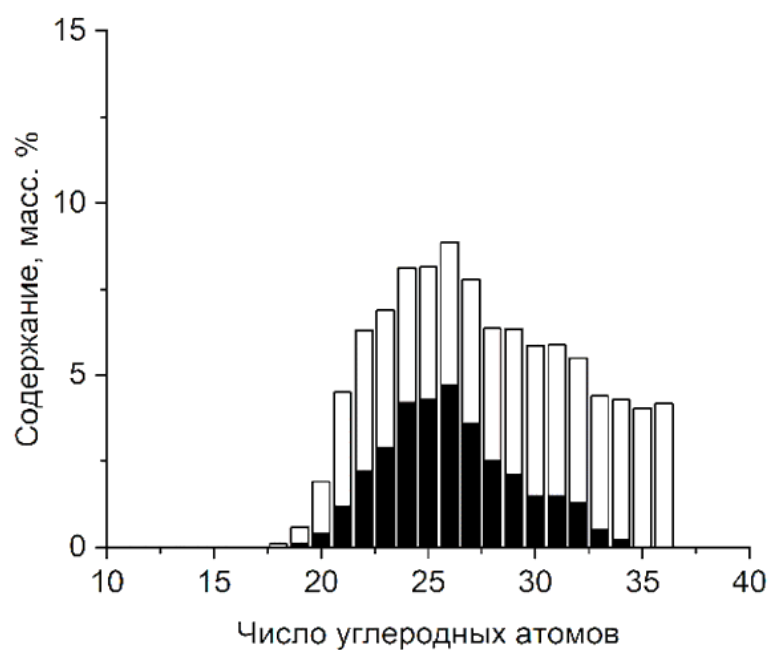
Рисунок 3.8 – Влияние содержания и природы растворителя на выход продуктов олигомеризации алкенов DIS-1

Как видно из рисунка 3.8 добавление полярного растворителя в реакционную смесь значительно увеличивает выход целевых продуктов. При проведении реакции олигомеризации в ацетоне выход олигомерных продуктов увеличивается в ~2,1 раза, в то же время при использовании в качестве растворителя дихлорметана выход продукта увеличивается в

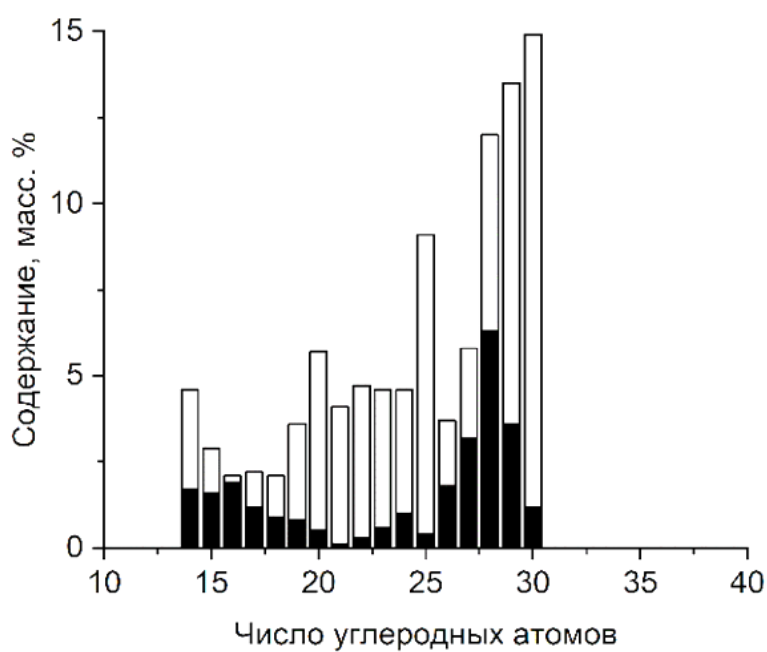
~1,7 раза. Напротив, при проведении реакции в неполярном растворителе, таком как четыреххлористый углерод, выход продукта падает почти в 2,0 раза. Более высокая растворимость участников реакции в полярных растворителях увеличивает диффузию свободных радикалов в реакционной смеси и вызывает реакцию обрыва цепи, что приводит к быстрому образованию олигомера. Следовательно, полярный растворитель будет иметь более высокую скорость обрыва цепи макрорадикалов, чем неполярный растворитель [156]. Результаты, полученные в ходе экспериментов, согласуются с результатами, полученными при радикально-инициированной олигомеризации 1-децена. Максимальный выход олигомерных продуктов (39,5 %) для образца DIS-1 был получен при использовании в качестве инициатора АБДН (0,5 мас. %), в качестве растворителя ацетона (40 мл), при температуре 200 °С в течение 12 часов.

В свою очередь, использование различного сырья, например, фракции C₅-C₁₀ (GAS-1), обогащенной более короткоцепочечными олефинами, по сравнению DIS-1, может привести к получению продуктов с различными свойствами. Поэтому был исследован процесс олигомеризации GAS-1, который проводили в тех же условиях, что и олигомеризацию DIS-1. Выход олигомерных продуктов составил 36 %.

На основании анализа методом ГХ-МС установлено, что продукт олигомеризации DIS-1М (рисунок 3.9 а) в основном состоит из углеводородов C₁₉₊ нормального и разветвленного строения. Содержание углеводородов C₂₅₊ составляет ~ 76 %, что свидетельствует об образовании димеров и тримеров в результате радикальной олигомеризации непредельных углеводородов C₁₃-C₁₈, содержащихся в дизельной фракции. Содержание разветвленных углеводородов C₁₉₊ составляет ~ 67 %, что объясняется наличием в исходном сырье большого количества разветвленных алкенов.



а)



б

■ – алкены; □ – разв.-углеводороды

Рисунок 3.9 – Молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации DIS-1М (а) и GAS-1М (б)

Продукты олигомеризации GAS-1М (рисунок 3.9, б) в основном были представлены углеводородами C_{19+} (~86 мас. %). При этом содержание углеводородов C_{25+} составляло ~59 мас. %, что свидетельствует об образовании димеров и тримеров из непредельных углеводородов C_8 - C_{10} , входящих в состав синтетической бензиновой фракции синтеза ФТ. При этом, содержание разветвленных углеводородов C_{19+} составило ~80 масс. %, что также обусловлено наличием в исходном сырье большого количества разветвленных алкенов. Наличие в продуктах олигомеризации фракции углеводородов C_{14} - C_{18} (~14 мас. %) является следствием неполного отделения низкокипящей фракции в исходном GAS-1М из-за близких температур кипения фракций. Отношение изомерных соединений к нормальным углеводородам (индекс «*изо/н*») для продуктов олигомеризации образцов DIS-1М и GAS-1М составило 2,0 и 3,6 соответственно.

Для изучения влияния проведенной олигомеризации на низкотемпературные свойства (температуры кристаллизации, застывания и помутнения) синтетических дизельной и бензиновой фракции перед загрузкой в автоклав и после отделения продуктов олигомеризации были определены температуры застывания каждой фракции. Так, в случае синтетической бензиновой фракции существенного изменения температуры застывания не зафиксировано, в то время как для синтетической дизельной фракции температура застывания снизилась в ~2 раза – с -17 до -33 °С. Это можно объяснить увеличением соотношения «*изо/н*» для перегнанной синтетической дизельной фракции из-за образования парафинов в продукте олигомеризации DIS-1М в результате реакции диспропорционирования растущих макрорадикалов, что подтверждается данными ГХ-МС перегнанной синтетической дизельной фракции, имеющей отношение «*изо/н*» равное 2,54 по сравнению с «*изо/н*» в исходном сырье равным 1,38 (см. таблицу 3.1).

3.3 Окислительная олигомеризация синтетической углеводородной фракции

Окислительную олигомеризацию проводили с использованием синтетической углеводородной фракции DIS-2, полученной синтезом ФТ в экспериментальных условиях, указанных в разделе 2.2. Состав исходной фракции углеводородов образца DIS-2 (таблица 3.2) представлен *н*- и *изо*-алканами, а также *н*-алкенами и *изо*-алкенами (алкены, обладающие углеводородной изомеризацией цепи (по аналогии с изомерами *н*-алканов («*изо*-алканы»)), изомеры алкенов, имеющие нелинейное строение, названы «*разв.* алкены»). Содержание алкенов составляет ~ 65 масс. %, которые, преимущественно, представлены разветвленными алкенами.

Таблица 3.2 – Состав исходной фракции углеводородов

образец	Продукты	Содержание, масс. %		ρ, кг/м³	изо/н	о/п
DIS-2	<i>н</i> -алканы	24,1	34,3	746	2,50	1,89
	<i>изо</i> -алканы	10,2				
	<i>н</i> -алкены	4,5	64,7			
	<i>разв.</i> -алкены	61,2				
	<i>Сумма</i>	100,0	100,0			

Примечание: о/п – отношение содержания олефинов к содержанию парафинов; изо/н – отношение содержания углеводородов изостроения к углеводородам нормального строения

В исходном сырье DIS-2 присутствуют углеводороды C₈-C₁₉, среди которых преобладают ненасыщенные углеводороды C₁₀-C₁₅ (рисунок 3.10).

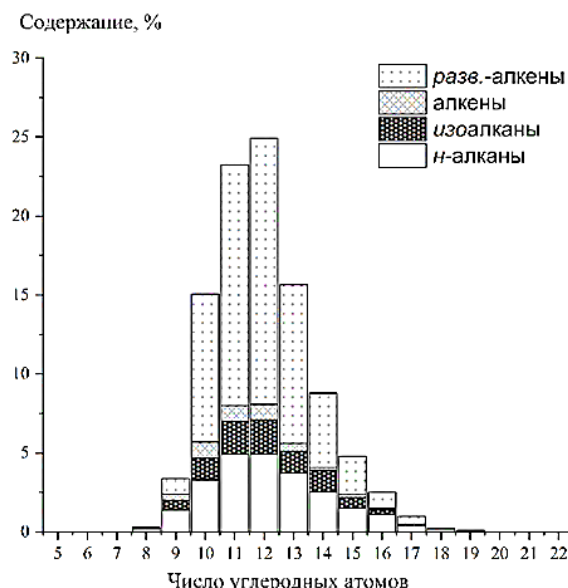


Рисунок 3.10 – Молекулярно-массовое распределение в исходном образце DIS-2

Для определения оптимальной температуры окислительной олигомеризации процесс проводили в интервале температур 100-200 °С в течение 6 ч при давлении воздуха 1,0 МПа (предварительные эксперименты при атмосферном давлении не дали существенного выхода продукта) при содержании катализатора – октоата циркония – 1,0 мас. % по отношению к суммарному содержанию олефинов в DIS-2.

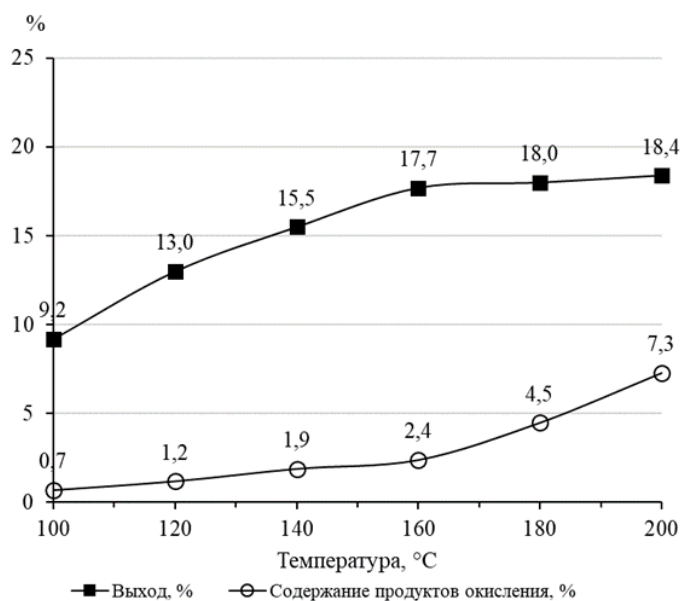


Рисунок 3.11 – Влияние продолжительности синтеза на выход продуктов олигомеризации

Как видно из рисунка 3.11, при повышении температуры от 100 °С до 160 °С наблюдается резкое увеличение выхода продуктов олигомеризации с 9,2% до 17,7%. В то же время дальнейшее повышение температуры до 200 °С не привело к существенному увеличению выхода целевых продуктов, однако содержание побочных продуктов, таких как простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды (продукты окисления), возросло с 2,4 % до 7,3 %. На основании анализа полученных результатов установлено, что оптимальной температурой проведения процесса окислительной олигомеризации является 160 °С.

Для изучения влияния продолжительности синтеза на выход целевых продуктов окислительную олигомеризацию проводили при температуре 160 °С загрузки катализатора 1,0 масс. % по отношению к суммарному содержанию олефинов в DIS-2, при давлении воздуха 1,0 МПа и продолжительности реакции, варьируемой от 6 до 36 часов.

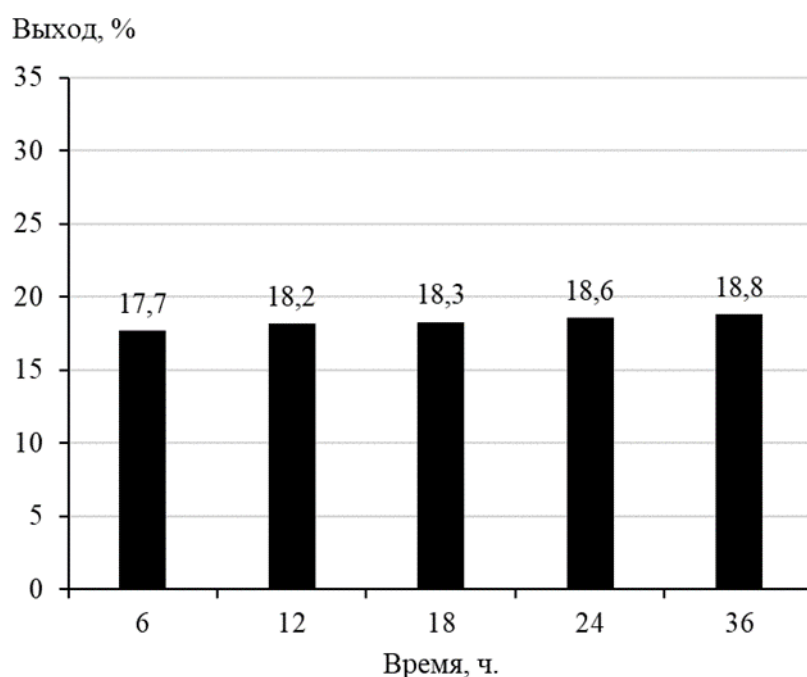


Рисунок 3.12 – Влияние продолжительности синтеза на выход продуктов олигомеризации

Установлено, что увеличение продолжительности процесса олигомеризации с 6 до 36 часов не приводит к существенному изменению выхода продукта (рост на ~1 %) (см. рисунок 3.12). При этом наблюдалось увеличение содержания продуктов окисления в 2,3 раза (с 2,4 % до 5,6 %). На основании результатов эксперимента установлено, что оптимальное время проведения процесса окислительной олигомеризации составляет 6 часов.

Важным параметром реакции олигомеризации является содержание катализатора в реакционной смеси. Для определения оптимальной загрузки катализатора реакцию проводили при температуре 160 °С в течение 6 ч, давлении воздуха 1,0 МПа и загрузке катализатора от 1,0 до 10 масс. %.

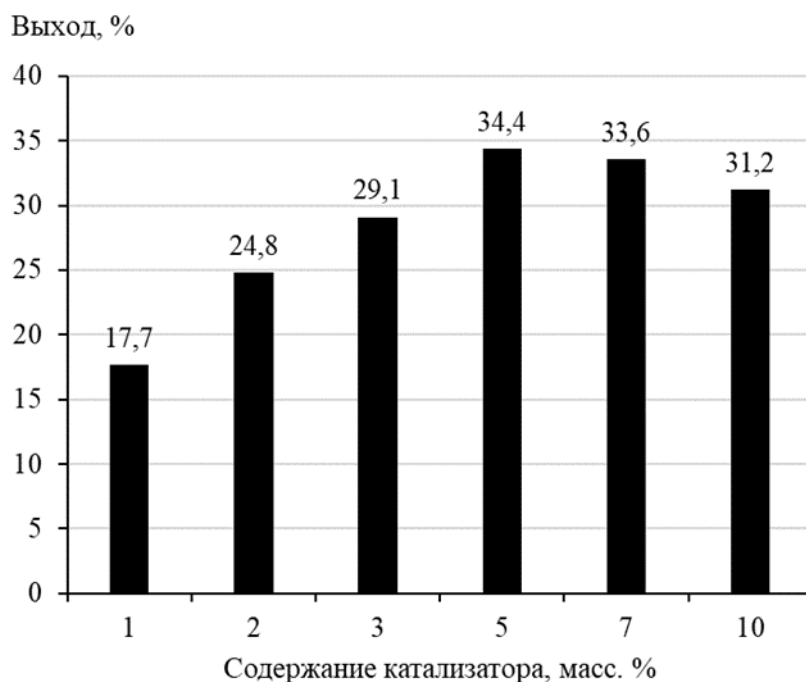


Рисунок 3.13 – Влияние загрузки инициатора на выход продуктов олигомеризации

Увеличение выхода продукта можно объяснить увеличением конверсии кислорода в синглетную форму ($\bullet\text{O}-\text{O}\bullet$) в результате увеличения содержания катализатора в реакционной смеси, что приводит к повышению концентрации активных радикальных центров, которые в свою очередь ускоряют

олигомеризацию алкенов, присутствующих в сырье DIS-2. Дальнейшее увеличение количества катализатора с 5,0 до 10,0 мас. % привело к снижению выхода продукта, что можно объяснить образованием избыточного количества активных радикальных центров, вызывающих обрыв цепи и приводящих к образованию большого количества короткоцепочечных молекул ($<C_{20}$), аналогично тому, как это происходит в случае радикально-инициированной олигомеризации синтетических углеводородных фракций GAS-1 и DIS-1 (см. раздел 3.2).

Для изучения влияния парциального давления кислорода на процесс окислительной олигомеризации реакцию проводили при температуре 160 °С в течение 6 часов с содержанием катализатора 5,0 масс. %, изменяя давление воздуха от 1,0 до 7,5 МПа.

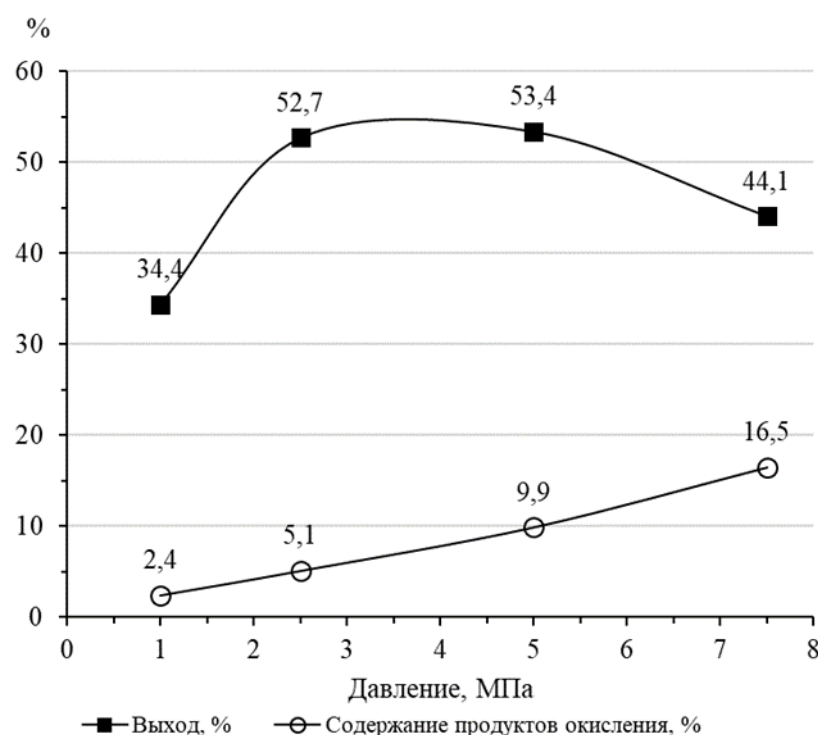


Рисунок 3.14 – Зависимость выхода продуктов олигомеризации и содержания продуктов окисления от давления воздуха

При увеличении давления в реакторе от 1,0 до 2,5 МПа наблюдается существенное увеличение выхода продукта (~1,5 раза), тогда как дальнейшее

увеличение давления до 5,0 МПа существенно не изменяет выход продукта (см. рисунок 3.14). В то время как увеличение давления до 7,5 МПа приводит к снижению выхода продукта в ~1,2 раза по сравнению с максимальным. Данный эффект можно объяснить тем, что с ростом давления кислорода увеличивается концентрация пероксидных соединений, ответственных за инициирование реакции олигомеризации, а с ростом концентрации инициатора выход продуктов увеличивается до определенной степени, после чего избыток пероксидных радикалов приводит к обрыву цепей. Это приводит к эффекту, аналогичному тому, который наблюдался при увеличении содержания катализатора в реакционной смеси с 5,0 до 10,0 мас. %. При этом содержание продуктов окисления (простых и сложных эфиров, кетонов, альдегидов) в целевой фракции после процесса окислительной олигомеризации в выбранном диапазоне давлений увеличивалось почти в два раза с ростом давления воздуха в реакторе.

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

Далее была изучена возможность использования других коммерчески доступных сиккативов в качестве катализаторов окислительной олигомеризации синтетической углеводородной фракции DIS-2. Для этого реакции проводили при оптимальных параметрах, определенных выше. Выбор октоата металла в качестве катализатора существенно влияет на выход конечного продукта. Согласно полученным данным (рисунок 3.15) при использовании октоата Zr в качестве катализатора был получен наибольший выход продуктов олигомеризации (52,7 %), тогда как при использовании октоата Pb выход продуктов составил всего 15,0 %.

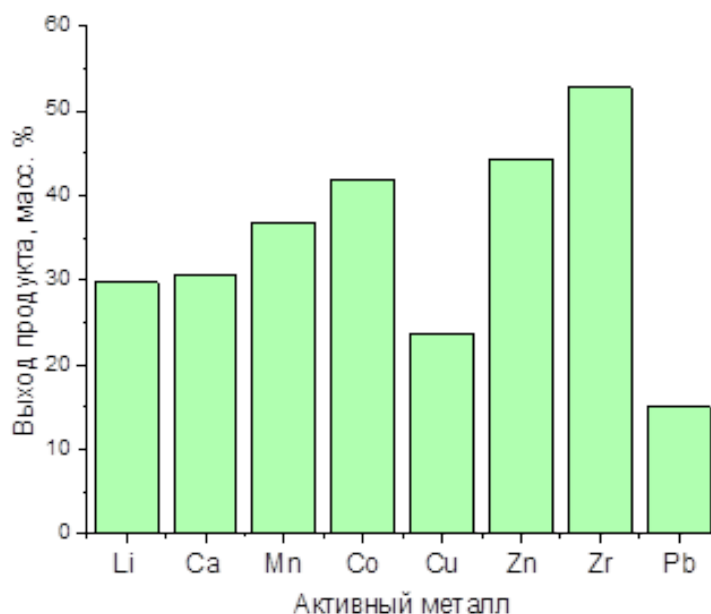


Рисунок 3.15 – Влияние активности металла на выход продуктов окислительной олигомеризации

Выход продуктов олигомеризации в зависимости от активности металла уменьшается в ряду: $Zr > Zn > Co > Mn > Ca > Li > Cu > Pb$. Высокий выход продуктов при использовании октоата Zr в качестве катализатора, вероятно, обусловлен тем, что октоат Zr обладает наименьшей окислительной способностью и поэтому не вызывает окислительной деструкции олигомера [157]. Все октоаты металлов, помимо каталитической функции, являются сильными окислителями, поэтому реакции окислительной деструкции протекают параллельно с реакцией олигомеризации. При этом наибольшую окислительную способность имеет октоат Pb, что приводит к росту продуктов окисления и снижению выхода олигомерных продуктов.

Состав продуктов олигомеризации, полученных при использовании октоата циркония – DIS-2M, представлен в таблице 3.3. По данным ГХ-МС состав продуктов олигомеризации представлен в основном углеводородами $C_{23} - C_{28}$ (суммарное содержание более 80 масс. %), а также продуктами окисления (5,1 масс. %) и другими соединениями (прочие). Отметим, что

содержание углеводородов изостроения в 5 раз превышало содержание углеводородов нормального строения. Продуктами окисления были простые и сложные эфиры, кетоны, альдегиды, а остальные соединения представляли собой смесь углеводородов C₂₉₊.

Таблица 3.3 – Состав продуктов олигомеризации DIS-2М, полученного в оптимальных условиях проведения процесса

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

На основании полученных результатов олигомеризация 1-децена была проведена в оптимизированных условиях, определенных для окислительной олигомеризации синтетической углеводородной фракции DIS-2, при этом выход продуктов олигомеризации составил 24,2 %.

3.4 Кинетика олигомеризации олефинов

Реакции олигомеризации олефинов являются типичными примерами сложных многостадийных цепных процессов, включающих инициирование, рост цепи и обрыв цепи. Ключевым аспектом кинетического анализа было определение лимитирующей стадии процесса, определяющей скорость и селективность образования целевых олигомеров. В этом контексте особое

внимание следует уделить изучению влияния природы инициаторов, температурных условий и других возможных факторов на кинетические параметры. При этом важным было определение константы скорости процесса. При исследовании сложных многокомпонентных смесей необходимо сопоставлять полученные зависимости с закономерностями превращений при использовании модельных смесей.

3.4.1 Кинетика радикально-иницированной олигомеризации 1 - децена и синтетических углеводородных фракций

Максимальный выход продукта зафиксирован при олигомеризации 1-децена с использованием АБДН в качестве инициатора (раздел 3.1). Это дополнительно подтверждается кривыми расхода 1-децена (исходная концентрация 5,2 моль/л), полученными для процесса, проведенного при температуре 200°C, с содержанием инициатора 0,5 масс. %, как показано на рисунке 3.16.

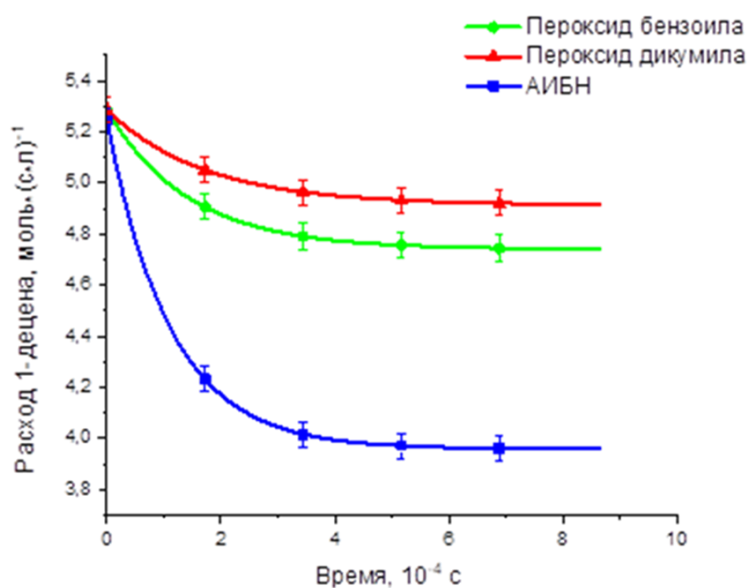


Рисунок 3.16 – Кинетические кривые олигомеризации 1-децена в зависимости типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %

Таблица 3.4 – Константы скорости олигомеризации 1-децена в зависимости от типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %

Инициатор	$k \cdot 10^7$, л/(моль·с)
АБДН	6,43
Пероксид бензоила	3,7
Пероксид дикумила	1,81

Примечание: исходная концентрация 1-децена 5,2 моль/л.

Данные о константы скорости олигомеризации 1-децена в зависимости типа инициатора при температуре 100 °С, содержании инициатора 0,1 масс. % подтверждают наблюдаемые зависимости изменения выхода продуктов олигомеризации. Вероятно, это обусловлено различным строением инициаторов. Так, пероксид бензоила и дикумила содержат пероксидную группировку «–О–О–», в то время как АБДН более реакционноспособную азатгруппу «–N=N–», это, по всей видимости, приводит к более высокой скорости распада инициатора, что в свою очередь способствует увеличению констант скорости реакции.

В результате обработки экспериментальных данных (см. рисунок 3.17) были определены зависимости расхода 1-децена от температуры и константы скорости для реакции олигомеризации 1-децена (исходная концентрация 5,2 моль/л) при использовании в качестве инициатора АБДН (содержание 0,5 масс. %). Повышение температуры процесса способствует увеличению степени превращения 1-децена.

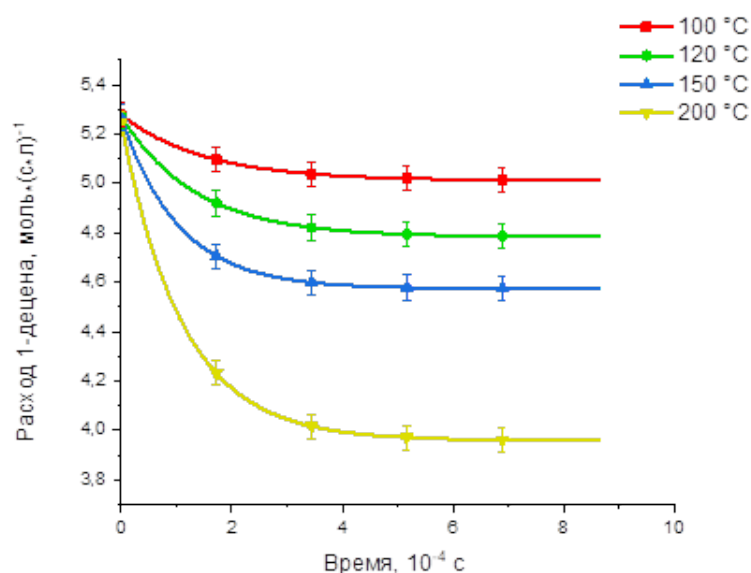


Рисунок 3.17 – Кинетические кривые олигомеризации 1-децена в зависимости от температуры (инициатор АБДН, содержание 0,5 масс. %)

Зависимость изменения концентрации 1-децена от времени указывает на второй порядок реакции по мономеру (рисунок 3.18).

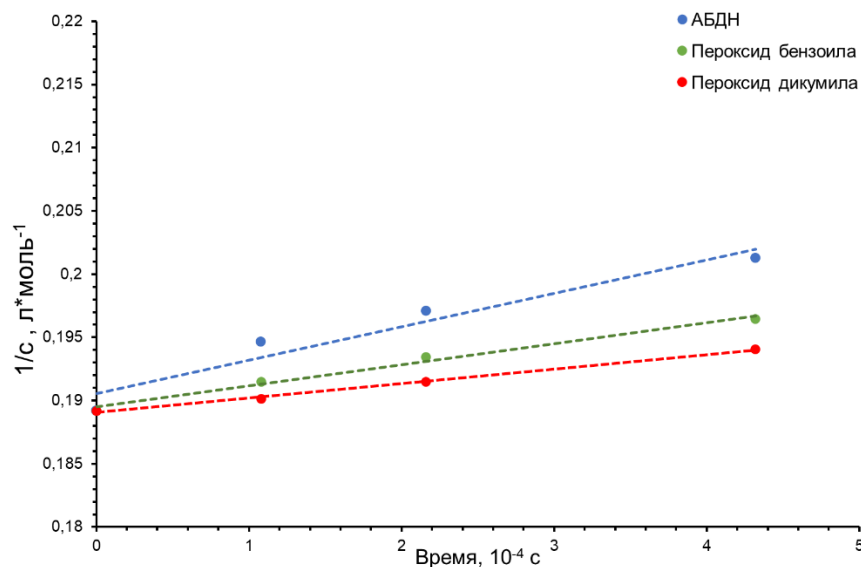


Рисунок 3.18 – Зависимость изменения обратной величины концентрации 1-децена от времени для различных инициаторов (содержание 0,5 масс. %)

Таблица 3.5 – Константы скорости и энергия активации реакции олигомеризации 1-децена в зависимости от температуры (инициатор АБДН, содержание 0,5 мас. %)

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	

Исходя из определенных констант скоростей, было рассчитано по уравнению Аррениуса в логарифмической форме (уравнение 1). Значение энергии активации (27,8 кДж/моль) реакции олигомеризации 1-децена в присутствии АБДН представлено в таблице 3.5.

$$E_a = R \times \frac{\ln k_2 - \ln k_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}} \quad (1)$$

где, $R = 8,314$ Дж/моль*К, k_1 и k_2 – константы скорости, T_1 и T_2 – температуры, К.

На основании полученных результатов установлено, что константа скорости реакции олигомеризации 1-децена при повышении температуры от 100 °С до 200 °С увеличивается в ~ 6 раз.

При определении зависимостей расхода (см. рисунок 3.19), а также константы скорости реакции олигомеризации олефинов синтетических углеводородных фракций DIS-1 было принято допущение: усредненная молекулярная масса олефинов принята 180 г/моль на основании зависимости молекулярной массы углеводородов от температуры выкипания 50 % фракции (по объему), которая в нашем случае была равна 180 °С.

Установлено, что расход олефинов синтетической углеводородной фракции DIS-1 в зависимости типа инициатора уменьшается в ряду: АБДН > пероксид бензоила > дикумил пероксид > бутанокс М-50. В таком же порядке изменяется константа скорости олигомеризации DIS-1 (таблица 3.6).

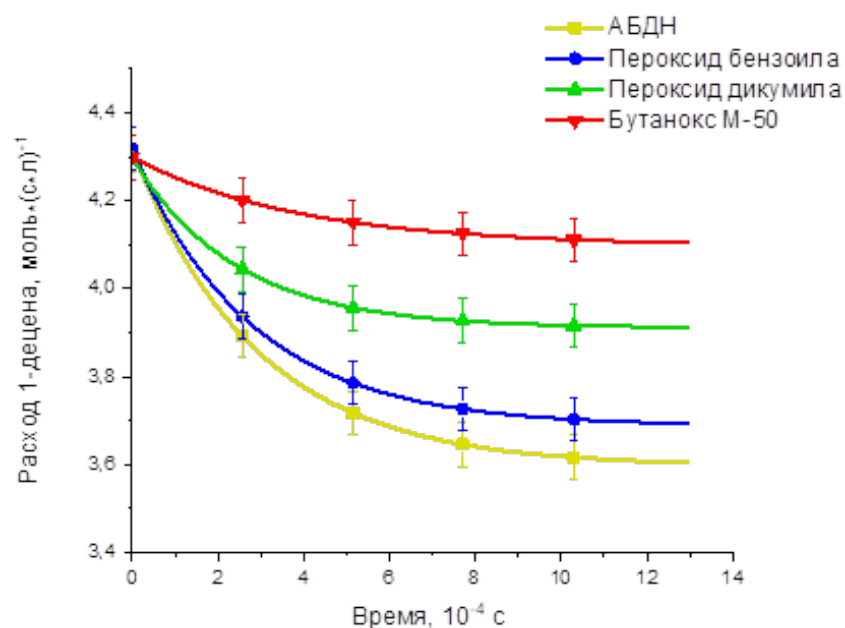


Рисунок 3.19 — Кривые расхода олефинов синтетической углеводородной фракции DIS - 1 в зависимости от типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %

Зависимость изменения концентрации алкенов, содержащихся во фракции DIS-1, от времени также указывает на второй порядок реакции по мономерам (рисунок 3.20), что, согласно литературным данным, может наблюдаться в том случае, когда стадия обрыва цепи является лимитирующей [158]. При этом в нашем случае обрыв цепи преимущественно происходит в результате рекомбинации двух растущих радикалов. Этот факт подтверждается отсутствием непредельных соединений в продуктах реакции, согласно методу ГХ-МС.

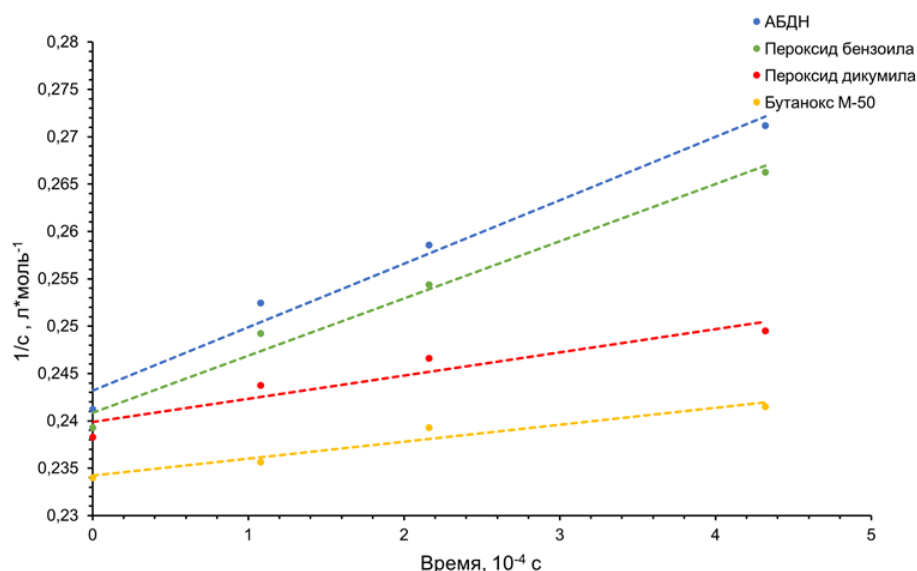


Рисунок 3.20 – Зависимость изменения обратной величины концентрации алкенов, содержащихся во фракции DIS-1, от времени для различных инициаторов (содержание 0,5 масс. %)

При сравнении констант скорости реакции олигомеризации 1-децена и олефинов DIS-1 в зависимости от типа инициатора при температуре 200 °С и содержании инициатора 0,5 масс. % обнаружено, что в случае использования АБДН константы скорости олигомеризации модельного соединения и олефинов синтетической дизельной фракции имеют близкие значения (см. рисунок 3.21). Однако в случае использования в качестве инициаторов пероксида бензоила и дикумила константы скорости олигомеризации синтетической углеводородной фракции, обогащенной алкенами (DIS-1), выше в 2,2 – 3,2 раза по сравнению с константой скорости олигомеризации 1-децена.

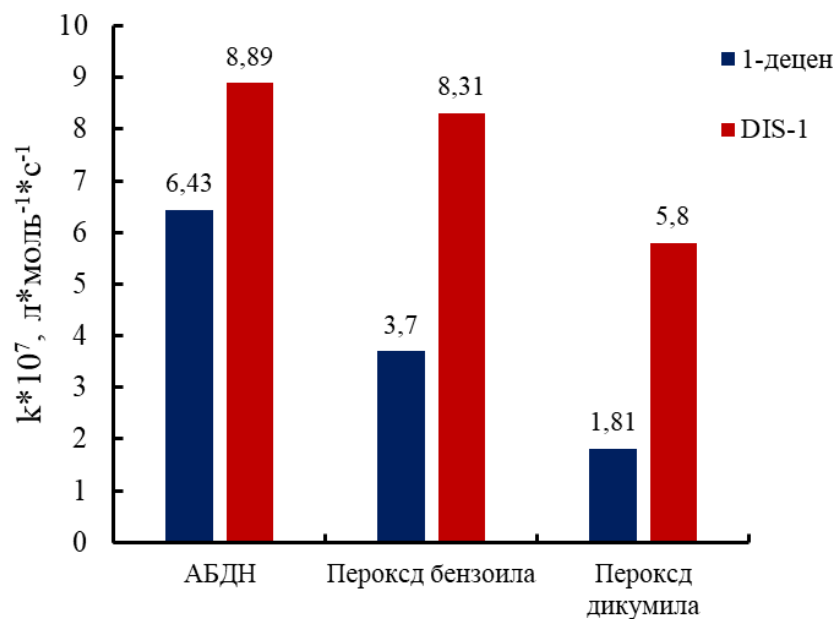
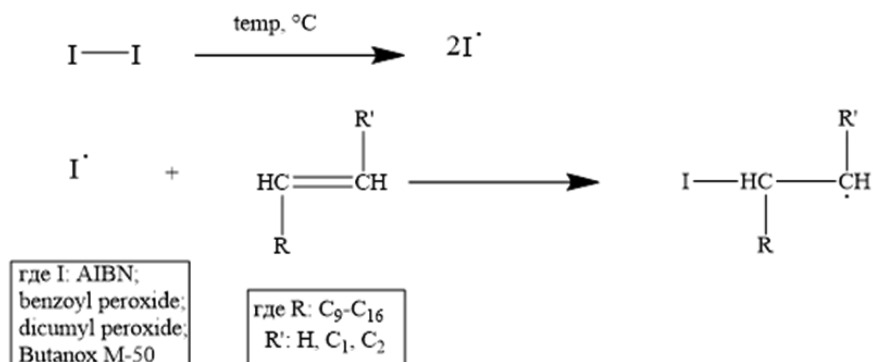


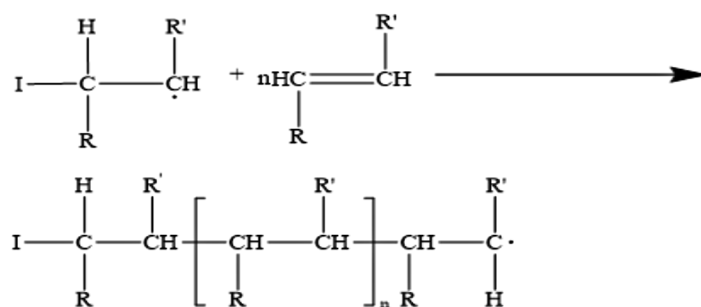
Рисунок 3.21 – Сравнение констант скорости олигомеризации 1-децена и олефинов DIS-1 в зависимости типа инициатора при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. %.

На основании результатов экспериментальных исследований и литературных данных предложен механизм реакции радикальной олигомеризации олефинов различного строения – продуктов синтеза ФТ (рисунок 3.22).

1) инициирование



2) рост цепи



3) обрыв цепи

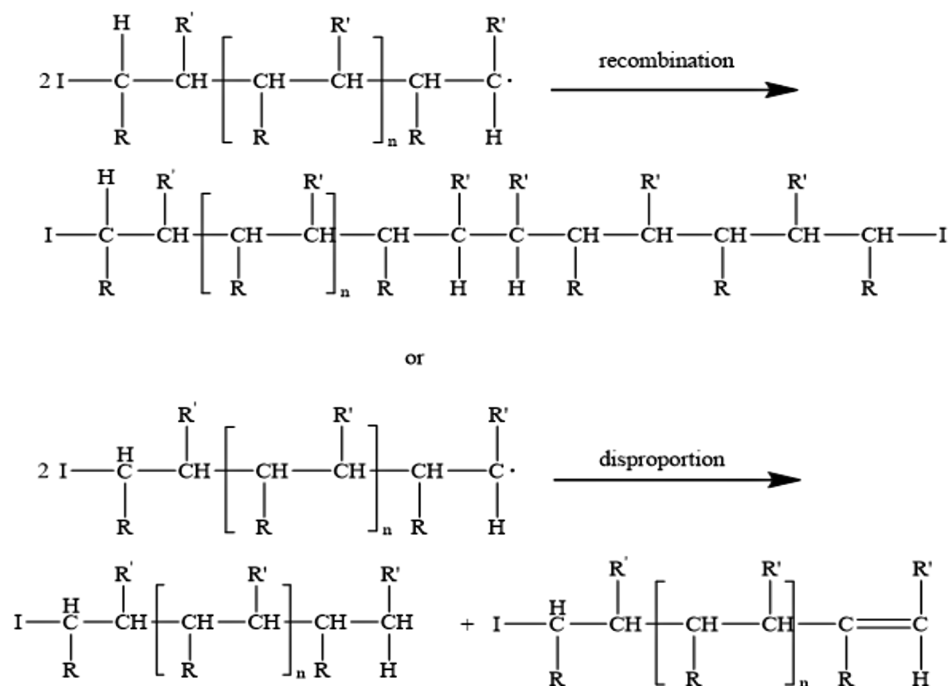


Рисунок 3.22 – Предполагаемый механизм реакции радикальной олигомеризации синтетических фракций углеводородов

3.4.2 Кинетика окислительной олигомеризации 1-децена и 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 условия (рисунок 3.22).

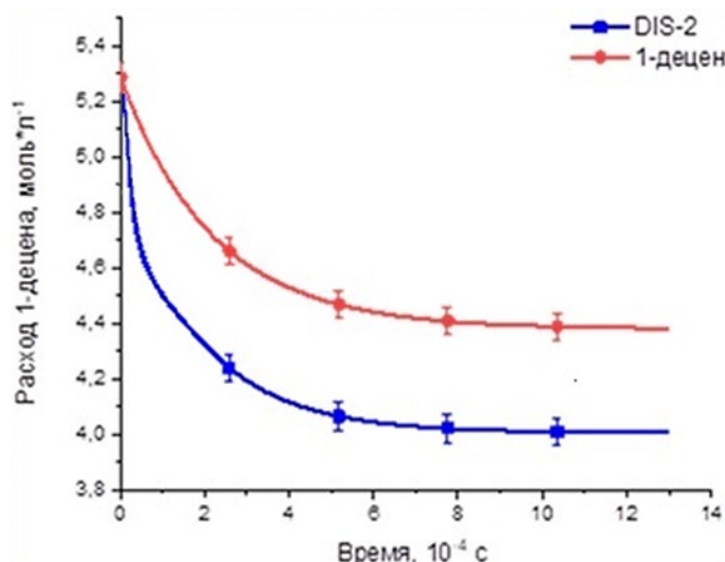


Рисунок 3.23 – Кинетические кривые окислительной олигомеризации олефинов в зависимости типа сырья

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 (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Константы скорости реакции окислительной олигомеризации олефинов в зависимости от типа сырья

Сырье	$k \cdot 10^7$, л/(моль·с)
1-децен	4,67
DIS-2	5,87

Исходя из рассчитанных при разных температурах констант скоростей окислительной олигомеризации 1-децена в присутствии октоата циркония, рассчитано (уравнение 1) значение энергии активации (24,8 кДж/моль) реакции (таблица 3.7).

Таблица 3.7 – Константы скорости и энергия активации реакции окислительной олигомеризации 1-децена в зависимости от температуры (катализатор октоат циркония, содержание 5,0 мас. %)

Температура, °C	$k \cdot 10^7$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль
100	1,00	24,8
120	1,28	
160	1,96	
200	6,01	

Зависимость изменения концентрации 1-децена и олефинов, содержащихся во фракции DIS-2, от времени также указывает на второй порядок реакции по мономерам (рисунок 3.23).

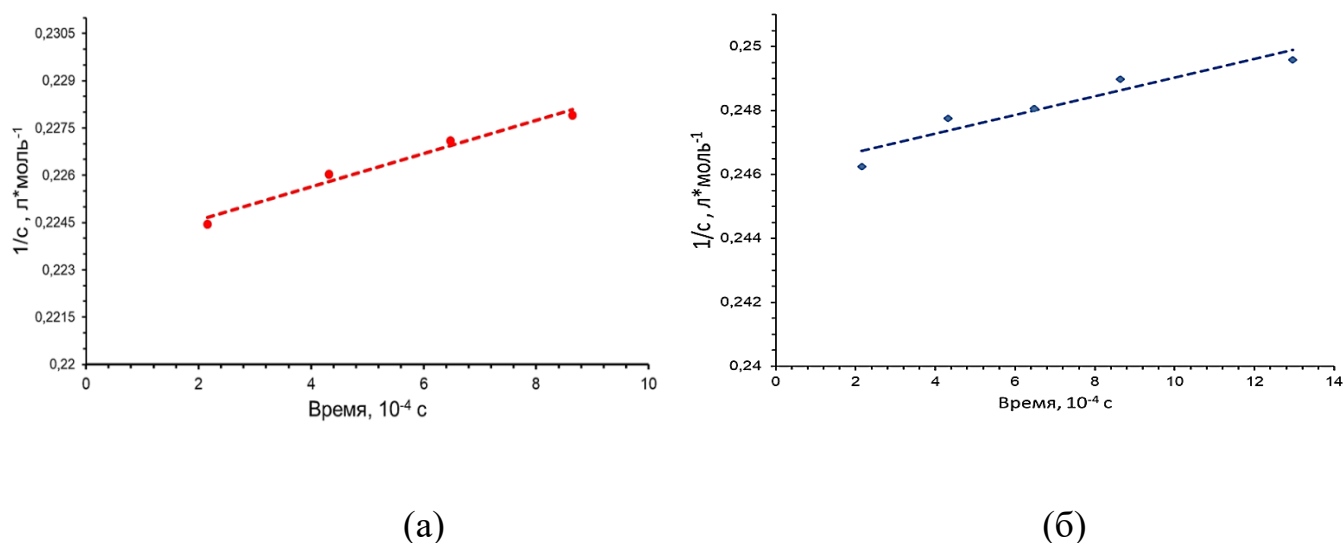
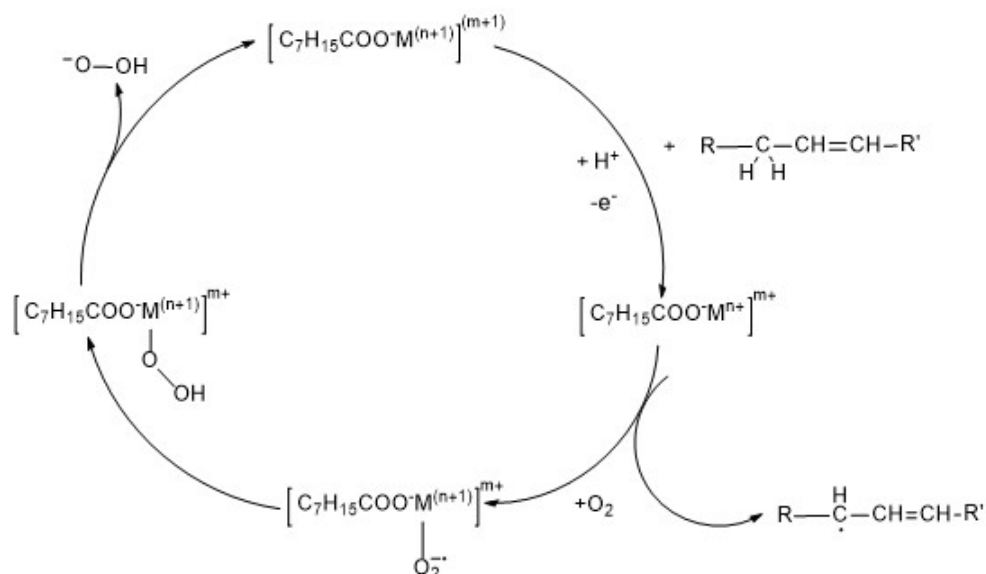


Рисунок 3.24 – Зависимость изменения обратной величины концентрации 1-децена (а) и алкенов, содержащихся во фракции DIS-2 (б), от времени

На основании полученных результатов и литературных данных предложен механизм реакции окислительной олигомеризации олефинов различного строения, полученных методом ФТ (рисунок 3.24).

1) инициирование



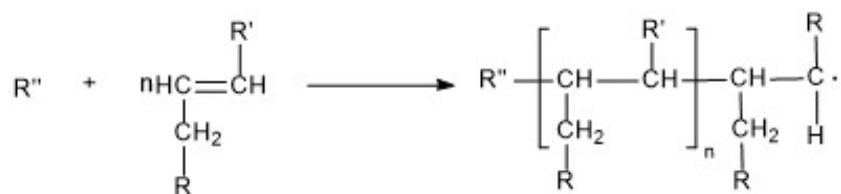
Где, М: Li, Ca, Mn, Co, Cu, Zn, Zr, Pb

R: C₇-C₁₁

R': H, C₁-C₃

R'': R- $\dot{\text{C}}\text{H}$ -CH=CH-R'

2) рост цепи



3) обрыв цепи

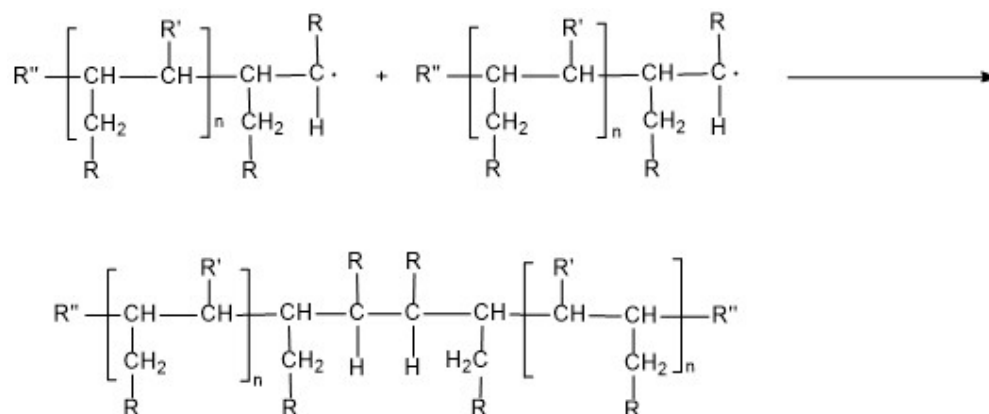


Рисунок 3.25 – Предполагаемый механизм реакции окислительной олигомеризации олефинов, полученных методом ФТ

3.5 Определение свойств синтезированных продуктов

Изучение эксплуатационных свойств позволяет оценить качество синтетических масел, полученных в результате олигомеризации соответствующих фракций продуктов ФТ, пригодность этих масел для различных областей применения, а также оптимизировать технологический процесс их производства.

Одним из основных критериев классификации масел является кинематическая вязкость при температуре 100 °С (ν_{100}) и индекс вязкости. Значение ν_{100} синтезированного масла GAS-1М, полученного с использованием в качестве сырья фракции углеводородов C₅-C₁₀ (содержание олефинов 79,3 мас. %), составило 1,6 сСт (таблица 3.8). При этом GAS-1М имел значение ТЗ минус 50 °С. Полученные значения близки к аналогичным показателям коммерчески доступного масла ПАО-2. В Российской Федерации масло ПАО-2 выпускается ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и TAIF Lubricants [159, 160]. Масло ПАО-2 производства ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» имеет ν_{100} 1,7-2,0 сСт, ТЗ минус 60 °С и плотность 780-815 кг/м³. В то же время масло ПАО-2 производства TAIF Lubricants характеризуются ν_{100} – 1,75 сСт, ТЗ минус 75 °С и плотность 797 кг/м³. Плотность синтезированного в данной работе масла GAS-1М несколько ниже по сравнению серийно выпускаемым ПАО-2. Как видно из таблицы 3.8, масло GAS-1М, полученное с использованием в качестве сырья углеводородной фракции C₁₁-C₁₈ (DIS-1), имеет ν_{100} , равную 3,44 сСт, и ИВ равный 146, что близко к аналогичным показателям серийно выпускаемого синтетического масла SpectraSyn™ MaX 3.5 фирмы ExxonMobil (ν_{100} - 3,55 сСт, плотность - 817 кг/м³ и ТЗ - ниже минус 78 °С) [161]. Однако DIS-1М имеет очень высокую ТЗ (минус 9 °С) по сравнению с коммерчески доступным SpectraSyn™ MaX 3.5. Это можно объяснить наличием значительного количества н-алканов в синтезированном DIS-1М, что приводит к повышению температуры застывания. В то же время свойства DIS-1М были сопоставимы с коммерчески доступным базовым маслом 3сSt (группа III), производимым Buoyancy Imprex

[162], которое имеет значение ν_{100} 3,26 сСт, ИВ 116 и ТЗ минус 25 °С, что несколько ниже, чем у синтезированного масла.

Как правило, наличие длинной линейной цепи повышает ИВ синтетических масел, однако это отрицательно сказывается на низкой температуре застывания. Другими словами, сильно разветвленные структуры улучшают низкотемпературные характеристики (более низкую температуру застывания), но чрезмерное короткоцепочечное разветвление снижает значение ИВ [163]. Этот эффект отчетливо виден из характеристик синтезированных масел DIS-1М и GAS-1М.

Синтезированный продукт, полученный путем радикальной олигомеризации 1-децена (C10-RO), имеет ν_{100} равную 4,8 сСт, ИВ равно 146 и ТЗ равна минус 51 °С что соответствует серийному ПАО-5, производимому в РФ ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» [159] и в США «Chevron Phillips» [164]. Так, масло ПАО-5 компании ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» имеет следующие характеристики: ν_{100} – 4,8-5,2 сСт, ИВ 120, плотность – 820-830 кг/м³ и ТЗ – минус 60 °С, в то время как масло Synfluid® PAO 5 cSt производства «Chevron Phillips» ν_{100} – 5,2 сСт, ИВ145, плотность – 824 кг/м³ и ТЗ – минус 46 °С (таблица 3.8).

Таблица 3.8 – Различные способы олигомеризации 1-децена и продуктов синтеза ФТ свойства продуктов олигомеризации

Условное обозначение	Тип олигомеризации	Инициатор/ катализатор	Исходное сырье	Условия	Выход , %	ν_{100} , сСт	ИВ	ρ , кг/м ³	$t_{\text{заст.}}$, °С
GAS-1M	Радикальная	АДБН	C ₅ -C ₁₀ , содержание олефинов 79,3 масс. %	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, продолжительность – 12 ч.	36,0	1,6	-	743	-50
DIS-1M	Радикальная	АДБН	C ₁₁ -C ₁₈ , содержание олефинов 31,8 масс. %	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, продолжительность – 12 ч., растворитель – ацетон	39,5	3,4	146	802	-9
C10-RO	Радикальная	АДБН	1-децен	температура 200 °С, содержание инициатора – 0,5 масс. %, продолжительность – 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. %, продолжительность – 6 ч, давление – 2,5 МПа, среда – воздух	24,2	11,3	105	824	ниже - 65
DIS-2M	Окислительная	Октоат циркония	C ₁₀ -C ₁₅ , содержание олефинов 64,7 масс. %	температура – 160 °С, содержание катализатора – 5,0 масс. %, продолжительность – 6 ч, давление – 2,5 МПа, среда – воздух	52,7	10,9	100	800	-31

Синтезированный продукт, полученный в результате окислительной олигомеризации 1-децена (C10-ОО), имеет значение ν_{100} 11,3 сСт и плотность 824 кг/м³, что близко к аналогичным свойствам серийно выпускаемых масел ПАО-11 ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» [159] и NGN A-LINE 0W30 [165]. Однако индекс вязкости C10-ОО несколько ниже по сравнению с коммерчески доступным ПАО-11. При этом следует отметить, что значение ТЗ синтезированного продукта C10-ОО составляет менее минус 65 °С, что значительно ниже, чем у коммерческих аналогов.

В результате окислительной олигомеризации синтетической углеводородной фракции DIS-2 с содержанием олефинов 64,7 мас. % получен продукт DIS-2М, имеющий значение ν_{100} 10,94 сСт, ИВ 100 и значение ТЗ минус 31 °С (таблица 3.8). Полученное масло DIS-2М имеет значение ТЗ, близкое к значениям образцов, полученных с использованием других каталитических систем и сырья [166]. Однако значение ν_{100} значительно ниже, что можно объяснить наличием большого количества короткоцепочечных разветвлений, что может быть обусловлено использованием сырья, содержащего большое количество разветвленных олефинов.

Выводы к третьей главе.

Таким образом, установлено, что тип олигомеризации оказывает существенное влияние на свойства конечного продукта. В случае радикальной олигомеризации 1-децена полученный продукт характеризовался ν_{100} равным 4,8 сСт и ИВ 146, что обусловлено наличием в составе тетрамеров 1-децена, и имеет свойства, аналогичные промышленно выпускаемому маслу Synfluid® ПАО-5 сСт.

С целью изучения влияния природы растворителя (полярный – ацетон, CH₂Cl₂ и неполярный – CCl₄) на выход продуктов проведена радикальная олигомеризация синтетических бензиновых и дизельных фракций с использованием четырех различных инициаторов – пероксида бензоила,

пероксида дикумила и Бутанокса М-50. Определены оптимальные технологические параметры проведения процесса олигомеризации синтетических бензиновых и дизельных фракций: инициатор АБДН, содержание инициатора 0,5 мас. %, растворитель ацетон, температура 200 °С и время реакции 12 ч. При этом выход продукта процесса олигомеризации дизельной фракции составил 39,5 %, бензиновой фракции – 36,0 %, тогда как при прочих равных условиях процесса и отсутствии ацетона выход продукта не превысил 25 %. При этом полученный продукт GAS-1М имел характеристики, близкие к серийно выпускаемым маслам ПАО-2, а GAS-1М, полученный олигомеризацией синтетической дизельной фракции, имел свойства, близкие к серийно выпускаемому базовому маслу 3сСт (группа III).

Для окислительной олигомеризации синтетической углеводородной фракции DIS-2 были определены оптимальные параметры реакции проведения реакции, после чего также была проведена окислительная олигомеризация 1-децена в оптимальных условиях, в результате чего выход продукта составил 24,2%, тогда как в случае сырья DIS-2 выход продукта составил 52,7%. В то же время синтезированные продукты DIS-2М и C10-ОО имели близкие значения ν_{100} и ИВ. Однако значения ТЗ существенно различались: для продукта на основе 1-децена (C10-ОО) значение ТЗ было ниже минус 65 °С, в то время как в случае продукта на основе синтетической углеводородной фракции DIS-2 (DIS-2М) значение ТЗ составило минус 31 °С. Такая разница в значениях ТЗ объясняется наличием большого количества короткоцепочечных разветвленных алканов в полученном ПАО масле из-за наличия большого количества разветвленных олефинов в сырье DIS-2.

ГЛАВА 4

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПРОИЗВОДСТВА ОСНОВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ

Глава посвящена разработке технологических основ получения полиолефиновых масел олигомеризацией синтетических фракций углеводородов, полученных по Фишеру-Тропшу и обогащенных олефинами различного строения. Основные положения, представленные в 4 ГЛАВЕ опубликованы в соавторстве в работах [148–152]. Лично автором разработаны технологические рекомендации радикально-иницированной и окислительной олигомеризации синтетических фракций углеводородов, содержащих как разветвленные, так и линейные алкены, а также технологическая схема производства синтетических полиолефиновых масел окислительной олигомеризацией смесей алкенов.

Технологические рекомендации, разработанные для получения полиолефиновых масел окислительной олигомеризацией синтетических смесей углеводородов, обогащенных олефинами различного строения, синтезированных по Фишеру-Тропшу, были положены в основу технологии получения полиолефинового масла, близкого по эксплуатационным свойствам коммерческому маслу ПАО-11.

4.1 Принципиальная технологическая схема процесса производства полиолефиновых масел из олефинов скитнических углеводородных фракций

Технологическая схема должна обеспечивать высокий выход целевых продуктов, соответствие их свойств техническим требованиям и эффективное использование сырьевых и энергетических ресурсов: 1) проведение окислительной олигомеризации с использованием в качестве катализатора

октоата циркония (ТУ 2311-001-79229214-2007, ООО «Химпоставщик-Дон», г. Ростов-на-Дону).

Из мерника 3 в реактор 5 поступают синтетические углеводороды фракции DIS-2. Из мерника 1 загружается катализатор (октоат циркония). Процесс окислительной олигомеризации проводили в реакторе олигомеризации 4, который представлял собой автоклав с мешалкой и водяной рубашкой нагрева и охлаждения. Процесс проводится в течение 6 часов, при содержании катализатора 5,0 мас. %, температуре 160 °С, давлении 2,5 МПа, среда – воздух. По завершении процесса олигомеризации полученную смесь обрабатывают газообразным аммиаком для дезактивации катализатора путем перевода октоата циркония в оксид циркония и в аммонийную соль октановой кислоты с последующей фильтрацией в центрифуге 6. На заключительном этапе проводят ректификацию полученных насыщенных олигомеров с выделением требуемой фракции (ректификационная колонна 9).

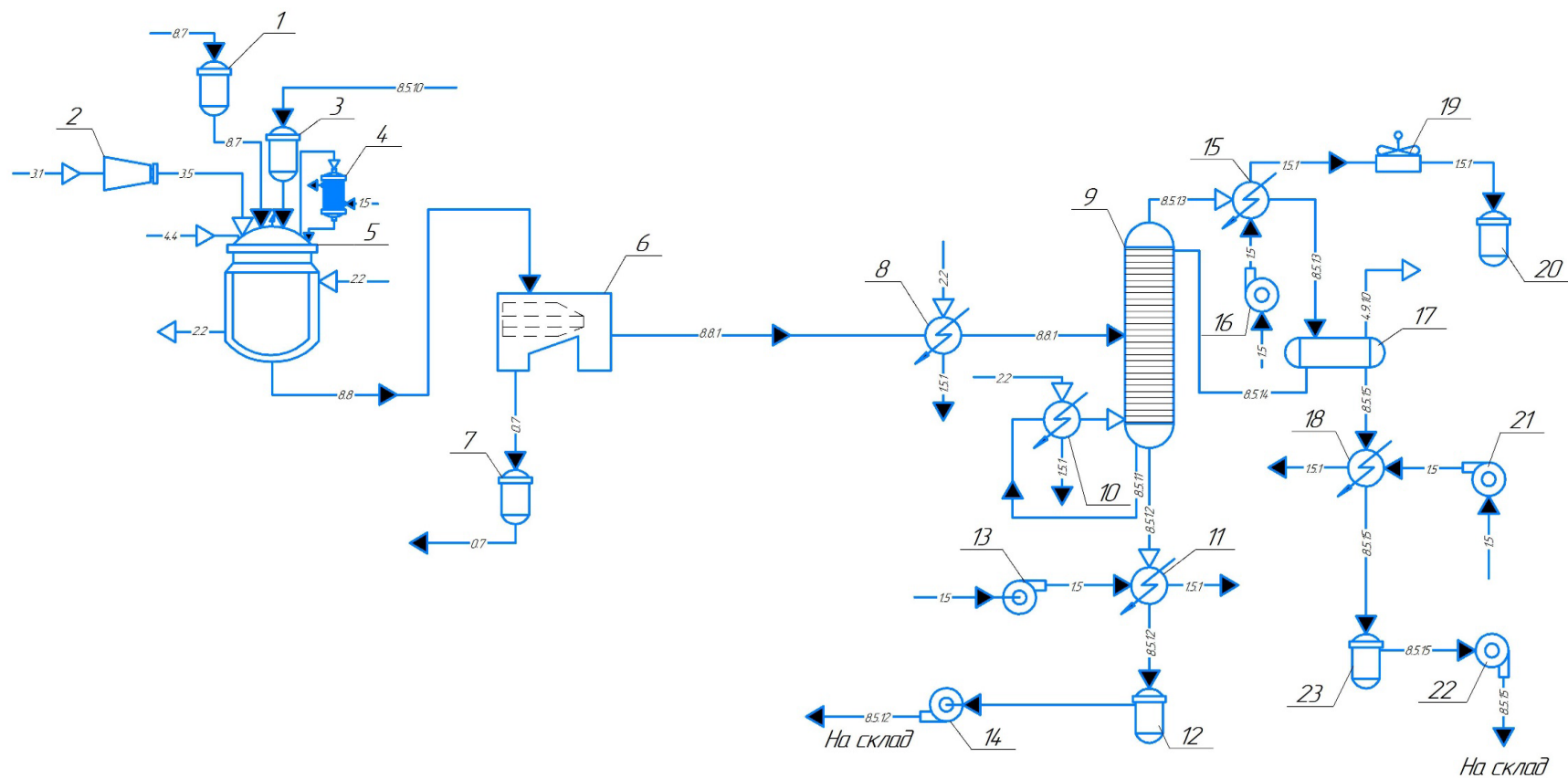


Схема 4.1 –Принципиальная схема производства основ полиолефиновых масел из олефинов скитнических углеводородных фракций, полученных по Фишеру-Тропшу

Таблица 4.1 – Ведомость оборудования

№ п/п	Позиция	Наименование	Количество, шт.
1	2	компрессор	1
2	1, 3	мерник	2
3	4	обратный холодильник	1
4	5	реактор олигомеризации	1
5	6	центрифуга	1
6	7, 12, 20, 23	емкость	4
7	8, 10, 11, 15, 16	теплообменник	5
9	9	ректификационная колонна	1
8	13, 14, 16, 21, 22	насос	5
10	17	сепаратор	1
11	19	аппарат воздушного охлаждения	1

Таблица 4.2 – Условное обозначение сред в трубопроводах

№ п/п	Условное обозначение	Наименование среды в трубопроводе
1	0.7	Осадок
2	1.5	Пар
3	1.5.1	Конденсат
4	2.2	Пар насыщенный
5	3.5	Воздух сжатый
6	4.4	Аммиак
7	4.9.10	Отходящие газы со стадии перегонки продуктов олигомеризации
8	8.5.10	Фракция углеводородов, обогащенная алкенами на олигомеризацию
9	8.5.11	Кубовый остаток № 2
10	8.5.12	Базовое полиолефиновое масло
11	8.5.13	Восходящий поток № 3
12	8.5.14	Циркулирующий поток № 3
13	8.5.15	Отгон со стадии олигомеризации
14	8.7	Октоат циркония
15	8.8	Продукты олигомеризации
16	8.8.1	Продукты олигомеризации после центрифугирования
17	8.8.2	Продукты олигомеризации после гидрирования

4.2 Расчет норм расхода сырья

Таблица 4.3 – Нормы расхода сырья на одну тонну готового продукта

Загружено		Получено	
Сырье	Масса, кг	Продукты, отходы, потери	Масса, кг
1. Синтетические углеводородные фракции (C ₁₀ -C ₁₅)	3096	1. Полиолефиновое масло	1000
2. Октоат циркония	180	2. Октоат циркония	180
3. Воздух	24,1	3. Воздух в атмосферу	23,85
		4. Расход воздуха на окисление	0,25
		5. Низкомолекулярные углеводороды	2096
ИТОГО:	3300,1	ИТОГО:	3300,1

4.3 Расчет реактора олигомеризации

Для расчета числа реакционных аппаратов и их вместимостей необходимо знать объем веществ, перерабатываемых в сутки на данной стадии процесса, время проведения процесса и принцип его организации.

Определяем суммарный объем реакторов:

Для определения суммарного объема реакторов находим объем веществ в час, м³/ч:

$$Q/\rho = 1350/746 = 1,86 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (5.1)$$

где Q – часовая производительность, кг/ч; ρ – плотность синтетической фракции углеводородов, кг/м³;

$$V_p = Q \cdot \tau, \quad (5.2)$$

где Q – максимальный объем веществ, которые могут находиться в реакторе одновременно, м³; τ – время проведения процесса, ч;

$$V_p = 1,81 \cdot 6 = 10,86 \text{ м}^3 \quad (5.3)$$

Выбираем реактор емкостью 11 м³, то количество реакторов будет равно:

$$n = 10,86/11 = 0,99 \sim 1 \text{ реактор} \quad (5.4)$$

Характеристика стального эмалированного аппарата с перемешивающим устройством и нижним спуском продукта: $V = 11 \text{ м}^3$, $D_{\text{вн}} = 2200 \text{ мм}$; $D_{\text{н}} = 2500 \text{ мм}$, материал – сталь 12Х18Н9Т.

Механический (проверочный) расчет заданного аппарата

Расчет гладкой тонкостенной цилиндрической обечайки

Толщина обечайки:

$$S = \frac{P \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma^0 - P} + C + C_1, \quad (5.5)$$

где P – давление, σ^0 – допускаемое напряжение, МПа.

$$p = p_0 + g \cdot p_{\text{н}} \cdot H = 25,0 + 9,8 \cdot 0,74 \cdot 10^3 \cdot 2,9 \cdot 10^{-5} = 25,21 \text{ кг/см}^2 \quad (5.6)$$

$$\sigma^0 = \eta \cdot \sigma^* = 0,9 \cdot 174 = 156,6 \text{ МПа (1566 кг/см}^2\text{)}, \quad (5.7)$$

где $\sigma^* = 174$ МПа – нормативное допускаемое напряжение; η – поправочный коэффициент; D – внутренний диаметр реактора, мм; $\varphi = 0,95$ – коэффициент прочности продольного сварного шва; $C = 0,1 \text{ см}$ – прибавка толщины с учетом коррозии; $C_1 = 0,008 \text{ см}$ – прибавка на минусовой допуск листа.

$$S = \frac{25,21 \cdot 220}{2 \cdot 0,95 \cdot 1566 - 25,21} + 0,1 + 0,008 = 1,99 \text{ см} = 19,9 \text{ мм}. \quad (5.8)$$

Принимаем $S = 20 \text{ мм}$.

Расчет эллиптического днища

В аппаратах с диаметром до 4000 мм используются эллиптические днища. Коэффициент ослабления днища отверстием:

$$\varphi_0 = (D - d_0)/D = (220 - 10)/220 = 0,954 \quad (5.9)$$

Поскольку $\varphi_0 > \varphi_{\text{изм}}$, то $\varphi = \varphi_{\text{изм}} = 0,95$, то $R = D = 220 \text{ см}$ (при $H/D = 0,25$) – радиус кривизны в вершине днища; $D = 220 \text{ см}$ – внутренний диаметр днища; $H = 0,25 \cdot 220 = 55 \text{ см}$ – внутренняя высота выпускной части днища.

Толщина днища:

$$S_1 = \frac{P \cdot D}{2 \cdot \varphi \cdot \sigma^0 - 0,5 \cdot P} + C + C_1 \quad (5.10)$$

$$S_1 = \frac{25,21 \cdot 250}{2 \cdot 0,95 \cdot 1566 - 0,5 \cdot 25,21} + 0,1 + 0,008 = 1,98 \text{ см} = 19,8 \text{ мм}; \quad (5.11)$$

Принимаем $S_1=20$ мм.

На рисунке 4.1 представлен эскиз реактора олигомеризации (поз. 47).

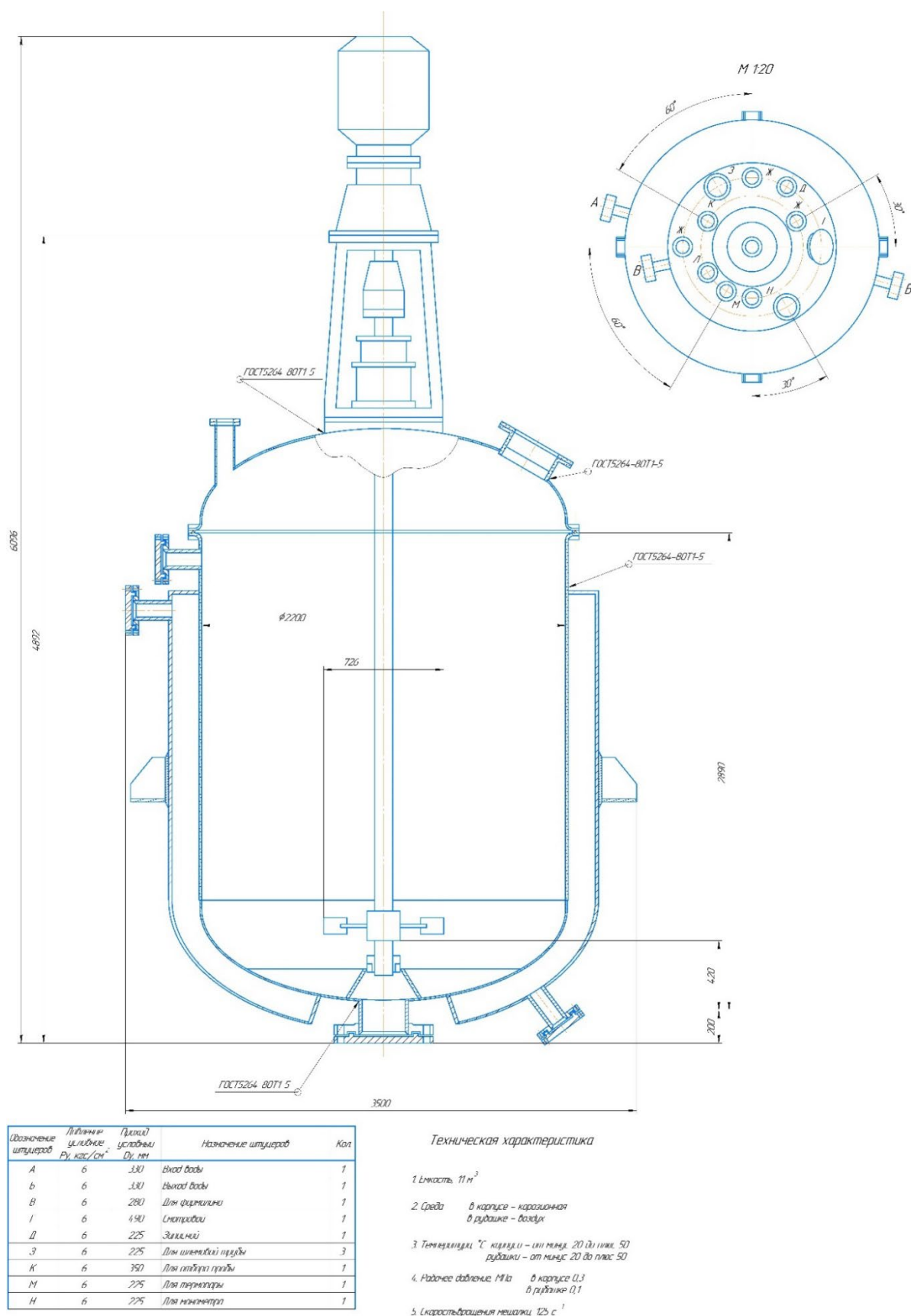


Рисунок 4.1 – Реактор олигомеризации (поз. 47)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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 C_5 - C_{10} и C_{11} - C_{18} , содержащей внутренние и терминальные алкены, для получения основ полиолефиновых масел.

Впервые осуществлена окислительная олигомеризации олефинсодержащей фракции синтетических углеводородов C_{10} - C_{15} 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 радикально-инициированной и окислительной олигомеризацией 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 мас.% соответственно.

3. Установлено, что в случае окислительной олигомеризации 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 ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bishop, G. J. Aviation turbine lubricant development [Текст] / G. J. Bishop // Journal of Synthetic Lubrication – 1987. – Т. 4. – №1. – С. 25-40.
2. Miller, J. W. Synthetic lubricants and their industrial applications [Текст] / J. W. Miller // Journal of Synthetic Lubrication. – 1984. – Т.1. – №2. – С.136-152.
3. Randles, S. J. Synthetic base fluids [Текст] / S. J. Randles, P. M. Stroud, R. M. Mortier, S. T. Orszulik, T. J. Hoyes // Chemistry and Technology of Lubricants. – 1994. – С. 32-61.
4. Everett G. W. Synthetic lubricant: пат. 2937129 США. – 1960.
- 5 Hamilton Lyle A., Francis M. Seger. Polymerized olefin synthetic lubricants: пат. 3149178 США. – 1964.
6. Hsu, C. S. Lubricant processes and synthetic lubricants [Текст] / C. S. Hsu, P. R. Robinson // Petroleum science and technology. – 2019. – С. 253-285.
7. URL: [Электронный ресурс] <https://dymresources.com> (дата обращения: 22.01.2025)
8. Benda, R. Synthetics basics: Polyalphaolefins—base fluids for high-performance lubricants [Текст] / R. Benda, J. Bullen, A. Plomer // Journal of Synthetic Lubrication. – 1996. – Т. 13. – № 1. – С. 41-57.
9. Theriot K. J., Irwin R. G. Olefin oligomerization process. пат. 5633420 США. – 1997.
10. Brennan J. A. Polymerization of olefins with BF₃. пат. 3382291 США. – 1968.
11. Miller S. J. Oligomerization of liquid olefins. пат. 4417088 США. – 1983.
12. Coover J. H. W., Joyner F. B. Three-component alkyl aluminum halide catalysts for olefin polymerization. пат. 2969345 США. – 1961.
13. Hope K. D., Ho T. C., Archer D. L., Ba R. J., Collins J. B., Burns D. W. Process for recovering boron trifluoride from a catalyst complex. пат. 6410812 США. – 2002.
14. Booth R. E., Evans F. E., Eibeck R. E., Robinson M. A. Recyclable boron trifluoride catalyst and method of using same. пат. 4227027 США. – 1980.

15. Walker H. W., Lin R. W. Recovery of BF₃ from olefin oligomer process. пат. 4956513 США. – 1990.
16. Lee, S. K. Premium lubricant base stocks by hydro processing [Текст] / S. K. Lee, J. M. Rosenbaum, Y. Hao, G. D. Lei // Springer Handbook of Petroleum Technology. – 2017. – С. 1015-1042.
17. Mazzo-Skalski, S. SpectraSyn Elite (TM) mPAO Extends Synthetic Basestock Performance Range [Текст] / S. Mazzo-Skalski // Tribology & lubrication technology. – 2010. – Т. 66. – № 11. – С. 40.
18. Mattran, D. SpectraSyn Elite (TM) 65 joins ExxonMobil Chemical's metallocene polyalphaolefin lineup [Текст] / D. Mattran // Tribology & Lubrication Technology. – 2012. – Т. 68. – № 11. – С. 56.
19. Murphy, W. R., Benefits of synthetic lubricants in industrial applications [Текст] / W. R. Murphy, D. A. Blain, A. S. Galiano-Roth, P. A. Galvin // Journal of Synthetic Lubrication. – 2002. – Т. 18. – № 4. – С. 301-325.
20. [Электронный ресурс] URL: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/poly-alpha-olefin-pao-market> (дата обращения: 20.01.2025)
21. [Электронный ресурс] URL: <https://www.kbvresearch.com/polyalphaolefin-market/> (дата обращения: 22.03.2024)
- 22 [Электронный ресурс] URL: <https://www.grandviewresearch.com/horizon/outlook/lubricants-market/russia> (дата обращения: 24.01.2025)
23. [Электронный ресурс] URL: <https://taif-lubricants.ru/o-nas/> (дата обращения: 25.01.2025)
24. Lappin, G. Alpha olefins applications handbook [Электронный ресурс] / G. Lappin // CRC press – 2014. – URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/9781482254259/alpha-olefins-applications-handbook-george-lappin> (дата обращения: 25.01.2025).

25. Kajdas, C. Industrial lubricants [Текст] / C. Kajdas, A. Karpińska, A. Kulczycki // Chemistry and technology of lubricants. – 2010. – С. 239-292.
26. Brennan, J. A. Wide-temperature range synthetic hydrocarbon fluids [Текст] / J. A. Brennan // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1980. – Т. 19. – № 1. – С. 2-6.
27. Olabisi, O. Polyolefins [Электронный ресурс] / O. Olabisi, K. Adewale // Handbook of Thermoplastics Eds. – 2016. – С. 1-2. – URL: <https://www.taylorfrancis.com/books/mono/10.1201/b19190/handbook-thermoplastics-olagoke-olabisi-kolapo-adewale> (дата обращения: 26.01.2025)
28. Белов Г. П. Каталитический синтез высших олефинов из этилена [Текст] / Г. П. Белов // Катализ в промышленности. – 2014. – № 3. – С. 13-19.
29. Серебряков, Б. Р. Высшие олефины [Текст] / Б. Р. Серебряков, Т. К. Плаксунов, В. Р. Аншелес, М. А. Далин // Производство и применение Под ред. МА Далина Химия. – 1984.
30. Maxwell, I. E. Nonacid catalysis with zeolites [Текст] / I. E. Maxwell // Advances in Catalysis. – Academic Press. – 1982. – Т. 31. – С. 1-76.
31. Espinoza, R. L. Catalytic oligomerization of ethene over nickel-exchanged amorphous silica-aluminas; effect of the acid strength of the support [Текст] / R. L. Espinoza, R. Snel, C. J. Korf, C. P. Nicolaides // Applied catalysis. – 1987. – Т. 29. – № 2. – С. 295-303.
32. Mendes, P. S. Synergies, cooperation and other effects: a review for hydroconversion catalysts [Текст] / P. S Mendes, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Daudin, C. Bouchy // Catalysis Today. – 2020. – Т. 356. – С. 260-270.
33. Shao, C. Ethylene oligomerization promoted by group 8 metal complexes containing 2-(2-pyridyl) quinoxaline ligands [Текст] / C. Shao, W. H. Sun, Z. Li, Y. Hu, L. Han // Catalysis Communications. – 2002. – Т. 3. – № 9. – С. 405-410.
34. Henry, R. Ethene oligomerization on nickel microporous and mesoporous-supported catalysts: Investigation of the active sites [Текст] / R. Henry, M. Komurcu, Y. Ganjkhani, R. Y. Brogaard, L. Lu, K.J. Jens, B. Gloria, U. Olsbye // Catalysis Today. – 2018. – Т. 299. – С. 154-163.

35. Chauvin, Y. Nickel-based heterogeneous catalysts for olefin oligomerization: I. Support and anion effects [Текст] / Y. Chauvin, D. Commereuc, F. Hugues, J. Thivolle-Cazat // *Applied catalysis*. – 1988. – Т. 42. – № 2 – С. 205-216.
36. Heveling, J. Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene [Текст] / J. Heveling, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrall // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Т. 173. – № 1. – С. 1-9.
37. Heveling, J. Oligomerization of ethene over nickel-exchanged zeolite Y into a diesel-range product [Текст] / J. Heveling, A. van der Beek, M. de Pender // *Applied catalysis*. – 1988. – Т. 42. – № 2. – С. 325-336.
38. Ng, F. T. T. Ethylene dimerization: kinetics and selectivity for 1-butene [Текст] / F. T. T. Ng, D. C. Creaser // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1992. – Т. 73. – С. 123-131.
39. Ng, F. T. T. Ethylene dimerization over modified nickel exchanged Y-zeolite [Текст] / F. T. T. Ng, D. C. Creaser // *Applied Catalysis A: General*. – 1994. – Т. 119. – № 2. – С. 327-339.
40. Lallemand, M. Catalytic oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites [Текст] / M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea // *Applied Catalysis A: General*. – 2006. – Т. 301. – № 2. – С. 196-201.
41. O'connor, C. T. Alkene oligomerization [Текст] / C. T. O'connor, M. Kojima // *Catalysis today*. – 1990. – Т. 6. – № 3. – С. 329-349.
42. Finiels, A. Nickel-based solid catalysts for ethylene oligomerization—a review [Текст] / A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea // *Catalysis Science & Technology*. – 2014. – Т. 4. – № 8. – С. 2412-2426.
43. Moussa, S. The nature of active Ni sites and the role of Al species in the oligomerization of ethylene on mesoporous Ni-Al-MCM-41 catalysts [Текст] / S. Moussa, P. Concepción, M.A. Arribas, A. Martínez. // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Т. 608. – С. 117831.

44. Heveling, J. Catalysts and conditions for the highly efficient, selective and stable heterogeneous oligomerisation of ethylene [Текст] / J. Heveling, C. P. Nicolaides, M. S. Scurrall // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Т. 173. – № 1. – С. 1-9.

45. Jin, F. Ethylene oligomerization over H-and Ni-form aluminosilicate composite with ZSM-5 and MCM-41 structure: Effect of acidity strength, nickel site and porosity [Текст] / F. Jin, Y. Yan, G. Wu // *Catalysis Today*. – 2020. – Т. 355. – С. 148-161.

46. Lallemand, M. Ethylene oligomerization over Ni-containing mesostructured catalysts with MCM-41, MCM-48 and SBA-15 topologies [Текст] / M. Lallemand, A. Finiels, F. Fajula, V. Hulea // *Studies in surface science and catalysis*. – Elsevier, 2007. – Т. 170. – С. 1863-1869.

47. Martínez, A. New bifunctional Ni–H-Beta catalysts for the heterogeneous oligomerization of ethylene [Текст] / A. Martínez, M. A. Arribas, P. Concepción, S. Moussa // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – Т. 467. – С. 509-518.

48. Belov, G. P. Selective dimerization, oligomerization, homopolymerization and copolymerization of olefins with complex organometallic catalysts [Текст] / G. P. Belov // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2008. – Т. 81. – С. 1655-1666.

49. Tembe G. L., Pillai S. M., Ravindranathan M. Process for the preparation of linear low molecular weight olefins by the oligomerization of ethylene. пат. 6930218 CIIA. – 2005.

50. Chauvin Y. Commereuc D., Forestiere A., Hugues F., Saussine L.. Method for converting ethylene into light alpha olefins. пат. 5292979 CIIA. – 1994.

51. Reagan W. K., Conroy B. K. Chromium compounds and uses thereof. пат. 5288823 CIIA. – 1994.

52. Dixon, J. T. Advances in selective ethylene trimerisation –a critical overview [Текст] / J. T. Dixon, M. J. Green, F. M. Hess, D. H. Morgan // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2004. – Т. 689. – № 23. – С. 3641-3668.

53. Khasbiullin, I. I. Kinetic regularities of ethylene oligomerization in the presence of the catalytic system Cr III-AlR 3-2, 5-dimethylpyrrole-modifying agent [Текст] / I. I. Khasbiullin, G. P. Belov, A. I. Vilms // Russian Chemical Bulletin. – 2011. – Т. 60. – С. 1158-1161.

54. Khasbiullin, I. I. Ethylene oligomerization on the chromium ethylhexanoate-triethylaluminum-2, 5-dimethylpyrrol catalytic system in the presence of carbon tetrachloride [Текст] / I. I. Khasbiullin, G. P. Belov, K. E. Kharlampidi, A. I. Vil'ms // Petroleum Chemistry. – 2011. – Т. 51. – С. 442-447.

55. Tang, S. Kinetic studies on the pyrrole–Cr-based Chevron-Phillips ethylene trimerization catalyst system [Текст] / S. Tang, Z. Liu, X. Yan, N. Li, R. Cheng, X. He, B. Liu // Applied Catalysis A: General. – 2014. – Т. 481. – С. 39-48.

56. Alferov, K. A. Chromium catalysts for selective ethylene oligomerization to 1-hexene and 1-octene: Recent results [Текст] / K. A. Alferov, G. P. Belov, Y. Meng // Applied Catalysis A: General. – 2017. – Т. 542. – С. 71-124.

57. Jiang, T. Effect of Alkylaluminum Activators on Ethylene Trimerization Based on 2, 5-DMP/Cr (III)/TCE Catalyst System [Текст] / T. Jiang, R. Ji, H. Chen, C. Cao, G. Mao, Y. Ning Y. // Chinese Journal of Chemistry. – 2011. – Т. 29. – № 6. – С. 1149-1153.

58. Cheng, J. A density functional theory study of the α -olefin selectivity in Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / J. Cheng, T. Song, P. Hu, C. M. Lok, P. Ellis, S. French. // Journal of catalysis. – 2008. – Т. 255. – № 1. – С. 20-28.

59. Pour, A. N., Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / A. N. Pour, S. M. K. Shahri, H. R. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasol, M. A. Marvas // Applied Catalysis A: General. – 2008. – Т. 348. – № 2. – С. 201-208.

60. Yang, Y. Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / Y. Yang, H. W. Xiang, Y. Y. Xu,

L. Bai, Y. W. Li // *Applied Catalysis A: General*. – 2004. – T. 266. – № 2. – C. 181-194.

61. Dry, M. E. The fischer–tropsch process: 1950–2000 [Текст] / M. E. Dry // *Catalysis today*. – 2002. – Т. 71. – № 3-4. – C. 227-241.

62. Dry, M. E. High quality diesel via the Fischer–Tropsch process—a review [Текст] / M. E. Dry // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*. – 2002. – Т. 77. – № 1. – C. 43-50.

63. Shafirovich, E., Underground coal gasification: a brief review of current status [Текст] / E. Shafirovich, A. Varma // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – Т. 48. – № 17. – C. 7865-7875.

64. Kang, S. H. Catalytic performance on iron-based Fischer–Tropsch catalyst in fixed-bed and bubbling fluidized-bed reactor [Текст] / S. H. Kang, J. W. Bae, J. Y. Cheon, Y. J. Lee, K. S. Ha, K. W. Jun, D. H. Lee, B. W. Kim // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2011. – Т. 103. – № 1-2. – C. 169-180.

65. Rao, V. U. S. Iron-based catalysts for slurry-phase Fischer-Tropsch process: Technology review [Текст] / V. U. S. Rao, G. J. Stiegel, G. J. Cinquegrane // *Fuel processing technology*. – 1992. – Т. 30. – № 1. – C. 83-107.

66. Dry, M. E. Practical and theoretical aspects of the catalytic Fischer-Tropsch process [Текст] / M. E. Dry // *Applied Catalysis A: General*. – 1996. – Т. 138. – № 2. – C. 319-344.

67. Lange, J. P. Keys to methane conversion technologies [Текст] / J. P. Lange, K. P. De Jong, J. Ansorge, P. J. A. Tijm P // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – Elsevier, 1997. – Т. 107. – C. 81-86.

68. Schulz, H. Reactions of α -olefins of different chain length added during Fischer–Tropsch synthesis on a cobalt catalyst in a slurry reactor [Текст] / H. Schulz, M. Claeys // *Applied Catalysis A: General*. – 1999. – Т. 186. – № 1-2. – C. 71-90.

69. Pendyala, V. R. R., Fischer–Tropsch synthesis: effect of ammonia impurities in syngas feed over a cobalt/alumina catalyst [Текст] / V. R. R. Pendyala,

M. K. Gnanamani, G. Jacobs, W. Ma, W. D. Shafer, B. H. Davis // *Applied Catalysis A: General*. – 2013. – T. 468. – C. 38-43.

70. Claeys, M. C. M., Van Steen, E. W. J., Roessner, F., and Sango, T. S. Process for the production of nitrogen or phosphorus containing compounds from synthesis gas. пат. 8513463 CIIA. – 2013.

71. Demirbas, A. Converting biomass derived synthetic gas to fuels via Fisher-Tropsch synthesis [Текст] / A. Demirbas // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2007. – T. 29. – № 16. – C. 1507-1512.

72. Bartholomew, C. H. Mechanisms of catalyst deactivation [Текст] / C. H. Bartholomew // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – T. 212. – № 1-2. – C. 17-60.

73. Rausch, A. K. Enhanced olefin production in Fischer–Tropsch synthesis using ammonia containing synthesis gas feeds [Текст] / A. K. Rausch, L. Schubert, R. Henkel, E. Van Steen, M. Claeys, F. Roessner // *Catalysis Today*. – 2016. – T. 275. – C. 94-99.

74. Dry, M. E. The fischer-tropsch synthesis [Текст] / M. E. Dry // *Catalysis science and technology*. – 1981. – T. 1. – C. 159-255.

75. Koeken, A. C. Suppression of carbon deposition in the iron-catalyzed production of lower olefins from synthesis gas [Текст] / A. C. Koeken, H. M. Torres Galvis, T. Davidian, M. Ruitenbeek, K. P. de Jong // *Angewandte Chemie*. – 2012. – T. 124. – № 29. – C. 7302-7305.

76. Bukur, D. B. Promoter effects on precipitated iron catalysts for Fischer-Tropsch synthesis [Текст] / D. B. Bukur, D. Mukesh, S. A. Patel // *Industrial and engineering chemistry research*. – 1990. – T. 29. – № 2. – C. 194-204.

77. Wan, H. Promotional effects of Cu and K on precipitated iron-based catalysts for Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / H. Wan, B. Wu, C. Zhang, H. Xiang, Y. Li // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2008. – T. 283. – № 1-2. – C. 33-42.

78. Dictor, R. A. Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts [Текст] / R. A. Dictor, A. T. Bell // Journal of Catalysis. – 1986. – Т. 97. – № 1. – С. 121-136.

79. Donnelly, T. J. Product distributions of the Fischer-Tropsch synthesis on precipitated iron catalysts [Текст] / T. J. Donnelly, C. N. Satterfield // Applied Catalysis. – 1989. – Т. 52. – № 1. – С. 93-114.

80. Arakawa, H. Effects of potassium promotion on the activity and selectivity of iron Fischer-Tropsch catalysts [Текст] / H. Arakawa, A. T. Bell // Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1983. – Т. 22. – № 1. – Т. 97-103.

81. Kuipers, E. W. Chain length dependence of α -olefin readsorption in Fischer-Tropsch synthesis [Текст] / E. W. Kuipers, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek // Journal of Catalysis. – 1995. – Т. 152. – № 1. – С. 137-146.

82. Kuipers, E. W. Non-ASF product distributions due to secondary reactions during Fischer-Tropsch synthesis [Текст] / E. W. Kuipers, C. Scheper, J. H. Wilson, I. H. Vinkenburg, H. Oosterbeek // Journal of Catalysis. – 1996. – Т. 158. – № 1. – С. 288-300.

83. Soled, S. L. Selective synthesis of α -olefins on Fe-Zn Fischer-Tropsch catalysts [Текст] / S. L. Soled, E. Iglesia, S. Miseo, B. A. DeRites, R. A. Fiato // Topics in Catalysis. – 1995. – Т. 2. – С. 193-205.

84. Özkara-Aydınoğlu, Ş. α -olefin selectivity of Fe-Cu-K catalysts in Fischer-Tropsch synthesis: Effects of catalyst composition and process conditions [Текст] / S. Özkara-Aydınoğlu, Ö. Ataç, Ö. F. Gül, Ş. Kınayyigit, S. Şal, M. Baranak, İ. Boz // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Т. 181. – С. 581-589.

85. Ngantsoue-Hoc, W. Fischer-Tropsch synthesis: activity and selectivity for Group I alkali promoted iron-based catalysts [Текст] / W. Ngantsoue-Hoc, Y. Zhang, R. J. O'Brien, M. Luo, B. H. Davis // Applied Catalysis A: General. – 2002. – Т. 236. – № 1-2. – С. 77-89.

86. Li, J. B., Sodium promoter on iron-based catalyst for direct catalytic synthesis of light alkenes from syngas [Текст] / J. B. Li, H. F. Ma, H. T. Zhang, Q. W. Sun, W. Y. Ying, D. Y. Fang // Fuel processing technology. – 2014. – Т. 125. – С. 119-124.

87. Ribeiro, M. C. Fischer–Tropsch synthesis: an in-situ TPR-EXAFS/XANES investigation of the influence of Group I alkali promoters on the local atomic and electronic structure of carburized iron/silica catalysts [Текст] / M. C. Ribeiro, G. Jacobs, B. H. Davis, D. C. Cronauer, A. J. Kropf, C. L. Marshall C. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – Т. 114. – № 17. – С. 7895-7903.

88. Cheng, K., Sodium-promoted iron catalysts prepared on different supports for high temperature Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / K. Cheng, V. V. Ordonsky, B. Legras, M. Virginie, S. Paul, Y. Wang, A. Y. Khodakov // Applied Catalysis A: General. – 2015. – Т. 502. – С. 204-214.

89. Zhai, P. Highly tunable selectivity for syngas-derived alkenes over zinc and sodium-modulated Fe₅C₂ catalyst [Текст] / P. Zhai, C. Xu, R. Gao, X. Liu, M. Li, W. Li, X. Fu, C. Jia, J. Xie, M. Zhao, X. Wang, Y. W. Li, Q. Zhang, X. D. Wen, D. Ma // Angewandte chemie. – 2016. – Т. 128. – № 34. – С. 10056-10061.

90. Choi, Y. H. Sodium-containing spinel zinc ferrite as a catalyst precursor for the selective synthesis of liquid hydrocarbon fuels [Текст] / Y. H. Choi, E. C. Ra, E. H. Kim, K. Y. Kim, Y. J. Jang, K. N. Kang, S. H. Choi, J. H. Jang, J. S. Lee // ChemSusChem. – 2017. – Т. 10. – № 23. – С. 4764-4770.

91. Yang, S. Linear α -olefin production with Na-promoted Fe–Zn catalysts via Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / S. Yang, S. Lee, S. C. Kang, S. J. Han, K. W. Jun, K. Y. Lee, Y. T. Kim // RSC advances. – 2019. – Т. 9. – № 25. – С. 14176-14187.

92. Shi, B. Explanations of the formation of branched hydrocarbons during fischer–tropsch synthesis by alkylidene mechanism [Текст] / B. Shi, L. Wu, Y. Liao, C. Jin, A. Montavon // Topics in Catalysis. – 2014. – Т. 57. – С. 451-459.

93. Maitlis, P. M. The role of electrophilic species in the Fischer–Tropsch reaction [Текст] / P. M. Maitlis, V. Zanolli // Chemical communications. – 2009. – № 13. – С. 1619-1634.

94. Maitlis, P. M., Towards a chemical understanding of the Fischer–Tropsch reaction: alkene formation [Текст] / P. M. Maitlis, R. Quayum, H. C. Long, M. L. Turner // Applied Catalysis A: General. – 1999. – Т. 186. – № 1-2. – С. 363-374.

95. Dictor, R. A. Fischer-Tropsch synthesis over reduced and unreduced iron oxide catalysts [Текст] / R. A. Dictor, A. T. Bell // Journal of Catalysis. – 1986. – Т. 97. – № 1. – С. 121-136.

96. Moulijn, J. A. Catalysis: an integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis. [Текст] / J. A. Moulijn, P. W. N. M. van Leeuwen, R. A. van Santen // Elsevier. – 1993. – Т. 79.

97. Madon, R. J. Primary and secondary reaction pathways in ruthenium-catalyzed hydrocarbon synthesis [Текст] / R. J. Madon, S. C. Reyes, E. Iglesia // The Journal of Physical Chemistry. – 1991. – Т. 95. – № 20. – С. 7795-7804.

98. Madon, R. J. The importance of olefin readsorption and H₂/CO reactant ratio for hydrocarbon chain growth on ruthenium catalysts [Текст] / R. J. Madon, E. Iglesia // Journal of catalysis. – 1993. – Т. 139. – № 2. – С. 576-590.

99. Shi, B. Mechanism of the isomerization of 1-alkene during iron-catalyzed Fischer–Tropsch synthesis [Текст] / B. Shi, R. J. O'Brien, S. Bao, B. H Davis // Journal of Catalysis. – 2001. – Т. 199. – № 2. – С. 202-208.

100. Anderson, R. B. Physical chemistry of the Fischer-Tropsch synthesis. [Текст] / R. B. Anderson // Bureau of Mines. – 1959.

101. Yates, I. C. Hydrocarbon selectivity from cobalt Fischer-Tropsch catalysts [Текст] / I. C. Yates, C. N. Satterfield // Energy and fuels. – 1992. – Т. 6. – № 3. – С. 308-314.

102. Dancuart, L. P. Processing of primary Fischer-Tropsch products [Текст] / L. P. Dancuart, R. De Haan, A. De Klerk // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2004. – Т. 152. – С. 482-532.

103. [Электронный ресурс] URL:
<https://chemicals.sasol.com/products/alpha-olefins> (дата обращения: 28.03.2025)
104. Shubkin R. L. Lubricant. пат. 4218330 США. – 1980.
105. Darden J. W., Marquis E. T., Watts Jr L. W. Co-catalyst for use with boron trifluoride in olefin oligomerization. пат. 4400565 США. – 1983.
106. Cupples B. L., Heilman W. J., Kresge A. N. Method of making alpha-olefin oligomers. пат. 4045508 США. – 1977.
107. Theriot K. J. Olefin oligomerization with BF₃ alcohol alkoxylate co-catalysts. пат. 5068487 США. – 1991.
108. Akatsu M., Miyaji S., Kawamura T. Process for producing olefin oligomer. пат. 5191140 США. – 1993.
109. Brennan J. A. Polymerization of olefins with BF₃. пат. 3382291 США. – 1968.
110. Kumar G., Davis M. A. Oligomerization of alpha-olefin. пат. 5196635 США. – 1993.
111. Sun, H. Supported Al–Ti bimetallic catalysts for 1-decene oligomerization: Activity, stability and deactivation mechanism [Текст] / H. Sun, B. Shen, D. Wu, X. Guo, D. Li // Journal of catalysis. – 2016. – Т. 339. – С. 84-92.
112. Ho S. C., Wu M. M. Alpha-olefin oligomerization using supported metal halide catalysts. пат. 5451704 США. – 1995.
113. Kramer, A. I., Surana, P., Nandapurkar, P. J., Yang, N. High viscosity polyalphaolefins based on 1-hexene, 1-dodecene and 1-tetradecene. пат. 7547811 США. – 2009.
114. Ray, S. S., Sarin, R., Tuli, D. K., Rai, M. M., Ghosh, S., Bhatnagar, A. K., Yanjarappa, M. J. G. Process for the preparation of supported aluminium chloride catalyst containing organo aluminium compound. пат. 6096678 США. – 2000.
115. Ray, S. S., Sarin, R., Tuli, D. K., Rai, M. M., Ghosh, S., Bhatnagar, A. K., Yanjarappa, M. J. G. Process for oligomerisation of alpha-olefins. пат. 6002060 США. – 1999.

116. Sun, H. Supported Al–Ti bimetallic catalysts for 1-decene oligomerization: Activity, stability and deactivation mechanism [Текст] / H. Sun, B. Shen, D. Wu, X. Guo, D. Li // Journal of catalysis. – 2016. – Т. 339. – С. 84-92.
117. Wu M. M. High viscosity index synthetic lubricant compositions. пат. 4827064 США. – 1989.
118. Wu M. M. Molecular weight control of olefin oligomers. пат. 5264642 США. – 1993.
119. Johnson, I. D., Kirker, G. W., Landis, M. E., Wu, M. M. Oligomerization of alpha-olefins over layered silicate compositions containing pillars of silica and group VIB metal oxide. пат. 5243114 США. – 1993.
120. Loveless F. C. Catalytic poly alpha-olefin process. пат. 4642410 США. – 1987.
121. Sanderson J. R., Knifton J. F., Marquis E. T. Process for oligomerizing olefins using halogen-free titanium salts or halogen-free zirconium salts on clays. пат. 5146030 США. – 1992.
122. Beach D. L., Bercik P. G., Morganson N. E. Alpha-olefin oligomers useful as base stocks and viscosity index improvers, and lubricating oils containing same. пат. 5177276 США. – 1993.
123. Sarin, R., Ray, S. S., Tuli, D. K., Rai, M. M., Ghosh, S., Bhatnagar, A. K. Catalyst for oligomerization of alpha-olefins. пат. 5922636 США. – 1999.
124. Huang, Q. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler–Natta catalyst [Текст] / Q. Huang, L. Chen, L. Ma, Z. Fu, W. Yang // European polymer journal. – 2005. – Т. 41. – № 12. – С. 2909-2915.
125. Sinn, H. “Living polymers” on polymerization with extremely productive Ziegler catalysts [Текст] / H. Sinn, W. Kaminsky, H. J. Vollmer, R. Wold // Angewandte Chemie International Edition in English. – 1980. – Т. 19. – № 5. – С. 390-392.

126. Dimaio, A. J., Baranski, J. R., Bludworth, J. G., Gillis, D. J. Process for producing liquid polyalphaolefin polymer, metallocene catalyst therefor, the resulting polymer and lubricant containing same. пат. 6858767 CIIIA. – 2005.
127. Ray, S. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes [Текст] / S. Ray, P. V. C. Rao, N. V. Choudary // Lubrication Science. – 2012. – Т. 24. – № 1. – С. 23-44.
128. DiMaio A., Matan T. P. Process for the oligomerization of α -olefins having low unsaturation, the resulting polymers, and lubricants containing same. пат. 6713582 CIIIA. – 2004.
129. Mihan S. Method for alpha-olefin trimerization. пат. 7279609 CIIIA. – 2007.
130. Wu, M. M. S., Jackson, A., Vann, W. D., Carey, J. T., Yang, N., & Ho, S. C. H HVI-PAO in industrial lubricant and grease compositions. пат. 8399390 CIIIA. – 2013.
131. Knowles, D. C., Fabian, J. R., Kosover, V. V., Ferrarotti, S., Fox, E. B., & DeBlase, F. Polyalphaolefins and processes for forming polyalphaolefins. пат. 7880047 CIIIA. – 2011.
132. Fujita H. Transmission fluid composition. пат. 8268762 CIIIA. – 2012.
133. Kissin, Y. V. Post-oligomerization of α -olefin oligomers: A route to single-component and multicomponent synthetic lubricating oils [Текст] / Y. V. Kissin, F. C. Schwab // Journal of Applied Polymer Science. – 2009. – Т. 111. – № 1. – С. 273-280.
134. Hope K. D., Driver M. S., Harris T. V. High viscosity polyalphaolefins prepared with ionic liquid catalyst. пат. 6395948 CIIIA. – 2002.
135. Hope K. D., Stern D. A., Twomey D. W. Method for manufacturing ionic liquid catalysts. пат. 6984605 CIIIA. – 2006.
136. Elomari S., Krug R. Process for making and composition of superior lubricant or lubricant blendstock. пат. 7572944 CIIIA. – 2009.
137. Elomari S., Krug R. Process for making and composition of superior lubricant or lubricant blendstock. пат. 7572944 CIIIA. – 2009.

138. Hogg, J. M. Borenum ionic liquids as alternative to BF_3 in polyalphaolefins (PAOs) synthesis [Текст] / J. M. Hogg, A. Ferrer-Ugalde, F. Coleman, M. Swadźba-Kwaśny //ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Т. 7. – № 17. – С. 15044-15052.

139. Ding, H. Study on preparation process of lubrication from 1-decene with acidic ionic liquid catalyst [Текст] / Ding H., Zhang B. Y., Liu J. //Petroleum science and Technology. – 2009. – Т. 27. – № 17. – С. 1919-1925.

140. Tabrizi, M. The effect of ionic liquid containing AlCl_3 catalytic systems on the microstructure and properties of polyalphaolefin based lubricants [Текст] / M. Tabrizi, N. Bahri-Laleh, S. Sadjadi, M. Nekoomanesh-Haghighi //Journal of Molecular Liquids. – 2021. – Т. 335. – С. 116299.

141. Miller S. J., Harris T. V., Krug R. R. Process for making a lube base stock from a lower molecular weight feedstock using at least two oligomerization zones. пат. 6686511 США. – 2004.

142. Могилевич, М. М. Окислительная полимеризация винильных мономеров [Текст] / М. М. Могилевич //Успехи химии. – 1979. – Т. 48. – №. 2. – С. 362-386.

143. Khan, E. H., N-Hydroxyphthalimide-Mediated Oxidation of Styrene by Molecular Oxygen [Текст] / E. H. Khan, S. Pal, P. De //Macromolecular Chemistry and Physics. – 2013. – Т. 214. – № 19. – С. 2181-2188.

144. Opeida, I. O. The oxidative polymerization of vinyl monomers in the presence of N-hydroxyphthalimide [Текст] / I. O. Opeida, O. V. Kushch, M. O. Kompanets, Y. E. Litvinov, O. O. Zosenko, A. N. Shendrik //ChemistrySelect. – 2019. – Т. 4. – № 40. – С. 11826-11832.

145. Nanda, A. K. Catalytic oxidative polymerization of vinyl monomers using cobalt phthalocyanine complex and an exploratory investigation on the polymerization of vinyl acetate [Текст] / A. K. Nanda, K. Kishore //Macromolecules. – 2001. – Т. 34. – № 6. – С. 1558-1563.

146. Нарочный, Г. Б. Бифункциональный кобальтовый катализатор для синтеза низкозастывающего дизельного топлива методом Фишера–Тропша–

от разработки к внедрению. Часть 3. Опыт промышленной реализации технологии приготовления [Текст] / Г. Б. Нарочный, И. Н. Зубков, А. П. Савостьянов, И. Х. Аллагузин, С. А. Лавренов, Р. Е. Яковенко // Катализ в промышленности. – 2024. – Т. 24. – №. 1. – С. 34-43.

147. Yakovenko, R. E. Selective Synthesis of a Gasoline Fraction from CO and H₂ on a Co-SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃ Catalyst [Текст] / R. E. Yakovenko, G. B. Narochnyi, I. N. Zubkov, E. A. Bozhenko, Y. V. Kataria, R. D. Svetogorov, A. P. Savost'yanov // Catalysts. – 2023. – Т. 13. – № 9. – С. 1314.

148. Kataria, Y. V. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins by Radical Initiation Method for Synthesizing Poly Olefin Base Oils [Текст] / Y. V. Kataria, V. P. Kashparova, V. A. Klushin, O. P. Papeta, R. E. Yakovenko, I. N. Zubkov // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2024. – Т. 19. – № 3. – С. 539-547.

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

150. Катария, Я. В. Окислительная олигомеризация синтетической фракции углеводородов синтеза Фишера–Тропша [Текст] / Я. В. Катария, В. А. Клушин, В. П. Кашпарова, А. В. Сотников, Р. Е. Яковенко, А. П. Савостьянов, И. Н. Зубков // Катализ в промышленности. – 2025. – Т. 25. – №. 1. – С. 66-73.

151. Kataria, Y. V. Получение основ полиальфаолефиновых масел из CO и H₂ по методу Фишера–Тропша. Часть 1. Олигомеризация синтетической бензиновой фракции, обогащенной алкенами по радикальному механизму [Текст] / Y. V. Kataria, V. P. Kashparova, V. A. Klushin, M. A. Zubkova,

R. E. Yakovenko, I. N. Zubkov //Известия высших учебных заведений. Серия «химия и химическая технология». – 2025. – Т. 68. – №. 4. – С. 73-82.

152. Kataria, Y. V. Oxidative Oligomerization of Fischer–Tropsch Internal Olefins Catalyzed by Metal Octoates of s, p and d Block Elements [Текст] / Y. V. Kataria, S. A. Lavrenov, E. Y. Yakovenko, V. A. Klushin, R. E. Yakovenko, V. P. Kashparova, I. N. Zubkov // Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis. – 2025. – Т. 20. – № 3. – С. 403-410.

153. Buback, M. Termination kinetics of free-radical polymerization of styrene over an extended temperature and pressure range [Текст] / M. Buback, F. D. Kuchta //Macromolecular Chemistry and Physics. – 1997. – Т. 198. – № 5. – С. 1455-1480.

154. Cowley, M. Oligomerisation of alkenes by radical initiation [Текст] / M. Cowley //Organic process research & development. – 2007. – Т. 11. – № 2. – С. 286-288.

155. Kamachi, M. Influence of solvent on free radical polymerization of vinyl compounds [Текст] / M. Kamachi //Polymerization Processes. – 2005. – С. 55-87.

156. Matyjaszewski, K. Handbook of radical polymerization. – New York [Электронный ресурс] / K. Matyjaszewski, T. P. Davis //Wiley-Interscience, 2002. – Т. 922. – URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/0471220450> (дата обращения: 31.03.2025)

157. Сотников, А. В. Синтез циркониевых сиккативов (обзор) [Текст] / А. В. Сотников, В. М. Стоянов // Известия высших учебных заведений Северо-Кавказский регион. Технические науки – 2021. – Т. 209. №. 1. – С. – 78-84.

158. Ginell, R. On the Kinetics of Polymerization Reactions. II. Second and Combined First and Second Order Initiation Reactions. Mutual Stabilization of Growing Chains1 [Текст] / R. Ginell, R. Simha //Journal of the American Chemical Society – 1943. – Т. 65. – № 4. – С. 715-727.

159. [Электронный ресурс] URL: <https://tatneft-maslo.narod.ru/files/production.html> (дата обращения: 31.03.2025)

160. [Электронный ресурс] URL: <https://taif-lubricants.ru/pao/pao/> (дата обращения: 31.03.2025)
161. [Электронный ресурс] URL: <https://www.exxonmobilchemical.com> (дата обращения: 31.03.2025)
162. [Электронный ресурс] URL: <https://buoyancyimrex.com>. (дата обращения: 31.03.2025)
163. Макарян, И. А. Рыночный потенциал промышленных технологий получения синтетических основ моторных масел [Текст] / И. А. Макарян, И. В. Седов //Российский химический журнал. – 2020. – Т. 64. – №1. – С. 93-112.
164. [Электронный ресурс] URL: <https://www.cpchem.com/what-we-do/solutions/polyalphaolefins/products/synfluidr-pao-5-cst> (дата обращения: 01.04.2025)
165. [Электронный ресурс] URL: <https://ngn-oil.ru/NGN-A-LINE-0W-30-PAO.html> (дата обращения: 01.04.2025)
166. Mandai H, Ukigai T, Tominaga A, Sato M, Method for preparation of polyolefin oil. пат. 4031159 США. – 1977.

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Северо-Кавказский
экспертный центр»
Собчинский А.И.


М.П.
«01» 09 2025 г.

Акт внедрения результатов

диссертационной работы Катария Яш Виджай
на тему «СИНТЕЗ ОСНОВ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ПУТЕМ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ПО
ФИШЕРУ-ТРОПШУ»,

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по
специальности 1.4.7. Высокомолекулярные соединения
в ООО «Северо-Кавказский экспертный центр»

Разработанные научно обоснованные технологические решения, представленные в диссертационной работе Катария Яш Виджай, по олигомеризации внутренних и терминальных алкенов, содержащихся в синтетических углеводородных фракциях, могут быть использованы при модернизации и развитии новых технологий и продуктов, прежде всего, высококачественных смазочных материалов с использованием полученных основ синтетических полиолефиновых масел, а также топливных смесей с улучшенными характеристиками горения и экологии, и специальных добавок для полимеров.

Проведение экспертизы релевантности заложенных подходов и решений используемых при разработке принципиальной технологической схемы производства основ полиолефиновых масел из непредельных углеводородов синтеза Фишера-Тропша с описанием оборудования; используемых сырьевых и технологических материальных потоков показало, что разработанные в диссертации технологические основы могут быть использованы для безопасного применения при получении основ синтетических полиолефиновых масел путем радикальной и окислительной олигомеризации олефинов синтеза Фишера-Тропша.

Полученные результаты могут быть использованы при разработке проектной документации на техническое перевооружение объектов нефтехимии.

Зам. директора
по научно-технической работе


Е.А. Боженко



УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебно-методической
работе ЮРГПУ (НПИ)
Овчинников П. В.
«29» 08 2025 г.

АКТ

о внедрении результатов кандидатской диссертации Катария Яш Виджай на тему
«Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов,
полученных по Фишеру-Тропшу»

Комиссия в составе:

председатель комиссии: декан технологического факультета ЮРГПУ (НПИ),
к.т.н., доцент, Александров Андрей Анатольевич;

члены комиссии: заведующий кафедрой «Химические технологии», д.т.н., доцент
Липкин Михаил Семенович, доцент кафедры «Химические технологии», к.т.н.
Котенко Наталья Петровна

составили настоящий акт о том, что результаты, полученные в диссертации Катария Яш Виджай на тему «Синтез основ полиолефиновых масел путем олигомеризации олефинов, полученных по Фишеру-Тропшу», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук использованы в учебном процессе при подготовке бакалавров и магистров по направлениям 18.03.01 и 18.04.01 «Химическая технология» на кафедре «Химические технологии» по дисциплинам «Химия высокомолекулярных соединений», «Общая химическая технология полимеров» и «Технология полимеров».

Председатель комиссии, декан ТФ,
к.т.н., доцент

Александров А.А.

Члены комиссии:

Заведующий кафедрой ХТ, д.т.н., доцент

Липкин М.С.

Доцент кафедры ХТ, к.т.н.

Котенко Н.П.