

На правах рукописи

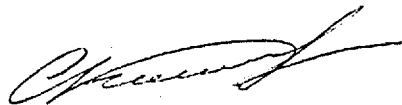
Котов Сергей Владимирович

РАЗРАБОТКА МЕТОДОВ НАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ ТОПЛИВ, МАСЕЛ И ПРИСАДОК НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ МЕТАТЕЗИСА И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ

Специальность 02.00.13 - Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Самара 2006 г.

Работа выполнена в ОАО «Средневолжский НИИ по нефтепереработке»
г. Новокуйбышевск.

Научный консультант: заслуженный Моисеев И. К.
деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:
доктор химических наук, профессор,
действительный член АН РБ Рахманкулов Д.Л.

доктор химических наук, профессор Попов Ю.В.

доктор химических наук, ст. научн.
сотр. Беспалова Н.Б.

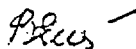
Ведущая организация: Московская государственная акаде-
мия тонкой химической технологии
им. М.В. Ломоносова,
г.Москва.

Защита состоится 30 мая 2006г. в 15⁰⁰ на заседании Диссертационного совета Д
212.217.05 в Самарском государственном техническом университете по адресу
443100, г.Самара, ул. Молодогвардейская, 244, Главный корпус, ауд.200.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Са-
марского государственного технического университета

Автореферат разослан « 29 » апреля 2006г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, кандидат химических наук,
доцент



В.С. Саркисова

Актуальность темы. Технический прогресс особо остро ставит проблему создания топлив и масел нового поколения, качественно новый уровень которых могут обеспечить только их синтетические составляющие. Приоритетность использования синтетических продуктов бесспорна, однако, экономическая конкурентоспособность их должна достигаться не только доступностью и дешевизной сырья, но и комплексом научных и технологических решений для процессов, обеспечивающих практически количественный выход целевых продуктов, что до недавнего времени являлось недостижимым. Основным препятствием широкого промышленного внедрения таких высокоэффективных нефтехимических процессов, как метатезис, олигомеризация (димеризация) и др., позволяющих получать на их основе высокоценные компоненты топлив, масел и присадок, является недостаточно глубокая проработка химических основ и понимание закономерностей этих процессов. Эффективное вовлечение низших олефинов в указанные реакции может быть осуществлено на базе знания механизма протекающих реакций, а также оценки влияния особенностей структуры непредельных соединений как на их реакционную способность, так и на свойства получаемых продуктов, детерминируемых направлениями их использования.

Цель и задачи работы. Цель работы заключается в разработке научных основ и методологии направленного селективного синтеза компонентов топлив и смазочных масел на базе реакций метатезиса и олигомеризации низших олефинов, а также апробации разработанных методологических принципов к получению соединений с заданными структурой и свойствами.

Для реализации этой цели необходимо решить следующие задачи:

- изучить закономерности гетерогеннокаталитического метатезиса метилена и винилциклоалканов, линейных α -олефинов, а также сометатезиса этих олефинов друг с другом и с низшими циклоолефинами;
- на основе результатов исследований разработать методологические подходы, позволяющие осуществить целенаправленный подбор каталитической системы, субстратов и условий протекания реакций;

- изучить и оптимизировать процессы приготовления и состав катализаторов метатезиса олефинов, а также разработать принципы научно обоснованного подбора эффективных металлоорганических промоторов катализаторов метатезиса;
- исследовать закономерности олигомеризации (димеризации) и соолигомеризации олефинов нормального и изостроения под воздействием как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов, установить зависимость между условиями процесса и структурой олигомеров, а также их молекулярной массой, определяющими комплекс свойств получаемых продуктов, детерминируемый областями применения получаемых соединений;
- апробировать в опытных и промышленных условиях разработанные методологические подходы к направленному синтезу и подтвердить их состоятельность испытаниями опытных партий наработанных продуктов в специализированных организациях.

Научная новизна

Разработаны научные основы и методология направленного синтеза компонентов топлив, масел и присадок с прогнозируемой структурой и свойствами с использованием реакций метатезиса и олигомеризации низших олефинов.

На базе обобщения данных по механизму реакций метатезиса разработан комплекс принципов управления синтезом непредельных углеводородов, в том числе содержащих карбоциклы, научная состоятельность которого подтверждена синтезом 10 ранее неизвестных соединений.

Установлено, что усиление металлических свойств центрального атома в ряду тетраалкильных производных элементов IVA группы, используемых в качестве промоторов гетерогенных рений- молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов, коррелирует с возрастанием каталитической активности последних в метатезисе метилен- и винилциклоалканов, а также линейных олефинов.

Осуществлена высокоселективная низкотемпературная изомеризация метиленикциклобутана (МЦБ) в 1-метилциклобутен, для чего впервые использован термоактивированный γ -оксид алюминия. Доказано протекание реакции изомеризации с термодинамически равновесным выходом и изучены закономерности этого процесса.

Разработаны принципы и методология направленного селективного синтеза непредельных углеводородов - изомеров терпенов - сометатезисом МЦБ с 1-метилциклобутеном и цикlopентеном, а также закономерности сометатезиса циклоолефинов с линейными α -олефинами на алюморениевых (АРК) и алюмомолибденовых (АМК) катализаторах.

Впервые установлено протекание в присутствии АРК, промотированного тетраалкилплумбанами, изомеризации положения двойной связи в молекуле 4-метиленспиро[2,3]гексана (МСГ), приводящей к образованию 4-метилспиро[2,3]гекс-4-ена, и дальнейшего сометатезиса этих олефинов с раскрытием четырехчленного кольца последнего. Осуществлен сометатезис МСГ и дициклобутилидена (ДЦБ) с получением ранее неопisanного 4-циклобутилиденспиро[2,3]гексана (ЦБСГ).

Изучены направления и особенности олигомеризации линейных олефинов на ряде гетерогенных и гомогенных катализаторов, позволившие разработать методологические принципы селективного получения олигомеров с необходимым количеством заместителей при двойной связи, среднечисловой молекулярной массой и требуемым молекулярно-массовым распределением. Анализом величин констант скоростей элементарных стадий процесса установлено, что основной реакцией ограничения роста цепи является передача заряда растущего катиона на мономер.

Впервые осуществлён процесс соолигомеризации 2-этилбутена-1 с низшими α -олефинами. Сделаны выводы о характере реакций изомеризации, протекающих после соолигомеризации.

Практическая ценность. Результаты исследования процессов метатезиса и олигомеризации позволили составить научную базу направленного синтеза основ и компонентов высокоэффективных топлив, масел и присадок.

Разработаны простые и технологичные способы направленного синтеза на основе метиленициклоалканов соединений, содержащих напряженные трех- и четырехчленные кольца (ДЦБ, ЦБСГ, и др.). На основе ДЦБ была осуществлена наработка опытных партий дициклобутила ("боктан") и диспири[3,0,3,1] нонана ("соктан-2"), прошедших успешные испытания в качестве компонентов горючих для жидкостных ракетных двигателей. Выдан регламент на проектирование опытной установки.

Разработаны научные основы и методология получения основ низкостывающих масел требуемого уровня вязкости - димеров терминальных олефинов - двухстадийным синтезом, включающим в себя метатезис исходных линейных α -олефинов и последующую димеризацию полученных продуктов.

В промышленных условиях (Куйбышевский, Новогрозненский НПЗ, Сумгаитское ПО «Оргсинтез») доказана высокая эффективность научного подхода к организации процесса соолигомеризации олефинов C_4 в реакционном блоке, состоящем из турбулентного реактора и реактора объемного смешения.

Разработаны научные основы и методология направленного синтеза компонентов высококачественных компонентов масел и присадок алкилированием моно- и бициклических ароматических углеводородов низкомолекулярными соолигомерами бутенов.

Разработаны и подтверждены в промышленных условиях принципы управления процессом олигомеризации бутена-1, обеспечивающие получение олигомеров заданных свойств, молекулярной массы и молекулярно-массового распределения. Структура и свойства полученных олигомеров, выбранные согласно требованиям, предъявляемым для компонента при синтезе ингибитора коррозии алкенилэтантарного ангидрида, полупродукта при

получении сукцинимидной беззольно-диспергирующей присадки к маслам, основы электроизоляционного масла, а также герметизирующей ленты "Герлен", соответствовали всем этим требованиям, что было подтверждено успешными испытаниями на промышленных предприятиях и организациях.

На защиту выносятся следующие положения:

- научные основы и методология осуществления с помощью метатезиса и сомататезиса низших олефинов направленного синтеза непредельных соединений, как алифатических, так и содержащих напряженные карбоциклы - компонентов углеводородных топлив;

- совокупность принципов и подходов к осуществлению направленного синтеза димеров, олигомеров и соолигомеров олефинов, обладающих заданной структурой, средней молекулярной массой и свойствами, обеспечивающими получение на их основе компонентов высококачественных масел и присадок;

- научные разработки и экспериментальные данные по оптимизации состава гетерогенных и гомогенных каталитических систем метатезиса и олигомеризации с целью максимально эффективного получения продуктов с заданными свойствами;

- экспериментальные данные, а также результаты опытных испытаний, демонстрирующие научную состоятельность предложенных принципов направленного синтеза продуктов с требуемыми свойствами и методология получения ранее неизвестных углеводородов.

Публикации. Результаты исследований, вошедших в диссертацию, отражены в 70 научных трудах, в том числе 1 монографии, 15 изобретениях, 2 обзорах и опубликованных тезисах докладов.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на:

Республиканской научно-технической конференции "Нормирование и контроль за выбросом вредных веществ в окружающую среду, мероприятия по

обеспечению нормативов ПДВ и ПДС", Казань, 1989г., 9-й Всероссийской межвузовской научно-практической конференции "Актуальные эколого-экономические проблемы современной химии", Самара, 1991., Республиканской межвузовской научно-технической конференции "Актуальные эколого-экономические проблемы современной химии Экология-92.", Самара, 1992г., III Конгрессе нефтепереработчиков России, Уфа, 2001 г., на Международном форуме "Топливо-энергетический комплекс России. Региональные аспекты", С-Петербург, 2002г., II-й Международной научно-практической конференции "Новые топлива с присадками", С-Петербург, 2002г., 5-й Международной научно-технической конференции "Актуальные проблемы состояния и развития нефтегазового комплекса России". Москва, 2003г., III-й Международной научно-практической конференции "Новые топлива с присадками", С-Петербург 2004г., Всероссийской научно-технической конференции "Коршуновские чтения", Тольятти, 2005г., Международной научно-практической конференции "Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005", Уфа, 2005г.; 6 -м Международном форуме «Топливо-энергетический комплекс России» С-Петербург, 2006г.

Структура и объем диссертации Диссертационная работа изложена на страницах машинописного текста, состоит из введения, 6 глав, общих выводов и списка цитированной литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, ее новизна, определена цель и сформулированы задачи исследования.

В первой главе посвященной литературному обзору, приведен анализ современных представлений о синтетических возможностях, механизмах и особенностях протекания процессов метатезиса и олигомеризации олефинов. Рассмотрены некоторые общие закономерности, определяющие связь между химическим строением реагирующего субстрата, условиями протекания процессов и физико-химическими свойствами получаемых продуктов. Приведе-

ны результаты сопоставительного анализа активности, селективности и эффективности, а также оптимальных условий применения значительного ряда гомогенных и гетерогенных каталитических систем вышеуказанных процессов. Анализ литературных источников показал принципиальную возможность направленного синтеза на основе низших олефинов соединений с необходимым для топлив и масел комплексом свойств путем выбора эффективных катализаторов и условий проведения процессов.

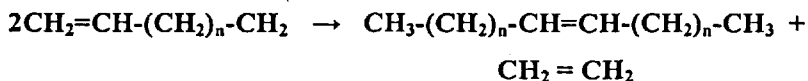
Во второй главе содержатся сведения об объектах и методах исследования. Лабораторные эксперименты по метатезису и олигомеризации проводили в термостатированных реакторах с мешалками. Отработку технологических режимов и наработку опытных партий осуществляли на укрупненных лабораторных, опытных, опытно-промышленных и промышленных установках. Для анализа катализаторов пользовались методами рентгенофазового, эмиссионного, термогравиметрического и дифференциально-термического анализа. Анализ исходных веществ и продуктов реакции осуществлялся при помощи спектров ИК- ПМР- и ЯМР¹³С. Использовался также хроматомаcс-спектрометрический и гель-хроматографический метод.

В третьей главе приведены результаты исследования метатезиса метилен- и винилциклоалканов, содержащих напряженные карбоциклы, а также метатезиса и сометатезиса линейных и циклоолефинов. В числе субстратов метатезиса важное место занимает МЦБ, являющийся побочным продуктом, содержащимся в кубовых остатках производства изопрена. Процесс метатезиса МЦБ в ДЦБ и этилен протекает по схеме:



Вследствие термической лабильности соединений, содержащих трех- и четырехчленные карбоциклы, единственным гетерогенным катализатором, обеспечивающим проведение процесса при невысоких температурах, является алюморениевый катализатор. Установлено, что в образцах катализаторов с концентрацией рения менее 10% мас. мелкодисперсное поверхностное тер-

мически стабильное соединение рения имеет структуру монослоя. В образцах $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, пропитанных количеством перрената аммония, превышающим 10% мас. (на Re_2O_7) согласно данным дифференциально-термического и рентгенофазового анализа был обнаружен кристаллический NH_4ReO_4 , способный сублимироваться при повышенных температурах. Вследствие этого применение катализаторов с исходным содержанием рения более 10% мас. нецелесообразно. В качестве объектов исследования использовались как метиленциклоалканы, так и линейные α -олефины:



Повышения эффективности использования рения в составе катализаторов удалось добиться путем замены части его на оксид Mo или W.

Сопоставление величин максимальных выходов продуктов метатезиса МЦБ и линейных α -олефинов, достигаемых на АРК (10% Re_2O_7) и алюморениймолибденовых катализаторах АРМК ($\geq 2,5\%$ мас. Re_2O_7 , $\leq 7,5\%$ мас. MoO_3) показывает, что оба типа каталитических систем указанного состава близки по активности.

Замена АРК на АРМК (или алюморенийвольфрамовый катализатор АРВК) позволяет повысить эффективность использования рения в 2-4 раза.

Применительно к исследуемым в данной работе реакциям метатезиса α -олефинов изучена активность ренийсодержащих катализаторов, промотированных элементоорганическими соединениями: AlR_3 , SiR_4 , GeR_4 , SnR_4 , PbR_4 , где R – линейный или разветвленный алкил $\text{C}_1 - \text{C}_4$.

Из приведенных на рис.1 данных видно, что в ряду алкильных соединений элементов IVA группы усиление металлических свойств гетероатома приводит к увеличению промотирующей активности данного соединения по отношению к АРК.

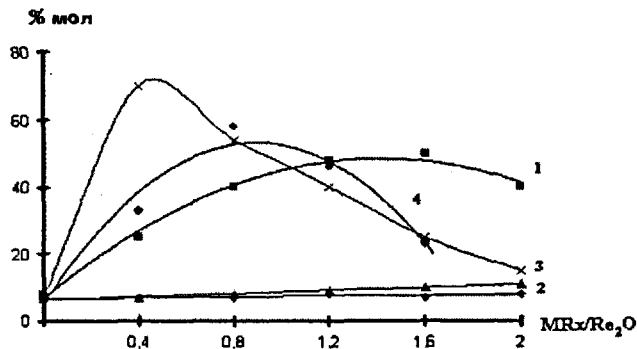


Рис. 1. Зависимость выхода ДЦБ от мольного отношения промотор/ Re_2O_7 при метатезисе МЦБ на АРК, промотированном 1 – Al_tBu_3 ; 2 – SiMe_4 ; 3 – GeEt_4 ; 4 – SnBu_4 ; 5 – PbEt_4 . (35°C , жидкая фаза. МЦБ/Кт=20)

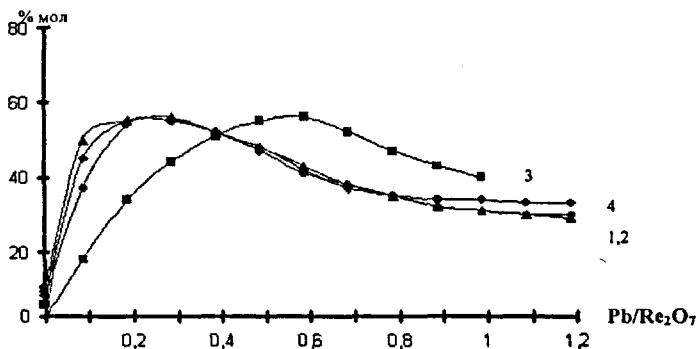


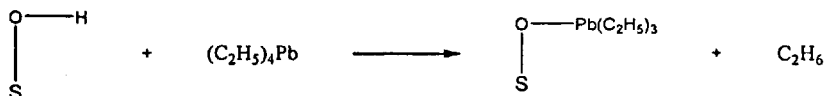
Рис.2. Зависимость выхода ДЦБ от мольного отношения $\text{PbR}_4/\text{Re}_2\text{O}_7$ при метатезисе МЦБ на АРК, промотированном 1 – PbEt_4 ; 2 – PbPr_4 ; 3 – PbBu_4 ; 4 – PbtBu_4 (35°C , , МЦБ/Кт=20,)

Зависимость выхода ДЦБ от строения алкильного радикала свинецорганических соединений PbR_4 ($\text{R} = \text{Et}, \text{Pr}, \text{Bu}, i\text{-Bu}$) имеет некоторую тенденцию к повышению оптимального соотношения с увеличением длины радикала и его разветвленностью (рис.2).

Закономерности, полученные при метатезисе α -олефинов на АРК, промотированном этими же соединениями, носят аналогичный характер.

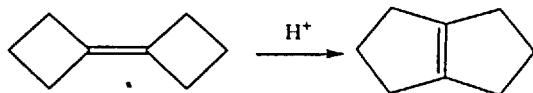
Наличие максимума на кривых зависимости выхода продукта от количества металлоорганического промотора (рис.1 и 2) свидетельствуют о

том, что последние принимают участие не только в реакциях образования активных центров, и в процессах их дезактивации. Действие промотора приводит к восстановлению иона рения до активной степени окисления, а в условиях избытка промотора – к дальнейшему восстановлению до слишком низкой, каталитически неактивной степени окисления. PbEt_4 кроме того, частично хемосорбируется на поверхности АРК, в результате взаимодействия с кислотными центрами катализатора.

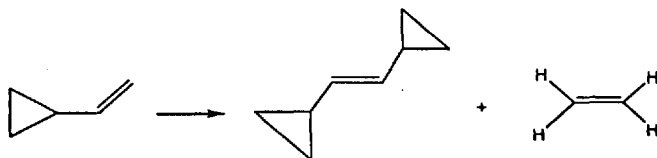


где S – поверхность катализатора.

Другая часть PbEt_4 находится, вероятно, в состоянии слабой адсорбции и легко удаляется с поверхности катализатора в процессе реакции. Подавлением PbEt_4 поверхностных кислотных центров, инициирующих изомеризацию н-бутена-1 в бутен-2, можно объяснить наблюдаемое повышение селективности метатезиса бутена-1 (с 19 до 98% мол.) на промотированном АРК по сравнению с непромотированным. Аналогичным образом, при использовании АРК, обработанного PbEt_4 , подавляется скелетная изомеризация ДЦБ в $\Delta^{1(5)}$ бицикло[3,3,0]октен, которая протекает на кислотных центрах непромотированного катализатора:



В целом, обнаружено значительное сходство в проведении АРК, промотированных PbR_4 и SnR_4 . Имеются, однако, и существенные различия. На катализаторе $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ - PbEt_4 , например, удается осуществить с выходом более 50% мол. метатезис винилциклопропана (ВЦП) в жидкой фазе в 1,2-дициклопропилэтилен и этилен с отводом последнего из зоны контакта с катализатором:



В тоже время, из литературы известно, что на катализаторе $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnBu}_4$ эта реакция в аналогичных условиях прекращалась при конверсии ВЦП 2-3% мол, из-за блокирования активных центров продуктом реакции. Выход 1,2-дициклопропилэтилена более 40% с селективностью более 95% ранее удавалось достигать только в условиях удаления обоих конечных продуктов из зоны контакта с катализатором. Вывод о том, что АРК после его промотирования PbEt_4 становится менее чувствительным к действию соединений, блокирующих активные центры подтверждается тем, что добавка к МЦБ 0,3% мас. трет-бутилового спирта приводит к полному отравлению катализатора $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SnBu}_4$, в то время как на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbEt}_4$ реакция продолжается с приемлемой скоростью еще 2,5 часа.

Тетраалкилплумбаны являются универсальными промотирующими добавками по отношению к гетерогенным катализаторам метатезиса на основе оксидов Re, Mo и W. В частности, впервые установлено, что каталитические системы $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbEt}_4$, $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PbEt}_4$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-PbEt}_4$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2\text{-PbEt}_4$ оказались активными в метатезисе линейных α -олефинов при 30-40°C. После промотирования тетраэтилсвинцом АРМК и АРВК было обнаружено повышение активности в среднем в 2 раза. Общей закономерностью для всех изученных нами катализаторов является значительное снижение в результате промотирования минимальной температуры активации, после которой катализатор начинает проявлять активность в реакции метатезиса. В случае метатезиса олефинов на АРК и АРМК наиболее сильное влияние на выход продуктов оказывает присутствие промотора и температура активации. Оптимальные условия приготовления обоих катализаторов следующие: температура 570°C, длительность активации в токе воздуха 1 час., азота 1 час., мольное соотношение промотор/ Re_2O_7 = 0,4. При массовом соотношении

МЦБ/Кт=20 и гексен-1/Кт=80 выходы ДЦБ и децена-5 на обоих катализаторах находятся на уровне 55-60% мол.

Показано, что ренийсодержащие катализаторы метатезиса, промотированные PbEt_4 , могут быть подвергнуты многократной окислительной регенерации азото-воздушной смесью при температурах 150-450°C. После регенерации необходимо вновь провести активацию и промотирование. Снижение каталитической активности начинает проявляться после 7-10-го цикла работы катализатора.

Представляет научный и практический интерес синтез продуктов сометатезиса МЦБ с его изомером 1-метилциклобутеном, которые, являясь изомерами изопрена, могут представлять значительный интерес в качестве компонентов при синтезе монотерпеновых углеводородов циклобутанового ряда

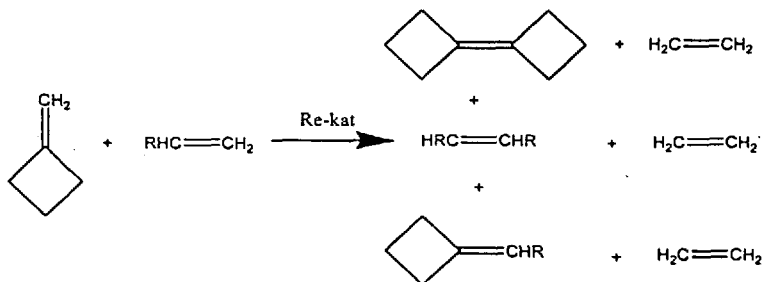
Впервые был разработан способ высокоселективной изомеризации МЦБ в 1-метилциклобутен при комнатной температуре в газовой фазе в реакторе со стационарным слоем термоактивированного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Было установлено, что конверсия МЦБ определяется в первую очередь температурой активации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, а также временем контакта МЦБ с адсорбентом. При этом влияние времени контакта на степень изомеризации МЦБ тем сильнее, чем выше была температура активации $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Максимальный выход 1-метилциклобутена - 84%мол. (селективность 99%) при 25°C достигается при времени контакта 120 с на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированном при температуре 850°C. Этот выход близок к рассчитанному на основании литературных данных равновесному выходу (85% мол. при +5°C). С целью доказательства достижения термодинамического равновесия в тех же условиях была проведена обратная изомеризация чистого 1-метилциклобутена в МЦБ на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, активированном при 850°C. В реакционной массе в этом случае было обнаружено 85% 1-метилциклобутена и 14% МЦБ, что говорит о достижении равновесия. Константа термодинамического равновесия между МЦБ и 1-метилциклобутеном на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 25°C равна 5,7.

Роль высокотемпературной обработки $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ заключается в дегидратации его поверхности. Согласно литературным данным, образующийся при термообработке недокоординированный тетраэдрический ион Al^{3+} и ион O^{2-} могут служить активными центрами его изомеризации.

Катализатор- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ может быть многократно регенерирован. После 60 циклов работы не было замечено изменения его свойств. Таким образом, предложен удобный препаративный метод селективного получения 1-метилциклобутена из МЦБ.

Разработка методов синтеза продуктов сометатезиса МЦБ с 1-метилциклобутеном, являющихся изомерами природных терпенов, может представлять интерес для синтеза душистых и биологических активных веществ.

Принципиальная возможность вовлечения МЦБ в сометатезис с олефинами была показана на примере реакции с пропеном в газовой фазе, а реакции с гексеном-1 и гептеном-1, проводили в жидкой фазе. Во всех случаях в конечных смесях зафиксировано по три основных продукта – по две структуры, соответствующие метатезису субстратов (ДЦБ и линейный олефин с внутренней двойной связью $\text{RCH}=\text{CHR}$), и целевые продукты перекрестной реакции:



где R = линейные алкилы CH_3 (I), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (II), $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$ (III).

Состав продуктов в этом случае определяется равновесием, устанавливающимся в результате протекания вторичных реакций сометатезиса образовавшихся ДЦБ и додецена-6. Зависимости выходов (III) как в расчете на исходный МЦБ, так и в расчете на исходный гептен-1 от первоначального со-

става смеси являются линейными. Анализ реакционной массы сометатезиса МЦБ α -олефинов (гексена-1 и гептена-1), получаемых при малых степенях превращения (до 10%), свидетельствует о некотором опережении в образовании ДЦБ по сравнению с линейным алкеном (отношение ДЦБ : линейный алкен $RCH=CHR$: алкилиденциклобутан равно 1 : 0,6 : 2,3). Как видим, в случае метатезиса смеси МЦБ и α -олефинов скорость образования ДЦБ даже выше скорости метатезиса линейных α -олефинов, в то время, как известно, что при раздельном осуществлении реакций последняя более чем в 20 раз выше скорости метатезиса МЦБ. Наблюдаемое выравнивание скоростей метатезиса МЦБ и линейных α -олефинов, по-видимому, связано с изменением условий проведения реакций, в особенности с присутствием в реакционной смеси одновременно двух типов исходных олефинов. В соответствии с современными представлениями о металлокарбеновом механизме метатезиса это может приводить к конкуренции карбенов $:\diamond$ и $:CHR$ за обладание координационными местами. В рамках общих представлений о стабильности карбенов комплексы 1,1-дизамещенных карбенов (в данном случае $M : \diamond$, где M – металл) стабильнее комплексов монозамещенных карбенов типа

$M : CHR$. Таким образом, в конкурентных условиях образование комплекса $M : \diamond$, в частности, в результате перехода $RHC : M \rightarrow M : \diamond$ по-видимому, является энергетически предпочтительным. Это обеспечивает образование значительных количеств ДЦБ при малых степенях превращения субстратов.

В результате сометатезиса МЦБ и 1-метилциклобутена наряду с ранее известными углеводородами состава $C_{10}H_{16}$ (IV) и (V), изомерными природным терпенам, впервые синтезирован и выделен диен (VI), содержащий два четырехчленных кольца:

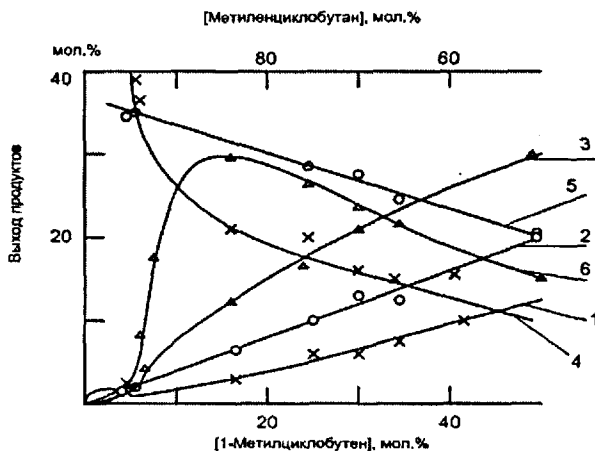
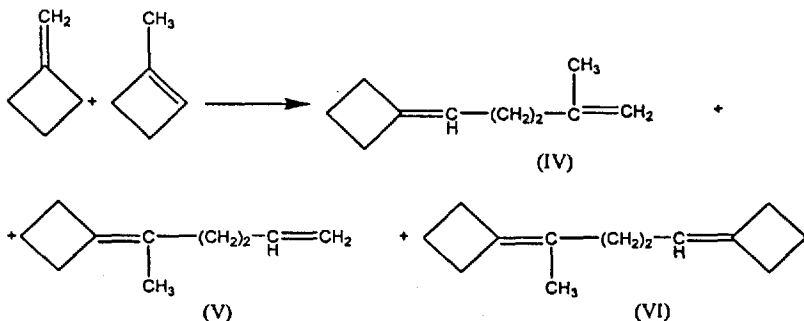
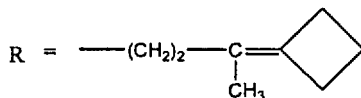


Рис.3. Зависимость выходов алкилиденциклоалканов от концентраций 1-метилциклобутена (1-3) и МЦБ (4-6). 1,4- 5-циклобутилиденгексен-1 (V); 2,5 - 5-циклобутилиден-2-метилпентен-1 (IV); 3,6 - 2,5-дициклобутилиденпентан (VI)

Приведенные на рис.3 зависимости выхода соединений (IV)-(VI) от состава сырья на исходные МЦБ (кривые 1-3) и 1-метилциклобутен (кривые 4-6), свидетельствуют о том, что основным путем образования (VI) является вторичная реакция взаимодействия соединения (V) с МЦБ. Этот вывод подтверждается также динамикой накопления продуктов (IV)-(VI) во времени, свидетельствующей о том, что основным путем образования (VI) является вторичный сометатезис с диеном (V).

Вариант параллельного образования соединений (V) и (VI) представляется маловероятным, поскольку в области малых исходных концентраций 1-метициклобутена (рис.3), а также при малых степенях превращения субстратов, не наблюдается образования значительных количеств диена (VI). Причина, по-видимому, связана с тем, что переход $M : CHR \rightarrow M : \diamond$

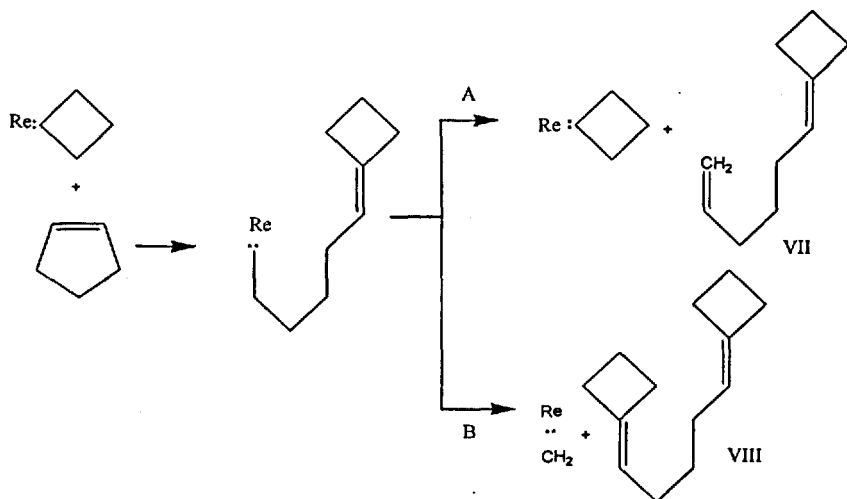
энергетически более предпочтителен, чем $M : CHR \rightarrow M : CH_2$. В данном случае



Важно отметить, что диен (VI) не образуется в случае жидкофазного сометатезиса 1-метициклобутена с МЦБ в присутствии катализаторов $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$, промотированных PbEt_4 . При этом единственными продуктами сометатезиса являются диены (IV) и (V), образующиеся при температурах 10 - 60 °C с конверсией 1-метициклобутена до 85% и селективностью по сумме диенов до 95%.

Таким образом, реакция сометатезиса МЦБ с α -олефинами и 1-метилциклобутеном является эффективным методом синтеза ненасыщенных углеводородов циклобутанового ряда, в том числе изомеров природных терпенов и их гомологов.

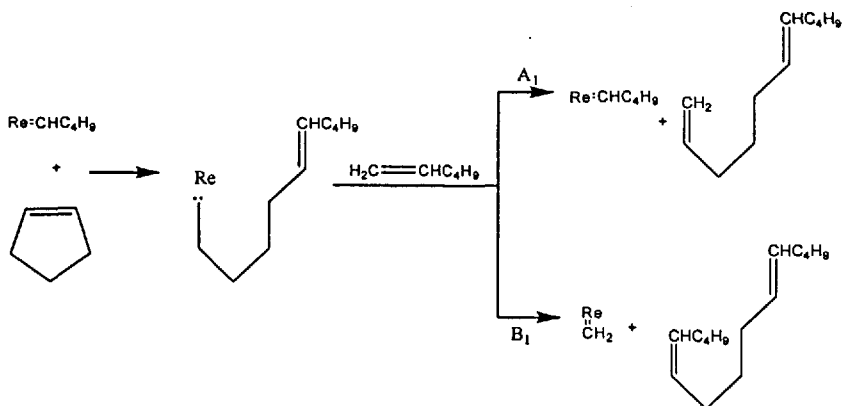
Сометатезис циклопентена с МЦБ и ДЦБ. В соответствии с представлениями о карбеновом механизме метатезиса, реакция циклопентена и МЦБ проходит с образованием двух диенов по схеме:



Установлено, что при плюс 35°C единственным продуктом сометатезиса является 6-циклобутилиденгексен-1 (VII) даже при степени превращения цикlopentена 90%. В соответствии с развиваемыми в данной работе представлениями, согласно которым из нескольких параллельных направлений при сометатезисе преимущественно реализуется то, которое протекает через более стабильный карбеновый интермедиат, причина отсутствия 1,5-дициклобутилиденпентана (VIII) в реакционных массах сометатезиса заключается в том, что пути А и В энергетически существенно различаются. Комплексы дизамещенных карбенов стабильнее монозамещенных, а последние более стабильны, чем комплексы метилена, вследствие чего путь А, предполагающий переход от $\text{Re} : \text{CHR}$ к $\text{Re} : \diamond$, энергетически более выгоден, чем путь В, включающий переход от $\text{Re} : \text{CHR}$ к $\text{Re} : \text{CH}_2$.

Выходы продуктов в параллельных реакциях могли бы быть сопоставимыми, если бы оба направления протекали через более близкие по стабильности комплексы, например, $\text{Re} : \text{CHR}$ и $\text{Re} : \text{CH}_2$. С целью доказа-

тельства этого положения был проведен сометатезис цикlopентена с гексеном-1 в тех же условиях, что и с МЦБ:

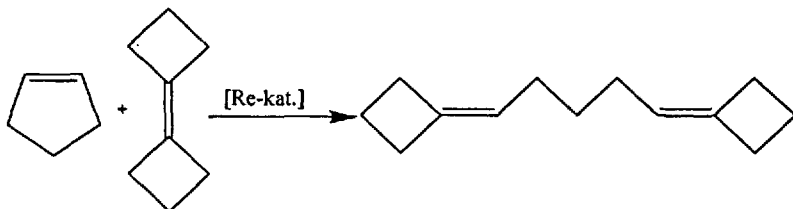


Установлено, что соотношение продуктов сометатезиса по схемам A_1 и B_1 (соответственно ундекадиена-1,6 и пентадекадиена-5,10) в течение 60 мин является постоянным и равным 14,5 : 1. Это подтверждает высказанное положение о том, что хотя энергетически предпочтительный путь A_1 явно превалирует, различия направлений не так велики, как в предыдущем случае, что позволяет реализоваться и пути B_1 .

Показано, что на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированном PvEt_4 реакции параллельно протекают по обоим направлениям. Таким образом, установлено, что промотирование катализатора повышает скорость процесса и делает его менее чувствительным к энергетическим различиям между карбеновыми комплексами. Это подтверждается сравнением скоростей протекания процессов сометатезиса цикlopентена с гексеном-1 (направления A_1 и B_1) на непромотированном и промотированном PvEt_4 катализаторе. Если на непромотированном катализаторе соотношение соответствующих продуктов в смеси равно 14,5 : 1, то на промотированном в тех же условиях лишь 6,8 : 1 (время 1 ч). Снижение температуры реакции, как и следует ожидать, приводит к увеличению соотношения скоростей протекания процессов по направлению A_1 и B_1 . При температуре минус 35°C указанное выше соотношение для промоти-

рованного катализатора оказалось равным 23,0 : 1. При температуре минус 66°C в продуктах сометатезиса на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-PvEt}_4$ был обнаружен лишь (VII).

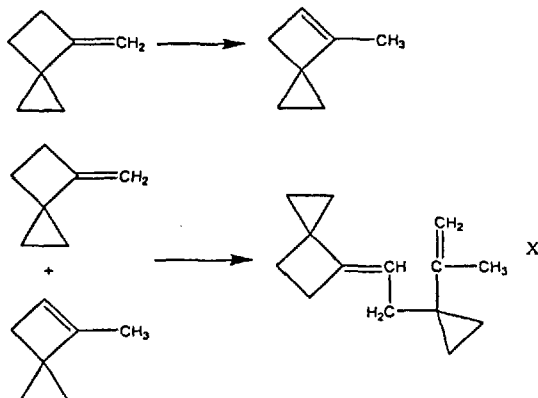
Сометатезис циклопентена и МЦБ был осуществлен при 35°C также на катализаторе 14% $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированном AlEt_3 . Выход (VII) на исходный циклопентен составлял примерно 96 мол.%, в то время как выход (VIII) – лишь примерно 4%. Удобным препаративным методом синтеза диена (VIII) оказался сометатезис циклопентена с ДЦБ – продуктом метатезиса МЦБ:



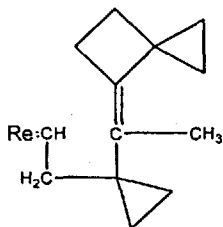
При 35°C на АРК, промотированном PvEt_4 , выход (VIII) достигает 40% на циклопентен.

Синтез высокоэнергоемких соединений реакцией метатезиса 4-метиленспиро[2,3] гексана (МСГ) Интересы развития ракетной техники требуют разработки новых жидких ракетных топлив с повышенным приростом удельного импульса. Перспективным полупродуктом для синтеза энергоемких соединений является 4-метиленспиро[2,3]гексан (IX) – продукт "циклопропанирования" одной из двойных связей диметиленикклобутана (димера аллена). В техническом МСГ было обнаружено присутствие примесей соединений, содержащих тройную углерод-углеродную связь и являющимися ядами катализаторов метатезиса. Для очистки МСГ был успешно применен реагент, представляющий собой комплексы меди. Присутствие в молекуле МСГ циклобутанового и циклопропанового колец обеспечивают высокий запас энергии у этого олефина. Поэтому большой интерес представляет как продукты его метатезиса, так и сометатезиса с ненасыщенными соединениями, содержащими напряженные карбоциклы.

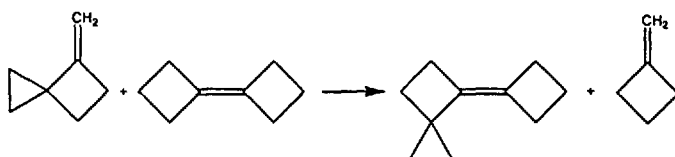
Было обнаружено, что в присутствии алуморениевого катализатора, промотированного PbR_4 или SnR_4 протекает процесс изомеризации МСГ в 4-метилспиро[2,3]гекс-4-ен и сометатезис этих соединений:



Продукт (X) впервые был синтезирован, выделен и охарактеризован ИК-, ПМР и масс-спектрами. В реакционных смесях отсутствовали заметные количества продуктов гомометатезиса (IX). Одной из причин этого является, очевидно, высокий энергетический барьер предполагаемого карбеновым механизмом перехода от стабильного комплекса $Re : \diamond$ к нестабильному комплексу $Re=CH_2$. Следует отметить отличие хода этой реакции от ранее описанного сометатезиса МЦБ с 1-метилциклобутеном, когда реализовывались два варианта координации последнего относительно карбенового комплекса $Re : \diamond$ и образовывались два изомерных продукта сометатезиса (IV) и (V). В данном случае реализуется единственный вариант координации, приводящий к единственному продукту (X). Причиной этого могут быть как стерические затруднения в образовании альтернативного комплекса, так и меньшая стабильность образующегося из него комплекса монозамещенного карбена :



МСГ удалось вовлечь в сометатезис с ДЦБ с образованием 4-циклобутилиденспиро[2,3]гексана:



Согласно этой схеме, процесс протекает с переходом от комплекса



к близкому к нему по структуре (и, вероятно, по энергии) комплексу Re : . Как было установлено, реакция протекает при 35°C с выходом $\geq 45\%$ на исходный МСГ. Селективность превращения в 4-циклобутилиденспиро[2,3]гексан МСГ более 95% мол., ДЦБ более 99% мол.

В присутствии МЦБ 4-метилспиро[2,3]гексан претерпевал на АРК, промотированном РвEt₄, те же превращения, что и в его отсутствие, то есть миграцию связи в кольцо и сометатезис образовавшегося 4-метилспиро[2,3]гекс-4-ена с МСГ с образованием (X) и его изомеров.

В четвертой главе рассмотрены вопросы высокоэффективного направленного синтеза компонентов высококачественных масел и присадок в присутствии гетерогенных катализаторов.

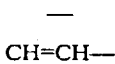
В последние годы значительное внимание исследователей привлекают процессы получения компонентов масел на основе олигомеров олефинов.

Весьма интересные перспективы в этом плане открывает сочетание процессов метатезиса, обеспечивающих получение олефинов с внутренними двойными связями и последующей их димеризации.

Синтез олефинов с внутренними двойными связями осуществлялся метатезисом линейных α -олефинов на АРК, АРМК или АРВК, промотированных тетраалкилплумбанами при отводе этилена из зоны реакции. Димеризация также осуществлялась в присутствии как порошкообразного $AlCl_3$, так и ряда гетерогенных катализаторов (хлорид алюминия на Al_2O_3 , $MgCl_2$, хромосиликатном катализаторе или катионите КУ 2-8 в *Си*-форме)

Приведенные в табл. 1 данные по димеризации олефинов свидетельствуют о том, что степень превращения в реакции димеризации децена-5 увеличивается в ряду используемых гетерогенных катализаторов: ионит КУ 2-8 в *Си*-форме $< MgCl_2 < CrO_3/SiO_2 < AlCl_3/Al_2O_3$.

Таблица 1. Каталитическая димеризация олефинов ($t=60^\circ C$, время контакта 2 ч, количество катализатора 3% мас. в расчете на $AlCl_3$, $MgCl_2$ или CrO_3)

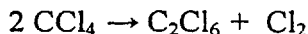
Мономер	Катализатор	Выход димера, мол. %	Относительное содержание олигомеров, содержащих двойные связи с различным количеством заместителей, % отн.			
						
Гексен-3	$AlCl_3$	100	2	6	35	57
Децен-5	$AlCl_3$	95	3	10	30	57
Децен-5	$AlCl_3/Al_2O_3$	91	1	10	30	24
Децен-5	$MgCl_2$	36	2	8	50	40
Децен-5	Ионит КУ 2-8	2	-	-	-	-
Децен-5	CrO_3/SiO_2	88	3	73	10	14
Додецен-6	CrO_3/SiO_2	89	0	98	0	2
Тетрадецен-7	CrO_3/SiO_2	84	2	95	0	3
Октадецен-9	CrO_3/SiO_2	90	1	98	0	1

Хлорид алюминия проявляет достаточно высокую активность как на поверхности оксида алюминия, так и в растворе. В последнем случае он образует с олефином, содержащим внутреннюю двойную связь, темно-красный комплекс катионного типа, содержащий ~50 мас. % AlCl_3 , являющийся, очевидно, истинным катализатором димеризации. Кстати, этот комплекс проявляет высокую активность в олигомеризации также α -олефинов. Селективность димеризации на всех изученных катализаторах превышает 90%. Сопоставление степени превращения гексена-3, децена-5, додецена-6, тетрадецена-7 и октадецена-9 приводит к выводу, что увеличение длины углеводородного радикала не сопровождается существенным изменением активности углеводорода в процессе димеризации.

Значительное влияние на выход димеров оказывает температура реакции. Если при температуре не выше 30°C процесс вообще не идет, то в интервале $35\text{—}55^\circ\text{C}$ наблюдается резкое увеличение степени превращения до 80% и более. ИК- и ПМР-спектроскопический анализ показал, что структура димера зависит от природы катализатора. Так, например, на хромсиликатном катализаторе образуется димер, содержащий в основном дизамещенные двойные связи, на катализаторе $\text{AlCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ — тризамещенные, а на гомогенных алюмохлоридных — тетразамещенные. В целом, присутствие в каждом продукте двойных связей с различным количеством заместителей и различным соотношением метильных и метиленовых фрагментов приводит к выводу о протекании ряда изомеризационных процессов с 1,2-сдвигом, что приводит к образованию разветвленных структур. Полученная смесь изомеров димера децена-5 представляет собой жидкость, имеющую при 40°C вязкость $5,4\text{ мм}^2/\text{с}$ и отличающуюся весьма низкой для олефинов в C_{20} температурой застывания — минус 60°C . Следует отметить весьма высокое значение величины индекса вязкости димеров (например, для димера децена-5 он равен 163). Таким образом, относительная простота процесса получения этих продуктов при их практически количественных выходах на обеих ста-

дях в сочетании с уникальными вязкостно-температурными свойствами и отсутствием примесей ароматических и серосодержащих соединений делает этот процесс перспективным способом получения основ низкозастывающих синтетических масел.

Процесс гетерогеннокаталитической олигомеризации низших олефинов представляет значительный научный и практический интерес, поскольку позволяет осуществить направленный синтез продуктов с необходимой молекулярной массой и прогнозировать количественный и качественный состав заместителей при двойной связи в молекулах указанных продуктов. В качестве катализаторов в процессе олигомеризации олефинов C_4 - C_6 нормального и изостроения были исследованы хлорид магния с сокатализатором (C_4H_9OH , H_2O , HCl), хлорид алюминия на оксиде алюминия и оксид хрома на силикагеле. Установлено, что возрастание основности аниона A^- в ряду $C_4H_9O^-$, OH^- , Cl^- в каталитической системе (хлорид магния - H^+A^-) коррелирует с ростом эффективности катализатора. Был исследован также катализатор, полученный взаимодействием CCl_4 с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ при повышенных температурах. Хлорирование Al_2O_3 проводилось хлором, выделяющимся при реакции:



при постоянных температурах в интервале от 80 до 400°C. Установлено, что повышение длительности процесса взаимодействия $\gamma-Al_2O_3$ с CCl_4 увеличивает количество $AlCl_3$, образующегося на поверхности Al_2O_3 . Исследованная каталитическая система полученная взаимодействием CCl_4 с поверхностью $\gamma-Al_2O_3$ повышает свою эффективность с ростом температуры в исследуемом интервале от 20 до 80°C. При этом снижается молекулярная масса олигомеров (рис.4).

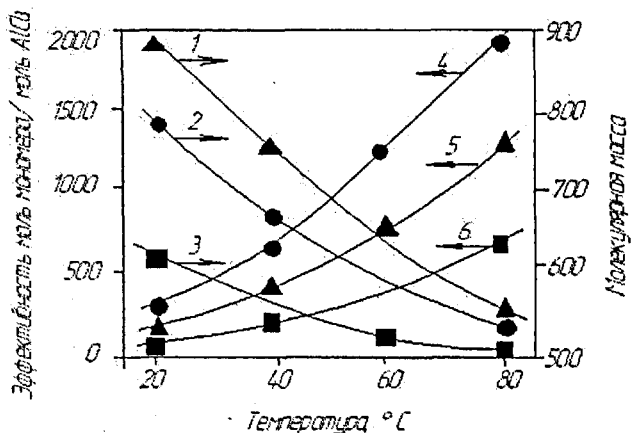


Рис.4. Влияние температуры на молекулярную массу олигомеров гексена-1 (1), изобутена (2), бутена-1 (3) и эффективность катализатора (Al_2O_3 , хлорированный четырёххлористым углеродом) в олигомеризации изобутена (4), гексена-1 (5), бутена-1 (6).

Активность же мономеров в олигомеризации возрастает в ряду : бутен-1 < гексен-1 < изобутен

С ростом температуры также повышалась эффективность хромсиликатного катализатора и наблюдалось снижение степени полимеризации олигомеров. Однако, наибольшей активностью среди исследуемых мономеров в реакции на хромсиликатном катализаторе обладает гексен-1, ниже активность изобутена и бутена-1. Кроме того, полученный на оксиднохромовом катализаторе олигомер бутена-1 представляет собой твердое белое вещество с температурой плавления 90°C , а синтезированные на других катализаторах продукты в комнатных условиях - бесцветные прозрачные жидкости. Таким образом, в случае олигомеризации олефинов на хромсиликатном катализаторе можно предположить олигомеризацию олефина в координационной сфере иона хрома, приводящей к твердым продуктам, а не катионный процесс, как в случае других исследованных катализаторов. Для процесса олигомеризации

бутена-1 на хромсиликатном катализаторе изомеризационные превращения со сдвигом метильной группы значительно менее выражены, чем для рассмотренных ранее типичных катализаторов катионных процессов. В олигомере преобладают структуры транс-замещенного типа.

В пятой главе приводятся результаты исследования закономерностей синтеза олигомеров бутена-1, данные о структуре и свойствах получаемых продуктов. Актуальность исследований в области кинетики олигомеризации бутена-1 обусловлена тем обстоятельством, что в литературе отсутствуют соответствующие данные, необходимые для моделирования реакционных устройств. Было исследовано влияние концентрации мономера, катализатора и температуры на конверсию бутена-1.

Отличительной особенностью кинетических кривых при различных концентрациях мономера является наличие индукционного периода, связанного со временем формирования катионных активных центров олигомеризации. Естественно, увеличение концентрации мономера в сырье и количества подаваемого катализатора сопровождается сокращением индукционного периода и ростом конверсии бутена-1.

Установлено, что степень полимеризации олигобутенов увеличивается незначительно с понижением температуры. Численная величина энергии активации изменения степени полимеризации $E_{\Delta m}^*$, оказалась равной минус $1,26 \pm 0,07$ кДж/моль. Небольшое отрицательное значение $E_{\Delta m}^*$ характеризует некоторый рост молекулярной массы с понижением температуры, являющийся следствием диссоциации ионных пар карбокатиона олигомера и противоиона $Al_2Cl_7^-$ при понижении температуры из-за экзотермичности этого процесса, что повышает концентрацию активных карбоний-ионов и ускоряет рост цепи.

С целью определения констант элементарных стадий процесса был применен метод, предложенный Дж. Натта и развитый в работах Н.М. Чиркова, основанный на анализе зависимости молекулярной массы компонента

от концентрации мономера и катализатора. При этом использовалась следующая зависимость:

$$1/\overline{Pn} = \frac{K_o^* \cdot C_M \cdot n_p + K_o^* \cdot C_M \cdot n_p + \sum_{j=2}^n K_{oj} - 2 \cdot C_{\alpha j-2} \cdot n_p}{K_p \cdot C_M \cdot n_p}$$

K_o^* , K_o^* , K_{oj} – константы ограничения растущей цепи мономером, катализатором и другими агентами ограничения, C_M , C_M , $C_{\alpha j}$ – их концентрации, α – порядок реакции по j , n_p – число центров роста, а K_p – константа роста.

Константы скорости элементарных стадий в условиях систем, где активными центрами служат ионные пары, зависят от условий процесса, природы среды и катализатора.

Обработка экспериментальных данных позволила количественно оценить соотношения $K_o^*/K_p=0,1$ и $K_o^*/K_p=0,078$. Близость численных величин соотношений константы обрыва цепи на катализаторе к константе роста и константы обрыва цепи на мономере к константе роста свидетельствует о том, что константа обрыва цепи на катализаторе близка константе обрыва цепи на мономере. Таким образом, поскольку концентрация мономера на два порядка выше, чем концентрация катализатора, основной реакцией ограничения цепи является передача заряда на мономер. Согласно данным кинетических исследований установлен первый порядок реакции по катализатору.

Варьирование температуры в реакторе в интервале от плюс 5°C до 18°C наиболее существенно сказывается на конверсии бутена-1, которая практически линейно возрастает с 30 до 70% .. В то же время, вязкость олигомера, его среднечисловая молекулярная масса и иодное число относительно слабо зависят от температуры, что свидетельствует о близости численных значений величин энергии активации процессов роста цепи и реакции обрыва цепи путем передачи заряда на мономер.

Таким образом, уравнение Флори принимает вид:

$$\lg \overline{Mn} = 2,85 - \frac{215}{T}$$

Проведенные кинетические исследования показали, что скорость олигомеризации, имеющая наибольшую величину в начальный период, затем постепенно снижается во времени, что может быть связано не только с уменьшением концентрации бутена-1, но и дезактивацией катионных активных центров. Величина энергии активации процесса составляет $7,25 \pm 0,09$ кДж/моль.

При олигомеризации олефинов составе промышленной фракции, содержащей до 17%мас. бутена-1, изменение количества подаваемого в реакторе $AlCl_3$ практически не влияет на величину молекулярной массы олигомеров. Это также указывает на то, что при олигомеризации и соолигомеризации бутена-1 основным фактором, регулирующим среднечисловую молекулярную массу, является реакция передачи цепи на мономер. В условиях концентрации катализатора 0,5%мас., при повышении температуры в интервале от минус $30^\circ C$ до $0^\circ C$ было обнаружено снижение величины степени полимеризации ($\overline{Pn}$), кинематической вязкости и индекса вязкости (рис.5, кривые 1-3).

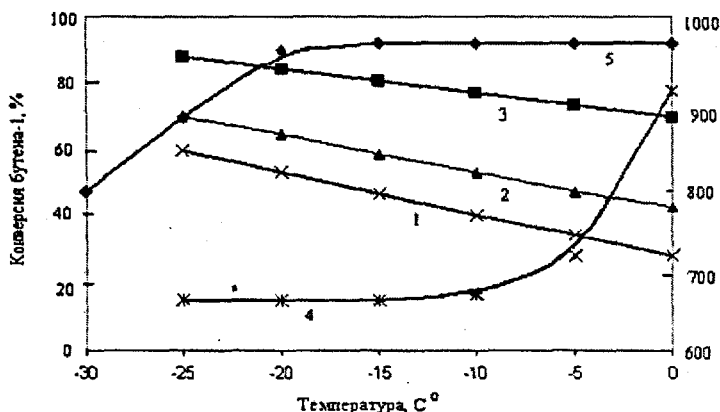


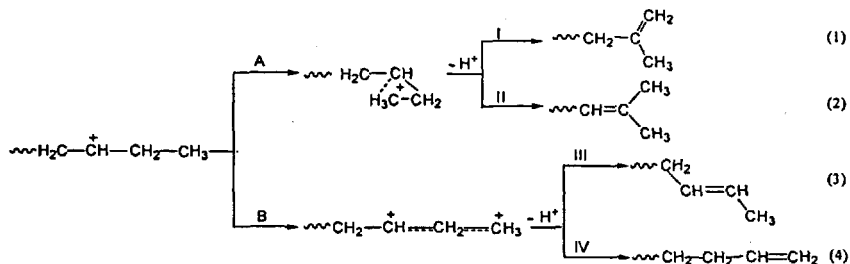
Рис.5. Зависимость молекулярной массы (1), кинематической вязкости (при $100^\circ C$) (2), индекса вязкости (3) и конверсии бутена-1 при концентрации $AlCl_3$ 0,5% мас (4) и 1,5% мас. (5) от температуры олигомеризации бутена-1

Причиной является снижение степени полимеризации вследствие возрастания скорости реакции обрыва цепи путем передачи заряда на мономер. При олигомеризации бутена-1 наблюдается быстрый рост степени превращения мономера с повышением температуры (рис.5, кривая 4). С ростом концентрации катализатора конверсия также повышается (рис.5, кривая 5).

Увеличение количества катализатора снижает $\overline{Mn}$ и кинематическую вязкость олигомеров. Так, если при концентрации $AlCl_3$ 0,7% мас. средняя степень полимеризации олигомера $\overline{Pn}=9$, то при 1,2% мас. $\overline{Pn}=7$.

Структуру олигомеров бутена-1 исследовали ИК- и ПМР и ЯМР ^{13}C -спектроскопией. Анализ показал наличие различных видов замещения углеродных атомов при двойных связях - винилиденовых $C=CH_2$ (В) в количестве 53 -58%, 30 – 33% дизамещенных (ДЗ), 10 – 16% тризамещенных (ТЗ) , а также незначительного количества винильных структур $-CH=CH_2$. Температу-ра синтеза в интервале от 0^0 до минус 30^0C не оказывает существенного влияния на соотношение данных структур. Преимущественное образование олигомеров бутена-1 (ОБ-1), содержащих винилиденовые, а также ди- и тризамещенные фрагменты, свидетельствует о протекании наряду с передачей цепи ряда изомеризационных процессов. Основным направлением обрыва цепи является схема А, согласно которой стабилизации катиона предшествует изомеризационный сдвиг метильной группы с образованием стабильного третичного катиона. Этот результат соответствует развиваемой в данной работе концепции предпочтительности протекания процессов в соответствии с энергетической стабильностью интермедиатов. Перегруппировка аллильного типа (схема В) происходит труднее, в результате содержание структуры (3) существенно меньше, чем (1) и (2), а винильные фрагменты (4)

присутствуют в незначительном количестве.



Обнаружено преимущественное образование более энергетически стабильных вторичных катионов перед первичными. С повышением температуры, однако, соотношение первичных и вторичных катионов сближается. Если при минус 30°C оно равно 1:12, то при 0°C оно возрастает до 1:8, что также согласуется с предложенной концепцией

Относительно слабая зависимость $\overline{M}_n$ и вязкости образующегося олигомера бутена-1 от температурных условий синтеза приводит к тому, что по своим молекулярно-массовым характеристикам ОБ-1 оказываются значительно однороднее, чем олигомеры изобутена, для которых сильное влияние температуры олигомеризации при ее нестабильности одновременно приводит к образованию как высокомолекулярных, так и низкомолекулярных олигомеров. Следствием этого является тот факт, что термическая стабильность ОБ-1 существенно выше, чем ОИБ, особенно в инертной среде, что следует из анализа соответствующих кривых ТГ, ДТГ и ДТА. Были определены величины энергий активации процессов термического разложения олигомеров в азоте и в воздухе, которые для ОБ-1 оказались равными соответственно 46,8 и 71,8 кДж/моль, а для ОИБ 85,7 и 100,4 кДж/моль. Более высокие значения энергии активации термического разложения $E_{\Delta m}^*$ для ОИБ указывают на то, что его скорость терморазложения возрастает с повышением температуры быстрее, чем ОБ-1.

Другим гомогенным катализатором, использованным для синтеза ОБ-1, является комплекс состава $C_n(Al_2Cl_6)_m$ где $n=1, 2$, а $m=4-10$, включающий в свою структуру координационно связанный углерод. Он готовился взаимодействием металлического Al с четыреххлористым углеродом при температурах 80-400°C. Скорость образования катализатора возрастает с повышением температуры.

Он оказался весьма активным в реакции олигомеризации, например, в тех условиях, когда конверсия бутена-1 на бутилбензольном комплексе составляет 10%, на данном катализаторе превышает 90%.

Исследование реологических свойств ОБ-1 показало, что в интервале сдвижных натяжений от 10 до 200 г/см² в области температур от плюс 20°C до 100°C олигомеры и соолигомеры бутена-1 проявляют свойства неньютоновских жидкостей, то есть их скорости текучести не пропорциональны нагрузкам.

Основные направления использования олигомеров бутена-1 Изученные выше закономерности были подтверждены в ходе опытно-промышленного пробега на установке ПИБ в ПО "Салаватнефтеоргсинтез", в результате которого была выработана 81 тн ОБ-1, с $\overline{Mn}$ -695, кинематической вязкостью при 100°C -75 мм²/с и довольно узким ММР ($\overline{Mw}/\overline{Mn}$ 1,6-2,1). Партия - 73 тн ОБ-1 направлена на Завод кровельных и полимерных материалов (г. Москва) для использования в производстве ленты "Герлен", 8 тн - на Дрогобычский опытный завод НПО "МАСМА", для получения ингибитора коррозии - сукцинимид мочевины.

Узкое ММР, высокая термическая и термоокислительная стабильность, наличие в структуре реакционноспособных двойных связей делают ОБ-1 перспективным сырьем для синтеза сукцинимидной присадки типа С-5А. Синтез алкенилсукцинангидрида (АСА) проводился при 230°C в течение 12 часов при мольном отношении малеиновый ангидрид/олигомер равном 1:3. Присадку получали на основе диэтилентриамина. Как было установлено, в сопоставимых условиях синтез АСА на основе ОБ-1 по сравнению с ОИБ

характеризуется несколько более низкой степенью превращения олигомера (содержание активного вещества до 59% против 70% на ОИБ). При этом диспергирующие свойства присадки, полученной на основе ОБ-1 находятся на уровне С-5А, а термостабильность такой присадки существенно выше вследствие более узкого ММР ОБ-1 по сравнению с ОИБ.

Ингибитор коррозии был синтезирован в опытно-промышленных масштабах на Дрогобычском ОЗ НПО "МАСМА" в условиях, аналогичным вышеописанным, при температуре 220-250°C на основе промышленной партии ОБ-1. Синтезированный на основе ОБ-1 ингибитор коррозии АЯА полностью соответствовал нормам и прошел успешные испытания.

Выработанная в промышленных условиях опытная партия ОБ-1 прошла также успешные испытания в качестве компонента при производстве герметизирующей ленты "Герлен" на Заводе кровельных и полимерных материалов (г. Москва).

Оказалось также возможным применение ОБ-1 после дополнительной очистки в качестве компонента электроизоляционных масел. Основные показатели подвергшегося очистке на гетерогенном сорбенте ОБ-1 соответствуют кабельному маслу КМ-50.

Шестая глава посвящена обобщению результатов исследований по сополимеризации низших олефинов в составе углеводородных фракций, а также вопросам утилизации побочных продуктов.

Сополимеризация олефинов ББФ На основе бутенсодержащих фракций в промышленных условиях с применением катализаторов - аквакомплексов $AlCl_3$, были получены низкомолекулярные полибутены в широком диапазоне молекулярных масс. Были оптимизированы составы и условия приготовления комплексов $AlCl_3$ с алкилбензолами, бензином платформинга и уайт-спиритом. Установлено, что чем ниже вязкость и выше удельная электропроводность комплекса, тем выше его активность. В условиях постоянного расхода сырья и катализатора важнейшим средством регулирования молекулярной массы сополимера является температура в реакторе. Поскольку

олигомеризация изобутена проходит с количественным выходом практически в любых условиях, важнейшей задачей оказывается максимальное вовлечение бутенов в процесс соолигомеризации. С целью количественной оценки влияния температуры на степень превращения бутена-1 была оценена величина энергии активации олигомеризации бутена-1, оказавшаяся равной 7,5 ккал/моль. Константа скорости при минус 10°C равна $2,22 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$ при минус 20°C – $1,95 \cdot 10^5 \text{ сек}^{-1}$.

Увеличение времени контакта и расхода катализатора приводит к росту конверсии бутена-1,

Как известно, бутен-1, вследствие более прочной связи с противоионом Al_2Cl_7^- , является значительно менее активным в катионной олигомеризации олефинов, чем изобутен, и вступает в процесс при значительно более высоких температурах (на 30 – 40°C) и большем времени контакта. В связи с этим возникает вопрос о разработке технологии, обеспечивающей возможно более полное вовлечение н-бутенов, входящих в состав ББФ, в процессы соолигомеризации.

Развитый в последнее время взгляд на процесс олигомеризации олефинов как на сверхбыстрый процесс позволил предложить принципиально новый трубчатый реактор олигомеризации, где процесс происходит в турбулентно движущемся потоке, обеспечивающем эффективное смешение олефинов с катализатором. Поток сырья, двигаясь по спиралевидному каналу, образованному плоской винтовой направляющей, между внутренней поверхностью трубы реактора и наружной поверхностью патрубка для ввода катализатора, совершает вращательное движение относительно геометрической оси реактора. Реактор не имеет каких-либо перемешивающих и термостатирующих устройств. Это обеспечивает постепенное повышение температуры в реакторе по его длине от температуры сырья - минус 15 - 20°C до плюс 35 – 36°C в конечной зоне реактора. Плавное повышение температуры по длине реактора обеспечивает выгодные температурные условия для вовлечения изобутена и бутена-1 в процессы олигомеризации и соолигомеризации.

Увеличение времени контакта может быть обеспечено за счет подачи реакционной массы из турбулентного трубчатого реактора в традиционный объемный реактор с мешалкой. Подобная комбинированная схема обеспечивает повышение конверсии изобутена до 97-98%, бутена-1 – до 85-90%, цис-бутена-2 – до 70-75% и транс-бутена-2 – до 55-60%. Температура в объемном реакторе поддерживается положительной (плюс 5-10⁰С) за счет того, что тепло, выделившееся в трубчатом реакторе, снимается лишь частично. Более полное вовлечение бутена-1 в процесс олигомеризации обеспечивает в случае необходимости получение относительно низковязких полибутиенов.

После нейтрализации и удаления катализатора и отгонки непрореагировавших углеводородов реакционная масса подвергается вакуумной ректификации, причем кубом отделяется соолигомер изобутена с бутеном -1 с $\overline{Mn}$ 800 - 1000, являющийся весьма ценным полупродуктом для получения электроизоляционных масел, а также необходимым компонентом присадок к маслам. Дистиллятным же продуктом получается смесь соолигомеров C_4 с $\overline{Mn}$ 180 – 250 «легкий полимер». Для последнего был определен целый ряд направлений использования. Алкилированием толуола «легким полимером» при 60 – 85 °С с выходом более 50% могут быть получены дизамещенные алкилароматические углеводороды, представляющие значительный интерес в качестве компонента вакуумных и электроизоляционных масел. Установлено, что олигомеры, имеющие в своем составе винилиденовые двойные связи, проявляют большую активность в реакции алкилирования, чем тризамещенные. Аналогичные производные дифенилоксида с вязкостью 6 – 11 мм² при 100 °С и температурой застывания ниже минус 12⁰С могут применяться в качестве высокотемпературных теплоносителей.

Соолигомеризация 2-этилбутена-1 с низшими олефинами

В процессе получения бутена-1 димеризацией этилена в присутствии каталитической системы $Ti(OC_4H_9)_3 - AlR_3$ наряду с целевым олефином образуется 5-10 мас.% изогексенов. Последние представляют собой смесь 3-метилпентена-1(30 – 40%) и 2-этилбутена-1 (2-ЭБ-1, 60-70 мас.%). В литера-

туре было указано, что 2-ЭБ-1 в реакцию олигомеризации не вступает вследствие стерических препятствий, создаваемых наличием двух этильных групп при двойной связи. Проведенными исследованиями было установлено, что

2-ЭБ-1 способен вступать в реакцию соолигомеризации с олефинами, не имеющими двух объемных заместителей при двойной связи, например, с α -олефинами. Был исследован процесс соолигомеризации 2-ЭБ-1 с бутеном-1, гексеном-1 и изобутиеном с использованием в качестве катализатора $AlCl_3$. твлена в широком диапазоне температур от минус 10 до плюс 30°C с получением олигомеров с $\overline{Mn}$ от 430 до 770 (табл.2).

Таблица 2. — Результаты исследования соолигомеризации 2-ЭБ-1 с бутеном-1 и гексеном-1

№№ п.п.	Соолиго- мер	Выход сооли- гомера (мас.%) в расчете		Среднечи- словая мо- лекулярная масса $\overline{Mn}$	Кинематическая вязкость, (мм ² /с) при температуре		Индекс вязко- сти
		На 2-ЭБ-1	на со- моно- мер		40°C	100°C	
1	Бутен-1	221,0	95,2	434	48,7	6,7	87
2	Гексен-1	320,0	107,0	545	75,2	6,9	95
3	Гексен-1	195,0	86,0	477	42,2	6,3	104
4	Гексен-1	330,0	110,0	530	63,0	8,6	107
5	Гексен-1	-	80,0	768	138,7	15,7	113

Присутствие 2-ЭБ-1 наряду с α -олефином в исходной шихте приводит к снижению среднечисловой молекулярной массы продукта примерно в 1,5 раза, его кинематической вязкости почти в 2 раза, но сопровождается значительным ростом индекса вязкости вследствие разветвленности цепи 2-ЭБ-1.

Идентификация структуры соолигомеров, осуществленная по ИК-спектрам поглощения, показавшая, что насыщенная часть образцов, полу-

ченных на основе 2-ЭБ-1 и гексена-1, представлена блоками $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{C}_2\text{H}_5)_2-$ и $-\text{CH}(\text{C}_4\text{H}_9)-$, соотношение же количеств тризамещенных, винилиденовых и дизамещенных концевых двойных связей равно 1: 0,57 : 0,25.

Образованию винилиденовых структур должен предшествовать 1,2-сдвиг в структуре карбоний-ионного интермедиата с образованием третичного катиона. Это подтверждает предложенную концепцию об образовании энергетически наиболее стабильного интермедиата, что в данном случае предшествует отщеплению H^+ . Наряду с линейными α -олефинами, 2-ЭБ-1 вступает в реакцию сополимеризации с изобутиеном с выходом сополимера на сумму олефинов до 80% мас (рис.6). Варьированием мольной доли 2-ЭБ-1 и количества подаваемого катализатора $-\text{AlCl}_3$ и температуры (рис.6) могут быть

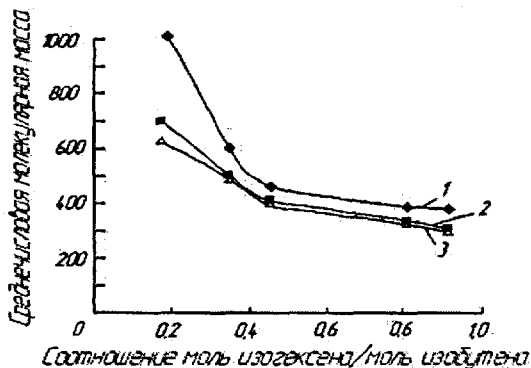


Рис.6. Влияние температуры и соотношения изогексен: изобутиен в сырье на среднечисловую молекулярную массу сополимера. Условия: катализатор $-\text{AlCl}_3$ (2% мас.); температура: 1 — минус 60°C , 2 — 0°C , 3 — плюс 60°C

получены сополимеры с $\overline{M}_n$ от 200 до 1000.

Полученные олигомеры 2-ЭБ-1 и изобутиена отличаются довольно высоким значением индекса вязкости — свыше 110.

Было установлено, что 2-ЭБ-1 вступает в процесс сополимеризации с олефинами C_4 ББФ, что приводит к росту выхода целевого олигомера пропорционально количеству введенного в реакцию 2-ЭБ-1.

Таким образом, показано, что 2-этилбутен-1 может быть с успехом вовлечен в процесс соолигомеризации с α -олефинами различного строения, что открывает возможности его утилизации и получения олигомеров с ценными свойствами.

Изучение состава и свойств соолигомеров низших олефинов Исследованиями методами ИК, ПМР и ЯМР ^{13}C структуры продуктов олигомеризации олефинов ББФ, полученных как в объемном, так и в турбулентном реакторе установлено, что нормальные бутены образуют с изобутиеном относительно низкомолекулярные соолигомеры, а более высокомолекулярные фракции представляют собой более чистые полиизобутены. Как было установлено, во всех образцах преобладают олигомеры с тризамещенными двойными связями, содержание которых находится на уровне 50-70%. Содержание олефинов с дизамещенными двойными связями, напротив, невелико и не превышает 1,5-3%. По мере увеличения молекулярной массы фракции, доля углеводородов, содержащих тризамещенные двойные связи, возрастает, в основном, за счет снижения доли винилиденовых структур. Методами дифференциально-термического анализа было показано, что соолигомеры, полученные на основе обогащенной бутеном-1 ББФ, имеют более высокую термическую и термоокислительную стабильность по сравнению с промышленными продуктами. Были определены энергии активации процессов термического разложения полибутенов в азоте и в воздухе. Если для образца, синтезированного из обогащенной бутеном-1 ББФ, эти величины соответственно составляли 11,7 и 13,7 ккал/моль, то для полиизобутена энергия активации в азоте составила 20,4 ккал/моль, а в воздухе 23,9 ккал/моль. Таким образом, скорость терморазложения полиизобутена возрастает с повышением температуры быстрее.

Выводы

1. Разработаны научные основы и методология направленного синтеза компонентов синтетических топлив, масел и присадок метатезисом и олигомери-

зацией низших олефинов. Выявлены принципы управления процессами синтеза, обеспечивающие получение продуктов с прогнозируемой структурой и свойствами.

2. Исследованы закономерности протекания процессов метатезиса и сометатезиса линейных и разветвленных α -олефинов, метилен- и винилциклоалканов, а также циклоолефинов на гетерогенных рений-, молибден- и вольфрам-содержащих катализаторах.

3. Показано, что каталитическая активность промотированных тетраалкильными производными элементов 1Va группы ренийсодержащих гетерогенных катализаторов метатезиса олефинов коррелирует с усилением металлических свойств центрального атома промотора, что позволяет научно обоснованно выбрать тетраалкилплюмбаны в качестве наиболее эффективных промоторов данных катализаторов.

4. Установлено, что на промотированном тетраалкилплюмбанами алюмопентиевом катализаторе возможно осуществить с высокими выходами сометатезис 4-метиленспиро[2,3]гексана и ДЦБ в 4-циклобутилиденспиро[2,3]гексан, сометатезис МЦБ с линейными α -олефинами, а также с циклоолефинами C_5 с селективным получением изомеров терпеноидов.

5. Осуществлена высокоселективная изомеризация МЦБ в 1-метилциклобутен на термоактивированном γ -оксиде алюминия. Изучены закономерности этого процесса: влияние температуры и длительности активации катализатора, а также параметров изомеризации на выход 1-метил-циклобутена. Доказано, что выход последнего может достигать термодинамически равновесных значений.

6. Установлено, что на АРК, промотированном тетраалкилплюмбанами, в молекуле 4-метиленспиро[2,3]гексана последовательно протекает процесс изомеризации положения двойной связи с промежуточным получением 4-метилспиро[2,3]гекс-4-ена и последующий сометатезис этих олефинов с раскрытием четырехчленного кольца последнего. Физико-химическими метода-

ми идентифицированы структуры полученных ранее неизвестных углеводородов.

7. Изучены закономерности и разработана методология синтеза масел с уникальными вязкостно-температурными свойствами, получаемых двухстадийным синтезом, включающим в себя метатезис линейных α -олефинов и последующую гетерогеннокаталитическую димеризацию продуктов метатезиса.

8. Исследованы закономерности олигомеризации и соолигомеризации низших олефинов нормального и изостроения под воздействием различных гомогенных и гетерогенных катализаторов, кинетика реакций и комплекс свойств получаемых олигомеров.

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

10. Исследована структура побочных продуктов, образующихся при соолигомеризации изо- и н-бутенов - «легких полимеров». Показаны основные направления их утилизации – алкилирование ими ароматических моно- и бициклических 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 выработана опытно-промышленная партия олигомера, обладающего свойствами, необходимыми при производстве ряда масел и присадок.

Основное содержание диссертации отражено в следующих работах

1. Котов С.В., Стрельчик Б.С., Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М. Метатезис альфа-олефинов на гетерогенных катализаторах, промотированных металлорганическими соединениями // Повышение эффективности и совер-

шенствование технологии производства мономеров и растворителей на базе олефинового сырья: Сб. науч. тр./Всес. НИИ орг. синтеза. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1983. Вып. 14, С.17-21.

2. Котов С.В., Стрельчик Б.С., Черных С.П., Вдовин В.М., Финкельштейн Е.Ш.. Метатезис винилциклопропана на алюморениевых катализаторах, промотированных металлоорганическими соединениями // Исследование и разработка процессов получения ракетных горючих на основе углеводородных соединений. Сб.научн.тр. Всес.НИИ орг.синтеза. М.: 1982. Вып.3. С.21-24.

3. Котов С.В., Солдаткина М.А., Горюнова Л.К. Оптимизация состава алюморениевого катализатора метатезиса // Исследование и разработка процессов получения ракетных горючих на основе углеводородных соединений. Сб. научн. тр. Всес. НИИ орг.синтеза. 1983. Вып 5. С.47-53.

4. Котов С.В., Стрельчик Б.С., Финкельштейн Е.Ш., Черных С.П., Вдовин В.М. Синтез метилциклобутена-1 // Исследование и разработка процессов получения ракетных горючих на основе углеводородных соединений. Сб. научн. тр. Всес. НИИ орг.синтеза. 1984. Вып. 6. С.17- 21.

5. Котов С.В., Стрельчик Б.С., Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Черных С.П. Метатезис метиленициклобутана на алюморениевом катализаторе, промотированном тетраэтилсвинцом // Исследование и разработка процессов получения ракетных горючих на основе углеводородных соединений. Сб. научн. тр. Всес. НИИ орг.синтеза. 1984. Вып.6. С.21-26.

6. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Котов С.В., Портных Е.Б., Вдовин В.М. Сометатезис метиленициклобутана с олефинами различного строения // Нефтехимия, 1985. Т. 25 № 1 С.41-47.

7. Котов С.В., Голицына В.С., Стрельчик Б.С., Финкельштейн Е.Ш., Карасев Ю.З., Ямпольский Ю.Ю. Идентификация компонентов реакционной массы синтеза дициклобутилидена и ее хроматографический анализ// Исследование и разработка процессов получения ракетных горючих на основе углеводородных соединений. Сб. научн. тр. Всес. НИИ орг.синтеза, 1985г. Вып.5. С.12-17.

8. Берлин А.А., Минскер К.С., Прокофьев К.В., Прочухан Ю.А., Сангалов Ю.А., Котов С.В., Ясиненко В.А., Алексанян Г.Г. Полимеризация бутиленосодержащих углеводородных фракций в трубчатых реакторах // Нефтепереработка и нефтехимия, 1988. № 2. С.25-28.
9. Прокофьев К.В., Котов С.В., Сангалов Ю.А., Канкаева И.Н. Олигомеризация бутена-1 на комплексном катализаторе // Нефтепереработка и нефтехимия, 1988. № 8. С.22-24.
10. Берлин А.А., Прокофьев К.В., Котов С.В., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Буланков В.Ф., Ясиненко В.А., Наумова Т.И. Опыт промышленного получения полибутенов (октолов) в автотермическом трубчатом реакторе // Химия и технология топлив и масел, 1988. № 7. С.8-9.
11. Вдовин В.М., Котов С.В., Портных Е.Б., Стрельчик Б.С., Финкельштейн Е.Ш., Оппенгейм В.Д. Сометатезис циклопентена с метиленикклобутаном и дициклобутилиденом // Нефтехимия, 1988. № 1 С.61-64.
12. Котов С.В., Прокофьев К.В., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Адилев Н.А., Велишов Д.А., Ясиненко В.А., Алексанян Г.Г. Опыт получения полиизобутилена из бутилен-изобутиленовой фракции // Нефтепереработка и нефтехимия, 1989. № 1. С.25-28.
13. Власов А.В., Прокофьев К.В., Сангалов Ю.А., Котов С.В., Королева Е.Н. Синтез олигомерных продуктов на гетерогенных каталитических системах // Нефтепереработка и нефтехимия, 1989. № 2. С.16-19.
14. Котов С.В. Прокофьев К.В., Карузина С.В., Лобанова Г.Н., Козлова Н.М. Исследование состава и свойств низкомолекулярных полибутенов и их фракций // Деп.рук.№ 108-нх 89.
15. Котов С.В., Прокофьев К.В., Сангалов Ю.А., Козлова Н.М., Коробейникова Г.А., Чернышов И.А., Ярмолюк Б.М., Береза Л.И. Синтез и свойства олигомеров бутена-1 // Нефтехимия, 1989. Т. 29. № 3. С.346-350.
16. Котов С.В., Филин В.Н., Прокофьев К.В., Черепкова Н.Д. Разложение и удаление хлоралюминиевого катализатора водой при получении низкомоле-

кулярных полибутенов // Химия и технология топлив и масел, 1989. № 8 С.20-22.

17. Филин В.Н., Котов С.В. Синтез олигобутенов в присутствии каталитического комплекса $AlCl_3 + ArR + ROH$ // Нефтехимия, 1989. Т. 29. № 5. С. 671-676.

18. Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Колесов С.В., Берлин А.А., Котов С.В., Кутлугужина И.Х., Прокофьев К.В., Козлов В.Г., Алексанян Г.Г. Получение полибутена – сырья для сукцинимидной присадки в автотермическом реакторе вытеснения в турбулентных потоках // Нефтепереработка и нефтехимия. 1989. №11. С.40-42.

19. Котов С.В., Филин В.Н., Прокофьев К.В., Черепкова Н.Д., Калинина Л.Д. Состав и пути использования легкого полимера – отхода производства полибутенов // Нефтепереработка и нефтехимия, 1989. № 12. С.25-29.

20. Прокофьев К.В., Берлин А.А., Котов С.В., Минскер К.С., Прочухан Ю.А., Сангалов Ю.А., Алексанян Г.Г. Получение низкомолекулярных полибутенов в малогабаритном трубчатом реакторе // Сб. тр. МХТ "Интернефтепродукт". София, 1989. №1 С.19 – 22.

21. Филин В.Н., Котов С.В., Прокофьев К.В., Власов А.В. Влияние старения хлоралюминиевого аквакомплекса на процесс получения олигобутенов // Химия и технология топлив и масел, 1989. № 12. С.7-8.

22. Котов С.В., Прокофьев К.В., Ясиненко В.А., Буланков В.Ф., Карузина С.В. Интенсификация процесса получения низкомолекулярных полибутенов // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 7. С.6-8.

23. Котов С.В., Филин В.Н., Прокофьев К.В., Занозина И.И. Одностадийный синтез олигобутентолуолов с использованием промышленной ББФ // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 8. С.11- 12.

24. Котов С.В., Прокофьев К.В. Получение и использование олигобутенароматических соединений // Химия и технология топлив и масел, 1990. № 12. С.32 - 34

25. Берлин А.А., Котов С.В., Прокофьев К.В., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Прочухан Ю.А., Адилов Н.А., Алексанян Г.Г., Ясиненко В.А. Получе-

ние полибутенов из бутен-изобутовой фракции в автотермическом трубчатом реакторе // Химия и технология топлив и масел. 1990. № 6. С.10-11.

26. Котов С.В., Прокофьев К.В., Власов А.В., Сангалов Ю.А. Гетерогенно-каталитическая олигомеризация низших альфа-олефинов // Нефтепереработка и нефтехимия, 1990. № 4. С.28-31.

27. Котов С.В., Прокофьев К.В. Получение и использование низкомолекулярных полибутенов и их производных // Тем. обзор. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1990. 64 С.

28. Котов С.В., Прокофьев К.В., Минскер К.С., Сангалов Ю.А., Берлин А.А. Получение и использование низкомолекулярных полибутенов // Химия и технология топлив и масел, 1990. № 4. С.14-15.

29. Котов С.В., Ахмаджев В.Е., Филин В.Н., Прокофьев К.В., Власов А.В., Башкова Т.П. Олигомеризация олефинов бутан-бутеновой фракции в присутствии аквакомплекса хлорида алюминия с уайт-спиритом // Нефтепереработка и нефтехимия, 1991. № 2. С.36-38.

30. Котов С.В., Филин В.Н., Ахмаджев В.Е. Оптимизация состава хлоралюминиевого катализаторного аквакомплекса при получении низкомолекулярных полибутенов // Нефтепереработка и нефтехимия. 1991. № 3. С. 21-23.

31. Котов С.В., Ахмаджев В.Е., Берлин А.А., Филин В.Н., Ясиненко В.А. Олигомеризация олефинов бутан-бутеновой фракции в турбулентном трубчатом реакторе // Нефтепереработка и нефтехимия, 1991. № 5. С.31-33.

32. Котов С.В., Филин В.Н., Прокофьев К.В., Морозова И.С., Калинин Л.Д. Двухстадийный синтез олигобутентолуолов с использованием промышленной бутан-бутеновой фракции. // Химия и технология топлив и масел, 1991. № 4. С.10-11.

33. Филин В.Н., Котов С.В. Производство и применение высших алкилароматических углеводородов. // Тем. обзор серии "Нефтехимия и сланцепереработка". М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1991. Вып.2. 47 С.

34. Котов С.В., Прокофьев К.В., Семаев Е.И., Филин В.Н. Синтез алкилароматических углеводородов на основе олефинов бутан-бутеновой фракции // Нефтехимия. 1991. Т.31. № 5. С. 620 - 625.

35. Котов С.В., Ахмаджев В.Е., Филин В.Н., Семаев Е.И. Катализатор олигомеризации бутенов на основе платформата // Нефтепереработка и нефтехимия, 1991. № 12. С. 33-37.

36. Котов С.В., Канкаева И.Н., Григорьев В.В., Образцов С.В., Гарун Я.Е. Олигомеры и сополимеры бутена-1 как компоненты электроизоляционных масел // Химия и технология топлив и масел, 1991. № 10. С.3-5.

37. Котов С.В., Ахмаджев В.Е., Минскер К.С., Ясиненко В.А., Прокофьев К.В., Берлин А.А. Некоторые закономерности синтеза олигомеров бутенов из бутан-бутеновой фракции в турбулентном реакторе // Нефтепереработка и нефтехимия, 1992. № 1. С.38-41.

38. Котов С.В., Прокофьев К.В., Григорьев В.В., Семаев Е.И., В.Н.Филин Синтез компонентов масел и присадок на основе легкого полимера- отхода производства полибутена // «Проблемы экологии и ресурсосбережения в промышленности», Межвузовский сборн. научн. тр. Самара 1991.С.92.

39. Котов С.В., Прокофьев К.В., Рожнов А.М., Ахмаджев В.Е. Синтез со-олигомеров α -олефинов с 2-этилбутеном-1. // Башкирский химический журнал.1995 . №4. С 25-29.

40. Котов С.В., Канкаева И.Н. Промышленное получение и основные направления использования бутена-1. // Химия и технология топлив и масел, 1994. № 5.С. 35-38.

41. Котов С.В., Власов А.В. Синтез, структура и свойства димеров олефинов с внутренними двойными связями. // Нефтехимия. 1992. Т.32. № 5. С. 430-434.

42. Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел (обзор). // Нефтехимия, 2003. Т.43. № 5. С.323-333.

43. Котов С.В., Моисеев И.К., Рожнов А.М., Сангалов Ю.А., Шабанова А.В., Ясиненко В.А. Соолигомеры α -олефинов с 2-этилбутеном-1 // Нефтехимия. 2003. Т.43. № 2. С.124 -127.

44. Котов С.В., Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Черных С.П., Моисеев И.К., Тыщенко В.А., Милованцева В.И. Сометатезис метиленициклобутана и 1-метилциклобутена на гетерогенных молибденсодержащих катализаторах, промотированных свинецорганическими соединениями // Нефтепереработка и нефтехимия. 2005. № 10. с.38-39.

45. Котов С.В., Черных С.П., Финкельштейн Е.Ш., Тыщенко В.А., Т.Н.Шабалина, Милованцева В.И. Элементоорганические промоторы гетерогенных катализаторов диспропорционирования. // Катализ в промышленности. 2005. №6. С.28 - 34

46. Котов С.В., Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Тыщенко В.А., Шабалина Т.Н., Милованцева В.И. Получение 1-метилциклобутена изомеризацией метиленициклобутана// Нефтехимия. 2005. №6. С. 467 – 469.

47. Котов С.В. Получение основ и компонентов масел и присадок на основе низших олефинов // Химия и технология топлив и масел, 2003. № 3. С. 43-46.

48. Котов С.В., Финкельштейн Е.Ш., Черных С.П., Шабалина Т.Н., Тыщенко В.А., Милованцева В.И. Оптимизация условий приготовления алюморениевого катализатора метатезиса олефинов// Кинетика и катализ. 2006 . Т 47. № 3. С.1-4.

49. Котов С.В. Исследование процессов метатезиса и олигомеризации низших олефинов// под ред проф. Моисеева И.К. М, ЦНИИТЭнефтехим ,2006г. 53С.

50. Котов С.В., Гарун Я.Е., Канкаева И.И., Семаев Е.И. Синтез нового высокоэффективного ингибитора коррозии // Тезисы доклада на 5 областной межотраслевой научно-технической конференции "Теория и практика защиты металлов от коррозии". Самара. 1991. С.82.

51. Котов С.В., Прокофьев К.В., Атмаджев В.Е., Ясиненко В.А. Синтез низкомолекулярных полибутенов (октолов) с применением автотермического

трубчатого реактора // Тезисы доклада на 9-й Всероссийской межвузовской научно-практической конференции "Актуальные эколого-экономические проблемы современной химии". Самара: 1991. С.66.

52. Наумова Т.И., Черепкова Н.Д., Котов С.В., Филин В.Н., Атамаджев В.Е. Исследование алкилароматических аквакомплексов хлорида алюминия - катализаторов олигомеризации бутенов //Тез. докл. Республиканской межвузовской научно-технической конференции «Актуальные эколого-экономические проблемы современной химии. Экология 92», Самара.1992. С.21 - 22

53. Котов С.В., Черных С.П., Финкельштейн Е.Ш., Тыщенко В.А., Милованцева В.И. Синтез высокоэнергетических соединений реакцией метатезиса метилениспиро[2,3]гексана. // Всероссийская научно-техническая конференция «Коршуновские чтения». Тольятти. 2005г. Сборник научных трудов С.72-74.

54. Котов С.В. Синтез на основе низших олефинов компонентов масел и присадок // VI конгресс нефтегазопромышленников России. Нефтегазопереработка и нефтехимия – 2005.Тез докл..С.200-201.

55. С.В.Котов. Олигомеризация низших олефинов на гетерогенных катализаторах // 6-й Международный форум «Топливо-энергетический комплекс России». С-Петербург. 2006. Тез. докл. С.124 - 127.

56.Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Вдовин В.М., Черных С.П., Грингольц М.Л., Котов С.В., Смагин В.М., Портных Е.Б. Способ получения дициклобутилена // Авт.свид. СССР № 157527, 1981.

57. Вдовин В.М., Финкельштейн Е.Ш., Черных С.П., Котов С.В., Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Портных Е.Б. Способ получения дициклобутилена // Авт. Свид СССР. № 168059, 1982

58.Стрельчик Б.С., Котов С.В., Смагин В.М., Черных С.П., Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Григорьев А.А., Портных Е.Б., Смирнова Н.В. Способ получения дициклобутилена // Авт. свид. СССР № 170714, 1982.

59. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Котов С.В., Смагин В.М., Черных С.П., Вдовин В.М. Способ получения олефинов // Авт. свид. СССР № 1165676, 1985.
60. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Котов С.В., Смагин В.М., Черных С.П., Вдовин В.М. Катализатор для диспропорционирования непредельных углеводородов // Авт. свид. СССР № 1171087, 1985.
61. Стрельчик Б.С., Котов С.В., Смагин В.М., Черных С.П., Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Портных Е.Б. Способ получения дициклопропилэтилена // Авт. свид. СССР № 192650, 1983.
62. Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Черных С.П., Котов С.В., Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Рассолова Т.П., Портных Е.Б. . Способ получения 1-метилциклобутена-1 // Авт. свид. СССР № 194572, 1983.
63. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Котов С.В., Смагин В.М., Черных С.П., Вдовин В.М., Портных Е.Б. Катализатор для диспропорционирования олефиновых углеводородов // Авт. свид. СССР № 1264973, 1986.
64. Стрельчик Б.С., Котов С.В., Финкельштейн Е.Ш., Портных Е.Б., Смагин В.М., Черных С.П., Вдовин В.М. Способ совместного получения 2-метил-5-циклобутиленпентена-1 и 5-циклобутиленгексена-1 // Авт. свид. СССР № 1210388, 1985.
65. Финкельштейн Е.Ш., Стрельчик Б.С., Котов С.В., Милованцева В.И., Смагин В.М., Черных С.П., Вдовин В.М. Катализатор для диспропорционирования олефинов C_5-C_8 // Авт. свид. СССР 1216863, 1985.
66. Черных С.П., Котов С.В., Смагин В.М., Финкельштейн Е.Ш., Вдовин В.М., Ануфриев В.С., Портных Е.Б., Милованцева В.И., Флоренцев М.М., Бакулина Г.В. 4-Циклобутенспиро [2,3]гексан в качестве промежуточного продукта в синтезе триспиро [2,0,0,3,1,2]ундекана – ракетного горючего и способ его получения // Авт. свид. СССР № 226274, 1985.
67. Березнёва Н.А., Черных С.П., Бакулина Г.В., Крымов Б.П., Поморцев Л.В., Ямпольский Ю.Ю., Барац И.М., Котов С.В. 1,1,1,1-дихлортриспиро[2.0.0.3.1.2.]ундекан в качестве промежуточного продукта в синтезе

триспиро[2.0.0.3.1.2.]ундекана – ракетного горючего и способ его получения // Авт.свид. СССР №226273, 1985.

68. Прокофьев К.В., Берлин А.А., Зайнуллин Р.А., Сангалов Ю.А., Прочухан Ю.А., Минскер К.С., Котов С.В., Алексанян Г.Г. Устройство для получения сополимеров изобутилена с бутиленами // Авт.свид. СССР № 1466054, 1988.

69. Котов С.В., Филин В.Н., Ахмаджев В.Е., Ясиненко В.А., Матвеюк А.А. Способ приготовления хлоралюминиевого катализатора для олигомеризации бутенов // Авт.свид. СССР № 1710128, 1991

70. Гусейнов Ф.О., Сеидов Н.М., Прокофьев К.В., Котов С.В., Касумов К.Г. Способ получения олигомера бутена-1 // Авт. свид. СССР № 1679750, 1991.

Автор приносит свою глубокую благодарность д.х.н., проф. Вдовину В.М., д.х.н., проф. Финкельштейну Е.Ш., д.х.н., проф., академику. АН РФ Берлину А.А., д.х.н., проф. Черных С.П., д.х.н., проф. Рожнову А.М., д.х.н., проф. Минскеру К.С., д.х.н., проф. Сангалову Ю.А., д.х.н., проф. Прочухану Ю.А., д.т.н., проф. Шабалиной, д.т.н., с.н.с. Прокофьеву К.В., к.х.н., с.н.с. Стрельчику Б.С., к.т.н. с.н.с. Тыщенко В.А., принимавшим активное участие в подготовке и обсуждении настоящей работы, также сотрудникам всех предприятий, и организаций, оказывавшим всемерное содействие в ее выполнении.

Подписано в печать 26.04.2006

Формат 60x84 1/16. Печ. лист. 3.02.

Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс», печать офсетная.

Заказ № 1025. от 26.11.2006. Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Самарского государственного технического
университета, 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244., корп.8

Размножено в соответствии с решением диссертационного совета Д212.217.05
21.12. 2005 №10 в количестве 100 экз.

