

0-777339

На правах рукописи

ЯРУЛЛИН РАФИНАТ САМАТОВИЧ

**РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ, ПРОМЫШЛЕННАЯ
РЕАЛИЗАЦИЯ И РАЗВИТИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ
КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ
СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГООЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ
НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

02.00.06 – высокомолекулярные соединения

Автореферат

**диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук**

Казань – 2009

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский государственный технологический университет» (ГОУ ВПО «КГТУ»)

Научный консультант: доктор химических наук, профессор
Матковский Петр Евгеньевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Берлин Александр Александрович

доктор химических наук, профессор
Хаджиев Саламбек Наирович

доктор химических наук, профессор
Харлампиди Харлампий Эвклидович

Ведущая организация: Институт органической химии
имени Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

Защита состоится 17 мая 2009 г. в 10 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.01 при ГОУ ВПО «Казанский государственный технологический университет» по адресу: 420015, г. Казань, ул. К.Маркса, 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Казанского государственного технологического университета

Автореферат разослан 4 мая 2009 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000547553

Ученый секретарь
диссертационного совета

Черезова

Е.Н. Черезова

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Синтетические смазочные масла являются одними из важнейших продуктов народного хозяйства, поскольку они обеспечивают работоспособность машин и механизмов, особенно в условиях, когда минеральные масла неприменимы, т.е. в экстремальных условиях в широком интервале температур, при контакте с окислителями и агрессивными жидкостями и т.д.

Традиционно применяемые минеральные масла во многих случаях уже не соответствуют современным техническим требованиям эксплуатации многих видов новой техники. Рядом зарубежных фирм (Chevron, Mobil, Shell, Esso, Amoco) разработаны и реализованы в промышленном масштабе процессы получения синтетических полимер-олигомерных смазочных масел, успешно эксплуатирующихся при температурах от минус 70 до плюс 290 °С.

Срок эксплуатации синтетических смазочных материалов (изопарафиновых, нафтеновых, ароматических, полиэфирных и т.д.) может достигать 8-10 тысяч часов, а олигомерных масел - 500-2000 часов. Широкое применение получили синтетические полиальфаолефиновые масла (ПАОМ), объемы производства которых постоянно растут, и в настоящее время мировое производство ПАОМ превышает 400 тыс. тн в год.

В России в конце 80-х годов 20 века в ОАО «Нижекамскнефтехим» было пущено промышленное производство альфа-олефинов (α -олефинов), в том числе и фракций C_8 , C_{10} , являющихся превосходным сырьем для синтеза ПАОМ. Однако до последнего времени ПАОМ в России не выпускались, тогда как особое значение низкозастывающие смазочные масла имеют для северного региона с суровыми климатическими условиями.

В этой связи настоящее исследование, посвященное разработке научно-практических основ современной конкурентоспособной промышленной технологии получения олигоолефиновых масел высокотехнического назначения, представляется весьма актуальным.

Цель и основные задачи работы. Целью настоящей работы является разработка научных основ и промышленная реализация каталитических процессов получения синтетических олигоолефиновых масел на основе нефтяного и не нефтяного сырья. Для достижения этой цели в настоящей работе решались следующие задачи:

- обобщение достижений и выявление проблем в области разработки научных основ новых каталитических процессов получения масел для транспорта, сырья для энергетики и продуктов нефтехимии из не нефтяного сырья;

- разработка научных основ процесса получения синтетических олигодеценовых масел;

- разработка научных основ новых селективных каталитических процессов получения индивидуальных высших альфа-, «внутренних-» и изоолефинов C_4 , C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} и C_{14} – сырья для получения полиальфаолефинов (ПАО), полиалкилбензолов (ПАБ), линейных алкилбензолов (ЛАБ) и других нефтехимических продуктов;

- разработка научных основ двухстадийного процесса получения децена-1 и других альфа-олефинов из растительных масел низкой пищевой ценности;

- разработка технологического оформления и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодеценовых масел.

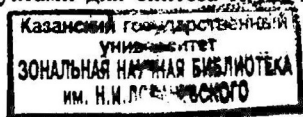
Научная новизна. Разработаны научные основы селективных каталитических процессов получения ряда синтетических олигоолефиновых масел, высших моно- и полиалкилбензолов, высших альфа-, «внутренних-» и изоолефинов C_4 - C_{14} , биодизельного топлива и глицерина на основе нефтяного и растительного сырья.

Впервые проведено систематическое исследование закономерностей олигомеризации олефинов от C_4 до C_{14} в присутствии широкого ряда оригинальных высокоактивных каталитических систем катионной полимеризации, включающих высокодисперсный металлический алюминий, активатор алюминия и сокатализатор.

Установлено, что в присутствии разработанных каталитических систем перед вхождением в олигомерный продукт децен-1 изомеризуется в смесь всех теоретически возможных позиционных и геометрических изомеров (цис- и транс-деценов -2,-3,-4 и -5), что приводит к получению высокоразветвленных олигодеценов с небольшой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением, имеющих температуры застывания от минус 60 до минус 70°C и содержащих одну двойную связь в каждой молекуле.

Выявлено, что наличие металлического алюминия в составе каталитической системы позволяет осуществить дехлорирование нежелательных побочных продуктов - хлоролигоолефинов, непосредственно в процессе олигомеризации.

Установлено, что под действием разработанных катализаторов в зависимости от мольного соотношения децен-1: ароматический углеводород при олигомеризации децена-1 в присутствии бензола или толуола образуются моно-, ди- и тридецилбензолы, являющиеся исходными продуктами для синтеза ПАБ, присадок,



синтетическими полиалкилароматическими маслами, теплоносителями, пластификаторами.

Выявлены закономерности и постадийный механизм метатезиса гексена-1 в децен-5 на оригинальных доступных нанесенных катализаторах (WCl_6/SiO_2-MeR_4 ; MoO_3/SiO_2 или $MoO_3/Al_2O_3-R_nAlCl_{3-n}$), особенностью которого является протекание побочных реакций изомеризации альфа- и внутренних олефинов, соматетезиса и т.д., обусловленное бифункциональной металл-карбен-гидридной природой активных центров.

Установлены закономерности, катализаторы и механизмы двухстадийного процесса получения децена-1 и других олефинов, дизельного топлива и глицерина из растительных масел, заключающегося в переэтерификации растительных масел метанолом с последующим этенолизом метиловых эфиров насыщенных и ненасыщенных кислот.

Практическая значимость. Создана современная высокотехнологичная, конкурентоспособная технология получения ПАОМ, основанная на использовании разработанных эффективных катализаторов катионной олигомеризации децена-1 и его изомеров.

Разработан и внедрен в эксплуатацию турбулентный трубчато-щелевой реактор для осуществления высокотермических химических процессов.

Разработана технологическая схема производства синтетических олигодещеновых масел, которая реализована в ОАО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-ойл», а также принципиальная технологическая схема процесса получения моно- и полиалкилбензолов. Разработанный процесс по полной технологической схеме отработан на опытных установках.

Подготовлены исходные данные для технико-экономического обоснования (ТЭО), базовых и рабочих проектов новых процессов получения олигодещеновых масел, а также моно- и полиалкилбензолов.

В процессе опытной отработки процесса наработаны представительские партии ПАОМ, комплекс свойств которых соответствует мировым стандартам.

В 2003 году в г. Нижнекамске по разработанной технологии пущен первый в России завод синтетических олигодещеновых масел разнообразного назначения мощностью 10 000 тонн в год. Это позволило обеспечить автомобильный, авиационный, спецтранспорт и другие отрасли народного хозяйства широким ассортиментом отечественных низкозастывающих синтетических олигодещеновых масел.

Личный вклад автора. Автор диссертации принял участие в формулировке идей и планов исследований по теме диссертации; в обсуждении, обработке и описании результатов исследований; в организации и проведении опытной отработки процесса получения основ синтетических олигодеценовых масел; в организации инвестирования промышленной реализации процесса получения синтетических олигодеценовых масел; в разработке ТЭО, базового и рабочего проектов этого процесса и в основных этапах ее реализации в промышленности России; в организации работы по развитию сырьевой базы, тиражированию и коммерциализации технологии и продуктов процессов получения синтетических олигоолефиновых и полиалкилароматических масел разнообразного назначения, а также процесса получения высших олефинов из растительных масел низкой пищевой ценности.

Апробация работы. Материалы диссертации докладывались на пятнадцати международных и российских конференциях.

Публикации по диссертации. По теме диссертации в соавторстве опубликовано более 50 работ, в числе которых 11 монографий и обзоров, 16 статей, в том числе по перечню ВАК – 7, 16 тезисов докладов и 6 патентов РФ.

На защиту выносятся результаты разработки научных основ и промышленной реализации каталитических процессов получения синтетических олигоолефиновых масел на основе нефтяного и не нефтяного сырья.

Объем и структура диссертации. Работа изложена на 295 стр., содержит 61 рис., 59 табл. и перечень литературы из 260 наименований, состоит из введения, пяти глав, выводов, списка использованных источников, приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОДЕЦЕНОВЫХ МАСЕЛ

Олигомеризация децена-1, в реализованных в промышленности мировых технологиях, производится под действием многокомпонентных катализаторов, включающих трёхфтористый бор. Такие катализаторы характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и являются, в высшей степени, физиологически опасными. Олигомеризацию олефинов C_6 - C_{14} под действием этих катализаторов осуществляют при температурах 20-90°C в массе в течение 2-5 часов с выходами в пределах от 30 до 70 мас. %.

Для обеспечения возможности повышения выхода целевых низкомолекулярных фракций олигодеценов (ди-, три- и тетрамеров децена-1) и разветвлённости цепи олигомеров децена-1, снижения температуры их застывания и уменьшения содержания органически связанного хлора в олигодеценах, в ходе данного исследования разработано пять вариантов оригинальных высокоактивных катионных каталитических систем:

- $(C_2H_5)_{1,5}AlCl_{1,5}$ (ЭАСХ) – NiX_2 – $(CH_3)_3CCl$ (ТБХ) (I);
- ЭАСХ – $C_2H_5OCH_2CH_2OH$ – ТБХ (II);
- Al различных марок – активатор Al – ТБХ (III);
- Al – HCl – ТБХ (IV);
- Al – ТБХ (V).

Разработанные каталитические системы в исходном состоянии включают: 1) алюминий в виде дисперсных сферических или плоских частиц со среднеэквивалентным диаметром от 0,1 до 40 мкм; 2) активатор алюминия, в качестве которого можно использовать трёххлористый алюминий ($AlCl_3$), этилалюминийдихлорид (ТЭА), ЭАСХ или триэтилалюминий в количестве от 0.01 до 25 мас. % в расчёте на алюминий, а также третбутилхлорид (ТБХ), аллил-хлорид (АХ), бензилхлорид (БХ), децилхлорид (ДХ) и HCl; 3) сокатализатор - хлорорганическое соединение RCl, в котором R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил.

Новейшая каталитическая система (V) содержит: 1) металлический алюминий с размером частиц 4 – 40 мкм; 2) хлорорганическое соединение (ТБХ, БХ, ДХ).

Под действием данных систем и известной системы ЭАСХ – ТБХ, при температурах 20-150°C и атмосферном давлении высокая (более 95 мас. %) конверсия децена-1 в олигодецены в оптимальных условиях достигается в течение 8-120 мин.

Применение этих каталитических систем, в сочетании со специально разработанным трубчато-щелевым реактором олигомеризации, позволило комплексно решить основные проблемы получения олигодеценовых масел:

- осуществить процесс олигомеризации децена-1 в среде самого децена;
- регулировать фракционный состав, строение и свойства продуктов олигомеризации;
- расширить сырьевую базу производства и уменьшить себестоимость синтетических масел путем вовлечения в переработку индивидуальных и смесей олефинов от пропилена до тетрадецена (табл. 1).

Таблица 1. Физико-химические свойства не гидрированных и не фракционированных смесей олигоолефинов, полученных олигомеризацией различных олефинов под действием не модифицированных базовых катнионных аллюминийорганических катализаторов (олигомеры 4 и 11 гидрированы, олигомер 13 - ароматизирован)

№ п/п	Мономер	$\frac{\text{CH}_3}{1000 \text{ CH}_2}$	[>C=C<], ммоль/г	M _n , г/моль	d ₄ ²⁰ , г/см ³	Климатическая вязкость, сСт.		Индекс вязкости	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С
						при 40°С	при 100°С			
1	Пропилен	2517	1.930	436	0.835	35.9	5.6	89	-47.0	130
2		2673	1.320	665	0.853	142.9	15.7	74	-30.0	160
3		2970	2.830	448	0.833	36.7	5.1	77	-56.0	120
4*		-	0.045	430	0.842	26.6	4.6	88	-53.0	-
5	Бутен-1	1159	2.100	457	0.840	179.3	14.5	73	-32.0	-
6		1230	1.390	711	0.856	311.2	40.1	69	-24.0	216
7		1540	1.760	592	0.849	122.1	11.3	73	-41.0	-
8	Бутеновая фракция	1468	2.730	380	-	11.0	2.75	87	-68.0	-
9		1045	1.680	610	-	340.9	23.7	89	-26.0	-
10		-	2.000	500	0.842	187.4	17.2	98	-45.0	120
11*		1250	0.046	500	-	204.4	17.4	91	-43.0	124
12		-	2.890	364	0.858	92.5	9.8	81	-40.0	120
13**		-	0.020	450	-	78.8	10.0	48	-25.0	198
14	Гексен-1	1293	0.800	1130	0.857	167.4	19.67	122	-33.5	248
15		686-744	-	-	-	290.0	11.0	107	-50.0	180
16	Октен-1	465-475	1.650	600	0.835	296.0	24.0	114	-36.0	228
17		324-330	1.270	790	0.841	58.0	9.5	137	-50.0	196
19	Децен-5	480-512	2.030	493	0.790	48.6	6.8	116	-68.0	172
20		C ₁₂ -C ₁₄	215	0.720	1180	0.849	95.6	14.8	136	-28.5

Особенности олигомеризации децена-1 под действием новых катализаторов. Изучено влияние различных факторов на кинетические закономерности олигомеризации децена-1 и других олефинов под действием известных и оригинальных каталитических систем, на фракционный состав, строение и физико-химические свойства получаемых олигоолефинов. Выявлены особенности и оптимальные условия, получена информация о стадийном механизме катионной олигомеризации различных олефинов. Показано, что в ходе катионной олигомеризации:

- конверсия децена-1 в олигодецены в течение 60-120 мин. достигает 95-100 мас.%;
- под действием разработанных катализаторов (I-V) децен-1 перед вхождением в олигомерный продукт изомеризуется в смесь всех теоретически возможных позиционных и геометрических изомеров децена (особенно быстро под действием системы (I));
- изомеризованные децены образуют более разветвлённые, чем в случае децена-1 (и поэтому застывающие при более низких температурах), олигодецены (табл. 2, 3).

Таблица 2. Влияние природы мономера на разветвлённость олигоолефинов, полученных под действием катионных катализаторов

Олефин	СН ₂ /1000 СН ₂	
	по полосам 1380 и 1462 см ⁻¹	по полосам 720 и 1380 см ⁻¹
пропилен	2250-3100	-
бутен-1	1230-1540	-
гексен-1	690	744
октен-1	465	475
децен-1	324	330
децен-5	716	735

Таблица 3. Влияние природы мономера на некоторые физико-химические свойства олигодеценов, полученных под действием катионных катализаторов (Д-1 - децен-1; Д-5 - децен-5)

Свойства олигодеценов		ПАО-2		ПАО-4		ПАО-6	
		димер С ₁₀		тример С ₁₀		тетрамер С ₁₀	
		Д-1	Д-5	Д-1	Д-5	Д-1	Д-5
Вязкость, сСт	100°С	1.70	1.70	3.90	3.99	5.9	5.35
	40°С	5.10	5.02	16.9	18.76	30.5	27.3
Индекс вязкости		-	-	123	113	135	131
Плотность, г/мл		0.797	0.793	0.820	0.815	0.827	0.822
Т вспышки, °С		154	145	202	207	238	211
Т застывания, °С		-73	-90	-73	-76	-68	-72

Разработанные каталитические системы сочетают высокую активность, удельную производительность, селективность по целевым продуктам и универсальность по отношению к олефиновому сырью.

Процесс олигомеризации децена-1 по своей природе относится к числу термодинамически выгодных высоко-экзотермических полимеризационных процессов. Тепловой эффект реакции олигомеризации (Q) зависит от среднечисловой степени олигомеризации (P_n) и определяется уравнением: $Q = 22.4 (1 - 1/P_n)$ ккал/моль. Из приведенного уравнения видно, что в случае $P_n = 2$ (димеризация), $Q = 11.2$ ккал/моль; при $P_n = 3$ $Q = 14.9$; при $P_n = 4$ $Q = 16.8$ ккал/моль и т. д.

Из-за чрезвычайно высокой скорости реакции олигомеризации децена-1 под действием систем (I) и (II) процесс завершается в течение нескольких минут и при этом протекает в неизотермическом режиме. Особенно ярко неизотермичность процесса проявляется в крупногабаритных промышленных ёмкостных реакторах смешения непрерывного действия, в которых процесс локализуется в окрестностях зоны ввода катализатора и протекает в факельном режиме. Это приводит к образованию зон проскока мономера, снижению конверсии мономера за проход до 25-30 мас. %, расширению молекулярно-массового распределения продуктов и снижению удельной производительности ёмкостных реакторов. Теплосъём в таких реакторах оказывается неэффективным из-за того, что зона реакции не успевает распространиться до внутренних и внешних теплообменных поверхностей реактора. Для устранения указанных недостатков быстрый высокоэкзотермический процесс олигомеризации децена-1 под действием высокоактивных растворимых катионных каталитических систем ЭАСХ-ТБХ, (I) и (II) предложено проводить в турбулентном высокопроизводительном (до 10 тонн продукта с кубического метра реакционного объёма в час) малогабаритном трубчато-щелевом реакторе вытеснения оригинальной конструкции в изотермическом режиме при временах пребывания 3-10 минут. Трубчато-щелевой реактор для осуществления катионной олигомеризации олефинов выполнен в виде трубчатого реакционно-щелевого пространства с **внешним и внутренним охлаждением** реакционного пространства. Принципиальная схема продольного разреза разработанного трубчато-щелевого реактора приведена на рис. 1. Благодаря высокой поверхности теплообмена ($40-400 \text{ м}^2/\text{м}^3$ реакционного пространства) применение этого реактора позволяет осуществить процесс олигомеризации альфа-олефинов в устойчивом изотермическом режиме. Реактор спроектирован, изготовлен и эксплуатируется на Нижнекамском заводе синтетических

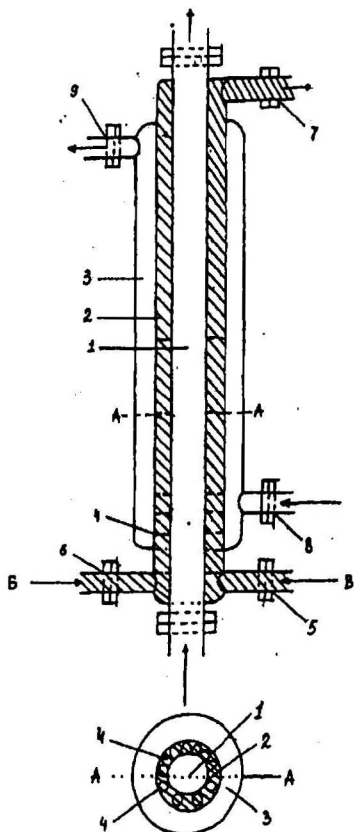


Рис. 1. Схема трубчато-щелевого реактора

1 - центральная труба с теплоносителем; 2 - реакционное пространство; 3 - рубашка с теплоносителем; 4 - турбулизатор; 5 - линия ввода раствора ЭАСХ в децене-1; 6 - линия ввода раствора ТБХ в децене-1; 7 - линия выгрузки олигомеризата; 8,9- линии входа и выхода теплоносителя; А ... А - сечение трубчато-щелевого реактора.

масел в Татарстане (четыре реактора с объемом реакционного пространства по 115 л, диаметром 0.5 м и высотой 4.0 м каждый). Показано, что четыре таких реактора обеспечивают производство 16000 т основ синтетических олигодещеновых масел в год.

Дехлорирование хлороллигодещенов в ходе олигомеризации под действием алюминия. Проведенные исследования показали, что все олигодещены, полученные под действием каталитических систем $Al - RCl$ при мольных соотношениях $RCVA1 \geq 3.0$ содержат до 0.75 мас. % (7555 ppm) хлора (табл. 4). В молекулы ди-, три-, тетрамеров и более высокомолекулярных олигомеров децена атомы хлора входят в актах обрыва цепи при присоединении анионов хлора из анионной части активного центра к карбокатиону. Присутствие хлора в олигодещенах, являющихся основой низкозастывающих (до минус $72^{\circ}C$) синтетических масел недопустимо, т.к. хлор вызывает коррозию оборудования и деталей транспортных средств в процессе использования олигодещеновых ПАОМ. Поэтому хлор необходимо удалить из основных фракций олигодещенов. В ходе исследования разработано четыре метода дехлорирования хлороллигодещенов, в том числе метод термического дегидрохлорирования при $300^{\circ}C$. Лучшим из них является дехлорирование хлороллигодещенов в ходе олигомеризации с помощью высокодисперсного алюминия, входящего в состав каталитических систем (III), (IV), (V) (табл. 4).

Таблица 4. Влияние марки А1 и мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}/\text{A1}$ в катализаторе А1 – ТБХ олигомеризации децена-1 на содержание органически связанного хлора в олигодеценах и на их фракционный состав.

Децен-1 = 0.1055 моль, время реакции 120 мин., $T = 120^\circ\text{C}$, $\text{A1} = 0.00133$ моль = 0.0665 моль/л.

№ Оп.	А1	ТБХ	ТБХ	S, мас. %	димер мас. %	тример мас. %	тетрамер мас. %	Хлор	
	марка	моль	А1					ppm	мас. %
1	ПА-4	0.007	5.00	98.6	54.5	36.9	8.5	-	-
2	ПА-4	0.004	3.00	100.0	43.4	32.9	12.8	1367	0.130
3	ПА-4	0.004	2.80	100.0	45.0	25.5	9.9	319	0.030
4	ПА-4	0.003	2.50	100.0	45.7	23.1	7.8	474	0.040
5	ПА-4	0.003	2.00	100.0	39.3	31.1	12.4	255	0.025
6	ПА-4	0.002	1.75	100.0	36.7	36.1	11.1	332	0.033
7	ПА-4	0.002	1.50	100.0	34.7	43.0	14.5	460	0.046
8	ПА-4	0.002	1.25	12.4	0.5	0.8	0.3	574	0.045
9	ПА-4	0.001	1.00	11.4	0	0.1	0	1580	0.150
10	ПА-1	0.004	3.00	100.0	30.8	37.9	11.5	2987	0.290
11	ПА-1	0.004	2.80	100.0	39.7	35.4	14.3	1869	0.180
12	ПА-1	0.003	2.50	100.0	37.6	33.2	10.0	287	0.028
13	ПА-1	0.003	2.00	100.0	44.3	15.6	4.8	474	0.047
14	ПА-1	0.002	1.75	100.0	39.7	24.6	7.8	452	0.045
15	ПА-1	0.002	1.50	100.0	42.7	24.9	5.0	514	0.051
16	ПА-1	0.002	1.25	100.0	48.5	17.0	4.0	585	0.058
17	ПА-1	0.001	1.00	100.0	45.5	23.5	6.9	334	0.033
18	ПА-1	0.001	0.75	100.0	35.4	23.4	7.0	398	0.039
19	ПАП-1	0.007	5.00	100.0	55.6	23.5	7.2	-	-
20	ПАП-1	0.004	3.00	100.0	50.7	22.0	6.6	4478	0.440
21	ПАП-1	0.004	2.80	100.0	39.7	20.2	5.4	6428	0.440
22	ПАП-1	0.003	2.50	100.0	51.3	15.6	3.8	2913	0.290
23	ПАП-1	0.003	2.00	96.5	32.8	12.1	1.1	2806	0.280
24	ПАП-1	0.002	1.75	100.0	43.6	24.3	7.5	2151	0.210
25	ПАП-1	0.002	1.50	100.0	51.2	22.1	6.4	1711	0.170
26	ПАП-1	0.002	1.25	100.0	52.7	21.4	6.1	1062	0.100
27	АСД-Т	0.007	5.00	100.0	52.6	26.8	3.4	5405	0.540
28	АСД-Т	0.004	3.00	100.0	48.7	22.6	4.2	335	0.033
29	АСД-Т	0.004	2.80	100.0	46.4	36.7	8.8	295	0.029
30	АСД-Т	0.003	2.50	100.0	32.1	25.4	6.8	247	0.025
31	АСД-Т	0.003	2.00	97.0	24.7	21.7	5.4	5380	0.530

Из совокупности экспериментальных данных следует, что оптимальные результаты по всем показателям процесса (конверсия, фракционный состав продуктов, содержание хлора в олигодеценах) при олигомеризации децена-1 получены под действием системы $\text{A1}_{\text{ПА-4}} + \text{ТБХ}$ при мольных соотношениях $\text{ТБХ}/\text{A1}_{\text{ПА-4}} = 1.5-2.0$ (табл. 4). При этих соотношениях ТБХ недостаточно для полного растворе-

ния присутствующего в системе алюминия. Часть алюминия в активированном состоянии остается нерастворенной в реакционной среде до полного завершения олигомеризации. Именно этот избыточный алюминий производит дехлорирование хлоролигодеченов, обеспечивая снижение содержания хлора в продуктах. Остающийся после дехлорирования алюминий вместе с продуктами олигомеризации в виде суспензии выводится из реактора. В процессе выделения отработанного катализатора из продуктов реакции методом водно-щелочной отмывки (NaOH) он превращается в водорастворимый алюминат натрия NaAlO_2 и также удаляется из олигомеризата.

Строение продуктов олигомеризации децена-1 и децена-5. В результате олигомеризации децена-1 по разработанной технологии образуются бесцветные олигомеры, представляющие собой высоко разветвлённые изопарафиновые углеводороды с невысокой молекулярной массой и узким молекулярно - массовым распределением, содержащие одну двойную связь в каждой молекуле олигомера. Некоторая часть молекул олигодеченов (от 1 до 10 мол. %) вместо двойных связей содержит атомы хлора.

Строение не превращенных деценов. Хроматографически и вакуумным высокотемпературным фракционированием установлено, что олигомеризат содержит не превращенные децены, димеры, тримеры и более высокомолекулярные олигомеры децена-1. Методами ИК спектроскопии, ПМР и ЯМР ^{13}C изучено строение всех выделенных из олигомеризата продуктов. Показано, что децен-1 в ходе олигомеризации под действием упомянутых катионных катализаторов частично, или полностью изомеризуется в смесь всех возможных позиционных (децен-2 : децен-3 : децен-4 : децен-5 = 1:1:1.4:0.7) и геометрических изомеров с внутренними связями $\text{CH}=\text{CH}$. Отношения *транс*- $\text{CH}=\text{CH}$ /*цис*- $\text{CH}=\text{CH}$ - в деценах-2, 3, 4 и 5 равны 2.93, 5.71, 4.61 и 3.75.

Строение димеров децена-1. Количественный анализ ИК спектров димеров децена-1 показывает, что мольное отношение фрагментов $\text{CH}_2 : \text{CH}_3 = 2.7\text{-}3.0$, а *транс*- $\text{CH}=\text{CH}/1000\text{CH}_2 = 11.4 - 12.1$. Эти результаты свидетельствуют о том, что в ходе олигомеризации актам роста цепи предшествовала изомеризация децена-1. Результаты определения строения димеров децена-1 методом ИК спектроскопии хорошо согласуются с данными исследования их методами ПМР и ЯМР ^{13}C .

Строение тримеров и более высокомолекулярных олигомеров децена-1. ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C спектры тримеров и более высокомолекулярных олигомеров

децена-1 по виду практически не отличаются от соответствующих спектров димеров децена-1. Структура всех исследованных фракций, а также исходного децена-1, определенное методом ПМР, приведено в табл. 5.

Таблица 5. Структура децена-1, непревращенного децена и фракций олигодеценов, определенное методом ПМР

Продукт	Мольное соотношение фрагментов в молекулах		
	CH ₃	CH ₂	CH
Децен-1	1	7.00	1.00
Непревращенные децены	1	3.46	1.00
Димеры деценов	1	2.94	0.62
Тримеры деценов	1	3.80	0.74
Высокомолекулярные олигодецены	1	5.18	0.86

Содержание хлора во фракциях олигодеценов. Методом химического анализа и рентгеновской флуоресцентной спектроскопии установлено, что все фракции олигодецена содержат хлор.

Димеры, тримеры и более высокомолекулярные олигомеры деценов после термического дегидрохлорирования содержат 10 - 16 м.д. атомов хлора.

Фракционный состав продуктов олигомеризации. Продукты, получаемые олигомеризацией децена-1 под действием катионных катализаторов, представляют собой смеси ди-, три-, тетра-, пента- и гексамеров децена-1. Типичные хроматограммы анализируемых образцов олигодеценов приведены на рис.2. Большая ширина и расщепление пиков на две или три перекрывающиеся компоненты указы-

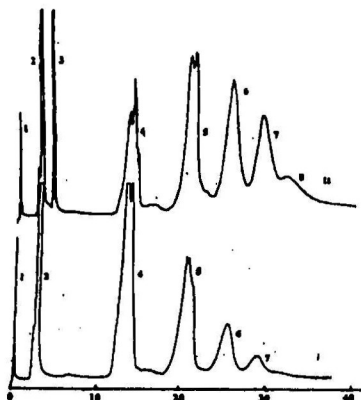


Рис. 2. Хроматограммы продуктов катионной олигомеризации децена-1, полученных под действием системы $(C_2H_5)_{1.5}AlCl_{1.5}-(CH_3)_3CCl$ в массе с конверсией децена-1 в продукты = 69.7 (I) и 92.2 мас. % (II).

Пики на хроматограммах:

- 1 - гексан,
- 2 - декан (плечо) и децен,
- 3 - стандарт (пентадекан),
- 4 - димеры деценов,
- 5 - тримеры деценов,
- 6 - тетрамеры деценов,
- 7 - пентамеры деценов,
- 8 - гексамеры деценов.

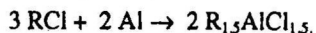
вают на образование в ходе олигомеризации нескольких структурных изомеров димеров, тримеров и более высокомолекулярных олигомеров деценов. Комбинацией методов озонлиза и гельпроникающей хроматографии (ГПХ) установлено, что под действием системы ЭАСХ-ТБХ образуются олигодецены, почти каждая молекула которых содержит одну двойную связь. Это следует из того, что значения M_n , вычисленные из данных озонлиза о мольном содержании двойных связей в 1 г олигомера, хорошо совпадают с результатами определения M_n методом ГПХ (табл. 6).

Таблица 6. Результаты анализа продуктов фракционирования (P=1-2 мм.рт.ст.) олигомеров бутена-1, полученных под действием системы ЭАСХ - ТБХ, методами озонлиза и ГПХ

№ фракции	Т _{выкип. фр.} °С	Выход фракции		[>C=C<]·10 ³ ммоль/г	M _n (м-д озонлиза)	ММР (метод ГПХ)		
		г	мас. %			M _w	M _n	γ
2	45-128	12.42	9.2	3.84	260	250	245	1.02
3	130-148	8.39	6.2	3.20	312	305	300	1.01
4	149-170	8.19	6.1	2.70	370	335	330	1.01
5	170-198	22.94	17.0	2.59	386	380	380	1.00
куб	>198	68.50	50.7	1.45	690	660	630	1.04

Стадийный механизм катионной олигомеризации олефинов под действием разработанных катионных катализаторов. Модельными экспериментами установлено, что ЭАСХ, Al и ТБХ сами по себе катализаторами олигомеризации децена-1 не являются. Катионные активные центры в системе Al – ТБХ появляются в результате глубокого взаимодействия Al с ТБХ.

Реакции алюминия с ТБХ ещё не изучены. В простейшем случае реакцию Al с RCl по аналогии с реакцией Гриньяра можно описать следующей схемой:



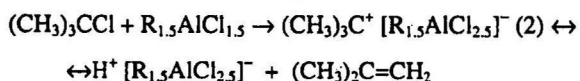
В след за этим происходит образование молекул карбониевой соли (1):



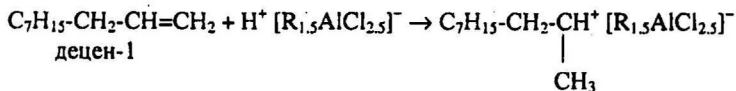
которые и являются активными центрами катионной олигомеризации олефинов.

Механизм реакций образования катионных активных центров, иницирования, изомеризации децена, роста, передачи, олигоалкилирования и обрыва цепи в процессе олигомеризации децена-1 представляется следующей упрощённой схемой:

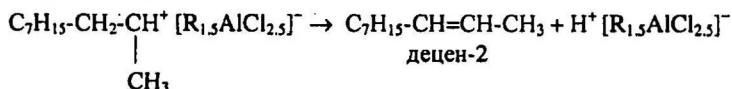
1. Образование катионных активных центров.



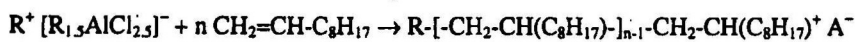
2. Инициирование олигомеризации децена-1 по правилу Марковникова:



3. Изомеризация децена-1:



4. Рост цепи:



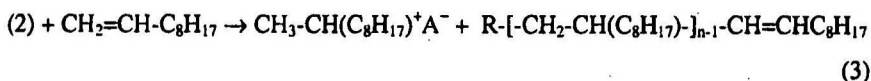
где A^- - это $[\text{R}_{1,5}\text{AlCl}_{2,5}]^-$

(2)

5. Спонтанное ограничение цепи:



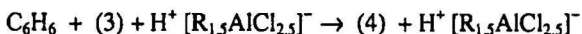
6. Передача цепи на децен-1:



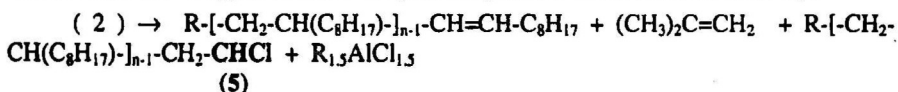
7. Передача цепи на C_6H_6 (олиго-алкилирование):



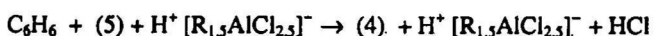
8. Алкилирование бензола олигоолефинами:



9. Внутримолекулярные обрывы цепи в результате взаимодействия карбокатиона с алкильной группой или с хлором в анионной части активного центра:



10. Алкилирование бензола монохлоролигоолефинами по реакции Фриделя Крафтса:



11. Соолигомеризация исходных олефинов с продуктами их изомеризации и олигомеризации.

Научные основы нового процесса получения ЛАБ и ПАБ. Собрана, проанализирована и систематизирована научно-техническая информация по проблеме получения ЛАБ и ПАБ. Разработаны и оптимизированы оригинальные каталитические системы катионного алкилирования бензола, толуола, дифенила и нафталина децен-1 и другими упомянутыми олефинами в высшие алкилароматические углеводороды. Разработанные каталитические системы включают высокодисперсный Al, активатор Al и сокатализатор – галоидорганическое соединение RCl (в котором R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил). Основные исследования выполнены на примере модельной системы децен-1 – бензол – Al – ТБХ.

Выяснен характер влияния различных факторов (марки Al, природы активатора, мольного соотношения RCl/Al в катализаторе (1.0-5.0), температуры 60-150°C, концентрации Al (0.02-0.08 моль/л), длительности реакции (60-120 мин.), природы ароматического углеводорода и мольного соотношения децен-1/бензол) на конверсию упомянутых олефинов в линейные моно- и полиалкилароматические углеводороды, соотношение ЛАБ/ПАБ в продуктах, содержание хлора, строение и физико-химические свойства ЛАБ и ПАБ.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОФОРМЛЕНИЯ И ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОЛИГОДЕЦЕНОВЫХ МАСЕЛ

В данной главе описаны этапы реализации процесса получения синтетических олигодецендовых масел мощностью 10 000 тонн масел в год в г. Нижнекамске.

Технологическое оформление процесса. Представленные во второй главе научные результаты явились основой для разработки нового процесса получения синтетических олигодецендовых масел.

Блок-схема разработанного и реализованного в г. Нижнекамске завода получения синтетических олигодецендовых масел приведена на рис. 3. В диссертации детально описаны характеристики и особенности функционирования всех стадий и узлов этого процесса.

Создание опытной и опытно-демонстрационной установок. Технология получения ПАОМ с использованием различных видов C₄-C₁₄ олефинсодержащего сырья (децен-1, линейные альфа-олефины C₁₂-C₁₄ и альфа-бутеновая фракция) обрабатывалась по полной технологической схеме на непрерывно действующей модульно-блочной опытной установке ИПХФ РАН производительностью 250 кг оли-

гомеров в сутки, а также в Сербии на демонстрационной, непрерывно действующей компьютеризованной модульно-блочной опытной установке производительностью 100 кг олигомеров в сутки.

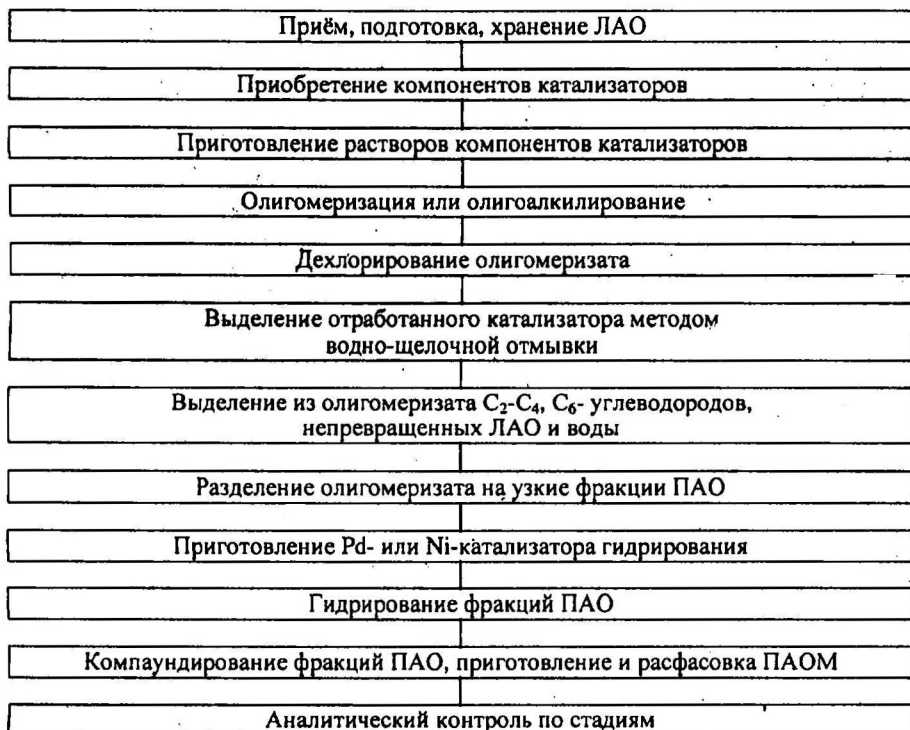


Рис. 3. Блок-схема процесса получения синтетических ПАОМ

Отработка процесса на опытных установках, наработка и аттестация основных продуктов у потребителей. В результате опытной отработки технологии по полной технологической схеме были подтверждены исходные лабораторные данные на процесс, наработаны и сертифицированы в специализированных организациях (ВНИИНП, НАМИ-ХИМ, АВИАТЕХМАС) представительские партии олигодеценовых основ синтетических масел (табл. 7) и разработаны рецептуры коммерческих масел разнообразного назначения.

Оформление и выдача исходных данных на процесс получения олигодеценовых основ синтетических масел для проектирования промышленного производ-

ства проведены на основе результатов опытной отработки рассматриваемой технологии, выполнено технико-экономическое обоснование процесса.

Таблица 7. Сопоставление основных характеристик синтезированных и гидрированных тримеров децена-1 с характеристиками соответствующих фирменных продуктов

Характеристики	Образцы			Amoco	Chevron
	I	II	III		
Кинетическая вязкость, сСт					
при 40°C	15.67	20.22	19.31	17.63	18.45
при 100°C	3.69	4.06	3.98	5.28	4.14
Индекс вязкости	129	133	102	130	136
Температура застывания, °С	-72	-76	-70	-66	-68
Температура вспышки, °С	220	216	200	220	218
Плотность, г/мл	0.814	0.826	0.802	-	-

Демонстрационное обоснование процесса. 11.09.1999 г. принято решение о строительстве Нижнекамского завода синтетических масел, 25.09.2000 г. -об организации ООО «Татнефть-Нижнекамскнефтехим-ойл», как юридического базового предприятия завода синтетических масел, определены источники финансирования строительства упомянутого завода.

8-9.08.2001 г. проведена инспекция пилотных испытаний процесса олигомеризации децена-1 на демонстрационной установке в г. Нови Сад в Сербии комиссией в составе ведущих специалистов и главных потребителей ПАОМ России (13 человек). На основании результатов инспекционного пуска опытной установки комиссией единогласно представлены следующие заключения:

- 1) предложенный процесс обеспечивает достижение показателей, заложенных в техническом задании и контракте «ПАОМ № 12-99»;
- 2) технологический процесс перспективен и рекомендуется к внедрению.

Достоинства разработанной технологии:

- относительно мягкие условия осуществления всех стадий процесса;
- полная автоматизация и компьютеризация;
- оригинальное и простое аппаратурное оформление;
- высокая удельная производительность оборудования;
- высокая селективность, универсальный характер и гибкость технологии, что позволяет получать широкий ассортимент ПАОМ, ЛАБ и ПАБ;

- полное соответствие свойств ПАОМ техническим требованиям к лучшим синтетическим маслам авиационного и автомобильного назначения;
- экологическая безопасность;
- наличие в России производства олефинового сырья и компонентов катализаторов для процесса;
- относительно низкие: себестоимость продукции (по сравнению с аналогичной импортной продукцией), капитальные затраты и инвестиционная стоимость.

Эти достоинства свидетельствуют о том, что созданная и реализованная в промышленности технология получения олигоолефиновых масел высокотехнического назначения отвечает самым высоким современным технологическим требованиям и обладает значительными преимуществами по сравнению с конкурирующими технологиями.

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ НОВЫХ СЕЛЕКТИВНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВЫСШИХ АЛЬФА-, «ВНУТРЕННИХ-» И ИЗООЛЕФИНОВ C₄, C₆, C₈, C₁₀, C₁₂, C₁₄

Целью и основными задачами рассматриваемых в настоящей главе этапа исследований и разработок являлось «создание фундаментальных научных основ и технологического оформления селективных каталитических процессов получения индивидуальных высших олефинов».

Многие олефины обычно получают в виде смеси гомологов в каталитических процессах статистической олигомеризации этилена, из которой обычно выделяют необходимый потребителю конкретный индивидуальный олефин. Теоретический анализ показал, что в процессах статистической олигомеризации, которая представляет собой частный случай полимеризационных процессов, образуются смеси гомологов линейных альфа-олефинов (ЛАО). Селективное получение индивидуальных высших олефинов с селективностью $S \geq 95$ мас. % невозможно.

Главными отличительными особенностями разрабатываемых процессов, которые обеспечивают существенные преимущества их перед существующими аналогами, являются: 1) возможность селективного получения индивидуальных высших олефинов из доступного ограниченно потребляемого и альтернативного сырья; 2) осуществление их в мягких технологически благоприятных условиях; 3)

создание производства базисного сырья для многих многотоннажных процессов получения нефтехимических и полимерных продуктов.

Во всех случаях фундаментальные научные исследования включали разработку оригинальных высокоактивных и высокоселективных катализаторов, изучение характера влияния различных факторов на кинетические закономерности и селективность процессов, а также на характеристики высших олефинов. Это позволило выявить оптимальные условия изучаемых процессов и получить информацию об их механизмах. На основе совокупности результатов выполненных исследований были разработаны принципиальные технологические схемы разрабатываемых процессов.

Селективный каталитический процесс получения бутена-1 методом димеризации этилена. Обычно бутен-1 получают путем димеризации этилена под действием системы $Ti(OR)_4-AlR_3$ в среде углеводородных растворителей. Из-за бицентрового характера упомянутой каталитической системы в этом процессе наряду с бутеном-1 образуется значительное количество полиэтилена.

В результате изучения характера влияния природы среды на процессы регулируемой полимеризации этилена, природы активных центров и стадийного механизма димеризации этилена в бутен-1 найден комплекс новых решений, позволивших полностью устранить полимерообразование, повысить селективность процесса (за счет устранения полимерообразования и уменьшения выхода C_6-C_8 олефинов), а также упростить его технологическое оформление. Основные усовершенствования известного процесса достигнуты за счет осуществления димеризации этилена в бутен-1 в среде простых эфиров. При этом выполнены следующие исследования:

1) выяснен характер влияния различных факторов на кинетические закономерности и селективность процесса димеризации этилена в бутен-1 под действием системы $Ti(O\ n-C_4H_9)_4 - AlR_3$ в среде простых эфиров (диэтилового, дибутилового, метилфенилового, этилфенилового, метилтретбутилового и др.);

2) изучена димеризация этилена под действием системы $Ti(O\ n-C_4H_9)_4 - Al(C_2H_5)_3$ в среде диэтилового эфира в присутствии водорода;

3) выяснены особенности взаимодействия $Ti(O\ n-C_4H_9)_4$ с AlR_3 в среде кислород- и азотсодержащих растворителей;

3.1) показано, что исходные компоненты систем $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4 - AlR_3$ при температурах до $100^\circ C$ в среде простых эфиров не реагируют с этиленом;

3.2) определен выход и состав газообразных продуктов реакций $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4$ с AlR_3 в среде простых эфиров;

3.3) методом ЭПР изучена кинетика накопления и расходования парамагнитных продуктов восстановления $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4$ в системах $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4 - AlR_3$ в интермедиаты $Ti(III)$ и $Ti(I)$ в среде кислород- и азотсодержащих растворителей. Однозначно доказано, что комплексы $Ti(III)$ включают фрагменты алюминийорганического соединения и не проявляют каталитической активности в процессе димеризации этилена в бутен-1;

3.4) показано, что ионные стадии не влияют ни на реакции в каталитических системах $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4 - AlR_3$, ни на процесс димеризации этилена под действием этих систем в среде простых эфиров.

Доказано, что:

4) основой активных центров димеризации этилена являются эфирные комплексы одновалентного титана, которые образуются в результате глубокого восстановления титана в системах $Ti(O \text{ н-}C_4H_9)_4 - AlR_3$ алюминийорганическими соединениями;

5) одновалентный титан содержит не спаренный электрон и является титан центрированным радикалом;

6) активный центр димеризации не содержит фрагментов алюминийорганического сокатализатора;

7) в комплексах одновалентного титана имеется большое число легко освобождаемых под действием этилена координационных мест;

8) первая стадия процесса димеризации включает координацию двух молекул этилена на атоме $Ti(I)$;

9) предложен возможный стадийный механизм димеризации этилена (схема 1), в соответствии с которым вслед за образованием комплексов $Ti(I) \cdot 2 C_2H_4$ происходит окислительное присоединение двух молекул этилена к $Ti(I)$ с образованием пятичленного титаноцикла TiC_4H_8 и с повышением степени окисления титана до трех;

10) показано, что последующий распад пятичленного титаноцикла с двукратным гидридным переносом приводит к образованию бутена-1 и к восстановле-

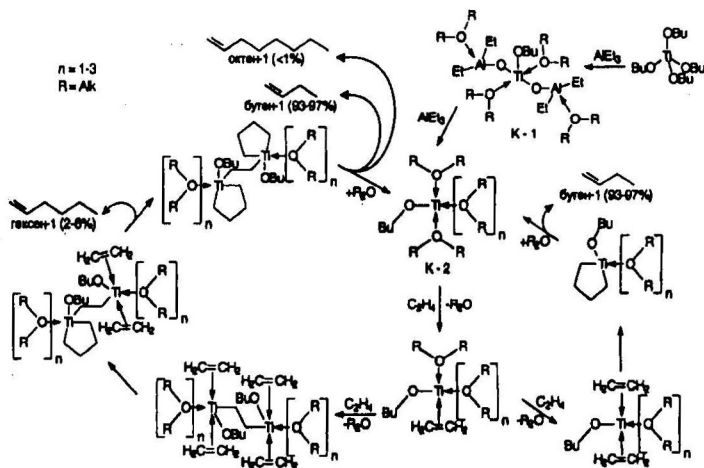


Схема 1. Механизм димеризации этилена в бутен-1

нию Ti(III) до Ti(I) с регенерацией активного центра в каждом каталитическом цикле. Лимитирующей стадией этого процесса является гидридный перенос. Это следует из наличия кинетического изотопного эффекта при сопоставлении кинетических закономерностей димеризации этилена и тетрадегтерэтилена;

1) экспериментально, методом встречного синтеза соединения титана с пятичленным титаноциклом, подтверждено, что стадии 9 и 10 являются обратимыми.

Такой специфический механизм процесса димеризации обеспечивает возможность функционирования каталитических систем $Ti(O-n-C_4H_9)_4 - AlR_3$ в высоко сольватирующих и высокополярных средах (бензол, толуол, хлорбензол, хлористый этил, простые эфиры) при температурах 40-100°C и давлениях этилена 0.3-15 (преимущественно до 8) ат с выходом до 20 кг бутена-1 в расчете на один грамм Ti (т.е. с образованием свыше 15000 молей индивидуального бутена-1 в расчете на один моль $Ti(O-n-C_4H_9)_4$ в каталитической системе $Ti(O-n-C_4H_9)_4 - AlR_3$).

Перечисленные признаки проявляются и в случае селективных процессов тримеризации этилена в гексен-1, тетрамеризации этилена в октен-1, содимеризации этилена с диенами и полимеризации ацетилен под действием парамагнитных комплексов Cr, Fe и Ni в низких степенях окисления.

Рассмотренные выше признаки селективных процессов ди-, три-, тетрамеризации и содимеризации этилена с диенами позволяют утверждать, что открыто новое направление катализа полимеризационных процессов.

Научные основы селективного процесса получения децена-5, додецена-6 и тетрадецена-7 методом метатезиса гексена-1, смесей гексена-1 с октенем-1 и октена-1, соответственно. Идеальным сырьем для получения ПАОМ (с точки зрения обеспечения всего комплекса физико-химических и потребительских свойств) является децен-1. Ресурсы его крайне ограничены.

В результате выполненных фундаментальных исследований по разработке научных основ технологии получения ПАОМ путем катионной олигомеризации децена-1 обнаружены явления, которые позволяют существенно расширить сырьевую базу получения деценовых ПАОМ за счет вовлечения в процесс менее потребляемого, а потому и менее дорогостоящего гексен-1:

1) установлено, что актом роста цепи в процессе катионной олигомеризации децена-1 под действием разработанных катионных катализаторов олигомеризации предшествует изомеризация децена-1 в смесь позиционных и геометрических изомеров децена-1, которые далее соолигомеризуются с деценом-1 в олигодецены;

2) показано, что смеси цис- и транс- деценов-2, -3, -4 и -5 с высокой скоростью олигомеризуются под действием разработанных катионных катализаторов. Использование цис- и транс-деценов-5 в качестве исходного сырья для получения ПАОМ благоприятно влияет на фракционный состав продуктов олигомеризации (в сторону увеличения доли тримеров децена) и позволяет получать ди- и тримеры деценов с более низкими температурами застывания (до -90 и -75°C , соответственно), чем в случае аналогичных продуктов, получаемых на основе децена-1.

Возможность переработки гексена-1 в децен-5 возникла после открытия Элеутерио в 1957 г. каталитической реакции метатезиса ЛАО по следующей формальной схеме:



В процессах метатезиса используют как растворимые, так и гетерогенизированные катализаторы на основе различных соединений Mo, W и Re.

С учетом выше сказанного разработаны оригинальные доступные нанесенные катализаторы - $\text{WCl}_6/\text{SiO}_2\text{-MeR}_4$; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ или $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-R}_n\text{AlCl}_{3-n}$, применение которых позволило: 1) повысить стабильность катализатора в процессе приготовления, хранения, применения; 2) использовать катализатор без реактивации и активации его кислотами Льюиса при метатезисе нескольких порций гексена-1; 3) осуществить метатезис гексена-1 в массе; 4) осуществлять многократную окислительную реактивацию оксидных катализаторов и упростить технологию их выделения.

С целью выбора оптимальных условий метатезиса гексена-1 и получения информации о механизме процесса изучено влияние различных факторов на кинетику выделения и состав газообразных продуктов, образующихся в процессе диспропорционирования гексена-1 под действием систем $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-AOC}$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AOC}$ при низких температурах (20-100°C) и низком содержании MoO_3 на поверхности частиц SiO_2 (1.08-4.0 мас. %). Оптимальная концентрация катализатора $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ ($\text{Al}/\text{Mo}=2.8$) при этом равняется 40-50 г/л.

При постоянной концентрации АОС и прочих других равных условиях активность системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-AOC}$ в процессе метатезиса гексена-1 в зависимости от природы $\text{R}_n\text{AlCl}_{3-n}$ уменьшается в следующем ряду: $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 \geq \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 > \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 > (\text{CH}_3)_2\text{AlCl} > (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$. Зависимость максимальной скорости реакции, эффективности катализатора и предельной конверсии гексена-1 на катализа-

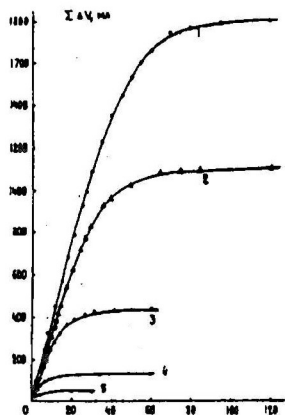


Рис. 4. Влияние концентрации гексена-1 на кинетику выделения газообразных продуктов при диспропорционировании его под действием системы MoO_3 (1.61 мас.%) SiO_2 C-3 ($r < 0.25$ мм) при 293 °K; $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - 3.5$ г; $\text{Mo} - 0.0382$ г - 0.4 ммоль; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 - 1.19$ ммоль (0.04 ммоль/л); $\text{Al}/\text{Mo} - 3.0$.

№	гексан, мл	гексен-1, мл	C_{11} , ммоль/л
1	0.0	30.0	8.00
2	10.0	18.0	5.35
3	20.0	10.0	2.67
4	25.0	5.0	1.33
5	27.5	0.5	0.66

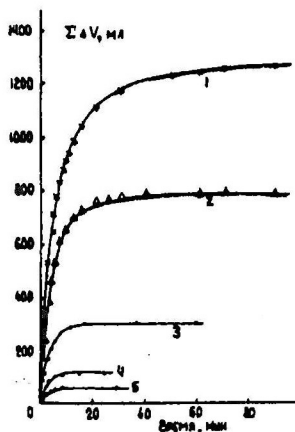
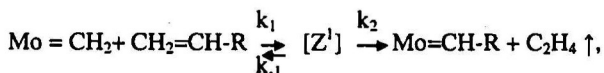
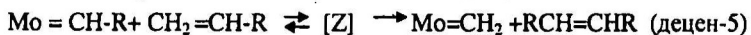


Рис. 5. Влияние концентрации децана-1 на кинетику выделения газообразных продуктов при диспропорционировании его под действием системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ C-3 ($r < 0.25$ мм) - $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ при 333 °K. $\text{Mo} - 1.09$ мас.%; (0.0382 г = 0.4 ммоль); $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - 3.5$ г; $\text{Al}(\text{CH}_3)_3 - 1.19$ ммоль; $\text{Al}/\text{Mo} = 3.0$.

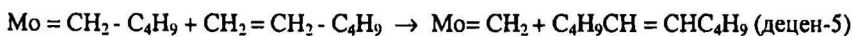
№	декан, мл	децан-1, мл	C_{11} , ммоль/л
1	3.1	30.0	5.30
2	13.1	20.0	3.54
3	23.1	10.0	1.77
4	28.1	5.0	0.88
5	30.6	2.5	0.44

торах рассматриваемого типа от концентрации АОС имеет экстремальный характер. Это свидетельствует о том, что АОС участвуют не только в образовании активных центров метатезиса, но и в их дезактивации. Селективность катализатора $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 - \text{AlR}_3$ практически не зависит от концентрации АОС.

Детально изучено влияние концентрации гексена-1 на все характеристики его метатезиса (рис. 4, 5). Максимальная скорость монотонно возрастает с повышением концентраций гексена-1 и децена-1, соответственно. Формальный порядок реакции по гексену-1 зависит от природы носителя и температуры: 0.35 ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ C-3 + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ + гексен-1 при 20 °С), 0.87 ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ C-3 + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ + децен-1 при 60 °С) и 0.45 ($\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ КСМ + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ + гексен-1 при 20 °С). Эти наблюдения можно объяснить тем, что метатезис гексена-1 включает две стадии - обратимую координацию олефина на атоме Мо в активном центре и собственно метатезис:



где Z и Z^1 - промежуточные комплексы металлкарбен-гидридных активных центров метатезиса с гексеном-1, а $R - \text{C}_4\text{H}_9$



Анализ этой модели в квазистационарном приближении позволил получить зависимость начальной скорости выделения этилена (W_0) от концентрации альфа-олефина (M):

$$1/W_0 = 1/k_2 \cdot X_0 + (k_{-1} + k_2)/k_1 k_2 X_0 \cdot M,$$

где X_0 - концентрация активных центров, включающих фрагмент $\text{Mo} = \text{CH}_2$

Экспериментальные данные о зависимости (W_0) от (M) в координатах приведенного уравнения описываются прямыми линиями. Это подтверждает предположение о двухстадийном механизме метатезиса.

Повышение температуры при метатезисе гексена-1 под действием систем $\text{MoO}_3(1.61 \text{ мас.}\%) / \text{SiO}_2$ C-3 + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, $\text{MoO}_3(14 \text{ мас.}\%)/\text{SiO}_2$ ШСЖ + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ и $\text{MoO}_3(8.15 \text{ мас.}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ + $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ сопровождается повышением активности катализаторов и их эффективности, а также увеличением предельной конверсии гексена-1, но практически не влияет на селективность катализаторов. Зависимости максимальной скорости метатезиса от температуры (в интервале 20°С ÷ 70°С) в координатах уравнения Аррениуса описываются прямыми линиями, что позволило оце-

нить энергию активации процесса $E^{набл.} = 9.4$ (MoO_3/SiO_2 C-3), 9.1 (MoO_3/SiO_2 ШСК) и $E^{набл.} = 5.5$ (MoO_3/Al_2O_3) ккал/моль.

Замечено, что процесс метатезиса альфа-олефинов сопровождается побочными реакциями изомеризации альфа- и «внутренних» олефинов, сометатезиса изомеризованных олефинов с исходными альфа-олефинами и между собой, дейтеро-водородным обменом, а также алкилированием ароматических углеводородов. Хроматографическим методом установлено, что под действием системы $MoO_3/SiO_2 - Al(C_2H_5)_3$ индивидуальный децен-5 превращается в смесь низших и высших гомологов внутренних олефинов (рис. 6).

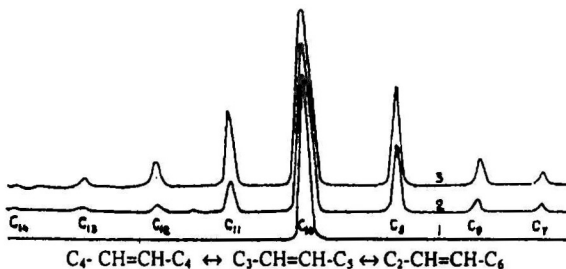


Рис. 6. Хроматограммы децена-5 (1) и продуктов его превращения (2, 3) под действием системы MoO_3 (1-63 мас.%) / SiO_2 C-3 при $75^\circ C$ в массе. Длительность реакции, мин: 1 - 0; 2 - 30; 3 - 45. MoO_3/SiO_2 - 3.5 г; Mo - 1.08 мас.% = 0.394 ммоль; активатор - $Al(C_2H_5)_3$ - 1.17 ммоль; Al/Mo - 3.0; децен-5 - 0.16 ммоль (1) и 0.08 ммоль (2); Ж.Ф. - 30 мл.

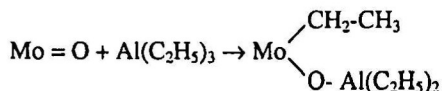
Левая и правая ветвь числового распределения продуктов превращения децена-5 под действием катализатора $MoO_3/SiO_2 - Al(C_2H_5)_3$ спрямляются в полулогарифмических координатах. Это свидетельствует о термодинамически-равновесном характере сопряженных процессов метатезиса и изомеризации олефинов. На основании совокупности полученных результатов сделан вывод о бифункциональной металлкарбенидгидридной природе активных центров этих процессов: $R-CH_2=Mo-H$. Под действием металлкарбеновой части активного центра протекает каталитический цепной по природе метатезис олефинов, а под действием металлгидридной части активного центра протекают каталитические процессы изомеризации олефинов, дейтеро-водородного обмена и алкилирования ароматических углеводородов с многократной реактивацией исходных частей активных центров.

Среднее число каталитических актов, в которых принимает участие каждая молекула катализатора (эффективность) достигает почти 1000 моль альфа-олефина в расчете на моль MoO_3 в катализаторе MoO_3/SiO_2 C-3 - $Al(CH_3)_3$. Эту характери-

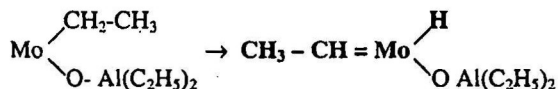
стику катализатора можно повысить путем диспропорционирования на одном и том же катализаторе нескольких порций альфа-олефина, а также путем многократной окислительной реактивации катализатора. Суммарная эффективность катализатора MoO_3 (1.63 мас.%) / SiO_2 КСМ ($r < 0.25$ мм) – $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ после семи реактиваций достигает 2000 моль альфа-олефинов в расчете на 1 моль MoO_3 в катализаторе. Приведенная величина эффективности является, видимо, нижним ее пределом и может быть увеличена за счет повышения числа реактиваций и температуры осуществления процесса метатезиса. В настоящее время достигнуты следующие расходные показатели: расход молибдена составляет 0.17 кг на одну тонну переработанного гексена-1; триметил- или триэтилалюминия - 3.60-4.10 кг на одну тонну переработанного гексена-1.

Стадийный механизм метатезиса гексена-1 в децен-5 под действием системы $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2 + \text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$. Литературные данные и выполненные нами исследования свидетельствуют о том, что активные центры метатезиса альфа-олефинов имеют металлкарбенидную природу и, что цепной по природе процесс метатезиса включает следующие стадии:

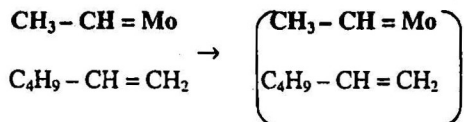
1. Алкилирование MoO_3 триэтилалюминием:



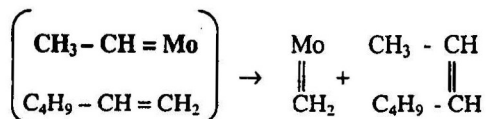
2. Образование карбенидных активных центров метатезиса:



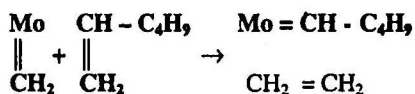
3. Координация гексена-1 на активном центре метатезиса



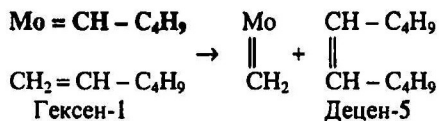
4. Инициирование метатезиса



5. Повторная координация гексена-1 на активном центре метатезиса и выделение этилена:



6. Метатезис гексена-1 в децен-5



Технологическое оформление процесса переработки (метатезиса) гексена-1 в децен-5. Совокупность полученных результатов дает основание утверждать, что метатезис гексена-1 в децен-5 в промышленных условиях следует осуществлять под действием доступных молибденоксидных нанесенных на SiO_2 или Al_2O_3 , активированных AlR_3 , катализаторах в массе, мягких технологически благоприятных условиях, суспензионном режиме. Технологический процесс диспропорционирования альфа-олефинов включает стадии синтеза нанесенного катализатора, подготовки альфа-олефина к переработке, метатезиса, выделения и реактивации MoO_3 (1.1 мас. %)/ SiO_2 , а также разделения непревращенного гексена-1 и децена-5 (рис. 7).

Диспропорционирование альфа-олефинов осуществляют при мольном соотношении $\text{Al/Mo} = 1.4-3.0$, при температурах $50-80^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Среднее время пребывания реакционной массы в реакторе – один час. Этот процесс является оригинальным, характеризуется высокой селективностью по целевым продуктам, универсальностью относительно α -олефинового сырья, термонеutralностью, экологической безопасностью и простым технологическим оформлением. Переработка производимого гексена-1 в децен-5 обеспечит возможность увеличения производства деценовых ПАОМ почти в 2 раза при существенном снижении их себестоимости и улучшении качества. В настоящее время децен-5 никем в мире не производится.

В заключение этого раздела следует отметить, что стадия метатезиса позволяет получать не только децен-5 из гексена-1 (ресурсы – 13,5 тыс. тонн в год), но и тетрадецен-7 из октена-1 (ресурсы 18.2 тыс. тонн в год) и смесь децена-5, додецена-6 и тетрадецена-7 из смеси гексена-1 с октенем-1.

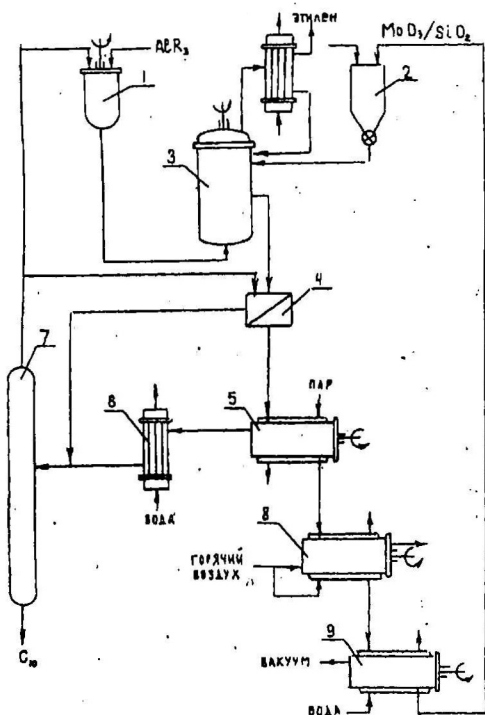
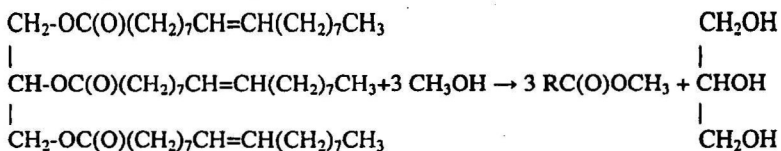


Рис. 7. Принципиальная технологическая схема диспропорционирования гексена-1
 1 – аппарат для приготовления раствора AlR_3 в гексене;
 2 – бункер;
 3 – реактор;
 4 – центрифуга;
 5 – аппарат для выделения олефинов из катализатора;
 6 – конденсатор;
 7 – ректификационная колонна;
 8 – аппарат реактивации MoO_3 ;
 9 – аппарат для охлаждения катализатора

Научные основы процесса получения децена-1 и других олефинов, биодизельного топлива и глицерина из растительных масел. Нами разработана оригинальная двухстадийная технология получения децена-1, биодизельного топлива и глицерина из растительных масел низкой пищевой ценности, которая в отличие от известных технологий включает стадию получения децена-1 и других олефинов. Первая стадия представляет собой перэтерификацию растительных масел метанолом: растительное масло + метанол → метиловые эфиры карбоновых кислот (биодизельное топливо) + глицерин. Для упрощения схемы принято, что переработке подвергается триолеат глицерина:



где $RC(O)OCH_3$ – метилолеат $CH_3-OC(O)(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3$.

Перезтерификацию растительных масел метанолом производили термическим безкатализаторным методом в сверхкритических условиях, а также традиционными каталитическими методами под действием H_2SO_4 или щелочи (NaOH, KOH).

Вторая стадия процесса, позволяет получать децен-1 и другие олефины непосредственно из растительных масел, из получаемых в процессе перезтерификации смесей метиловых эфиров насыщенных и ненасыщенных карбоновых кислот (биодизеля) или из индивидуального метилового эфира олеиновой кислоты (МО). На примере этенолиза МО эта стадия протекает по следующей упрощенной схеме: $CH_3-OC(O)(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_2 = CH(CH_2)_7CH_3$ (децен-1) + $CH_3-OC(O)(CH_2)_7CH=CH_2$ (метиловый эфир 9-деценной кислоты – компонент биодизельного топлива, сырье для ПАВ). Катализаторами второй стадии процесса являются системы $WCl_6 + Sn(CH_3)_4$, PbR_4 или AOC - $Al(CH_3)_3$, $Al(изо-C_4H_9)_3$ или MAO. Из одной тонны растительного (рапсового или соевого) масла в идеале можно получить 380 кг децена-1.

Следует отметить, что реакции метатезиса, этенолиза и пропенолиза растительных масел и МО термически нейтральны и обратимы.

В настоящей работе использовались следующие каталитические системы: $WCl_6 - Sn(CH_3)_4$ или AOC (I), WCl_6/SiO_2 Davison (300 m^2/g) – $Sn(CH_3)_4$ или AOC (II), а также промотированные металлоорганическими соединениями рений и молибденоксидные нанесенные катализаторы - Re_2O_7/SiO_2 Davison (300 m^2/g) (III), Re_2O_7/Al_2O_3 марки A-1 (300 m^2/g) (IV), MoO_3/SiO_2 Davison (300 m^2/g) (V), MoO_3/Al_2O_3 марки A-1 (300 m^2/g) (VI) и $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ (200 m^2/g , размер гранул 0.3-0.6 мм) (VII). Выполнено тестирование активности всех упоминавшихся катализаторов в процессах этенолиза исходных рафинированных рапсового и соевого масел. Оптимальные результаты получены при использовании систем $WCl_6 - Sn(CH_3)_4$ или AOC (триметилалюминий, триизобутилалюминий и метилалюмоксан) (I) (табл. 8). Предельная конверсия метилолеата в продукты реакции достигает 70 мас. %. Содержание соединений с винильными группами в продуктах этенолиза возрастает с повышением концентрации катализатора и давления этилена. Факт образования децена-1 подтвержден хроматографическим методом, а также методами ИКС, ПМР и ЯМР¹³C.

Таблица 8. Влияние различных факторов на этенолиз метилового эфира олеиновой кислоты (МО - C₁₉H₃₃O₂) в массе под действием системы, включающей WC₁₆ и различные металлоорганические соединения (MeR_n). Молекулярная масса МО = 296.5 г/моль; плотность при 20°C = 0.875 г/см³; продолжительность реакции – 2 часа; обозначения: S – конверсия, мас. %; МЭДК – метиловый эфир 9-деценовой кислоты; ТМО – тетраметилолово; ТМА – триметилалюминий; ТИБА – триизобутилалюминий; МАО – метилалюмоксан

МО, ммоль	WC ₁₆ , ммоль	MeR _n		MeW	Этилен, ати	Т, °С	S, мас. %	Содержание, мас. %				R/1000 CH ₂		
		природа	ммоль					C ₁₀ H ₂₀	МЭДК	МО	CH ₃	CH=CH	CH ₂ -CH	CH ₂ -C<
384	-	-	-	-	-	20	0	0	0	0	133.0	0	0	0
177	4.42	ТМО	9.00	2.0	25.0	120	69.9	35.5	34.4	30.1	316.0	13.4	44.6	7.3
295	6.45	ТМА	6.45	1.0	25.0	120	60.0	30.0	30.0	40.0	178.5	7.5	29.2	4.1
295	6.45	ТИБА	6.45	1.0	25.0	120	50.7	26.0	24.7	49.3	234.5	8.1	36.9	5.2
295	6.45	МАО	6.45	1.0	25.0	120	71.8	34.4	37.4	28.2	144.8	7.5	25.2	3.1
355	8.94	ТМО	8.96	1.0	25.0	60	19.7	10.7	9.0	80.3	236.0	5.6	11.7	4.2
295	7.40	ТМО	7.40	1.0	25.0	80	46.8	22.9	23.9	53.2	273.0	6.9	32.7	5.2
375	9.37	ТМО	9.37	1.0	25.0	100	59.7	29.2	30.5	40.3	293.0	10.6	36.8	6.0
384	9.60	ТМО	9.60	1.0	12.5	120	58.7	29.1	29.6	41.3	290.0	18.2	33.9	6.3
225	5.63	ТМО	5.63	1.0	25.0	150	61.3	31.7	29.6	38.7	304.0	14.9	33.9	6.5
396	9.90	ТМО	9.90	1.0	3.0	120	36.9	17.1	19.8	63.1	269.0	20.7	17.7	5.1
378	9.44	ТМО	9.44	1.0	6.0	120	45.2	20.7	24.5	54.8	268.0	19.4	24.1	6.2
384	9.60	ТМО	9.60	1.0	12.5	120	58.7	29.1	29.6	41.3	290.0	18.2	33.9	6.3
300	3.99	ТМО	14.40	3.6	25.0	120	21.1	10.3	10.8	78.9	253.0	5.7	12.8	4.1
442	12.80	ТМО	6.40	0.5	25.0	120	68.3	35.5	32.8	31.7	292.0	13.5	44.4	6.0
440	12.20	ТМО	12.20	1.0	25.0	120	67.5	34.5	33.0	32.5	284.0	16.8	37.3	5.9
177	4.42	ТМО	9.00	2.0	25.0	120	69.9	35.5	34.4	30.1	316.0	13.4	44.6	7.3
300	3.99	ТМО	14.40	3.6	25.0	120	21.1	10.3	10.8	78.9	253.0	5.7	12.8	4.1
440	2.20	ТМО	7.93	3.6	25.0	120	0.0	0.0	0.0	100.0	-	-	-	-
300	3.99	ТМО	14.40	3.6	25.0	120	21.1	10.3	10.8	78.9	253.0	5.7	12.8	4.1
221	6.12	ТМО	21.60	3.5	25.0	120	45.9	21.4	24.5	54.1	294.4	8.6	37.1	5.2
236	11.70	ТМО	43.30	3.7	25.0	120	75.0	38.4	36.6	25.0	350.6	19.0	47.1	8.7

Процесс получения изоолефинов C_6 , C_8 , C_{10} , C_{12} и C_{14} методом препаративного каталитического синтеза их по реакции высших альфа-олефинов C_4 - C_{12} с $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$. Реакционная способность изоолефинов по отношению к активным центрам катионных катализаторов существенно превышает реакционную способность альфа-олефинов и поэтому их следует рассматривать как перспективное сырье для получения основ ПАОМ.

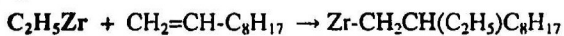
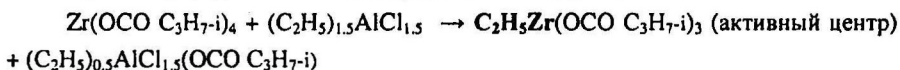
Таблица 9. Влияние природы компонентов катализаторов и условий реакции на состав (мас. %) и строение (мол. %) продуктов превращения децена-1 при $110^\circ C$ в массе. MeX_n (соединение переходного металла) – 0.05 моль/л; децен-1 – 5.25 моль/л; $C_8H_{17}-CH=CH_2/AlCl_2H_3 = 0.8-1.3$; $C_8H_{17}-CH=CH_2/Zr = 47-61$

Природа MeX_n	Природа R_nAlCl_{3-n}	τ , мин	Состав углеводородов в продуктах, мас. %					Строение продуктов, %		
			C_{10}	C_{12}	C_{14}	C_{20}	C_{30}	-CH=CH ₂	-CH=CH-	CH ₂ =C=
$Zr(OCOC_3H_7-i)_4$	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	95	42.9	38.2	0.5	18.3	0.1	10.0	33.8	56.2
$Zr(OCOC_3H_7-i)_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	60	50.0	24.0	5.7	10.3	10.0	-	32.3	63.7
$Zr(OCOC_3H_7-i)_4$	$(C_2H_5)_3Al$	50	95.5	1.6	1.9	1.9	-	96.0	2.0	2.0
$Zr(OCOC_3H_7-i)_4$	$(C_4H_9)_2AlCl$	60	62.5	10.0	4.5	24.1	2.4	-	-	-
$Zr(O C_3H_7)_4$	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	20	44.8	41.3	2.0	10.0	1.8	44.4	15.6	40.0
$Zr(O C_3H_7)_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	90	60.3	33.6	1.8	4.0	0.3	78.5	6.0	15.5
$Ti(OC_4H_9-n)_4$	$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$	60	12.9	28.3	3.5	49.7	5.4	-	-	-
$Ti(OC_4H_9-n)_4$	$(C_2H_5)_2AlCl$	60	86.9	7.9	0.7	1.7	2.8	-	-	-
$Ti(OC_4H_9-n)_4$	$(C_2H_5)_3Al$	180	93.2	2.7	0.8	2.0	1.2	-	-	-

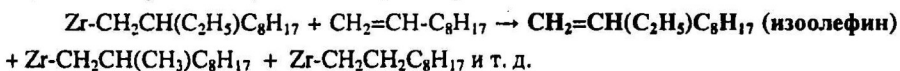
Промышленные методы получения высших изоолефинов отсутствуют. В результате изучения превращений децена-1 под действием цирконий- и титансодержащих комплексных катализаторов в среде децена-1 в отсутствие этилена нами было обнаружено (табл. 9), что под действием каталитических систем, включающих $Zr(OCO C_3H_7-i)_4$ или $Zr(OC_3H_7)_4$ децен-1 с выходом до 40 мас.% превращается в изододецен-2.

Наряду с 2-этилдеценом-1 (изо-деценом-2) образуются децен-2, а также димеры и тримеры децена. При прочих неизменных условиях общая конверсия децена-1 и эффективность процесса по изоолефинам уменьшаются при замене ЭАСХ на ДЭАХ и ТЭА и соединений циркония на $Ti(OC_4H_9)_4$. Выход 2-этилдецена-1 возрастает с повышением мольного соотношения Al/Zr и достигает 20 моль в расчете на один моль соединения циркония в катализаторе. Факт образования 2-этилдецена-1 свидетельствует о том, что рост цепи в процессах олигомеризации олефинов под действием цирконийсодержащих катализаторов происходит путем внедрения оле-

финов по Zr-C-связи, так как в изученных условиях этилен и альфа-децен-1 с соответствующим АОС не реагирует. Каталитический выход 2-этилдецена-1 в расчете на цирконий при взаимодействии децена-1 с упомянутыми системами, очевидно, обеспечивается реакциями переалкилирования (передачи цепи) по схеме $Zr-R + Al-C_2H_5 \leftrightarrow Zr-C_2H_5 + Al-R$. Начальную стадию взаимодействия децена-1 с системой $Zr(OCO C_3H_7-i)_4$ -ЭАСХ можно представить следующей схемой:



В процессе элиминирования изоолефина из цирконийалкильной группы активного центра так же, как и в реакциях передачи цепи при олигомеризации этилена, видимо, принимает участие альфа-олефин:



Из смеси продуктов изоолефины выделяются известными преимущественно химическими методами.

ВЫВОДЫ

1. Созданы научные основы процесса получения синтетических олигоолефиновых масел разнообразного назначения. В рамках решения этой задачи разработаны оригинальные катионные катализаторы олигомеризации олефинов от C_3 до C_{14} , выявлен характер влияния природы олефинов и компонентов катализаторов, концентрации компонентов катализаторов и их мольного соотношения, температуры и продолжительности олигомеризации на конверсию олефинов, на фракционный состав продуктов, на строение не превращенного олефина и образовавшихся продуктов, на содержание в олигоолефинах двойных связей и органически связанного хлора. Разработаны методы регулирования фракционного состава продуктов и способы дехлорирования хлоролигоолефинов. Показано, что оптимальные показатели регулирования фракционного состава продуктов и дехлорирования хлоролигоолефинов в процессе олигомеризации достигаются в результате включения в катионные каталитические системы высокодисперсного металлического алюминия. Выявлены оптимальные условия гидрирования выделенных фракций олигоолефинов под действием известных гетерогенизированных палладиевых и никелевых катализаторов. Определено влияние природы олефинов и других факторов на физико-химические свойства гидрированных фракций олигоолефинов. Показано, что наилучшим комплексом ф.-х. свойств, которые соответствуют мировым стандартам,

обладают олигодеценовые основы синтетических масел ПАО-2, ПАО-4, ПАО-6 и ПАО-10+.

2. Разработано технологическое и аппаратурное оформление всех стадий процесса получения олигодеценовых основ синтетических масел, застывающих при низких температурах ((-60)÷(-70)°С). Разработанный процесс по полной технологической схеме отработан на опытных установках. По результатам научных и опытных работ подготовлены исходные данные для составления ТЭО, базового и рабочего проектов нового процесса получения олигодеценовых синтетических масел разнообразного назначения. Выполнено авторское сопровождение всех этапов создания и пуска современного автоматизированного завода синтетических олигодеценовых масел мощностью 10 000 тонн в год в г. Нижнекамске.

3. Установлено, что под действием разработанных катализаторов в условиях олигомеризации децена-1 в оптимальных условиях в присутствии бензола или толуола образуются моно-, ди- и три-децилароматические углеводороды. С использованием современных физико-химических методов исследования показано, что при мольных соотношениях бензола к децену-1 больше двух селективно образуются монодецилбензолы (ЛАБ-ы), а при соотношениях бензола к децену-1 меньше единицы образуются преимущественно ди- и тридецилбензолы (ПАБ-ы). Разработана принципиальная технологическая схема процесса получения ЛАБ и ПАБ. Показано, что ЛАБ-ы и ПАБ-ы, образующиеся в настоящем процессе, по строению и по комплексу физико-химических свойств практически не отличаются от ЛАБ и ПАБ, получаемых в ОАО ПО «Киришинефтеоргсинтез» по технологии фирмы «UOP». По совокупности физико-химических свойств ЛАБ-ы, получаемые на основе фракции ЛАО C₁₀-C₁₄ могут использоваться как исходное сырье для синтеза ПАВ, а ПАБ-ы могут использоваться как устойчивые к термоокислительной деструкции синтетические полиалкилароматические масла, теплоносители, пластификаторы и как исходное сырье для синтеза присадок. Подготовлены исходные данные для составления ТЭО и проектирования этого варианта процесса. В разработанном процессе получения ЛАБ и ПАБ отсутствуют стадии гидрирования и дехлорирования хлоролитодеценов. Во всем остальном по технологическому оформлению он почти идентичен с процессом олигомеризации децена-1 в изопарафиновые олигодеценовые основы синтетических масел и в случае конъюнктивной целесообразности может быть реализован на существующем оборудовании Нижнекамского завода синтетических масел.

4. Разработаны научные основы и принципиальное технологическое оформление процессов: получения бутена-1 методом селективной димеризации этилена; децена-5, додецена-6 и тетрадецена-7 методом метатезиса ограниченно потребляе-

мых гексена-1, октена-1 и их смесей; индивидуальных высших изоолефинов методом каталитического органического синтеза из альфа-олефинов и алюминийорганических соединений. Разработаны катализаторы, получены доказательства образования высших олефинов и выявлены оптимальные условия и особенности осуществления упомянутых процессов. Получена информация о природе активных центров и о механизмах селективных процессов получения индивидуальных олефинов, сформулирована концепция о новой разновидности полимеризационных процессов и разработаны критерии отнесения процессов к новой разновидности.

5. Для дальнейшего развития сырьевой базы процессов получения ПАО, ЛАБ и ПАБ разработаны научные основы нового двухстадийного процесса, который включает стадию получения биодизельного топлива и глицерина методом переэтерификации растительных масел метанолом или этанолом и стадию получения децена-1 и других альфа-олефинов методом этенолиза индивидуального метилового эфира олеиновой кислоты или метилолеата и метиловых эфиров линолевой и линоленовой кислот в составе синтезируемого из растительных масел биодизельного топлива. Разработаны доступные и селективные катализаторы обеих стадий процесса, выявлены оптимальные условия осуществления процессов переэтерификации и этенолиза, получена информация о механизмах этих процессов и разработаны принципиальные технологические схемы обеих стадий этого процесса.

6. Создано новое научное направление – разработка научных основ селективных каталитических процессов получения ряда продуктов (синтетических олигоолефиновых масел, высших моно- и полиалкилароматических углеводородов, высших альфа-, «внутренних-» и изоолефинов C_4 - C_{14} , биодизельного топлива и глицерина) на основе нефтяного и не нефтяного сырья. На примере двухстадийного процесса получения высших олефинов (преимущественно децена-1), биодизельного топлива и глицерина обоснована принципиальная возможность замены нефтяного сырья на возобновляемое растительное сырье при получении ценных и труднодоступных нефтехимических продуктов.

7. Решена важная народно-хозяйственная проблема – в конце 2003 года в промышленности Российской Федерации в г. Нижнекамске реализован процесс получения экологически чистых синтетических низко застывающих олигодеченовых масел разнообразного назначения мощностью 10 000 тонн ПАОМ в год.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Публикации в изданиях рекомендованных ВАК РФ, для размещения материалов докторских диссертаций:

1. Матковский, П.Е. Научные основы и технологическое оформление процесса получения синтетических олигодеченовых масел для автомобильного транспорта /

П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, В.И. Савченко, Р.Г. Ханнанов, М.А. Демидов, В.Г. Шамсутдинов, Г.Л. Ильясов, Р.С. Яруллин, Дж. Михайлович, К. Йотанович // Химия в интересах устойчивого развития. - 2005.- Т. 13. № 6. С. 787-791.

2. Гумеров, Ф.М. Перспективы использования суб- и сверхкритических флюидных сред при получении биодизельного топлива / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.А. Газизов, Т.Р. Биалалов, Р.С. Яруллин // Сверхкритические флюиды. Теория и практика. - 2006.- Т. 1, № 1, С. 66-76.

3. Газизов, Р.А. Применение сверхкритического флюидного состояния в процессе получения биодизельного топлива / Р.А. Газизов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.С. Яруллин, Т.Р. Биалалов // Вестник Казанского технологического университета. - 2006.- № 4. С. 98-105.

4. Матковский, П.Е. Влияние мольного соотношения алкилхлорид – алюминий в катализаторах олигомеризации децена-1 на фракционный состав продуктов и содержание в них хлора / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, Л.П. Васильева, Р.С. Яруллин // Известия Академии наук. Серия химическая. - 2008. - № 3. - С. 661-665.

5. Матковский, П.Е. Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор алюминия – RCl, Al – RCl / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, Е.И. Кнерельман, Г.И. Давыдова, Л.П. Васильева, Р.С. Яруллин // Высокомолекулярные соединения. - 2008. - Т. 50. - № 11. - С. 2001-2015.

6. Кнерельман, Е.И. Сравнительные особенности инфракрасных спектров C₁₈ – карбоновых кислот, их метиловых эфиров (биодизеля) и триглицеридов (растительных масел) / Е.И. Кнерельман, Р.С. Яруллин, Г.И. Давыдова, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, П.Е. Матковский, С.М. Алдошин // Вестник Казанского технологического университета.- 2008.- № 6. С. 68-78.

7. Яруллин, Р.С. Дехлорирование и дегидрохлорирование хлоролигодеченов и модельных хлоралканов / Р.С. Яруллин, П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, В.Н. Белова, Л.П. Васильева, С.М. Алдошин, В.Г. Шамсутдинов, К. Йотанович // Вестник Казанского технологического университета. -2008.- № 6. С. 148-171.

Научные статьи, монографии и материалы научных конференций:

8. Матковский, П.Е. Современная энергетика / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Р.С. Яруллин, М.Н. Смирнов, А.А. Борисов // Альтернативная энергетика и экология. - Саров: НТЦ «Тата», -2007.- № 11. - С. 25-72.

9. Матковский, П.Е. Разработка и промышленная реализации процесса получения синтетических олигодеченовых масел / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Г.П. Старцева, В.И. Савченко, М.А. Демидов, В.Г. Шамсутдинов, Г.Л. Ильясов, Ш.Ф. Тахаутдинов, Р.Г. Ханнанов, Н.У. Маганов, В.М. Бусыгин Р.С.Яруллин, Дж. Михайлович, К. Йотанович // Монография. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2004. -122 с.

10. Матковский, П.Е. Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор алюминия – RCl, Al – RCl / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, М.А. Демидов, В.Г. Шамсутдинов, Г.Л. Ильясов, В.Я. Чуркина, Е.И. Кнерельман, Г.И. Давыдова, Г.М. Баймашова, Л.П. Васильева, Р.С. Яруллин, Т.А. Сизова, И.О. Вячкилева, Л.В. Попова // Ресурсы. Технологии. Экономика. М.: Наука и технологии. - 2006.- № 1. С. 15-24; 2006.

11. Матковский, П.Е. Разработка и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодеценовых масел / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Г.П. Старцева, В.И. Савченко, М.А. Демидов, В.Г. Шамсутдинов, Г.Л. Ильясов, Р.С. Яруллин // Тез. докл. Девятая международная конференция по химии и физикохимии олигомеров. «ОЛИГОМЕРЫ – 2005». – Одесса, 2005. - С. 15.
12. Матковский, П.Е. Научные основы и технологическое оформление процесса получения ненасыщенных, гидрированных и ароматизированных олигодеценовых основ синтетических масел (ПАОМ) / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Р.Г. Ханнанов, М.А. Демидов, В.Г. Шамсутдинов, Г.Л. Ильясов, Р.С. Яруллин, Дж. Михайлович, К. Йотанович // Тез. плен. докл. I Всероссийская конференция. Химия для автомобильного транспорта. - Новосибирск, 2004. - С. 31.
13. Матковский, П.Е. Особенности димеризации этилена в бутен-1 под действием системы $Ti(OR)_4 - AlR_3$ в среде простых эфиров / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, Л.Н. Руссиян, А.В. Орфелинов, Р.С. Яруллин // Препринт – Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2006. - 48 с.
14. Матковский, П.Е. Научные основы новых селективных каталитических процессов получения индивидуальных высших олефинов – C_4 , C_6 , C_8 , C_{12} , C_{14} / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Р.С. Яруллин, В.М. Бусыгин, А.Ш. Зиятдинов, Л.Н. Руссиян, В.Я. Чуркина, Ю.И. Злобинский // Нефтехимия-2005. Тез. докл. V11 международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов. Материалы конференции. Нижнекамск. 2005 г., С. 4-5.
15. Матковский, П.Е. Научные основы и технологическое оформление селективных процессов получения новых базисных нефтехимических продуктов / П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, Л.Н. Руссиян, В.Я. Чуркина, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Р.С. Яруллин // Актуальные проблемы нефтехимии. Тез. докл. Международная научно-техническая конференция. – Уфа, 2005. - С. 35.
16. Алдошин, С.М. Направления переориентации нефтехимической промышленности и производства различных топлив и масел с нефтяного на не нефтяное сырье / С.М. Алдошин, П.Е. Матковский, В.Н. Троицкий, Р.С. Яруллин, М.Н. Смирнов, А.А. Борисов // Наука производству. - М.: ООО НТП «Вираз-центр». - 2006. - № 2. - С. 42-44.
17. Matkovskii, P.E. Petrochemistry without petroleum / P.E. Matkovskii, G.P. Startseva, S.M. Aldoshin, V.N. Troitskii, R.S. Yarullin // V11 Voevodsky Conference "Physic and Chemistry of Elementary Chemical Process". Chernogolovka. Russia. Book of Abstracts. 2007. P. 102-103.
18. Матковский, П.Е. Получение биодизельного топлива, глицерина и децена-1 из растительных масел / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, Р.С. Яруллин, М.Н. Смирнов, А.А. Борисов // Монография. Казань. ООО «Издательско-полиграфический центр Экспресс». 2006. - 72 с.
19. Матковский, П.Е. Получение биодизельного топлива, глицерина и децена-1 из растительных масел / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, Р.С. Яруллин, М.Н. Смирнов, А.А. Борисов // Машиностроитель. 2006. № 5. С. 2-23.
20. Матковский, П.Е. Технологии получения биодизельного топлива методом переэтерификации растительных масел метанолом и этанолом под действием серной

- кислоты / П.Е. Матковский, С.М. Алдошин, В.Н. Троицкий, Г.П. Старцева, В.Я. Чуркина, Е.И. Кнерельман, Г.И. Давыдова, Л.П. Васильева, Р.С. Яруллин, Р.С. Бикмуллин // Сборник докл. Сибирский Международный форум биотехнологий. – Красноярск: МВДЦ «Сибирь», 2007 - С. 105-116.
21. Гумеров, Ф.М. Перспектива использования сверхкритического флюидного состояния в процессе получения биодизельного топлива / Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.А. Газизов, Р.С. Яруллин // Труды международной конференции «Возобновляемая энергетика-2003». С.-Петербург. 2003. С. 97-103.
22. Гумеров, Ф.М. Суб- и сверхкритические флюиды в технологических процессах / Ф.М. Гумеров, А.Н. Сабирзянов, Ф.Р. Габитов, Р.С. Яруллин // Бултеровские сообщения. 2005. Т. 6. № 1. С. 47-56.
23. Газизов, Р.А. Непрерывный процесс осуществления переэтерфикации рапсового масла в среде сверхкритического метанола / Р.А. Газизов, Т.Р. Билалов, Ф.М. Гумеров, Ф.Р. Габитов, Р.С. Яруллин, И.А. Якушев // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. Тез. докл. IV Международная конференция - Казань, 2007, С. 49-50.
24. Яруллин, Р.С. Инвестиционное развитие нефтегазохимического комплекса Республики Татарстан/ Р.С. Яруллин // Сверхкритические флюиды: фундаментальные основы, технологии, инновации. Тез. докл. IV Международная конференция - Казань, 2007, С. 25-26.
25. Яруллин, Р.С. Рапс: производство и переработка / Р.С. Яруллин, Д.В. Хайбуллин, Ф.М. Гумеров // Рапс – культура XXI века: книга под ред. И.Ф. Левина. Монография. Казань. ООО «Издательско-полиграфический центр Экс-пресс-плюс». 2006. С. 157-187.
26. Аблаев, А.Р. Производство и применение биодизеля: справочное пособие / А.Р. Аблаев, Ф.М. Гумеров, И.Ф. Левин, О.А. Матвеева, Т.Н. Митусова, Я.В. Намакшанский, В.Г. Семенов, Д.В. Хайбуллин, Р.С. Яруллин // Монография. М.: Издательство Академии повышения квалификации работников образования. 2006. 78 с.
27. Матковский, П.Е. Биоэтанол: технологии получения из возобновляемого растительного сырья и области применения / П.Е. Матковский, Р.С. Яруллин, Г.П. Старцева, И.В. Седов // Монография. Черноголовка: РИО ИПХФ РАН, 2006. 63 с.
28. Matkovskii, P.E. Preparation of higher dialkylaluminiumchlorides and higher linear alpha-Alcogols // P.E. Matkovskii, S.M. Aldoshin, L.N. Russian, V.N. Belova, R.S. Jarullin, I.V. Sedov, A.V. Orfelinov // The 8th ISTC. Korea Workshop on Key Technology for the Chemical Materials and their Industrial Applications. Korea. Taegeon. KRICT. 2005. P. 17-27.
29. Алдошин, С.М. Технология получения синтетических основ олигодещеновых масел / С.М. Алдошин, П.Е. Матковский, В.Н. Троицкий, В.И. Савченко, Г.П. Старцева, Р.С. Яруллин, В.Г. Шамсутдинов // Техничко-коммерческое предложение. - Черноголовка. РИО ИПХФ РАН. – 2008. - 36 с.
30. Матковский, П.Е. Особенности димеризации этилена под действием систем $Ti(OR)_4-AIR_3$ / П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян, И.В. Седов, С.М. Алдошин, В.Н. Кудряшов, Р.С. Яруллин / Передовые технологии и перспективы развития ОАО «Казаньоргсинтез». Тез. докл. Международная юбилейная научно-практическая конференция, посвященная 50-летию образования ОАО «Казаньоргсинтез». – Казань, 2008. - С. 27-28.

Патенты:

31. Пат. 2287552 РФ, МПК C10G50/00, C10G50/02. Способ получения полиолефиновых основ синтетических масел. / П. Е. Матковский, С. М. Алдошин, В. Н. Троицкий, Г. П. Старцева, В. И. Савченко, М. А. Демидов, В. Г. Шамсутдинов, Г. Л. Ильясов, Р. Г. Ханнанов, Р. С. Яруллин, Н. У. Маганов; заявитель и патентообладатель Институт проблем химической физики Российской академии наук (ИПХФ РАН), ООО "ТАТНЕФТЬ-НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ-ОЙЛ". - № 2004137372/04; заявл. 22.12.2004; опубл. 20.11.2006.

32. Пат. 2292538 РФ, МПК G01N7/00, G01N7/14. Способ определения состава раствора из двухкомпонентной жидкости и сжатого газа и устройство для осуществления способа / Ф. Р. Габитов, Ф. М. Гумеров, Т. З. Закиров, А. А. Таримзянов, И. Р. Шарафутдинов, И. А. Якушев, Р. С. Яруллин; заявитель и патентообладатель ООО "Суперкритические технологии". - № 2005140861/04; заявл. 19.12.2005; опубл. 27.01.2007.

33. Пат. на полезную модель 71117 РФ, МПК C10L1/19. Установка для непрерывного получения биодизельного топлива из растительных масел с использованием сверхкритических флюидных технологий / Ф. Р. Габитов, Р. А. Газизов, Ф. М. Гумеров, Р. А. Усманов, И. А. Якушев, Р. С. Яруллин; заявитель и патентообладатель ООО "Суперкритические технологии". - № 2007141340/22; заявл. 29.10.2007; опубл. 27.02.2008.

34. Пат. 2342988 РФ, МПК B01J8/06, B01D71/02. Трубочато-мембранно-щелевой реактор. / С. М. Алдошин, В. Н. Троицкий, В. И. Савченко, Л. И. Трусов, Р. С. Яруллин, А. И. Бурлаков, П. Е. Матковский; заявитель и патентообладатель Некоммерческая организация Учреждение Институт проблем химической физики Российской академии наук (статус государственного учреждения) (ИПХФ РАН). - № 2006122333/15; заявл. 23.06.2006; опубл. 10.01.2009.

Сонскатель



Р.С.Яруллин

Заказ № 105

Тираж 100 экз.

Офсетная лаборатория Казанского государственного технологического университета

420015, г. Казань,
ул. К. Маркса, 68

