

УДК 541.64:547(313+256.2)

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ДЕЦЕНА-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ AI-АКТИВАТОР АЛЮМИНИЯ-RCI, AI-RCI¹

© 2008 г. П. Е. Матковский*, Г. П. Старцева*, В. Я. Чуркина*,
Е. И. Кнерельман*, Г. И. Давыдова*, Л. П. Васильева*, Р. С. Яруллин**

*Институт проблем химической физики Российской академии наук
142432 Черноголовка Московской обл., пр. Ак. Семенова, 1

**Открытое акционерное общество “Татнефтехиминвест-холдинг”
420045 Казань, ул. Н. Ершова, 29, а/я 113

Разработаны оригинальные катализитические системы катионной олигомеризации децина-1 в основу синтетических поли- α -олефиновых масел, включающие высокодисперсный (0.1–40 мкм) алюминий, активатор алюминия (I_2 , Mg, $(C_2H_5)_nAlCl_{3-n}$, $(CH_3)_3CCl$ и другие RX, HCl, бензол и толуол) и со-катализатор – галоид-органическое соединение RX (R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил, X – Cl, Br, I). Выявлен характер влияния различных факторов (характеристик Al, природы активатора, мольного соотношения RC1 : Al в катализаторе, концентрации Al, температуры, добавок бензола, длительности реакции) на конверсию децина-1 в поли- α -олефины, на фракционный состав продуктов олигомеризации, на содержание хлора в поли- α -олефинах, на строение и физико-химические свойства фракций.

ВВЕДЕНИЕ

Николай Михайлович Чирков определил направление основных наших исследований и разработок – регулируемой димеризации, олигомеризации, полимеризации и сополимеризации олефинов, диенов и ацетиленов. По этой тематике были изданы две монографии [1, 2]. Наши исследования и разработки в упомянутых направлениях привели к созданию научных основ и технологического оформления более чем десяти коммерческих процессов. Три из них реализованы в промышленности. Настоящая статья – не отчет о научной деятельности коллектива, а всего лишь демонстрация на одном конкретном примере реализации рекомендаций Н.М. Чиркова. В ней представлены результаты разработки научных основ, технологического оформления и промышленной реализации процесса получения синтетических олигодеценовых масел [3].

Интенсивное развитие техники, создание новых типов мощных двигателей, сложных машин,

механизмов и приборов сопровождается повышением требований к смазочным материалам. В современной технике для смазывания элементов скольжения или качения, а также в качестве сред для передачи усилий и тепла используются минеральные и синтетические масла. Применение масел способствует снижению скорости коррозии металлов, повышению долговечности и надежности работы механизмов, уменьшению удельного расхода топлива и токсичности выхлопных газов на транспорте, существенному увеличению сроков эксплуатации механизмов. В настоящее время в различные смазочные материалы перерабатывается около 2 мас. % всей добываемой нефти. Традиционно применяемые минеральные (нефтяные) масла во многих случаях уже не соответствуют современным техническим требованиям эксплуатации многих видов новой техники. Исследования и разработки по повышению качества смазочных материалов, проведенные рядом зарубежных фирм, привели к созданию и промышленной реализации процессов получения синтетических смазочных материалов, которые могут успешно эксплуатироваться при -70...+290°C (лучшие смазочные материалы на минеральной основе эксплуатируются при -20...+240°C). Срок эксплуатации синтетических смазочных материа-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 05-08-33700-а).

E-mail: pem@icp.ac.ru (Матковский Петр Евгеньевич).

лов может достигать 8000 ч, а нефтяных масел – 500–2000 ч. Широкое применение получили синтетические поли- α -олефиновые масла (ПАОМ). При замене нефтяных смазочных материалов на синтетические обеспечиваются экономия горючего и сокращение расходов на масло, на ремонтные услуги и на уничтожение или утилизацию отходов. Замена минеральных масел на синтетические существенно улучшает экологические характеристики механизмов. Поэтому темпы роста производства синтетических масел все более возрастают. Мировое производство ПАОМ в настоящее время уже превышает 400 тыс. тонн в год. В России ПАОМ до начала 2004 г. не производились.

Основным потребителем ПАОМ является автомобильный транспорт. В России в настоящее время эксплуатируется около 20 млн. автомобилей, среди которых более 5 млн. иномарок, 5 млн. грузовиков, около 600 тысяч автобусов, большое число автомобилей специального назначения – пожарной охраны, милицейской и дорожно-транспортной служб, скорой помощи, инкассации и т.д. Каждый автомобиль потребляет в среднем около 10 л моторных масел в год. Из этого следует, что использование синтетических моторных ПАОМ только автомобильным транспортом может составить 150–200 тыс. тонн в год. Значительное количество синтетических моторных масел необходимо для нужд транспортной, гражданской и военной авиации, морского и наземного транспорта, ракетных и космических систем и других видов спецтехники.

Наряду с моторными маслами, поли- α -олефины (ПАО) могут использоваться в качестве основы трансмиссионных, редукторных, вакуумных, компрессорных, холодильных, трансформаторных, кабельных, веретенных, медицинских, парфюмерных и других масел, а также в качестве теплоносителей, компонентов смазочно-охлаждающих и гидравлических жидкостей, пластикаторов для полимеров и каучуков.

Из изложенного следует, что разработка и промышленная реализация оригинального отечественного производства синтетических ПАОМ представляла собой важную научно-техническую и народно-хозяйственную проблему.

СПОСОБЫ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ α -ОЛЕФИНОВ

Катионную олигомеризацию α -олефинов C_3-C_{14} можно инициировать (катализировать) с помощью [4, 5] катализаторов на основе протонных кислот (кислот Бренстеда), аprotонных кислот (кислот Льюиса), алкилалюминийгалогенидов или боргалогенидов, солей стабильных карбкатионов R^+A^- , природных и синтетических алюмосиликатов, цеолитов или гетерополикислот в Н-форме, полифункциональных катализаторов Циглера–Натта, металлоценовых катализаторов, физических методов стимулирования химических реакций.

Наиболее широкое промышленное применение в качестве катализаторов катионной олигомеризации олефинов и других мономеров нашли каталитические системы, включающие кислоты Льюиса (BF_3 , $AlCl_3$, $AlBr_3$, $TiCl_4$, $ZrCl_4$ и другие), алкилалюминий- (или бор) галогениды R_nMtX_{3-n} (R – алкил C_1-C_{10} , арил-, алкенил- и другие группы; Mt – Al или B ; X – Cl , Br , I) и природные или синтетические алюмосиликаты, цеолиты и гетерополикислоты в Н-форме. При получении ПАОМ на основе линейных α -олефинов от пропилена до тетрадецена или их смесей используются также двухкомпонентные растворимые монофункциональные каталитические системы, включающие алкилалюминийгалогенид R_nAlX_{3-n} и галоидорганическое соединение $R'X$ (R – CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 или $i-C_4H_9$; X – хлор, бром или иод; n = 1.0, 1.5, 2.0 или 3.0; R' – Н (в этом случае $R'X$ представляют собой HCl или HF), первичный, вторичный или третичный алкил, аллил или бензил) при мольном соотношении $R'X : R_nAlX_{3-n} = 1.0-5.0$. В каталитических системах этого типа R_nAlX_{3-n} является основой катализатора, а $R'X$ – сокатализатором. Олигомеризация α -олефинов под действием каталитических систем $R_nAlX_{3-n}-R'X$ осуществляется в среде исходных олефинов или их смесей с продуктами олигомеризации и парафиновыми или ароматическими углеводородами при 20–150°C.

В реализованных за рубежом промышленных процессах олигомеризация линейных α -олефинов C_6-C_{14} проводится под действием многокомпонентных катализаторов, включающих трехфтористый бор. Известно большое число модификаций катализаторов такого типа, которые

наряду с трехфтористым бором содержат различные протонодонорные сокатализаторы – воду, спирты, карбоновые кислоты, ангидриды карбоновых кислот, кетоны, полиолы и их смеси. Олигомеризацию олефинов C_6-C_{14} под действием этих катализаторов осуществляют при 20–90°C в массе в течение 2–5 ч. Концентрацию трехфтористого бора в реакционной среде варьируют в пределах 0.1–10 мас. %. Конверсия исходных олефинов изменяется в интервале 80–99 мас. %. В этих технологиях продукты олигомеризации, жидкие и газообразные отходы очищают от трехфтористого бора и фтористого водорода водными растворами гидроксидов натрия или калия. В результате олигомеризации, например, децена-1, образуется смесь ди-, три-, тетрамеров и более высокомолекулярных олигомеров. Суммарное содержание ди- и тримеров в продуктах изменяется от 30 до 80 мас. %.

Главным недостатком всех катионных катализаторов этого типа является то, что они содержат дефицитный, легколетучий, ядовитый, коррозионно-активный трехфтористый бор. Кроме того, активность катализаторов данного типа в процессе олигомеризации линейных α -олефинов относительно низка, из-за чего олигомеризация проходит в течение 2–5 ч. При промышленной реализации процессов используются дорогостоящие большие по объему и по металлоемкости реакторы смешения. Катализаторы на основе BF_3 характеризуются чрезвычайно высокой коррозионной активностью и являются в высшей степени физиологически опасными. При работе с ними необходимо соблюдать строжайшие меры безопасности (среднесменный предел допустимой концентрации BF_3 в воздухе рабочей зоны равен 0.1 мг/м³ воздуха). Использование таких катализаторов в процессе олигомеризации децена-1 требует применения антикоррозионных материалов для изготовления реакторов и многих других видов оборудования и приводит к ориентации производства на выпуск только тримеров децена-1 (ПАО-4).

Известно также большое число катионных катализаторов олигомеризации олефинов, включающих галогениды алюминия и протонодоноры – воду, спирты, карбоновые кислоты, простые или сложные эфиры, кетоны (например, диметиловый эфир этиленгликоля, этиленгликольдиаце-

тат, диэтилмалонат), галоидалкилы, соединения никеля.

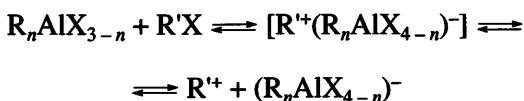
Олигомеризацию α -олефинов C_4-C_{14} или $C_{10}-C_{15}$, полученных путем дегидрирования парафинов, осуществляют также под действием катализаторов $AlX_3 +$ протонодонор при 100–140°C в течение 3–5 ч. Концентрация AlX_3 составляет 0.1–10 мол. % в расчете на олефины, мольное соотношение протонодонор : Al варьируют в пределах 0.05–1.25. С повышением этого соотношения от 0.05 до 1.25 конверсия олефинов снижается от 99 до 12 мас. %. Катализаторы $AlX_3 +$ протонодонор характеризуются следующими недостатками: сложной процедурой приготовления, включающей много операций; продукты взаимодействия AlX_3 с протонодонорами являются вязкими, kleйкими веществами, плохо растворимыми в олефинах, из-за чего плохо выгружаются из реактора в ходе олигомеризации; низкой активностью в процессе олигомеризации; высокими расходными коэффициентами для AlX_3 по отношению к продуктам; под действием этих катализаторов образуются только высокомолекулярные высоковязкие олигомеры.

Разработан ряд бифункциональных комплексных катализаторов, включающих соединения переходных металлов ($TiCl_4$, $ZrCl_4$) и алкилалюминийгалогениды R_nAlX_{3-n} . В катализаторах этого типа синхронно функционируют катионные и анионно-координационные активные центры. Вследствие этого олигомеризация олефинов C_3-C_{14} под действием катионных активных центров практически во всех случаях сопровождается их полимеризацией под действием анионно-координационных центров в нерастворимые трудно удаляемые из реактора высокомолекулярные продукты. Высокомолекулярные высоковязкие олигоолефины, которые получаются под действием бифункциональных комплексных катализаторов, не могут использоваться в качестве основы наиболее широко потребляемых моторных масел. Наряду с относительно низкой активностью это является главным недостатком катализаторов такого типа.

В катионных процессах полимеризации, олигомеризации и алкилирования широко применяются также двухкомпонентные растворимые монофункциональные каталитические системы,

включающие алкиалюминийгалогенид общей формулы R_nAlX_{3-n} и галоидорганическое соединение $R'X$ ($R - CH_3, C_2H_5, C_3H_7$ или $i-C_4H_9$; $X -$ хлор, бром или йод; $n = 1.0, 1.5$ или 2.0 ; $R' - H$, первичный, вторичный или третичный алкил, аллил или бензил при мольном соотношении $R'X : R_nAlX_{3-n} = 1.0-5.0$.

Каталитические системы $R_nAlX_{3-n}-R'X$ используются для инициирования катионной олигомеризации индивидуальных линейных α -олефинов от пропилена до тетрадецина включительно в основу синтетических ПАОМ. Олигомеризацию проводят в среде исходных олефинов или их смесей с продуктами олигомеризации и парафиновыми или ароматическими углеводородами при $20-250^{\circ}C$. Катионные активные центры ($[R^{+}(R_nAlX_{4-n})^-]$ и R^{+}) в каталитических системах $R_nAlX_{3-n}-R'X$ образуются в соответствии со следующей упрощенной схемой:



Формирование катионных активных центров в рассматриваемых каталитических системах происходит с очень высокой скоростью. Благодаря этому сразу же после смешения растворов компонентов достигается высокая концентрация катионных активных центров, олигомеризация протекает без индукционного периода с очень высокой начальной скоростью. При этом 95–98%-ная конверсия исходных олефинов в олигомерные продукты при $20-200^{\circ}C$ достигается в течение 1–10 мин. Такой характер кинетики олигомеризации обеспечивает возможность проведения процесса в форсированном режиме в реакторах вытеснения трубчатого типа при времени пребывания 1–10 мин. В ходе олигомеризации линейных α -олефинов под действием этих каталитических систем в массе или в среде парафиновых углеводородов образуются высокоразветвленные застывающие при низких температурах олигомеры, содержащие одну ди-, три- или тетраалкилзамещенную двойную связь, а при олигомеризации в среде или в присутствии ароматических углеводородов (бензол, толуол, дифенил, нафталин) получаются олигоалкилароматические маслообразные продукты (тегомеры), не содержащие двойных связей. Именно такие катализаторы использовались нами на первом этапе исследования

ний по разработке процесса получения основ синтетических олигодеценовых масел.

Главным недостатком каталитических систем $R_nAlX_{3-n}-R'X$ является то, что применение их в процессе олигомеризации линейных α -олефинов (в частности децина-1) приводит к образованию преимущественно высокомолекулярных продуктов с широким ММР и низким суммарным содержанием (менее 40 мас. %) целевых димеров и тримеров децина-1 (ПАО-2 и ПАО-4, цифры 2, 4 – вязкость в Ст при $100^{\circ}C$). Другой недостаток – появление линейных димеров децина-1, которые после гидрирования имеют температуру застывания, превышающую $-20^{\circ}C$. Кроме того, каталитические системы $R_nAlX_{3-n}-R'X$ содержат горючее самовоспламеняющееся на воздухе, опасное при производстве, транспортировке и при использовании алюминийорганическое соединение R_nAlX_{3-n} .

Известна и каталитическая система полимеризации изобутилена, олигомеризации и теломеризации олефинов, а также алкилирования ароматических углеводородов олефинами, включающая металлический алюминий и четыреххлористый углерод.

Основным недостатком рассматриваемой каталитической системы является использование в ее составе четыреххлористого углерода при высоком соотношении хлора к алюминию. Это приводит к попаданию в состав продуктов большого количества трудноудаляемого хлора. Еще один недостаток этой каталитической системы – низкая ее активность, низкая производительность и низкая селективность по целевому фракционному составу продуктов [4, 5].

Нами разработаны каталитические системы катионной олигомеризации индивидуальных олефинов или смесей линейных олефинов C_3-C_{14} в основу синтетических ПАОМ, которые лишены недостатков упомянутых групп катионных катализаторов. Новые катионные катализаторы включают высокодисперсный алюминий (основу катализатора), активатор Al и галоидорганическое соединение RX (сокатализатор), в котором R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил, а X – хлор [6–10]. По совокупности технических, экономических и экологических причин предпочтительными являются такие ка-

титические системы, в которых в качестве галоидоганического соединения RX используются *трет*-бутилхлорид (ТБХ), аллилхлорид (АХ), бензилхлорид (БХ) или додецилхлорид (ДДХ). Все упомянутые хлороганические соединения (в отличие от четыреххлористого углерода) содержат фрагменты с высокореакционноспособными хлоруглеродными связями. Они с высокой скоростью реагируют с алюминием при относительно низких температурах, что приводит к образованию катионных активных центров и инициированию катионной олигомеризации олефинов. В общем случае разработанные каталитические системы Al–активатор Al–RCl на каждый г-атом Al содержат от 1 до 50 (предпочтительнее от 1.5 до 5.0) молей хлороганического соединения RCl.

Отметим, что в работе использовали децен-1, выделенный из продуктов олигомеризации этилена под действием триэтилалюминия в Открытом акционерном обществе “Нижнекамскнефтехим”. Компонентами катализаторов Al + активатор Al + RCl служили высокодисперсный алюминий марок АСД-4, АСД-40, АСД-Т, ПА-1, ПА-4, ПАП-1 (ГОСТ 6058–73, ГОСТ 5494–95), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ), йод; ТБХ, АХ, БХ, толуол (ГОСТ 14710–78) и бензол (ГОСТ 9572–93). Образцы Al один от другого отличались по дисперсности (0.1–40 мкм), по содержанию легирующих (Mg, Si, Ti) и сопутствующих (Fe) примесей, а также по содержанию алюминийоксидной оболочки на поверхности частиц (0.2–3.0 мас. %).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для обеспечения возможности повышения выхода целевых низкомолекулярных фракций олигодеценов (ди-, три- и тетрамеров децена-1), повышения разветвленности цепи олигомеров децена-1 и снижения температуры их застывания, а также уменьшения содержания органически связанного хлора в олигодеценах авторами настоящего исследования разработано пять вариантов оригинальных высокоактивных катионных каталитических систем [6–10]: ЭАСХ–NiX₂–ТБХ (I), ЭАСХ–C₂H₅OCH₂CH₂OH–ТБХ (II), Al различных марок – активатор Al–ТБХ (III), Al–HCl–ТБХ (IV) и Al–ТБХ (V).

Под действием этих систем при 20–150°C и атмосферном давлении высокая (более 95 мас. %)

конверсия децена-1 в олигодецены в оптимальных условиях достигается в течение 8–120 мин [6–10]. Результаты исследования олигомеризации децена-1 под действием систем I, а также вид газовых хроматограмм, спектров ИК, ПМР и ЯМР ¹³C приведены в нашей работе [11]. Комплексное решение перечисленных выше задач нам удалось осуществить при использовании каталитических систем, которые включают алюминий (основу катализатора), активатор алюминия и сокатализатор [6–10]. Разработанные нами каталитические системы в исходном состоянии содержат алюминий или сплавы алюминия с титаном (АСД-Т), магнием или кремнием в виде пудры, дисперсных сферических или плоских частиц, проволоки, сеток или пластин. Показано, что в качестве активатора алюминия могут выступать иод, магний, четыреххлористый титан, трихлорокись ванадия, треххлористый алюминий, этилалюминийдихлорид, ЭАСХ (табл. 1–3) или триэтилалюминий, в количестве 0.01–25 мас. % в расчете на алюминий, а также бромистый этил, ТБХ, АХ, БХ, HCl (табл. 3) и бензол или толуол. Сокатализатором в каталитических системах (III–V) является хлороганическое соединение RCl, в котором R – первичный, вторичный или третичный алкил, аллил, бензил.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ Al–АКТИВАТОР Al–(CH₃)₃CCl

Алюминий относится к числу высокоактивных металлов, поэтому он легко окисляется кислородом воздуха. На поверхности упомянутых алюминиевых материалов образуется плотная оболочка из оксида алюминия, которая предотвращает полное окисление алюминия в его оксид. Оболочка резко замедляет также и другие реакции алюминия с высокоактивными реагентами (включая и реакции алюминия с галоидоганическими соединениями). Замечено, что чем выше дисперсность частиц алюминия, тем более заметно проявляется ингибирующее действие оксидной оболочки на реакции алюминия с высокоактивными реагентами. Это свойство алюминия устраняют путем активации алюминия (разрушения оксидной оболочки).

К настоящему времени разработано много способов активации алюминия. Условно их можно разделить на химические, физические и механические. Для обеспечения химической актива-

Таблица 1. Влияние состава каталитических систем Al–ТБХ (система 1) и Al–ЭАСХ–ТБХ (система 2), температуры и других факторов на конверсию *S* децена-1 в олигодецены и на фракционный состав продуктов (децен-1 – 20 мл (0.105 моля), Al – 0.036 г = 1.33 ммоль, продолжительность реакции 120 мин, τ – индукционный период)

Al	ЭАСХ, ммоли	ТБХ, ммоли	<i>T</i> , °C	τ , мин	<i>S</i> , мас. %	Состав олигодеценов, мас. %			
						C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀₊
ПА-4	0.133	6.63	65	0	31.2	17.8	21.2	17.1	26.7
ПА-1	0.133	6.63	65	0	68.3	25.6	34.3	14.9	15.1
ПА-4	0.133	6.63	95	0	92.7	28.0	34.1	17.6	14.9
ПА-4	0	6.63	95	30	78.5	29.3	24.1	9.1	12.2
ПА-1	0	6.63	95	35	73.7	33.2	31.7	12.1	12.9
ПА-1	0.005	7.36	95	28	73.9	37.7	30.4	12.7	10.9
ПА-4	0.440	7.36	95	0	94.8	21.5	29.7	20.1	20.7
ПА-4	0.440	7.36	95	0	90.6	32.9	28.9	10.9	13.9
ПА-4	0.293	7.36	95	0	91.9	21.4	30.8	18.9	19.8
ПА-4	0.293	7.36	95	0	92.9	21.6	30.4	19.1	21.4
ПА-4	0.293	2.21	95	0	92.4	16.6	22.4	26.0	32.8
ПА-4	0.293	2.21	95	0	89.2	21.6	26.6	17.6	29.7
ПА-4	0.293	2.21	95	0	92.6	19.8	24.5	21.0	29.9
ПА-4	0.293	3.68	95	0	90.5	22.6	30.2	19.0	22.8
ПА-4	0.293	5.88	95	0	91.8	24.6	31.4	19.4	15.8
ПА-4	0.293	5.88	95	0	94.2	22.1	31.2	19.1	21.8
ПА-4	0.293	7.36	95	0	94.7	19.1	31.2	19.8	21.9
ПА-4	0.293	7.36	95	0	89.3	12.5	33.7	21.5	24.3
ПА-4	0.147	7.36	95	0	87.5	18.8	32.0	18.6	21.3
ПА-4	0.147	7.36	95	0	86.0	20.2	28.6	16.4	25.9
ПА-4	0.147	7.36	95	0	93.3	19.3	28.9	19.1	24.5
ПА-1	0.147	7.36	95	0	94.8	18.5	28.5	20.1	26.3
ПА-4	0	7.36	95	30	71.1	23.2	33.6	15.0	21.7
ПА-4	0	7.36	100	25	79.7	31.4	33.0	15.3	13.6
ПА-4	0	7.36	120	10	92.4	36.2	37.4	11.8	10.2

ции алюминия, каталитическая система III дополнительно содержит химический активатор алюминия, выбранный из группы перечисленных выше веществ. Под действием указанных актива-

торов происходит частичное или полное разрушение алюминийоксидной оболочки на поверхности частиц Al.

Активирующее действие хлороганических соединений, таких как ТБХ, АХ и БХ, проявляется при повышенных температурах. При этом ТБХ, АХ и БХ совмещают функции и активатора алюминия, и реагента, образующего с алюминием основу катионных активных центров и сокатализатора. Обнаруженная нами возможность инициирования олигомеризации децина-1 под действием систем Al + RCl позволяет совместить синтез $R_{1.5}AlCl_{1.5}$, $RAlCl_2$, $AlCl_3$ и $R^+AlCl_4^-$ (т.е. процесс приготовления катализатора) с процессом олигомеризации. Система Al + RCl (V) в про-

Таблица 2. Влияние состава каталитической системы Al марки АСД-4–ЭАСХ–ТБХ на фракционный состав продуктов олигомеризации децина-1 при конверсии децина-1 85 мас. % и различном мольном соотношении

Продукты олигомеризации децина-1, мас. %	ЭАСХ–ТБХ	Al–ЭАСХ–ТБХ	Al–ТБХ
	1.5 : 1	1 : 0.2 : (3.6–5.0)	1 : (3.6–5.0)
Димеры	10.00	14.90	30.00
Тримеры	18.50	46.30	49.70
Тетрамеры	16.20	14.15	12.00
Пентамеры+	55.30	24.66	8.34

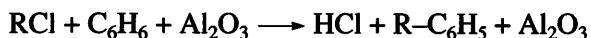
Таблица 3. Влияние различных факторов на конверсию децина-1 S под действием катализитической системы Al марки ПА-4–ТБХ–HCl в олигодецины на строение и фракционный состав олигодецинов (децен-1 – 20 мл)

Al, моль/л	HCl, моль/л	ТБХ : Al	$T, ^\circ\text{C}$	Время, мин	$S, \text{ мас. \%}$	Хлор, м. д.	Олигодецины, мас. %		
							C_{20}	C_{30}	C_{40}
0.0665	0.332	5	100	60	96.2	7618	51.00	29.72	15.79
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	43.91	37.45	12.93
0.0665	0.332	5	110	60	100	–	47.40	37.97	12.29
				120	100	7214	–	–	–
0.0665	0.332	5	120	60	98.5	8496	56.20	33.53	8.55
0.026	0.133	5	110	60	93.9	–	49.82	33.53	3.80
				120	96.3	4303	–	–	–
0.040	0.200	5	110	60	100	–	50.45	35.77	11.25
				120	100	6343	–	–	–
0.0533	0.265	5	110	60	100	5478	51.67	35.72	10.56
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.199	3	110	60	100	–	42.22	38.75	14.63
				120	100	–	48.29	33.28	14.43
0.0665	0.266	4	110	60	97.8	5653	54.95	30.61	12.42
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.332	5	110	120	98.9	–	45.50	38.80	13.40
0.0665	0.113	5	110	60	100	7411	43.22	36.58	13.09
0.0665	0.010	5	110	60	100	9970	49.00	37.38	11.32

Примечание. C_{20} , C_{30} , C_{40} – содержание димеров, тримеров и тетрамеров децина-1 в продуктах его олигомеризации.

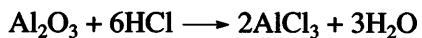
цессе олигомеризации при повышенных температурах ($>95^\circ\text{C}$) высокоеффективна без каких-либо дополнительных активаторов алюминия и сокатализаторов, так как и активатором алюминия и сокатализатором являются упомянутые RCl. Это одно из главных достоинств данных катализаторов, поскольку в них исключается необходимость использования в процессе олигомеризации в качестве основы катализатора высокореакционноспособных, опасных в обращении и дорогостоящих $R_n\text{AlCl}_3-n$ ($n = 1-3$).

Сами по себе бензол и толуол не могут активировать алюминий. Активирующее действие этих соединений обусловлено, видимо, тем, что под действием оксида алюминия происходит медленное алкилирование бензола и толуола хлоралкилом, в результате чего образуется хлористый водород:



Хлористый водород при наличии микропримесей воды растворяет алюминийоксидную оболочку

на поверхности частиц Al и, таким образом, активирует его:



Ранее нами было установлено [11], что предельная конверсия глубоко осущеного цеолита децина-1, содержащего ≤ 0.001 мас. % воды, при олигомеризации его в олигодецины под действием системы ЭАСХ–ТБХ в оптимальных условиях изменялась в пределах 96.5–98.3 мас. %. С увеличением содержания воды в реакционной среде (мольное соотношение $\text{H}_2\text{O} : \text{ЭАСХ}$ менялось от 0.01 до 2.40) в процессе олигомеризации децина-1 под действием системы ЭАСХ– H_2O –ТБХ при прочих неизменных условиях снижалась конверсия децина-1 в олигодецины от 98.3 до 14.0 мас. %. В настоящей работе нами установлено, что аналогичным образом вода воздействует на процесс олигомеризации децина-1 и под действием систем Al марки АСД-4–йод–ТБХ и Al марки АСД-4–ЭАСХ–ТБХ. Увлажненный децен-1 (до равновесной концентрации воды 0.0036 мас. % в децене-1) при 20–95°C под действием системы

Al марки АСД-4-ТБХ не олигомеризуется. Отсутствие олигомеризации в указанных выше условиях обусловлено, видимо, тем, что продолжительность индукционного периода при взаимодействии Al с ТБХ под действием воды резко возрастает. Модифицирование системы Al марки АСД-4-ТБХ йодом (1.0 мол. % от Al) приводит к олигомеризации даже увлажненного децена-1 без индукционного периода с конверсией децена-1, достигающей 76.7 мас. %. Можно предположить, что активация алюминия в системе Al-I₂-H₂O-TBX происходит продуктами реакции йода с водой.

Как и в случае системы ЭАСХ-ТБХ [11], увеличение содержания воды в реакционной среде (от 0.0041 до 0.055 моль/л) при олигомеризации децена-1 под действием системы Al-ЭАСХ-ТБХ практически не влияет на конверсию децена-1 и на содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах. При мольном соотношении H₂O : Al, изменяющемся от 0 до 0.82, конверсия децена-1 в олигодецены под действием системы Al марки АСД-4-ЭАСХ-H₂O-TBX превышает 97.0 мас. %. Рост мольного соотношения H₂O : ΣAl в этой системе в области 0.01–0.82 (0.0041–0.055 моль H₂O/л) сопровождается медленным, а при дальнейшем его повышении от 0.82 до 8.32 – резким снижением конверсии децена-1 в олигодецены.

Данные о влиянии состава катализитических систем Al-TBX и Al марки ПА-1 и ПА-4-ЭАСХ-TBX, температуры и других факторов на конверсию S децена-1 в олигодецены и на фракционный состав продуктов приведены в табл. 1. Видно, что при прочих одинаковых условиях активация алюминия в упомянутых системах под влиянием ЭАСХ и повышение температуры приводят к сокращению и даже к исчезновению индукционного периода. Конверсия децена-1 в олигодецены и содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах при этом возрастают, а содержание высокомолекулярных олигодеценов снижается (при 120°C – до 10.2 мас. %).

В табл. 2 приведены сравнительные данные об олигомеризации децена-1 при 95°C под действием систем ЭАСХ-ТБХ, Al марки АСД-4-ЭАСХ-ТБХ и Al марки АСД-4-ТБХ. Олигомеризация децена-1 при 95°C под действием первых двух систем протекает без индукционного периода, а под действием последней системы – с тридцатиминут-

ным индукционным периодом. Конверсия децена-1 под действием сравниваемых катализитических систем в сопоставляемых случаях равна 85.0 мас. %. Из табл. 2 следует, что модифицирование системы ЭАСХ-ТБХ алюминием приводит к существенному повышению содержания димеров и тримеров децена-1 в продуктах. Наиболее высокое содержание тримеров децена-1 (49.66 мас. %) наблюдалось в продуктах олигомеризации децена-1 под действием двухкомпонентной системы Al марки АСД-4-ТБХ.

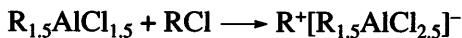
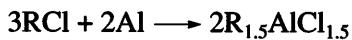
Под действием систем Al марки АСД-4, ПА-1 или ПА-4-ТБХ (мольное соотношение ТБХ : Al = 5) при T > 95°C децен-1, содержащий не более 0.001 мас. % влаги, олигомеризуется и в отсутствие активаторов алюминия (табл. 1, 2). Как уже отмечалось, при 95°C олигомеризация децена-1 под действием указанных двухкомпонентных систем протекает с индукционным периодом. Продолжительность индукционного периода, при прочих одинаковых условиях, зависит не только от температуры (30 мин при 95°C, 25 мин при 100°C и не более 5 мин при 120°C), но и от характеристик алюминия. В случае активации алюминия ЭАСХ индукционный период сокращается при повышении мольного соотношения ЭАСХ : Al и уже при мольном соотношении ЭАСХ : Al = 0.1 полностью исчезает.

Из табл. 1 видно, что активация алюминия ЭАСХ обеспечивает возможность осуществления олигомеризации децена-1 под действием системы Al-ЭАСХ-ТБХ без индукционного периода даже при 65°C. Это можно объяснить тем, что олигомеризация децена-1 в действительности начинается под действием системы ЭАСХ-ТБХ, которая является высокоактивной даже при 20°C [11]. В указанных условиях замена Al марки ПА-1 на Al марки ПА-4 в системе Al-ЭАСХ-ТБХ сопровождается снижением конверсии децена-1 в олигодецены от 68.3 до 31.2 мас. %. Это коррелирует с соответствующим изменением дисперсности частиц алюминия (1 и 4 мкм соответственно). При 95°C олигомеризация децена-1 под действием системы Al марки ПА-4-ЭАСХ-ТБХ (ТБХ : ΣAl = 3.0–5.0) протекает с высокой конверсией децена-1, изменяющейся за 2 ч в пределах 86.0–94.8 мас. %. Конверсия децена-1 в олигодецены с повышением температуры от 95 до 120°C при прочих неизменных условиях возрастает от 71.1 до 92.4 мас. %.

Содержание димеров децина-1 в продуктах, полученных под действием системы Al марки АСД-4-ТБХ, изменялось в интервале 16.0–28.8 мас. %, а содержание тримеров децина-1 в области 35.4–49.7 мас. %. В случае систем, включающих Al марки ПА-1 или ПА-4, содержание димеров изменяется в пределах от 17.8 до 37.7 мас. %, а содержание тримеров децинов изменяется в пределах 21.2–37.4 мас. %. Суммарное содержание наиболее широко применяемых ди-, три- и тетрамеров децина-1 в продуктах олигомеризации под действием этих систем при варьировании условий олигомеризации изменяется в интервале 70–80 мас. % (табл. 1–3). Из приведенных данных следует, что фракционный состав олигодецинов больше всего зависит от характеристик алюминия и от природы активатора алюминия.

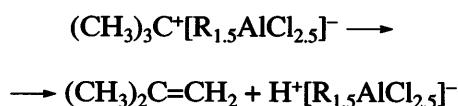
Полученные олигодецины характеризуются высокой степенью разветвленности (288–482 CH₃-групп/1000 CH₂-групп) и содержат молекулы с транс-виниленовыми двойными связями (в ИК-спектрах присутствует полоса 968 см⁻¹). Высокое соотношение CH₃ : CH₂ = 1 : (2.07–3.47) в олигодецинах (полосы 1380 и 720 см⁻¹) свидетельствует об изомеризации децина-1 перед входением его в растущую цепочку и(или) об изомеризации цепи в актах ее роста.

Как уже отмечалось, модельными экспериментами установлено, что алюминий и ТБХ сами по себе реакцию олигомеризации децина-1 не катализируют. Катионные активные центры в системах Al–RCl появляются в результате глубокого взаимодействия Al с RCl. Реакции алюминия с RCl еще не изучены. По аналогии с реакциями Вюрца и Гриньера можно предположить, что реакции очищенного от алюминийоксидной оболочки Al с RCl приводят к образованию на поверхности частиц алюминия алкилалюминий-сесквихлорида, алкилалюминийдихлорида, треххлористого алюминия, а также карбониевых солей упомянутых алюминийсодержащих соединений. В простейшем случае реакцию алюминия с RCl можно описать следующей схемой:



Образующиеся таким образом молекулы карбониевой соли R⁺[R_{1.5}AlCl_{2.5}]⁻ как раз и представля-

ют собой активный центр катионной олигомеризации олефинов. Когда в качестве RCl выступает ТБХ, карбониевая форма активного центра R^{+[R_{1.5}AlCl_{2.5}]⁻} может легко превращаться в протонную форму:}



Результаты детального исследования олигомеризации децина-1 под действием систем Al–ЭАСХ–ТБХ (табл. 1, 2) и Al–HCl–ТБХ (табл. 3), как уже отмечалось, указывают на то, что конверсия децина-1, а также фракционный состав и строение олигодецинов (их разветвленность, насыщенность и содержание в них хлора) при прочих одинаковых условиях существенно зависят от характеристик Al (его дисперсности, степени чистоты, присутствия в нем легирующих добавок – Mg, Ti) и мольного соотношения ТБХ : Al. Эти наблюдения предположительно можно объяснить тем, что строение образующихся в реакциях Al с RCl интермедиатов R_nAlCl_{3-n} (n = 1.5, 1.0 и 0) и строение образующихся на их основе катионных активных центров определяются характеристиками исходного Al. В частности, присутствующие в Al марки АСД-Т легирующие добавки титана в реакциях с ТБХ могут превращаться в хлориды титана, которые могут (как и другие присутствующие или образующиеся в рассматриваемых системах соединения) сильно влиять на олигомеризацию децина-1. Высказанное предположение согласуется с результатами исследований, описанных в работах [4, 5].

В ряду изученных активаторов алюминия марки ПА-1 и ПА-4 наиболее перспективными для промышленного использования являются ЭАСХ и HCl (табл. 1–3). В отличие от ЭАСХ активирующее действие хлористого водорода по отношению к алюминию в системе Al марки ПА-4–HCl–ТБХ проявляется только при 100–150°C при мольном соотношении HCl : Al = 1.0–5.0 и ТБХ : Al = 3.0–5.0. Олигомеризация децина-1 под действием этой системы в указанных условиях протекает без индукционного периода с почти 100%-ной конверсией децина-1 в олигодецины в течение 60 мин. Олигомеризация децина-1 под действием системы Al марки ПА-4–HCl–ТБХ при 110°C протекает с высокой конверсией (93.6 мас. % за 60 мин и 96.3 мас. % за 120 мин) даже при пони-

женной концентрации алюминия (0.026 г-атом Al/л децина-1). Повышение концентрации Al марки ПА-4 до 0.0665 г-атома Al/л децина-1 приводит к повышению конверсии децина-1 до 100 мас. %. Варьирование мольного соотношения ТБХ : Al от 3.0 до 5.0 или HCl : Al от 1.0 до 5.0 в системе Al марки ПА-4–HCl–ТБХ при прочих неизменных условиях практически не влияет на конверсию децина-1 (табл. 3). Из этой таблицы видно, что варьирование условий олигомеризации децина-1 под действием рассматриваемой системы позволяет в широких пределах регулировать фракционный состав продуктов олигомеризации: содержание димеров децина-1 изменяется в пределах 34.1–44.7 мас. %, содержание тримеров – 22.4–43.0 мас. %, содержание тетramerов – 8.3–11.9 мас. %, а суммарное содержание более высокомолекулярных олигодеценов не превышает 3.7 мас. %. Это наиболее характерная и важная особенность олигомеризации децина-1 под действием системы Al марки ПА-4–HCl–ТБХ. Наблюдаемое резкое повышение доли димеров и тримеров децина в продуктах олигомеризации под действием данной системы указывает на преимущественное образование и функционирование в ней протонированных форм активных центров (H^+A^-), которые, согласно работам [4, 5], обеспечивают резкий рост относительной скорости передачи цепи на мономер.

В процессе олигомеризации децина-1 под действием системы Al марки ПА-4–HCl–ТБХ образуются высокоразветвленные ненасыщенные низкомолекулярные олигодецены C_{20} – C_{60} . Некоторая часть молекул олигодеценов (около 1 мол. %) содержит не двойную связь, а атом хлора. Разветвленность молекул олигодеценов и содержание в них хлора увеличиваются, а ненасыщенность снижается при повышении концентрации катализатора (табл. 3). Проведенные исследования показали, что все олигодецены, полученные под действием каталитических систем Al–RCl при мольном соотношении RCl : Al ≥ 3.0 содержат до 0.7 мас. % хлора (табл. 4). Как уже отмечалось, в молекулы ди-, три-, тетра- и более высокомолекулярных олигомеров децина атомы хлора входят в актах обрыва цепи при присоединении анионов хлора из анионной части активного центра к карбкатиону. При этом атомы хлора в олигодеценах могут присутствовать во фрагментах молекул RCH_2Cl , R_2CHCl и R_3CCl (т.е. в виде первичного,

вторичного и третичного хлора). Наиболее прочными и наименее реакционноспособными среди них являются связи C–Cl в олигодеценах, содержащих фрагменты CH_2Cl .

Присутствие хлора в олигодеценах, являющихся основой низкозастывающих (до -72°C) синтетических масел ПАО-2, ПАО-4, ПАО-6, ПАО-8 и ПАО-10 недопустимо, поскольку хлор вызывает коррозию оборудования не только на всех стадиях получения олигодеценов, но и при использовании олигодеценовых основ синтетических масел. Поэтому хлор необходимо удалить не только из основных фракций олигодеценов, но и из продуктов олигомеризации (олигомеризата) на ранних стадиях их получения.

Характер влияния характеристик Al и мольного соотношения RCl : Al на содержание хлора в олигодеценах и на их фракционный состав изучен на примере олигомеризации децина-1 под действием применяемой в промышленности системы Al + ТБХ. Полученные результаты приведены в табл. 4. Видно, что под действием системы Al марки АСД-4–ТБХ при мольном соотношении ТБХ : Al = 5.0–2.5 и 120°C децин-1 олигомеризуется с конверсией 95.5–100 мас. %. Снижение мольного соотношения ТБХ : Al марки АСД-4 от 2.5 до 2.0 при прочих неизменных условиях приводит к уменьшению конверсии децина-1 от 98.2 до 10.1 мас. %. Изменение мольного соотношения ТБХ : Al марки АСД-4 от 5.0 до 2.0 вызывает монотонное снижение содержания хлора от 0.755 до 0.466 мас. % и увеличение доли димеров децина-1 в олигодеценах от 30 до 50 мас. %. Коверсия децина-1 при олигомеризации на системах, включающих Al марки ПА-1, ПАП-1 или АСД-Т и ТБХ, при мольных соотношениях ТБХ : Al = 5.0–0.75 и 120°C достигает 100%. В случае системы Al марки ПА-4–ТБХ при мольном соотношении ТБХ : Al = 5.0–1.5 олигомеризация децина-1 также протекает с конверсией 100%, но дальнейшее снижение этого соотношения сопровождается резким уменьшением конверсии децина-1 в олигодецены. Характеристики Al и изменение мольного соотношения ТБХ : Al действуют специфично на все характеристики олигодеценов. В частности, замена Al марки АСД-4 в каталитической системе Al–ТБХ на Al марки ПА-4 и изменение соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 5.0 до 2.0

Таблица 4. Влияние марки Al и мольного соотношения $(\text{CH}_3)_3\text{CCl} : \text{Al}$ в катализаторе Al–ТБХ олигомеризации децена-1 на конверсию, содержание органически связанных хлора в олигодеценах и на их фракционный состав (декен-1: 20 мл = 14.8 г = 0.1055 моль, время реакции 120 мин, $T = 120^\circ\text{C}$, $\text{Al} = 0.036 \text{ г} = 0.00133 \text{ моль} = 0.0665 \text{ моль/л}$)

Марка Al	ТБХ, моли	ТБХ : Al	S , мас. %	Димер, мас. %	Тример, мас. %	Тетрамер, мас. %	Хлор	
							м. д.	мас. %
АСД-4	0.007	5.0	85.5	28.8	45.6	—	7555	0.75
	0.007	5.0	97.2	11.8	27.9	—	7210	0.72
	0.004	3.0	100	48.3	11.1	2.1	6801	0.68
	0.004	2.8	100	51.3	17.1	3.6	7300	0.73
	0.003	2.5	98.2	42.3	16.8	3.3	6625	0.66
	0.003	2.0	10.1	н. о.	н. о.	н. о.	4666	0.46
ПА-4	0.007	5.0	98.6	54.5	36.9	8.5	—	—
	0.004	3.0	100	43.4	32.9	12.8	1367	0.13
	0.004	2.8	100	45.0	25.5	9.9	319	0.03
	0.003	2.5	100	45.7	23.1	7.8	474	0.04
	0.003	2.0	100	39.3	31.1	12.4	255	0.025
	0.002	1.75	100	36.7	36.1	11.1	332	0.033
	0.002	1.5	100	34.7	43.0	14.5	460	0.046
	0.002	1.25	12.4	0.5	0.8	0.3	574	0.045
	0.001	1.0	11.4	0	0.12	0	1580	0.15
ПА-1	0.004	3.0	100	30.8	37.9	11.5	2987	0.29
	0.004	2.8	100	39.7	35.4	14.3	1869	0.18
	0.003	2.5	100	37.6	33.2	10.0	287	0.028
	0.003	2.0	100	44.3	15.6	4.8	474	0.047
	0.002	1.75	100	39.7	24.6	7.8	452	0.045
	0.002	1.5	100	42.7	24.9	5.0	514	0.051
	0.002	1.25	100	48.5	17.0	4.0	585	0.058
	0.001	1.0	100	45.5	23.5	6.9	334	0.033
	0.001	0.75	100	35.4	23.4	7.0	398	0.039
ПАП-1	0.007	5.0	100	55.6	23.5	7.2	—	—
	0.004	3.0	100	50.7	22.0	6.6	4478	0.44
	0.004	2.8	100	39.7	20.2	5.4	6428	0.44
	0.003	2.5	100	51.3	15.6	3.8	2913	0.29
	0.003	2.0	96.5	32.8	12.1	1.1	2806	0.28
	0.002	1.75	100	43.6	24.3	7.5	2151	0.21
	0.002	1.5	100	51.2	22.1	6.4	1711	0.17
	0.002	1.25	100	52.7	21.4	6.1	1062	0.10
	0.007	5.0	100	52.6	26.8	3.4	5405	0.54
АСД-Т	0.004	3.0	100	48.7	22.6	4.2	335	0.033
	0.004	2.8	100	46.4	36.7	8.8	295	0.029
	0.003	2.5	100	32.1	25.4	6.8	247	0.025
	0.003	2.0	97.0	24.7	21.7	5.4	5380	0.53

приводит к монотонному снижению содержания хлора в олигодеценах от 0.624 до 0.025 мас. %. При последующем уменьшении соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 2.0 до 1.0 содержание хлора вновь увеличивается и при соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 1.0 оно фактически равно содержанию хлора при ТБХ : Al марки ПА-4 = 3.0. Содержание димеров децена-1 в продуктах его олигомеризации под действием системы Al марки ПА-4–ТБХ при снижении мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 от 5.0 до 1.5 монотонно снижается от 54.5 до 34.7 мас. %. Содержание тримеров децена-1 при этом изменяется экстремально от 36.9 до 43.0 с минимумом при 23.1 мас. % при мольном соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 2.5. Суммарное содержание димеров и тримеров децена-1 в продуктах его олигомеризации при варьировании мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 изменяется в диапазоне 68.8–91.4 мас. %. Из совокупности результатов, полученных в данной серии опытов следует, что оптимальные результаты по всем показателям процесса (конверсия, фракционный состав продуктов, содержание хлора в олигодеценах) при олигомеризации децена-1 под действием системы Al марки ПА-4–ТБХ наблюдаются при мольном соотношении ТБХ : Al марки ПА-4 = 1.5–2.0 (табл. 4). При таком соотношении ТБХ недостаточно для полного растворения присутствующего в системе алюминия. Некоторая часть алюминия в активированном состоянии остается не растворенной в реакционной среде до полного завершения олигомеризации. Именно этот избыточный алюминий производит дехлорирование хлоролигодеценов, 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 (NaOH) отмычки он превращается в водорастворимый алюминат натрия NaAlO_2 и также удаляется из олигомеризата.

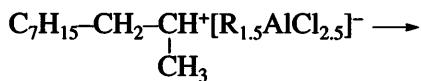
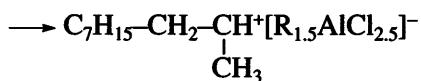
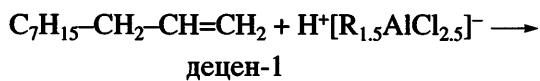
Аналогичные результаты получены и в сериях опытов по олигомеризации децена-1 под действием систем Al марки ПА-1, ПАП-1 и АСД-Т–ТБХ при 120°C при мольных соотношениях Al : ТБХ ≤ 3.0. Из сравнения результатов всех серий опытов

можно заключить, что наиболее существенные различия определяются характеристиками алюминия. Из табл. 4 видно, в частности, что в случае системы Al марки ПА-4–ТБХ минимальное содержание хлора в олигодеценах, равное 0.029 мас. %, соответствует мольному соотношению ТБХ : Al = 2.5. Дальнейшее снижение мольного соотношения ТБХ : Al марки ПА-4 до 0.75 приводит к повышению содержания хлора в продуктах. В случае системы Al марки ПА-1–ТБХ, минимальное содержание хлора в олигодеценах, равное 0.058 мас. %, получается при мольном соотношении ТБХ : Al = 1.25. В олигомерах децена-1, в присутствии каталитической системы Al марки ПАП-1–ТБХ содержание хлора в олигодеценах монотонно снижается от 0.652 мас. % при соотношении ТБХ : Al = 5.0 до 0.106 мас. % при ТБХ : Al = 1.25. Содержание хлора в олигодеценах, полученных в ходе реакции олигомеризации децена-1 под действием каталитической системы Al марки АСД-Т–ТБХ, проходит через минимум, соответствующий 0.029 мас. % хлора, который наблюдается при соотношении ТБХ : Al = 2.8. Разработанные нами системы Al–RCI [6–10] как катализаторы олигомеризации олефинов очень сложны для всестороннего понимания механизма их действия. Немонотонный характер зависимости содержания остаточного хлора в олигодеценах от мольного соотношения ТБХ : Al в области соотношений ТБХ : Al ≤ 3.0 можно объяснить разнонаправленным воздействием этого параметра на процессы активации частиц алюминия, образования катионных активных центров и дехлорирования хлорсодержащих олигодеценов. Более определенные заключения по этому и другим затронутым в статье вопросам можно будет сделать только на основе дополнительных целенаправленных исследований.

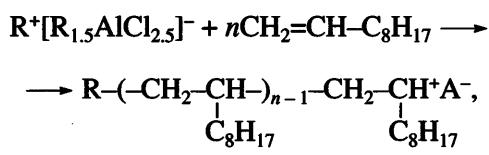
МЕХАНИЗМ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ДЕЦЕНА-1

Механизм реакций инициирования олигомеризации, изомеризации децена, роста, передачи и обрыва цепи в процессе олигомеризации децена-1, исходя из литературных данных [4, 5] и полученных нами результатов, можно представить следующей упрощенной схемой.

1. Инициирование олигомеризации и изомеризация децина-1:

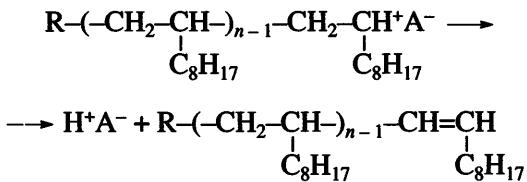


2. Рост цепи:

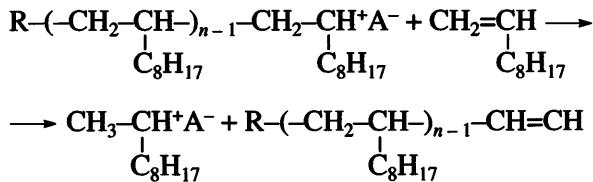


где A^- – это $[\text{R}_{1.5}\text{AlCl}_{2.5}]^-$

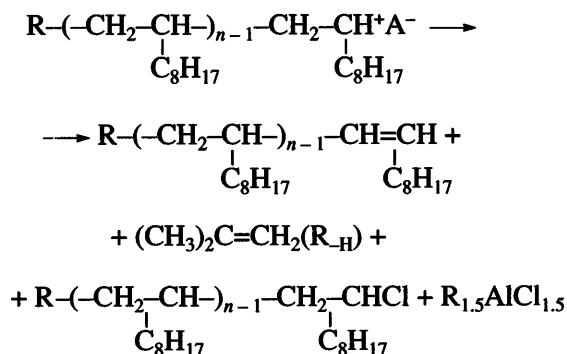
3. Спонтанное ограничение цепи:



4. Передача цепи на децен-1:



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



Приведенная упрощенная классическая схема [4, 5] механизма олигомеризации децина-1 с учетом реакций металлического алюминия с активаторами и RCl позволяет объяснить большинство полученных результатов изучения олигомеризации децина-1 под действием разработанных нами катализитических систем, основой которых является металлический алюминий. В частности, последняя реакция объясняет, каким образом в процессе олигомеризации образуются хлорсодержащие олигомеры децина-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Институтом проблем химической физики РАН разработан новый процесс катионной олигомеризации олефинов под действием запатентованных [6–10] новых катализитических систем. Основная катализитическая система содержит металлический высокодисперсный алюминий с размером частиц 0.1–40 мкм и хлорорганическое соединение, в частности ТБХ.

Применение этой и других разработанных катализитических систем в сочетании со специально разработанным запатентованным [9] трубчато-щелевым реактором олигомеризации позволяет комплексно решать основные проблемы получения олигодециновых масел.

– Осуществлять процесс олигомеризации децина-1 в среде самого децина-1, что приводит к экономии энергоресурсов и способствует упрощению процесса.

– Регулировать фракционный состав и строение продуктов олигомеризации, что дает возможность оптимизировать технологический процесс применительно к каждой конкретной области использования масел. Получаемые в процессе олигомеризации продукты ПАО-2 (димеры децина), ПАО-4 (преимущественно тримеры децина), ПАО-6, ПАО-8 и ПАО-10 (смеси олигодецинов) используются в качестве основ низкозастывающих экологически чистых синтетических моторных, трансмиссионных и других масел. По комплексу основных физико-химических свойств образцы упомянутых ПАО, полученные под действием катализаторов на основе Al, практически ничем не отличаются от соответствующих характеристик фирменных образцов ПАО (табл. 5).

Таблица 5. Сопоставление основных характеристик синтезированных и гидрированных в ИПХФ РАН образцов ПАО-4 с характеристиками соответствующих фирменных продуктов

Образец	Кинематическая вязкость, сСт (40°C/100°C)	Индекс вязкости	Температура застывания, °C	Температура вспышки, °C	Плотность при 20°C, г/см³
I	15.67/3.69	129	-72	210	0.814
II	20.22/4.06	133	-76	216	0.826
III	19.31/3.98	122	-70	200	0.802
Amoco	17.63/5.28	130	-66	220	0.822
Chevron	18.45/4.14	136	-68	218	0.816

– Расширить сырьевую базу производства и уменьшить себестоимость синтетических масел путем вовлечения в переработку не только индивидуальных и смесей олефинов от пропилена до тетрадецина, но и различных олефинсодержащих отходов нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, без существенного изменения технологической схемы.

Все научные результаты, полученные на лабораторном уровне, были подтверждены на опытной установке ИПХФ РАН с наработкой и аттестацией представительных партий низко застывающих синтетических масел. Эти результаты были воплощены в базовый, а затем и в рабочий проекты завода синтетических масел, включающего следующие основные стадии: олигомеризацию децина-1 под действием растворимого катализатора ЭАСХ-модификатор–ТБХ в трубчато-щелевом реакторе и под действием каталитических систем Al–ЭАСХ–ТБХ, Al–ТБХ в системе двух реакторов смешения; под действием систем Al–RCl при мольных соотношениях RCl : Al < 3.0 в ходе олигомеризации децина-1 одновременно с олигомеризацией происходит и дехлорирование хлоролигодеценов; термическое дегидрохлорирование продуктов (резервная стадия); водно-щелочную дезактивацию и выделение из продуктов олигомеризации отработанного катализатора; разделение продуктов олигомеризации на целевые фракции (ПАО-2, ПАО-4, ПАО-6 и ПАО-10) в системе трех колонн; гидрирование выделенных фракций под действием никелевого катализатора; компаундирование гидрированных фракций ПАО присадками в товарные масла.

На основе результатов фундаментальных научных исследований в ИПХФ РАН выполнена отработка процесса получения основ синтетических олигодециновых масел на опытной установке по полной технологической схеме и выданы исходные данные на проектирование промышленного производства. Основные решения по процессу запатентованы. По лицензии, приобретенной Открытым акционерным обществом “Гатнефть” у ИПХФ РАН, в городе Нижнекамске в 2003 г. построен современный завод мощностью 15000 тонн синтетических масел в год [3]. Этот завод работает на отечественной сырьевой базе. Он производит широкий ассортимент синтетических и полусинтетических масел для различных потребителей России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чирков Н.М., Матковский П.Е., Дьячковский Ф.С. Полимеризация на комплексных металлоорганических катализаторах. М.: Химия, 1976.
- Чирков Н.М., Матковский П.Е. Сополимеризация на комплексных катализаторах. М.: Наука, 1974.
- Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Тахаутдинов Ш.Ф., Ханнанов Р.Г., Маганов Н.У., Бусыгин В.М., Яруллин Р.С., Михайлович Дж., Йотанович К. Разработка и промышленная реализация процесса получения синтетических олигодециновых масел. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2004.
- Кеннеди Дж. Катионная полимеризация олефинов. М.: Мир, 1978.
- Kennedy J.P., Marechal E. Carbocationic Polymerization. New York: Wiley, 1982.

6. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Савченко В.И., Троицкий В.Н., Алдошин С.М. Пат. 2212936 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 27.
7. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Пат. 2199516 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 6.
8. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Пат. 2212935 Россия. 2001 // Б. И. 2003. № 27
9. Матковский П.Е., Савченко В.И., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В. Пат. 2201799 Россия. 2000 // Б. И. 2003. № 10.
10. Матковский П.Е., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Старцева Г.П., Савченко В.И., Михайлович Дж., Йотанович К., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Ханнанов Р.Г., Яруллин Р.С., Тахаутдинов Ш.Ф. Пат. 2287552 Россия. 2004 // Б. И. 2006. № 32.
11. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Чуркина В.Я., Бойко Г.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Баймашова Г.М., Васильева Л.П., Кузев А.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Михайлович Дж., Йотанович К. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 12. С. 1993.

Oligomerization of 1-Decene under the Action of Catalytic Systems Based on Al-Aluminum Activator-RCI and Al-RCI

**P. E. Matkovskii^a, G. P. Startseva^a, V. Ya. Churkina^a, E. I. Knerel'man^a,
G. I. Davydova^a, L. P. Vasil'eva^a, and R. S. Yarullin^b**

^a Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
pr. Akademika Semenova 1, Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia

^b OAO Tatneftekhiminvest-holding,
ul. N. Ershova 29, Kazan, 420045, PO 113, Russia
e-mail: pem@icp.ac.ru

Abstract—Novel catalytic systems for the cationic oligomerization of 1-decene into synthetic poly(α -olefin) oils have been worked out; these systems include a highly disperse (0.1–40 μm) aluminum, an aluminum activator [I_2 , Mg, $(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_{3-n}$, $(\text{CH}_3)_3\text{CCl}$ and some other RX, HCl, benzene, and toluene], and a cocatalyst based on organic halide compounds RX (R is primary, secondary, or tertiary alkyl, allyl, or benzyl; O is Cl, Br, or I). We study the effect of various factors (characteristics of Al, nature of aluminum activator, RN1 : Al molar ratio in the catalyst, concentration of Al, temperature, benzene additives, reaction duration) on the conversion of 1-decene into poly(α -olefins), the fractional composition of oligomerization products, the content of chlorine in poly(α -olefins), and the structure and physicochemical characteristics of fractions.