На правах рукописи

Зарипов Инсаф Разифович

РАСШИРЕНИЕ СЫРЬЕВОЙ БАЗЫ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ

Специальность 02.00.13 – Нефтехимия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань –2020

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор **Харлампиди Харлампий Эвклидович**
Официальные оппоненты:	**Яхваров Дмитрий Григорьевич,** доктор химических наук, профессор РАН , Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», лаборатория металлоорганических и координационных соединений, заведующий **Лядов Антон Сергеевич,** кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, г. Москва, сектор «Химии нефти им. С.С. Наметкина», заведующий
Ведущая организация:	федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», химический факультет

Защита состоится «25» декабря 2020 г. в 10-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.17, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета- каб. 330)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=336388

Автореферат разослан «____» _____2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.080.17 Емельянычева Елена Анатольевна

Актуальность темы и степень её разработанности. Россия занимает одно из ведущих мест по производству и является крупнейшим мировым потребителем товарных масел. Интенсивный рост потребности в высококачественных смазочных материалах требует создание прочной и интенсивно расширяющейся сырьевой базы. Полиальфаолефиновые масла (ПАОМ) как базовая основа для синтетических смазочных материалов зарекомендовала себя с наилучшими показателями во всех областях техники. ПАОМ отличаются универсальными смазочными свойствами, могут работать в широком интервале температур, обладают высоким индексом вязкости и стабильностью свойств на протяжении всего срока службы, не вызывают коррозии металлов, не образуют нагара и отложений, не оказывают отрицательного влияния на материалы прокладок и уплотнителей, хорошо смешиваются с минеральными маслами.

По состоянию на 2019 год производство базовых масел IV группы оценивается в 650 тыс. тонн год с перспективой роста на 2028 год ожидается увеличение мощностей до 820 тыс. тонн год. Увеличение спроса на ПАОМ обусловлено с переходом мировых производителей альфа-олефинов (Ineos, BP Amoco, ChevronPhillips, Idemitsu, Shell, IFP-Axens, UOP, Sabic-Linde) на низкотемпературную селективную олигомеризацию этилена, что привело к увеличению производства фракций линейных альфа-олефинов бутена-1 (C_4) и гексена-1 (C_6) и к снижению производства основного сырья для получения ПАОМ – децена-1 (C_{10}).

В связи с этим настоящее исследование посвящено расширению сырьевой базы для получения ПАОМ-20 с требуемыми характеристиками с применением в качестве сырья отдельных фракций и смесей альфа-олефинов от C_8 до C_{16}-C_{18}, на основе каталитической системы. Каталитический комплекс представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из этилалюминийдихлорида (ЭАДХ) и галогенсодержащих соединений: хлорциклогексан (ХЦГ), треталлилбромид (ТАБ), третбутилхлорид (ТБХ), изопропилбромид (ИПБ), хлорэтил (ХЭ).

Исходя из изложенного, применение альфа-олефинов от C_8 до C_{16}-C_{18} в качестве исходных компонентов для получения ПАОМ-20 на двухкомпонентных каталитических системах, а также установление влияния органического амина на реакцию олигомеризации, является актуальной задачей. Работа также направлена на разработку отечественного базового масла марки ПАОМ-20 с применением каталитической системы: этилалюминийдихлорид и сокатализатор в присутствии органического амина, способного повысить конверсию альфа-олефинов.

Цель работы. Получение полиальфаолефинового масла марки ПАОМ-20 олигомеризацией линейных альфа-олефинов C_8 – C_{16}–C_{18} и их смесей под действием комплексных алюминийсодержащих катализаторов.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Получение масла марки ПАОМ-20 под действием двухкомпонентного каталитического комплекса и поиск оптимального состава катализатора олигомеризации;

2. Исследовать кинетические закономерности олигомеризации альфа-олефинов в процессе получения полиальфаолефиновых масел;

3. Изучить соотношения альфа-олефинов (C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8 -C_{16}-C_{18}) и условия, обеспечивающие получение базовых масел с необходимыми характеристиками;

4. Изучить и проанализировать физико-химические свойства масел марок ПАОМ-20, синтезированных на основе октена-1 (C_8) и децена-1 (C_{10}), с использованием модификатора 2-этилгексиламина (ЭГА).

Научная новизна диссертационной работы. Установлены кинетические закономерности олигомеризации альфа-олефинов от C_8 до C_{14}. Рассчитаны значения констант скорости реакции в зависимости от строения сокатализатора, наиболее активной парой оказалась ЭАДХ:ХЦГ - $5{,}43*10^{-2}$ л/(моль*с). Определен наиболее активный каталитический комплекс, состоящий из ЭАДХ:ХЦГ при мольном соотношении 1:1 и концентрации 0,12 моль/л.

Изучено влияние соотношения альфа-олефинов в смеси C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8-C_{16}-C_{18}. Определены оптимальные соотношения смеси альфа-олефинов C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8-C_{16}-C_{18} – 80:20 и 50:50, физико-химические свойства полученных образцов соответствуют основным показателям качества масла марки ПАОМ-20.

Теоретическая и практическая значимость. Расширена сырьевая база получения основ синтетических масел марок ПАОМ-20. Разработана современная технология получения базовой основы масла ПАОМ-20, основанная на использовании эффективных каталитических систем олигомеризации отдельных альфа-олефинов от C_8 до C_{16}-C_{18} и их смесей C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8-C_{16}-C_{18}.

В процессе опытных испытаний по олигомеризации фракции C_8 наработаны партии ПАОМ-20, комплекс физико-химических свойств которых соответствует стандартам ТУ-38.401–58–42–92. Результаты испытаний масел марки ПАОМ-20 на основе октена-1(C_8) подтвердили в «ВНИИНП» (отчет по договору №3388/0640) в качестве базовой основы для авиационного масла марки ВО-12 и трансмиссионного масла ТМ-4-12.

Показано влияние 2-этилгексиламина (ЭГА) на олигомеризующую способность. Установлено, что в присутствии ЭГА в исходной фракции октена-1 (C_8) и децена-1 (C_{10}) с концентрацией от 0 до $2{,}6*10^{-2}$ моль/л и при концентрации катализатора ЭАДХ:ХЦГ = 0,12 моль/л и температуре реакции 40 ºС конверсия процесса составляет 90% – 95%. При концентрации ЭГА $2{,}6*10^{-2}$ моль/л наблюдается увеличение конверсии до 98 % и выхода ПАОМ до 95 %. В результате получен патент РФ № 2666725.

Методология и методы исследования. Изучение процесса олигомеризации и соолигомеризации альфа-олефинов C_8, C_{10}, C_{12}, C_{14}, C_{16}-C_{18} осуществляли на лабораторной установке периодического действия в реакторе идеального смешения. Полученная полиальфаолефиновая фракция, после нейтрализации каталитического комплекса 5-10% раствором NaOH и отмывки от остатков катализатора до pH 6-7, подвергалась фракционированию при давлении 1-5 мм.рт.ст. После удаления легких и

непрореагировавших углеводородов олигомеризат подвергали гидрированию на никелевым катализаторе марки Ni5249P под давлением 20-30 кг*с/см^2, при температуре в реакторе - 200 ^oC до содержания линейных углеводородов с бромным числом 0,25 г Br/100. Полученное полиальфаолефиновое масло марки ПАОМ-20 подвергалось испытанию на физико-химические свойства. Для анализа использованы методы: газовая хроматография, физико- и химический методы анализа: определение кинематической вязкости (ГОСТ 33-2000), определение температуры вспышки в открытом тигле (ГОСТ 4333-2014), температура застывания (ГОСТ 20287-74), определение 2-этилгексиламина в альфа-олефинах (МИ 2193), определение содержания хлора и алюминия (МИ 1197), определение бромного числа (ГОСТ 8997-89).

Положения, выносимые на защиту:

- результаты испытаний сокатализаторов различной структуры и влияние их на процесс получения базовой основы марки ПАОМ-20;

- кинетические параметры процесса олигомеризации альфа-олефинов от C_8 до C_{14} в присутствии инициирующей системы на основе этилалюминийдихлорида и галогенсодержащих соединений.

- оптимальные условия и влияние соотношения альфа-олефинов (C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8 -C_{16}-C_{18}) на физико-химические свойства, обеспечивающие получение марки ПАОМ-20 с необходимыми характеристиками.

- оптимальные условия, обеспечивающие получение масла марки ПАОМ-20 под действием 2-этилгексиламина (ЭГА).

- результаты испытаний опытных партий товарных масел марки ВО-12 и ТМ-4-12 на базовой основе ПАОМ-20, полученного на основе октена-1.

Степень достоверности результатов, полученных в работе, обеспечивается применением общепринятых современных методов исследования олигомеров альфа-олефинов: газовая хроматография, физико-химический методы анализа: определение кинематической вязкости, определение температуры вспышки в открытом тигле, температуры застывания.

Апробация работы. Материалы диссертации были представлены на IV конференции Молодых специалистов «Инновация и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии» (Нижнекамск, 2014), VIII Международной научно-практической конференции «Новые горючие и смазочные материалы с присадками» (Санкт-Петербург, 2015), IX Международной научно-практической конференции «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии» (Нижнекамск, 2016), Международной научно-технической конференции «Наука. Технология. Производство» (Салават, 2017), на научном совете «Инновационные разработки в области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности при производстве горюче-смазочных материалов для вооружения и военной техники»

(Москва, 2019), научной конференции, посвященной 90-летию создания «КХТИ» и 100-летию ТАССР (Казань, 2020).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы три статьи в изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, отражающие основные положения исследования, 1 статья в изданиях, входящих в международную базу данных, тезисы шести докладов на научных конференциях, получен патент РФ № 2666725.

Соответствие специальности. Выводы, основные положения, выносимые на защиту, и материал диссертации соответствуют пунктам 4 и 6 паспорта специальность 02.00.13 – нефтехимия.

Личный вклад автора состоит в проведении экспериментов по синтезу полиальфаолефиновых масел, изучении их физико-химических свойств, обработке и оформлении полученных результатов.

Благодарности. Автор выражает глубокую признательность сотрудникам НТЦ ПАО «Нижнекамскнефтехим» за участие в обсуждении результатов и полезные советы, к.х.н. Шепелину В.А., к.х.н. Саяхову М.Д., за поддержку при выполнении работы и коллективу исследовательской лаборатории гомогенных процессов НТЦ, ПАО «НКНХ» за помощь, оказанную при проведении экспериментов.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав (обзор литературы, экспериментальная часть, обсуждение результатов, технологическое оформление, расчет ожидаемого экономического эффекта), заключения, списка сокращений, списка литературы (134 наименований). Работа изложена на 111 станицах, включая 34 таблицы, 25 рисунков.

Во **введении** обоснована актуальность темы, выбранной для исследований, сформулированы цели, определены задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В **первой** главе представлены литературные данные, касающиеся общих сведений о полиальфаолефиновых маслах, катализаторах катионной олигомеризации, используемых для получения базовых основ синтетических масел. На основании изученного материала сформулированы цель и основные задачи работы, определены её научные и практические аспекты.

Во **второй** главе приведены характеристики исходных продуктов, схемы лабораторных установок приготовления каталитического комплекса, описаны методики проведения анализов ПАОМ, изложены методы исследований исходных и конечных продуктов.

В **третьей** главе проведен анализ и обсуждение экспериментальных данных, полученных в ходе разработки технологии получения базовой основы масла марки ПАОМ-20.

В **четвертой** главе представлена технологическая схема производства ПАОМ-20, где предусмотрена подача ЭГА и узел выделения ПАОМ-20. На основании полученных

экспериментальных данных было установлено, что использование двухкомпонентной каталитической системы ЭАДХ: ХЦГ с добавлением ЭГА в качестве регулятора реакции олигомеризации октена-1 (C_8) или децена-1 (C_{10}) позволяет повысить конверсию альфа-олефинов до 98% и увеличить выход ПАОМ-20 до 95%.

В **пятой** главе проведен расчет ожидаемого экономического эффекта за счет использования октена-1(C_8), децена-1 (C_{10}) и фракции додецена-1 и тетрадецена-1 (C_{12}-C_{14}), в качестве исходного сырья для получения масла марки ПАОМ-20. По результатам расчета суммарный экономический эффект от внедренной технологии составит 1333 млн. руб./год.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение полиальфаолефинового масла (ПАОМ) марки ПАОМ-20 осуществляли путем олигомеризации и соолигомеризации октена-1 (ТУ 2411-178-05766801-2015), децена-1 (ТУ 2411-179-05766801-2014), фракции додецена-1 и тетрадецена-1 (ТУ 2411-180-05766801-2014), фракции гексадецена-1 и октадецена-1 (ТУ 20.14.11-067-05766801-2017) в присутствии двухкомпонентной каталитической системы на основе этилалюминийдихлорида (ЭАДХ) и галогенсодержащих соединений: хлорциклогексан (ХЦГ), треталлилбромид (ТАБ), третбутилхлорид (ТБХ), изопропилбромид (ИПБ), хлорэтил (ХЭ). Исследования проводили на лабораторной установке периодического действия, устройством для обогрева реактора и дозатором катализатора в реакционную массу. Олигомеризацию и соолигомеризацию проводили при температуре реакции 40-120 ^oC в течение 60 минут, после чего реакцию останавливали введением 5-10% раствора NaOH. Нейтрализованный олигомеризат подвергался отмывке водой и вакуумной перегонке. Выделенная кубовая фракция подвергалась гидрированию и анализу на основные физико-химические свойства.

1. Влияние структуры сокатализатора на каталитическую активность комплекса в процессе получения ПАОМ – 20

Первый этап в исследовании синтеза ПАОМ заключался в выборе сокатализатора олигомеризации фракции октена-1 (C_8) и исследовании констант скорости реакции при различных сокатализаторах в комплексе с этилалюминийдихлоридом (ЭАДХ) для получения марки масла ПАОМ-20.

Кинетические исследования олигомеризации октена-1 проводили в следующих условиях: температура реакции 40 ^oC, скорость вращения перемешивающего устройства 500 об/мин, отбор пробы осуществляли через 60 с. в течение - 600 с., растворитель – гептан. Результаты кинетических исследований представлены в таблице 1. Как видно из полученных результатов максимальная константа скорости реакции олигомеризации октена-1 (C_8) у каталитического комплекса ЭАДХ:ХЦГ $5{,}43*10^{-2}$ л/(моль*с). Можно предположить, что сокатализатор непосредственно влияет на образование каталитического комплекса и на скорость протекания реакции олигомеризации. Для

сравнительной оценки констант скоростей реакции олигомеризации октена-1 приведен пример с винилацетатным комплексом хлорида алюминия в толуоле (ВАКХАТ).

Таблица 1 – Влияние сокатализатора (Х) в комплексе с ЭАДХ на кинетические параметры олигомеризации октена-1. ЭАДХ:Х мольное соотношение – 1:1, ЭАДХ:Х – 0,12 моль/л, Т – 40°С, растворитель – гептан, х – сокатализатор

Наименование комплекса	$k*10^{-2}$, л/(моль*с)
ЭАДХ:ХЦГ	5,43
ЭАДХ:ТБХ	4,29
ЭАДХ:ИПБ	3,64
ЭАДХ:ТАБ	3,34
ЭАДХ:ХЭ	1,35
ВАКХАТ*	2,25

Как известно, алкилалюминийхлориды являются более растворимыми в алифатических углеводородах по сравнению с комплексом винилацетата с $AlCl_3$ в толуоле. Тем не менее, можно отметить, что при использовании каталитического комплекса ВАКХАТ реакция олигомеризация протекает по более пологой прямой поглощения октена-1 в сравнении с двухкомпонентными каталитическими системами на основе ЭАДХ. Кинетические кривые расхода октена-1 при различных каталитических системах на основе ЭАДХ изображены на рисунке 1.

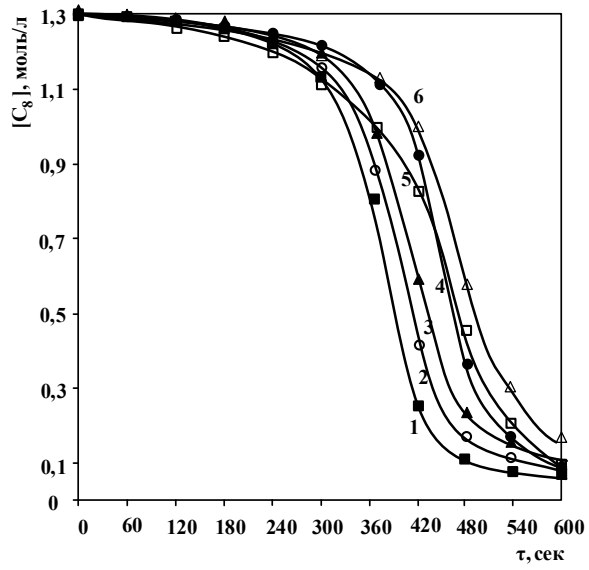


Рисунок 1 – Кинетические кривые изменения концентрации октена-1 при различных каталитических комплексах. ЭАДХ:Х – мольн 1:1, ЭАДХ:Х – 0,12 моль/л, Т – 40, растворитель гептан;1 – ЭАДХ:ХЦГ; 2 – ЭАДХ:ТАБ; 3 – ЭАДХ:ТБХ; 4 – ЭАДХ:ИПБ; 5 – ВАКХАТ; 6 – ЭАДХ:ХЭ

Синтез ПАОМ-20 проводился в условиях оптимального режима: температура 40 °С, скорость вращения перемешивающего устройства 500 об/мин, продолжительность синтеза 60 мин. Полученные данные по физико-химическим свойствам ПАОМ приведены в таблице 2. Данные показывают, что выход ПАОМ в присутствии двухкомпонентных каталитических комплексов ЭАДХ с ХЦГ, ТАБ, ТБХ, ИПБ находится в интервале 87-93 %, наиболее активной каталитической парой показал себя ЭАДХ и ХЦГ, менее активный каталитический комплекс ЭАДХ и ХЭ с выходом ПАОМ не более 72 % и низкими значениями кинематической вязкости при 100 °С и индекса вязкости.

Таблица 2 – Физико-химические свойства полученных ПАОМ-20 на основе октена-1. ЭАДХ:Х– мольн 1:1, ЭАДХ:Х – 0,12 моль/л, Т – 40 °С, τ – 60 мин, х – сокатализатор

Наименование показателя	ЭАДХ					ВАКХАТ
	ХЦГ	ТАБ	ИПБ	ТБХ	ХЭ	
Кинематическая вязкость при 100 °С, сСт	19,89	19,08	20,94	19,04	15,8	20,57
Индекс вязкости	134	128	137	127	121	129
$Т_{заст.}$, °С	-49	-50	-51	-48	-51	-47
$Т_{всп.}$, °С	291	281	275	279	262	272
Выход ПАО, %	93	87	90	91	72	89

Для сравнения основных физико-химических свойств масла марки ПАОМ-20 приведены результаты ПАОМ, полученные на основе октена-1 с применением винилацетатного комплекса хлорида алюминия в толуоле.

Полученные результаты наглядно показывают, что олигомеризация α-олефинов на двухкомпонентных комплексах ЭАДХ с ХЦГ, ТАБ, ТБХ, ИПБ, ХЭ и ВАКХАТ протекает с различными скоростями. Наиболее активный каталитической парой показала себя пара катализатор и сокатализатор – ЭАДХ с ХЦГ, менее активной парой ЭАДХ с ХЭ. Активность сокатализаторов, имеющих разветвлённую структуру, на примере ХЦГ, ТАБ, ИПБ и ТБХ более выражена, что можно судить по выходу ПАОМ.

Таким образом, установлено, что, наиболее активным каталитическим комплексом для синтеза ПАОМ-20 с применением фракции октена-1 является комплекс на основе ЭАДХ и ХЦГ. При этом имеет место ранжирование их по активности в реакции олигомеризации октена-1: ХЦГ> ТБХ> ИПБ>ТАБ> ХЭ. В результате анализа данных, представленных в таблице 2, основы синтетических масел, полученные на двухкомпонентных каталитических системах на основе ЭАДХ, по своим физико-химическим показателям соответствуют ТУ 38.401-58-42-92 с выходом не менее 90 %, кроме комплекса ЭАДХ:ХЭ, выход которого составил 72%.

2. Кинетика олигомеризации альфа-олефинов ($С_8$-$С_{14}$) под действием компонентных каталитических систем

В результате серий экспериментов по изучению влияния концентрации катализатора на процесс олигомеризации октена-1 ($С_8$) установлено, что оптимальной концентрацией каталитического комплекса ЭАСХ:ХЦГ является 0,12 моль/л при мольном соотношении 1:1. Судя по кривым, полученным экспериментальным путем, изображенных на рисунке 2 и 3, отмечено, что снижение концентрации катализатора и мольного соотношения ЭАСХ:ХЦГ ниже рекомендуемого значения приводило к снижению конверсии октена-1 ($С_8$) ниже 96%, а дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводило к существенному увеличению конверсии октена-1 ($С_8$). Возможным объяснением может служить протекание реакции изомеризации по двойной

связи во внутреннее положение, которое сопровождается образованием неактивных соединений.

Исследования кинетической закономерности олигомеризации осуществляли в растворе 20 %-ного октена-1(C_8) в гептане в условиях, принятых оптимальными. Кинетические кривые образования продуктов олигомеризации октена-1 и расхода октена-1 при различных температурах под действием каталитической системы ЭАДХ:ХЦГ изображены на рисунках 4 и 5.

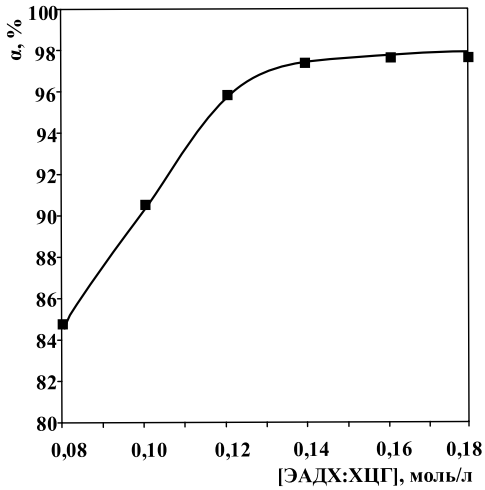


Рисунок 2 – Влияние концентрации катализатора на конверсию октена-1 [ЭАДХ:ХЦГ] = 1 : 1 мольн.,Т – 40 °С, τ – 180 сек

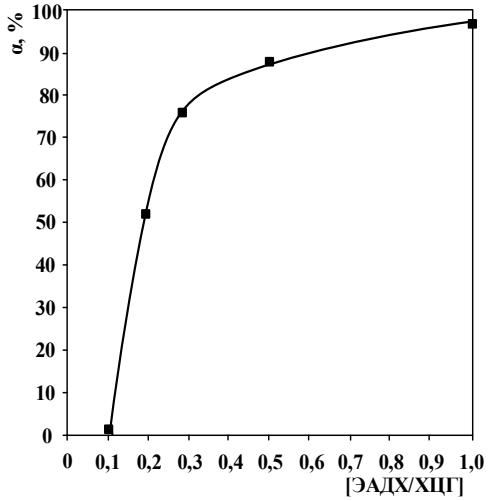


Рисунок 3 – Влияние мольного соотношение ЭАСХ / ХЦГ на конверсию октена-1. ЭАДХ : ХЦГ = 0,12 моль/л. Т – 40 ^{0}С, τ– 60 мин

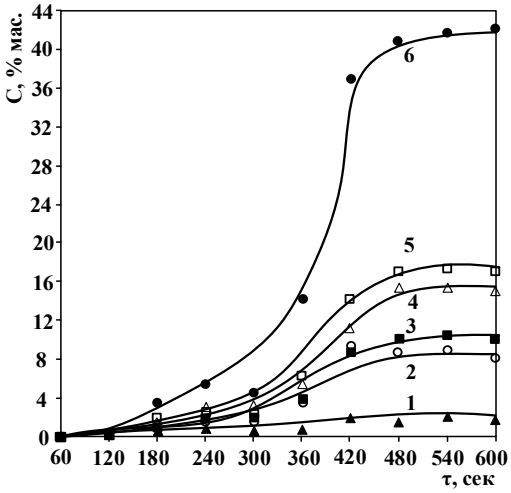


Рисунок 4 – Кинетика образования продуктов реакции олигомеризации октена-1. 1 – C_{16}; 2 – C_{24}; 3 – C_{32}; 4 – C_{40}; 5 – C_{48}; 6 – C_{56+}., ЭАДХ:ХЦГ = 1:1 мольн., ЭАДХ:ХЦГ = 0,12 моль/л, Т-40^{O}С, раствор - 20 %-ный октен-1 в гептане

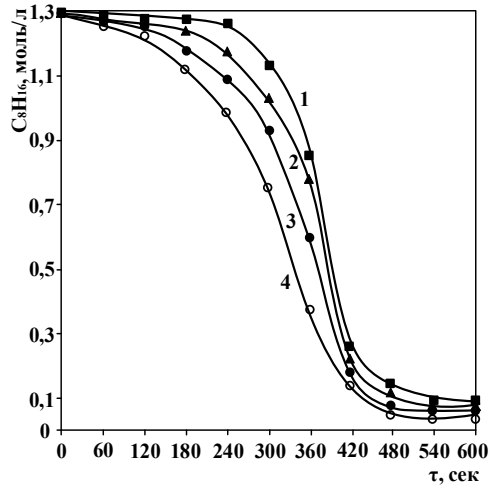


Рисунок 5 – Кинетические кривые изменения концентрации октена-1 от температуры. 1 – 40^{O}С; 2 – 60^{O}С; 3 – 90^{O}С; 4 – 120^{O}С. ЭАДХ : ХЦГ = 1:1 мольн., ЭАДХ : ХЦГ = 0,12 моль/л. раствор - 20 %-ный октена-1 в гептане

Из анализа кинетических кривых изменения концентрации октена-1(C_8) изображенных на рисунке 6 видно, что что порядок по мономеру второй.

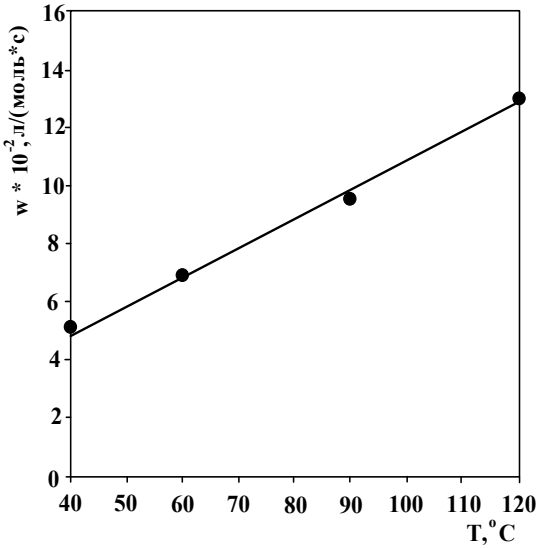


Рисунок 6 – Влияние температуры реакции на скорость олигомеризации октена-1. [ЭАДХ:ХЦГ] = 0,12 моль/л, Т – 40 °С, τ – 60 мин

На основании экспериментальных данных были определены константы скорости для реакции олигомеризации октена-1 (C_8) при различных температурах. Из результатов анализа, представленных в таблице 3, видно, что зависимость скорости олигомеризации олефина от количества катализатора находится в линейной зависимости, что говорит о первом порядке реакции по концентрации катализатора.

Таблица 3 – Влияние условий проведения олигомеризации октена-1 под действием каталитического комплекса ЭАДХ и ХЦГ. Условия олигомеризации: ЭАДХ :ХЦГ = 1:1 мольн. ЭАДХ :ХЦГ = 0,12 моль

Температура	$k*10^{-2}$, л*/(моль*с)	E_a, кДж/моль
40	5,43	0,47
60	6,44	
90	8,08	
120	13,53	

Исследование скорости олигомеризации проводили так же и для децена-1 (C_{10}), додецена-1 (C_{12}) и тетрадецена-1 (C_{14}). Эксперименты проводили при температуре 40°С, под действием катализатора ЭАДХ:ХЦГ с концентрацией 0,12 моль/л. Из таблицы 4 следует, что с уменьшением длины углеводородной цепи α-олефина константа скорости увеличивается.

Таблица 4 – Зависимость констант скоростей от длины цепи α-олефина. ЭАДХ:ХЦГ – мольн 1:1, ЭАДХ :ХЦГ – 0,12 моль/л, Т – 40 °С

Наименование комплекса	$k*10^{-2}$, л/(моль*с)
C_8	5,43
C_{10}	3,84
C_{12}	1,02
C_{14}	0,47

Кинетические кривые расхода α-олефинов C_8-C_{14} изображены на рисунке 7.

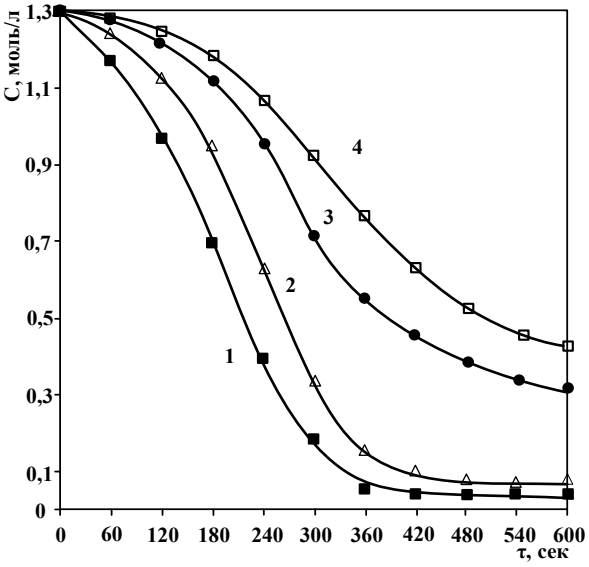


Рисунок 7 – Кинетические кривые расхода α-олефинов в реакции олигомеризации под действием каталитической системы ЭАДХ:ХЦГ моль. соотношение - 1:1, kat – 0,12 моль/л, температура – 40°С, растворитель – гептан, 1 – октен-1(C_8); 2 – децен-1 (C_{10}); 3 – додецен-1 (C_{12}); 4 – тетрадецен-1 (C_{14});

Таким образом, в результате исследования кинетических параметров процесса олигомеризации альфа-олефинов от C_8 до C_{14} следует, что разница между константами скоростей октена-1 (C_8) и деценом-1 (C_{10}) составила менее двух раз и увеличивалась до пяти раз между октеном-1 (C_8) и тетрадеценом-1 (C_{14}).

3. Влияние длины углеводородной цепи альфа-олефина на основные физико-химические свойства ПАОМ-20

В результате проведенных серий экспериментов по изучению кинетических закономерностей, было обнаружено, что ПАО, полученные с применением α-олефинов додецена-1 (C_{12}) и тетрадецена-1 (C_{14}), вполне могут конкурировать с базовыми основами, полученными на основе октена-1 (C_8) и децена-1 (C_{10}). ПАО, полученные в результате реакции олигомеризации, подвергались хроматографическому анализу в зависимости от температуры проведения синтеза. С увеличением температуры реакции олигомеризации тетрадецена-1 (C_{14}) от 40 до 120 °С конверсия возрастает с 75% до 92%. В случае олигомеризации октена-1 (C_8) при увеличении температуры реакции повышения конверсии не наблюдается, как и для додецена-1 (C_{12}). Что касается остаточного содержания исходного мономера для додецена-1 (C_{12}) и тетрадецена-1 (C_{14}), то нужно уточнить, что концентрация линейных α-олефинов составляет 84-85%, концентрация винилиденовых α-олефинов 11-12%, α-олефинов с внутренней двойной связью 5%. Так, в исследуемом диапазоне температур средняя конверсия октена-1 (C_8) и додецена-1 (C_{12}) составила 96 и 92%, соответственно.

Из результатов анализа физико–химических свойств ПАОМ, полученных в ходе проведённых исследований, можно отметить, что с увеличением температуры реакции вследствие высокой реакционной способности первичного карбкатиона значительное развитие получают реакции изомеризации, в результате образуются олигомеры чрезвычайно разветвлённой структуры.

С увеличением температуры наблюдается ограничение роста цепи, которое связано с высокой скоростью передачи цепи на мономер по сравнению со скоростью роста. Анализ показал, что полученные образцы ПАОМ-20 на основе додецена-1 (C_{12}), тетрадецена-1 (C_{14}) и фракции гексадецена-1 – октадецена-1 (C_{16}-C_{18}) не соответствуют требованиям по температуре застывания ввиду специфичности строения олигомерной цепи. Физико-химические свойства ПАО показаны в таблице 5.

Таблица 5 – Физико–химические показатели ПАО при различной температуре синтеза. ЭАДХ:ХЦГ – 1:1мольн, ЭАДХ:ХЦГ – 0,12 моль/л, τ – 60 мин

Наименование показателя	Температура реакции, °С			
	40	60	90	120
Кинематическая вязкость, сСт при 100 °С				
- C_8	19,89	20,84	12,22	8,38
- C_{10}	21,07	19,62	9,61	8,22
- C_{12}	22,17	18,90	12,63	9,22
- C_{14}	23,02	19,54	13,17	8,92
- C_{16}-C_{18}	23,62	19,67	16,86	13,60
Индекс вязкости				
- C_8	134	129	125	136
- C_{10}	154	140	136	137
- C_{12}	139	152	147	146
- C_{14}	160	161	152	139
- C_{16}-C_{18}	164	168	197	147
Температура вспышки в о.т., °С				
- C_8	291	287	265	253
- C_{10}	275	289	261	245
- C_{12}	278	277	277	257
- C_{14}	284	288	274	258
- C_{16}-C_{18}	298	296	295	287
Температура застывания, °С				
- C_8	-49	-50	-51	-52
- C_{10}	-47	-48	-58	-60
- C_{12}	-30	-43	-38	-45
- C_{14}	-13	-14	-17	-24
- C_{16}-C_{18}	+1	-2	-4	-9

Ввиду того, что децен-1(C_{10}) является дефицитным сырьем и имеет ограниченное использование, возможным решением является соолигомеризация децена-1 (C_{10}) с октеном-1 (C_8) с целью получения ПАОМ-20. Полученные в ходе соолигомеризации ПАОМ на каталитическом комплексе ЭАДХ:ХЦГ результаты, указывают на высокую

активность двухкомпонентного комплекса в интервале температур от 40 до 120ºС. Кривые влияния температуры реакции на температуру застывания ПАО приведены на рисунке 8.

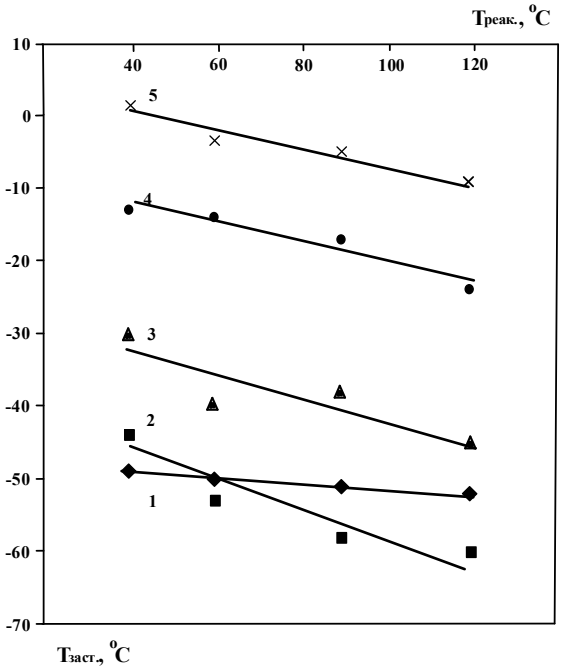


Рисунок 8 – Влияние температуры реакции на температуру застывания ПАО. 1 – октен-1 (C_8); 2 – децен-1 (C_{10}); 3 – додецен-1 (C_{12}); 4 – тетрадецен-1 (C_{14}); 5 – гексадецен-1+ (C_{16}- C_{18}). ЭАСХ:ХЦГ – 1:1 моль. ЭАСХ:ХЦГ – 0,12 моль/л., τ– 60 мин

Для снижения температуры застывания ПАО предложен способ соолигомеризации исходных альфа-олефинов с более короткой цепью в различных соотношениях. Исходя из поставленной задачи были приготовлены смеси α-олефинов C_8 и C_{12}, C_8 и C_{14}, C_8 и C_{16}-C_{18} в массовых соотношениях 20:80, 50:50, 80:20. Из литературных источников известно, что чем ближе молекулярная масса смеси альфа-олефинов к молекулярной массе децена-1 (C_{10}), тем наиболее одинаковыми по качественным характеристикам получаются продукты олигомеризации ПАОМ из децена-1 (C_{10}). Отмечено, что при соолигомеризации октена-1 (C_8) и додецена-1 (C_{12}) с соотношением 80:20 достигаются равноценные результаты по основным физико-химическим свойствам. Похожая зависимость наблюдается и для смесей октен-1 (C_8): тетрадецена-1 (C_{14}) при соотношении 80:20 при температуре проведения процесса олигомеризации 40 ºС. Что свидетельствует, о возможности получение ПАО с требуемыми показателями, используя октен-1 (C_8) как сырье в соолигомеризации с альфа-олефинамиC_{12}, C_{14}, C_{16}-C_{18}.

Таким образом, установлено, что при соолигомеризации октена-1 (C_8) с деценом-1 (C_{10}), с додеценом-1 (C_{12}), с тетрадеценом-1 (C_{14}) и с гексадеценом-1+ (C_{16}-C_{18})на двухкомпонентном каталитическом комплексе ЭАДХ:ХЦГ с концентрацией 0,12 моль/л при мольном соотношении – 1:1 наблюдается снижение температуры застывания полученных ПАО до минус 47 в зависимости от соотношения альфа-олефинов в смеси. Соотношение смеси альфа-олефинов октена-1 (C_8) 80:20 с додеценом-1 (C_{12}), с тетрадеценом-1 (C_{14}) и с гексадеценом-1 и октадеценом-1 (C_{16}-C_{18}) при температуре 40 ºС является наиболее оптимальным для получения масла марки ПАОМ-20 с требуемым показателем температуры застывания.

4. Влияние 2-этилгексиламина (ЭГА) на олигомеризующую способность альфа-олефинов под действием комплекса ЭАДХ:ХЦГ

Согласно вышеизложенному, двухкомпонентная каталитическая система ЭАДХ и ХЦГ позволяет получать базовую основу марки масла ПАОМ-20 на основе октена-1 (C_8) и децена-1 (C_8) с требуемыми характеристиками. Однако ввиду высокой реакционной способности каталитического комплекса имеет место протекание ряда нежелательных реакций по изомеризации двойной связи во внутреннее положение альфа-олефина. В связи с этим возможным решением этой задачи является дополнительное введение в инициирующую систему органического амина, 2-этилгексиламин (ЭГА), присутствие которого позволит регулировать конверсию альфа-олефина, селективность и выхода ПАОМ-20.

Из экспериментальных данных видно, что ПАОМ на основе октена-1 (C_8) при концентрации ЭГА от 0 до $1{,}4*10^{-2}$ моль/л практически не влияет на конверсию октена-1 составляет 90% – 95% (рисунок 9).Дальнейшее увеличение концентрации ЭГА более $2{,}8*10^{-2}$ моль/л, при неизменной концентрации катализатора, приводит к уменьшению конверсии, и как следствие выхода ПАО-20 (рисунок 10). Аналогичный график наблюдется при олигомеризации и децена-1 (C_{10}). Приблизительно при концентрации ЭГА – $2{,}8*10^{-2}$ моль/л наблюдается увеличение конверсии и выхода ПАО для обоих α-олефинов.

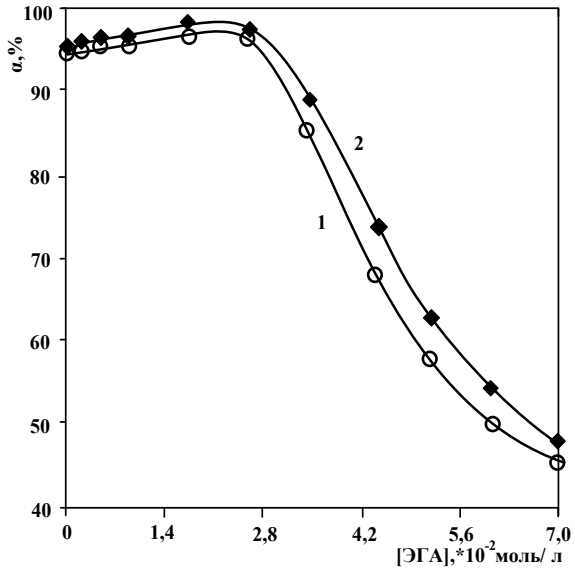


Рисунок 9 – Влияние концентрации ЭГА на конверсию ПАО (α) на основе 1 – октена-1 (C_8) и 2 – децена-1 (C_{10}). ЭАДХ:ХЦГ – 0,12 моль/л; ЭАДХ:ХЦГ - 1:1 моль. Т- 40°С; τ =60 мин;

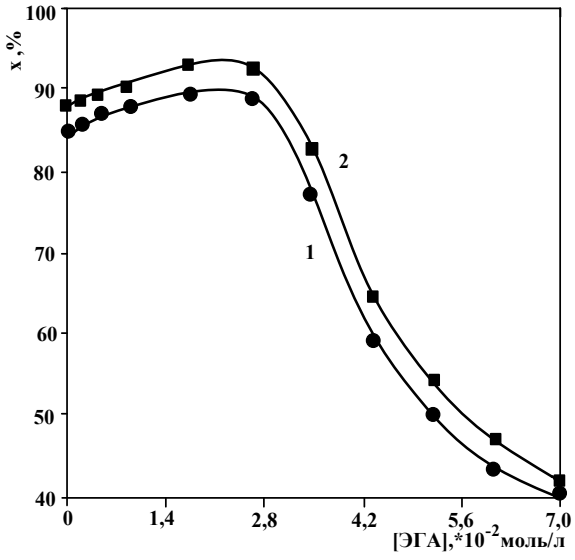


Рисунок 10 – Влияние концентрации ЭГА на выход ПАО (х) на основе 1 – октена-1 (C_8) и 2 – децена-1(C_{10}); ЭАДХ:ХЦГ – 0,12 моль/л; ЭАДХ:ХЦГ - 1:1 моль. Т- 40°С; τ =60 мин;

Однако стоит отметить, что снижение выхода конечного продукта в виде ПАОМ-20, не приводит к снижению его основных физико-химических показателей, а в некоторых

случаях отмечается даже увеличение таких значений как индекс вязкости, температура вспышки в открытом тигле (о.т.) и температуры застывания. В таблице 6 представлены основные показатели полученных ПАОМ-20 при различной концентрации ЭГА в реакционной массе.

Таблица 6 – Влияние концентрации [ЭГА] на основные физико-химические свойства и выход ПАО-20. ЭАДХ:ХЦГ – 0,12 моль/л, ЭАДХ:ХЦГ – 1:1 мольн., τ – 60 мин., ЭГА = 1,4 ÷4,3 $*10^{-2}$ моль/л

Показатель	[ЭГА],$*10^{-2}$ моль/л		
	1,4	2,6	4,3
υ_{100}, сСт			
- C_8	19,9	20,8	19,2
- C_{10}	21,1	19,3	19,9
Индекс вязкости			
- C_8	130	134	133
- C_{10}	151	154	150
$T_{всп.}$ в о.т., ^oC			
- C_8	278	291	282
- C_{10}	275	298	286
$T_{заст.}$, ^oC			
- C_8	-49	-53	-51
- C_{10}	-47	-56	-54
Выход ПАО, %			
- C_8	87	90	57
- C_{10}	90	93	62

Таким образом, из результатов проведенных исследований по олигомеризации октена-1 (C_8) и децена-1 (C_{10}) с применением каталитического комплекса ЭАДХ и ХЦГ с концентрацией 0,12 моль/л и температуре реакции 40^{o}C, было показано, что ЭГА с концентрацией в массе не более $2,6*10^{-2}$ моль/л способствует не только регулированию конверсии и выхода ПАО, но и повышению основных физико-химических свойств основ синтетических масел с кинематической вязкостью 20 сСт. Полученные синтетические основы полиальфаолефинового масла соответствует техническим нормам ПАОМ-20

5. Испытание базовой основы марки масла ПАОМ-20, полученного олигомеризацией октена-1 в качестве основы синтетического компонента смазочных материалов

Полиальфаолефиновое масло марки ПАОМ-20, полученное на основе октена-1 (C_8), было испытанно специалистами ОАО «ВНИИ НП» (отчет по договору №3388/0640). Проведенные работы были связанны с оценкой качества синтезированного ПАОМ-20 и возможностью применения его в составах смазочных материалов.

При выполнении исследований физико-химических показателей образца масла ПАОМ-20 за ориентир приняты показатели, предусмотренные нормами ТУ 38.401-58-42-92 изменение №1-5 и паспорта качества товарных партиями ПАОМ-20 для сравнения приведены партии на основе децена-1 (C_{10}).

Как следует из сопоставительных данных показателей качества опытного образца с партиями ПАОМ-20, изготовленными на основе фракции децена-1 (C_{10}), опытный образец уступает по вязкостно-температурным характеристикам товарным продуктам. Однако по другим показателям испытуемый образец соответствует предусмотренным нормам.

Для определения фракционного и химического состава опытного образца, также в сопоставлении с товарными партиями был проведен спектральный анализ возгонки. Кривые фракционного состава опытного образца и товарной партии масла ПАОМ-20, которые свидетельствуют об идентичности их температурных пределов выкипания.

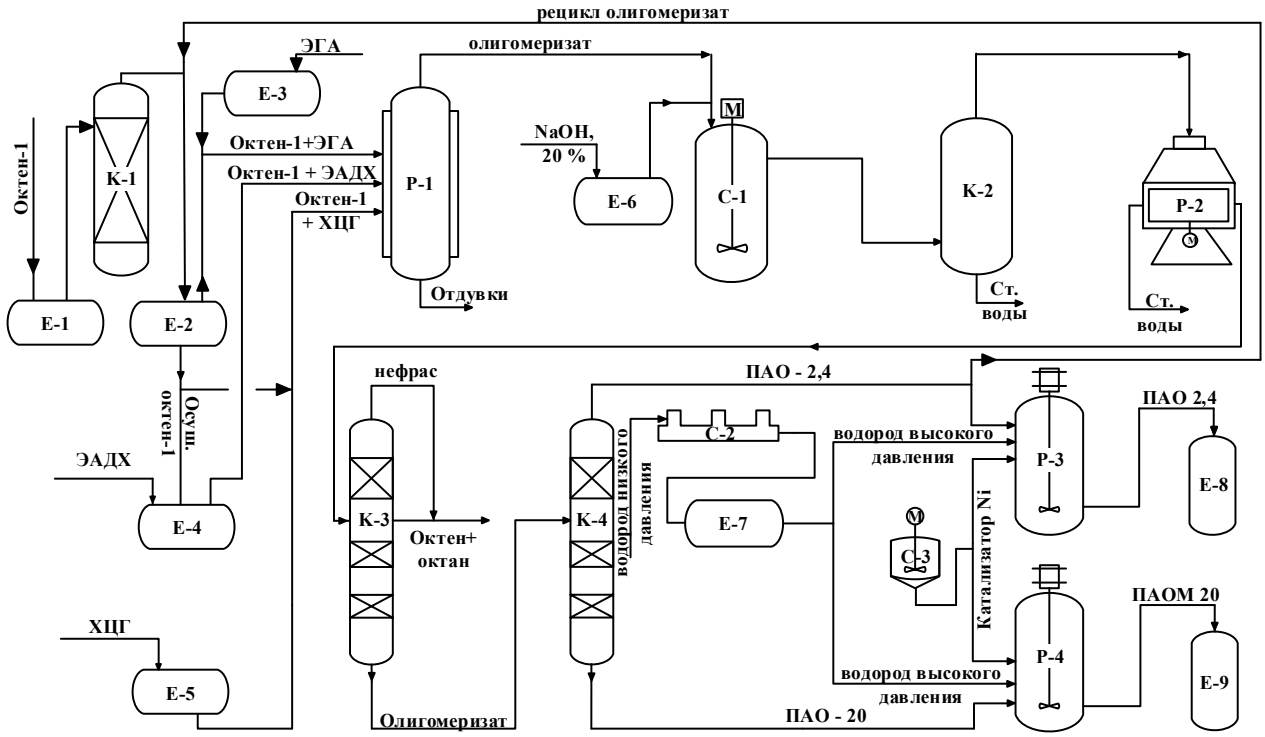
Исходя из полученных результатов анализа качества и химического состава опытного образца ПАОМ-20, полученного на основе фракции октена-1 (C_8), полученная основа синтетических масел может быть применена к большому ассортименту товарных масел. Для подтверждения данного факта были проведены исследования по оценке возможности применения его в составах товарных масел: авиационного ВО-12 и трансмиссионного ТМ-4-12. Результаты испытания экспериментальных образцов авиационного ВО-12 (ТУ 38.401-58359-2005) и трансмиссионного ТМ-4-12 (ТУ 38.401-58-400-2010 изменение №1) подтверждают целесообразность применения базовой основы марки ПАОМ-20, полученного с применением октена-1.

Таким образом, исследование опытного образца ПАОМ-20 на основе фракции октена-1 (C_8) по физико-химическим показателям соответствует нормам ТУ 38.401-58-42-92 изменение № 1-5. Фракционный и химический состав образца ПАОМ-20 на основе октена-1 аналогичен товарным партиям, полученным на основе фракции децена-1 (C_{10}). Результаты испытаний образца масла ВО-12 и трансмиссионного масла ТМ-4-12 свидетельствуют об их идентичности и подтверждают возможность использования масла ПАОМ-20 на основе октена-1 в качестве базового компонента.

Принципиальная технологическая схема процесса олигомеризации октена-1 (C_8), выделение полученных ПАО и их гидрирование с указанием материальных потоков приведена на рисунке 11. Представленная технологическая схема аналогична схеме действующего производства ПАОМ. Для ввода ЭГА в реакционную зону нет необходимости в проведении модернизации данной технологической схемы или аппаратурного оформления. Для приготовления раствора ЭГА предполагается использовать узел приготовления катализатора. Синтез ПАОМ ведется в реакторе поз. Р-1 с перемешивающим устройством при температуре в 40-60 ^{o}С при давлении в аппарате в пределах 1,5-3,5 кгс/см^2.

В соответствии с входящими материальными потоками действующего промышленного производства ПАОМ по данным конверсии и селективности,

полученными в результате проведенных исследований, был рассчитан материальный баланс и расходные нормы для получения 1 тонны ПАОМ-20.



К-1 – адсорбер для удаления остаточной влаги, Р-1 – реактор олигомеризации октена-1, С-1 – смеситель олигомеризата с NaOH, К-2 – сепаратор олигомеризата и щелочного раствора, Р-2 – реактор выделения органического хлора, К-3 – колонна выделения легких углеводородов и непрореагировавшего сырья, К-4 – колонна выделения ПАОМ-20, С-2 – компрессор водорода, С-3 – смеситель катализатора гидрирования, Р-3 и Р-4 – реактора гидрирования. Е-1, Е-2 – емкость для октена-1 до и после осушки, Е-3– емкость для ЭГА, Е-4 – емкость для ЭАДХ, Е-5 – емкость для ХЦГ, Е-6 – ёмкость для 5% раствора NaOH, Е-7 – емкость для водорода, Е-8 и Е-9 – емкости для хранения ПАОМ.

Рисунок 11 – Принципиальная технологическая схема синтеза ПАОМ-20 с указанием материальных потоков

В соответствии с данными представленного материального баланса процесса получения ПАОМ-20, можно ожидать увеличения выработки ПАО на 1,17 т/ч, что составляет около 8,6 % от общей выработки данного процесса. Ожидается снижение расхода компонентов используемого каталитического комплекса на 38,9%. Предлагаемая технология позволит снизить выработку рециклового ПАО до 54,5 % и выработку октан-октеновой фракции до 21,6 %.

Заключение

Основные научные и практические результаты работы

1. Исследован процесс получения марки масла ПАОМ-20 на основе октена-1 (C_8) под действием двухкомпонентного каталитического комплекса ЭАДХ с применением сокатализатора: бром- (2-бром-2-метилбутан, 2-бромпропан) и хлорсодержащих (2-хлор-2-метилпропан, хлорциклогексан (ХЦГ), хлорэтил (ХЭ)) соединений. Определен оптимальный состав каталитического комплекса, обладающий высокой конверсией (до 96%) и селективностью (до 90%) по октену-1 (C_8) – ЭАДХ:ХЦГ.

2. Установлены кинетические закономерности процесса олигомеризации альфа-олефинов от C_8 до C_{14} под действием двухкомпонентного каталитического комплекса ЭАДХ:ХЦГ. Оптимальной концентрацией катализатора для получения ПАОМ-20 является 0,12 моль/л при мольном соотношении, равном 1:1.

3. Установлены оптимальные соотношения альфа-олефинов в смесях C_8-C_{10}, C_8-C_{12}, C_8-C_{14}, C_8-C_{16}–C_{18} и их влияние на основные физико-химические свойства ПАОМ-20. Выявлено, что оптимальным соотношением альфа-олефинов является 80:20.

4. Показано, что введение ЭГА в реакционную зону в процессе олигомеризации октена-1 (C_8) и децена-1 (C_{10}) до $2{,}6*10^{-2}$ моль/л способствует повышению основных физико-химических свойств и увеличению выхода ПАОМ-20 до 93%.

Проведенные исследования могут служить основой для использования каталитической системы ЭАДХ:ХЦГ для олигомеризации октена-1 и альфа-олефинов C_{10}-C_{16+} для получения ПАОМ-20 на заводе синтетических масел ПАО «Нижнекамскнефтехим».

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в ведущих рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных для размещения материалов диссертаций

1.**Зарипов, И.Р.** Олигомеризация октена-1 в присутствии различных галоидорганических соединений в комплексе с алкилалюминийгалогенидом / И.Р. Зарипов, В.А. Шепелин, М.Д. Саяхов, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №6. – С. 15 – 18.

2.**Зарипов, И.Р.** Очистка фракций высших альфа-олефинов от органического амина и винилиденовых соединений на сульфокатионитных смолах / И.Р. Зарипов, С.А. Юрикова, Э.Н. Ганиева, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №9. – С. 70 – 74.

3.**Зарипов, И.Р.** Влияние соединений органического амина на процесс олигомеризации альфа-олефинов на катализаторах катионного типа / И.Р. Зарипов, В.А. Шепелин, М.Д. Саяхов, Х.Э. Харлампиди // Вестник технологического университета. – 2019. – Т.22. – №6. – С. 48 – 50.

4.**Зарипов, И.Р.** Развитие сырьевой базы каталитических процессов получения синтетических масел на основе высших α-олефинов/ И.Р. Зарипов, В.А. Шепелин, М.Д. Саяхов, Х.Э. Харлампиди // Каучук и резина. – 2017. – Т.76. – №6. – С.398 – 401.

Опубликованные патенты

5. Патент 2666725 РФ. Способ получения полиальфаолефинов с кинематической вязкостью 10-25 сСт / **Зарипов И.Р.**, Шепелин В.А., Саяхов М.Д., Сосновская Л.Б., Харлампиди Х.Э. заявитель и патентообладатель ПАО «Нижнекамскнефтехим». – №2018122756; заявл. 22.06.2017; опубл. 22.09.2017, бюл. № 26.

Публикации в сборниках научных конференций

6.**Зарипов, И.Р.** Получение олигомеров октена-1 с заданными свойствами / И.Р. Зарипов, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин // Материалы IV конференция молодых специалистов «Инновация и молодежь – два вектора развития отечественной нефтехимии – 2014», Нижнекамск. – 2014. – С.81–82.

7.**Зарипов, И.Р.** Олигомеризация додецена-1 и тетрадецена-1 на комплексах хлорида алюминия / И.Р. Зарипов, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин // VIII Международная научно-практическая конференция «Новые горючие и смазочные материалы с присадками», Санкт-Петербург. – 2015. – С. 42.

8.**Зарипов, И.Р.** Олигомеризация α-олефинов C_8 с применением двухкомпонентных каталитических систем на основе хлорзамещенных алкилалюминиевых соединений / И.Р. Зарипов, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин // Материалы IX Международная научно-практическая конференция «Современное состояние и перспективы инновационного развития нефтехимии», Нижнекамск. – 2016. – С.152.

9.**Зарипов, И.Р.** Олигомеризация высших α-олефинов на алкил-алюминийгалогенидных катализаторах / И.Р. Зарипов, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин, Х.Э Харлампиди // Международная научно-техническая конференция «Наука. Технология. Производство», Салават. – 2017. – С.68 – 69.

10.**Зарипов, И.Р.** Производство полиальфаолефиновых основ синтетических масел / И.Р. Зарипов, М.Д. Саяхов, В.А. Шепелин, Х.Э Харлампиди // Научный совет «Инновационные разработки в области нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности при производстве горюче-смазочных материалов для вооружения и военной техники», Москва. – 2019. – С 142 – 143.

11.**Зарипов, И.Р.** Расширение сырьевой базы каталитического процесса получения полиальфаолефиновых основ синтетических масел / И.Р. Зарипов, Х.Э Харлампиди // Научная конференция, посвященная 90-летию создания «КХТИ» и 100-летию ТАССР, Казань. – 2020. – С.26.