СОДЕРЖАНИЕ

t

стр f

Введение 6

Глава 1 Основные закономерности метатезиса и олигомеризации 12 олефинов (Литературный обзор)

1.1. Структура ренийсодержащих катализаторов метатезиса 13

1.2. Биметаллические катализаторы метатезиса 17

1.3. Сокатализаторы (промоторы) рениевых катализаторов 19

1.4. Особенности метатезиса непредельных соединений различ- 22

ного строения на ренийсодержащих катализаторах

1.4.1. Метатезис пропена и бутена-1 ?.2 ,

1.4.2. Метатезис высших а-олефинов 24

1.4.3. Метатезис разветвленных олефинов 25

1.4.4. Метатезис олефинов, содержащих циклические заместители. 29

1.5. Кинетика метатезиса олефинов на АРК 32

1.6. Механизм метатезиса олефинов на АРК 33 /

1.7. Промышленная сырьевая база производства олигомеров 38 низшихолефинов

1.8. Катализаторы олигомеризации бутенов 46

1.9. Механизм и кинетика олигомеризации бутенов 53

ф 1.10. Особенности процессов катионной соолигомеризации 57

1.11. Структура полиизобутенов 61

Глава 2 Экспериментальная часть 65

2.1. Приготовление и анализ катализаторов, растворителей и ис- о5

ходных реагентов метатезиса олефинов

2.1.1. Приготовление катализаторов метатезиса 65

2.1.2. Элементоорганические промоторы (сокатализаторы) 66

2.1.3. Гетерогенный катализатор метатезиса, промотированный 67

элементоорганическим соединением

2.1.4. Приготовление растворителей и исходных реагентов 68

2.1.5. Методы анализа состава катализаторов метатезиса и органи- 69

ческих веществ

2.1.6. Адсорбционная очистка МЦБ 71

2.1.7. Изомеризационные превращения МЦБ на активированном у- 75

АА1203

2.1.8. Метатезис олефинов на гетерогенных катализаторах 77

2.1.9. Метатезис олефинов с отводом обоих продуктов из зоны ре- ?6

акции

\* 2.1.10. Синтез и хроматографирование возможных побочных про- 89

дуктов реакции метатезиса МЦБ

2.1.11. Превращения 4-метиленспиро[2,3]гексана (МСГ) на промо- 90

тированных АРК /

з

2.2. Методики получения олигомерных с соолигомерных про- 92 дуктов

2.2.1. Исходные вещества и реагенты 92

2.2.2. Приготовление катализаторов олигомеризации 93

2.2.3. Методика экспериментов по олигомеризации низших олефи- 97

нов в лабораторных и промышленных условиях /

2.2.4. Методики анализа бутенсодержащих газов, целевых и по- 100

бочных продуктов олигомеризации

2.2.5. Методика исследования кинетики олигомеризации бутена-1. 102 Глава 3. Синтез высокоэнергоемких соединений на основе олефинов 111

С5 — С 7 с применением реакции метатезиса

3.1. Оптимизация состава гетерогенных каталитических систем J 11

мметатезиса МЦБ и условий их актива¬ции

3.2. Метатезис олефинов на ренийсодержащих катализаторах, 120

промотированныхэлементоорганическими соединениями...

3.3. основы технологии процесса метатезиса МЦБ... 131

3.3.1. Очистка нефтехимического МЦБ 131

3.3.2. Метатезис очищенногь МЦБ 133

3.4. Сометатезис МЦБ с олефинами различного строения 136

• 3.4.1. Изомеризация МЦБ в 1-метилциклобутен 136

3.4.2. Сометатезис МЦБ с нормальными и циклоолефинами 138

3.4.3. Сометатезис циклопентена с МЦБ и ДЦБ 147

3.5. Синтез высокоэнергоемких соединений реакцией метатезиса 150

4-метиленспиро[2,3 гексана

Глава 4. Высокоэффективный направленный синтез компонентов вы- 156 сококачественных масел и присадок на основе низших оле¬финов в присутствии гетерогенных катализаторов

4.1 Синтез компонентов высококачественных масел и присадок 156

путем совмещения реакций метатезиса и олигомериза¬ции

4.2 Олигомеризация низших олефинов - изобутена, бутена-1 и 161

гексена-1 на гетерогенных каталитических системах

4.2.1. Олигомеризация низших олефинов на магнийхлоридных ка- 161

талитических системах

4.2.2. Олигомеризация низших олефинов на сульфокатионитных 165

каталитических системах

• 4.2.3. Олигомеризация олефинов в присутствии каталитической 167

системы, полученной нанесением АІ2О3 хлорида алюминия из его раствора в ССЦ на у-

А120З

4.2.4. Олигомеризация олефинов в присутствии хромсиликатного \1\

катализатора

4.2.5 Структура и свойства олигомеров низших олефинов, полу- 175 ченных на гетерогенных катализато¬рах

Глава 5. Основные закономерности синтеза олигомеров и соолигоме- 180 ров бутена-1, их структура и свойства

5.1. Гомогеннокаталитический синтез олигомеров бутена-1 с 180

применением аквакомплекса хлорида алюминия с алкила- роматическими углеводородами

5.2. Олигомеризация бутена-1 в присутствии каталитического 184

комплекса хлорида алюминия, включающегов свою струк¬туру координационно связанный углерод.( ВН-18)

5.3. Исследование кинетики олигомеризации бутена-1 на ком- \*89'

плексном алюмохлоридном катализаторе

5.4. Промышленный направленный синтез олигомеров бутена-1 с 191

использованием бутеновой фракции на гомогенных аква¬комплексах А1С1з

5.5. Структура и физико-химические свойства олигомеров буте- 194

на-1

5.5.1. Спектроскопические исследования структуры олигомеров.... 194

5.5.2. Результаты термоаналитических исследований олигомеров 197 бутена-1

5.6. Исследования в области поиска основных направлени ис- 199

пользования олигомеров бутена-1

5.6.1. Исследования смазочных свойств олигомеров и соолигоме- 201 ров бутена-1 ,

5.6.2. Синтез на основе олигомеров бутена-1 - сырья для получе- 203 ниа сукцинимидной присадки типа С-5А

5.6.3. Получение на основе олигомеров бутена-1 компонентов 206 герметиков

5.6.4. Получение на основе олигомеров бутена-1 компонентов 208

электроизоляционных масел

Г лава 6 Процессы соолигомеризации низших олефинов 210

6.1. Исследование процессов лигомеризации олефинов ББФ в 210

объемных термостатируемых реакторах с мешалками

6.1.1. Закономерности олигомеризации олефинов С4 в объемном 210

реакторе в присутствии уайт-спиритного аквакомплекса АІСІз

6.1.2. Закономерности олигомеризации олефинов ББФ в объемном 216

реакторе в присутствии алкилароматических аквакомплек¬сов

6.1.3. Закономерности олигомеризации олефинов ББФ в объемном 224

/

реакторе в присутствии аквакомплекса АІСІз с углеводоро-

# дами бензина платформинга \*

6.1.4. Соолигомеризация в объемных реакторах изобутена и буте- 230

на-1 в присутствии комплексов АІСІ3 с координационно связанным углеродом

6.1.5. Получение октолов в турбулентном реакторе с применением 234 этилбензольного каталитического аквакомплекса

АА1С13...

6.1.6. Исследование влияния содержания изобутена и бутена-1 в 241

составе ББФ на выход соолигомеров и их свойства

6.2. Исследование структуры полибутенов, синтезированных из 247

олефинов ББФ

6.2.1. Структура соолигомеров изобутена и бутена-1, синтезиро- 247

ванных присутствии комплексов АІСІ3 с координационно связанным углеродом >

6.3. Сопоставительные исследования составов соолигомеров, по- 257 лученных из ББФ в объемном и в турбулентном реакто¬ре

6.4. Синтезы компонентов масел и присадок на основе соолиго- 263

меров низших олефинов

6.4.1. Синтез соолигомеров бутенов с изогексенами - побочными 263

• продуктами производства бутена-1

6.4.2. Характеристики промышленно вырабатываемых низкомоле- 271

кулярных соолигомеров низших олефинов

С4 /

6.4.3. Синтез алкилароматических углеводородов на основе легких 275

полимеров

Выводы 282

Литература ^84

Приложения 306

Приложение 1 307

Приложение 2 308

Приложение 3 309

Приложение 4 310

Приложение 5 311

Приложение 6 312

Приложение 7 313

Выводы .

1. Разработаны научные основы и методология направленного синтеза компо¬нентов синтетических топлив, масел и присадок метатезисом и олигомеризаци¬ей низших олефинов. Выявлены принципы управления процессами синтеза, обеспечивающие получение продуктов с прогнзируемой структурой и свойст¬вами.

2. Исследованы закономерности протекания процессов метатезиса и сометате- зиса линейных и разветвленных а-олефинов, метилен- и винилциклоалканов, а также циклоолефинов на гетерогенных рений- ,молибден- и вольфрамсодер¬жащих катализаторах. '

3. Показано, что каталитическая активность промотированных тетраалкильными производными элементов lVa группы ренийсодержащих гетерогенных катали¬заторов метатезиса олефинов коррелирует с усилением металлических свойств t центрального атома промотора, что позволяет научно обоснованно выбрать тетраалкилплюмбаны в качестве наиболее эффективных промоторов данных катализаторов.

4. Установлено, что на промотированном тетраалкилплюмбанами алюморе- ниевом катализаторе возможно осуществить с высокими выходами сометатезис 4-метиленспиро[2,3]гексана и ДЦБ в ранее неописанный 4-цикло- бутилиденспиро [2,3]гексан, сометатезис МЦБ с линейными а-олефинами, а также с циклоолефинами С5 с селективным получением изомеров терпеноидов.

/

5.Осуществлена высокоселективная изомеризация МЦБ в 1-метил- циклобутен на термоактивированном у-оксиде алюминия. Изучены закономер¬ности этого процесса : влияние температуры и длительности активации катали¬затора, а также параметров изомеризации на выход 1-метил-циклобутена. Дока¬зано, что выход последнего может достигать термодинамически равновесных значений. ' '

6. Установлено, что на АРК, промотированом тетраалкилплюмбанами, в мо¬лекуле 4-метиленспиро[2,3]гексана последовательно протекает процесс изо¬меризации положения двойной связи с промежуточным получением 4- метилспиро[2,3]гекс-4-ена и последующий сометатезис этих олефинов с рас¬крытием четырехчленного кольца последнего. Физико-химическими методами идентифицированы структуры полученных ранее неизвестных углеводородов.

7. Изучены закономерности и разработана методология синтеза основ масел

/

с уникальными вязкостно-температурными свойствами, получаемых двухста¬дийным синтезом, включающим в себя метатезис линейных а-олефинов и по¬следующую гетерогеннокаталитическую димеризацию продуктов метатезиса.

8. Исследованы закономерности олигомеризации и соолигомеризации низ¬ших олефинов нормального и изостроения под воздействием различных гомо¬генных и гетерогенных катализаторов, кинетика реакций и комплекс свойств получаемых олигомеров.

9. Впервые осуществлён процесс соолигомеризации 2-этилбутена-1 с а- олефинами. Сделаны предположения о характере протекающих после соолиго- / меризации реакций изомеризации.

10. Исследована структура побочных продуктов, образующихся при сооли-гомеризации изо- и н-бутенов - «легких полимеров». Показаны основные на¬правления их утилизации - алкилирование ими ароматических моно- и бтщк:с- лических углеводородов.

11. Разработаны и подтверждены в промышленных условиях принципы управления процессом олигомеризации бутена-1, обеспечивающие получение олигомеров с заданными свойствами, молекулярной массой и молекулярно¬массовым распределением. Выбраны оптимальные условия, в которых вырабо- / тана опытно-промышленная партия олигомера, обладающего свойствами, не¬обходимыми при производстве ряда масел и присадок.