

На правах рукописи



Пугачева Ася Александровна

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ
КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ВЫСШИХ
УГЛЕВОДОРОДОВ**

05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2016

Работа выполнена в Институте нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН) в лаборатории химии углеводов

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент,
Максимов Антон Львович
заведующий лабораторией химии углеводов,
ИНХС РАН

Официальные оппоненты: кандидат химических наук, доцент,
Шешко Татьяна Федоровна
доцент кафедры физической и коллоидной химии
РУДН

доктор химических наук, профессор,
Крылова Алла Юрьевна
заместитель генерального директора по
инновациям ООО "Энергия синтеза"

Ведущая организация: Институт проблем химической физики РАН

Защита состоится 24 мая 2016 г. в 10-00 на заседании диссертационного совета Д 212.204.08 при РХТУ им. Д. И. Менделеева (125047, г. Москва, А-47, Миусская пл., д. 9) в аудитории 443 (конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru/author/127/>.

Автореферат диссертации разослан " __ " _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.204.08

Вержичинская С.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Мощности только по одному этилену в процессах тяжелого органического синтеза составляют более 145 млн. т. в год, при этом образуется от 2 до 30% побочных продуктов – тяжелая и жидкая смолы пиролиза, содержащие диеновые и олефиновые углеводороды. Среди них особый интерес представляют α -олефины C_6 - C_{18} , служащие сырьем для каталитической олигомеризации с получением современных высококачественных поли- α -олефиновых масел.

В процессе пиролиза этилена также происходит конденсация диенов по реакции Дильса-Адлера с образованием димера циклопентадиена – сырья для получения высокоплотных энергоемких добавок (ВЭД) к авиационным топливам. ВЭД обладают низкой токсичностью, высокой детонационной стойкостью и стабильностью при длительном хранении. Традиционно олигомеризация диенов производится на цеолитах различного строения.

В последнее время изучается возможность применения для олигомеризации наноструктурированных кислотных катализаторов, имеющих оптимальное распределение пор, эффективно используемых в процессах переработки не только небольших по размеру молекул, прежде всего низших олефинов, но и тяжелых, в том числе ненасыщенных углеводородов C_{10} - C_{30} .

Степень разработанности темы диссертации. Теме олигомеризации олефинов и циклопентадиена (ЦПД) посвящено большое число публикаций. Синтетические масла часто получают на гомогенных катализаторах, проявляющих высокую активность наряду с оптимальным соотношением линейных и разветвленных продуктов, однако гетерогенные катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов, цеолитов и т.д. также позволяют получать продукты с заданными свойствами за счет модифицирования поверхности различными металлами и соединениями для создания необходимых кислотных характеристик и увеличения селективности. Данные по таким катализаторам в олигомеризации олефинов ограничены. В России ЦПД на данный момент не находит значительного применения среди продуктов пиролиза, практически отсутствуют работы по использованию ЦПД и продуктов его превращения как высокоплотных энергоемких

добавок. Причем в литературе имеются противоречивые данные по использованию цеолитов как для олигомеризации, так и для изомеризации исходного ЦПД. В соответствии с вышеизложенным были сформулированы цель и задачи работы.

Цели и задачи. Целью данной работы является разработка и исследование новых наноструктурированных гетерогенных катализаторов процессов превращения высших углеводородов - олефинов и диенов циклического строения- для получения ценных нефтепродуктов из побочных продуктов пиролиза. Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи: 1) получение наноструктурированных катализаторов на основе мезопористого оксида кремния и мезопористых алюмосиликатов, с их последующей модификацией кислотными компонентами; 2) получение наноструктурированных катализаторов на основе оксидов алюминия и циркония, с их последующей обработкой для увеличения кислотности серной кислотой; 3) исследование свойств полученных катализаторов, установление оптимального содержания компонентов в катализаторе; 4) определение параметров процесса олигомеризации олефинов (температура, время контакта, соотношение катализатор : сырье и т.д.) для получения максимального выхода тримеров и тетрамеров децена-1; 5) определение параметров (температура, время контакта) многостадийного процесса получения добавок к ВЭТ путем олигомеризации ЦПД для получения максимального выхода олигомеров, с их последующим гидрированием на коммерческом катализаторе.

Научная новизна. Впервые для процесса олигомеризации децена-1 были разработаны кислотные катализаторы на основе наноструктурированных мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS и Al-MCF, а также мезопористого SiO_2 , модифицированные перфторированным сополимером Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафторэтилена и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфокислоты). Были найдены условия осуществления синтеза олигомеров с высокими выходами в реакторах периодического и непрерывного типов. Была изучена активность катализаторов в зависимости от содержания Ф-4СФ, температуры, времени контакта. Выявлены временная и температурная зависимости степени превращения ЦПД в тримеры и тетрамеры на кислотных гетерогенных катализаторах с последующим гидрированием полученных смесей с получением

потенциальных добавок к ВЭТ. Была выбрана кислотность катализаторов, которая позволяет добиться оптимального состава олигомеризатов ЦПД и децена-1, для получения высокоплотной добавки к ВЭТ и высококачественных масел наилучшего качества, соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлено, что наноструктурированные кислотные гетерогенные катализаторы на основе мезопористых материалов имеют практический потенциал в олигомеризации децена-1 и ЦПД. Катализаторы на основе перфторированного сополимера Ф-4СФ позволяют получать олигомеры децена-1 с выходом до 99%. Установлено, что при увеличении содержания Ф-4СФ с 13 до 40 мас.% в катализаторе, полученном на основе тетроэтоксисалана, выход олигомеров увеличивается до 91 мас. % в проточном реакторе, в то время как для катализатора на основе Al-MCF, выход растет до 90 мас. % при увеличении содержания Ф-4СФ с 5 до 40 мас.%. Установлено, что активность катализаторов в олигомеризации ЦПД возрастает с увеличением числа кислотных центров средней силы. Было показано, что при увеличении времени контакта катализатора с ЦПД с 1 до 16 часов конверсия на цеолите HBeta увеличивается до 20 мас.%. Применение предлагаемых катализаторов позволяет упростить процессы получения конечных продуктов.

Результаты работы могут быть рекомендованы к использованию в научно-исследовательских и учебных заведениях, где проводятся работы, касающиеся получения синтетических масел и добавок к авиационным керосинам: Институте нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева РАН, Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова, Казанском национальном исследовательском технологическом университете, Всероссийском научно-исследовательском институте по переработке нефти, Институте нефтехимии и катализа РАН, Национальном исследовательском Томском Политехническом Университете.

Методология и методы исследования. Анализ литературных источников показал, что олигомеризация олефинов на гомогенных катализаторах имеет ряд недостатков: большая токсичность катализаторов, коррозионноактивность, невозможность повторного использования, сложность утилизации. Альтернативой гомогенным катализаторам являются гетерогенные – алюмосиликаты, цеолиты, оксид

циркония и алюминия. Однако, на цеолитах невозможно получить поли- α -олефины (ПАО) с высоким выходом и требуемого качества, поэтому были использованы мезопористые алюмосиликаты с более низкой кислотностью и большими размерами пор. Процесс получения добавок к высокоэнергетическим топливам многоступенчатый и состоит из олигомеризации ЦПД, выделения фракции тримеров и тетрамеров и ее гидрирования. Для получения высокоплотных энергоемких добавок цеолиты наряду с мезопористыми алюмосиликатами широко применяются на первой стадии процесса – олигомеризации.

Для решения поставленных задач синтезированные наноструктурированные и коммерческие катализаторы исследовали методами спектроскопии ядерного-магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопии), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), адсорбции-десорбции азота для изучения пористо-поверхностных характеристик образцов, кислотно-основного титрования и термопрограммированными поверхностными реакциями для определения кислотных свойств, атомно-адсорбционной спектрометрией для определения состава. Каталитические свойства кислотных катализаторов изучали в процессе олигомеризации децена-1 и ЦПД. Полученные продукты олигомеризации исследовали методами ЯМР-спектрометрии ^1H и ^{13}C , масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии, изучали вязкостные и низкотемпературные характеристики, для высокоплотных энергоемких добавок изучали энергетические характеристики методом калориметрии.

Положения, выносимые на защиту: 1) Способ внедрения перфторированного сополимера Ф-4СФ в структуру оксида кремния на этапе синтеза; 2) результаты олигомеризации децена-1 на 16 наноструктурированных мезопористых алюмосиликатах и оксиде кремния, а также их модификациях в реакторах периодического и проточного типов с последующим гидрированием олигомеров для получения ПАОМ; 3) результаты олигомеризации ЦПД на наноструктурированных мезопористых алюмосиликатах, мезопористом модифицированном оксиде кремния, сульфатированных оксидах алюминия и циркония, на цеолитах Beta и Y в H-форме с последующим гидрированием олигомеров для получения высокоплотных энергоемких добавок к авиационным топливам.

Личный вклад автора. Диссертант лично выполнял все приведенные в работе синтеза, каталитические эксперименты и самостоятельно обрабатывал полученные результаты. Автор принимал активное участие в обработке и интерпретации данных физико-химических методов, занимался подготовкой статей и тезисов для опубликования, участвовал в конференциях.

Апробация результатов и достоверность результатов. В работе была проведена серия экспериментов (для каждого катализатора выполнялась серия из 3-х параллельных экспериментов при одинаковых технологических параметрах) и были получены сходящиеся результаты. Ошибка экспериментов не превышает 5%, что связано с погрешностью используемых приборов и аппаратуры. Результаты проверены на воспроизводимость.

Основные результаты настоящей работы изложены в 2-х статьях журнала «Нефтехимия» и 7 тезисах докладов научных конференций. Материалы диссертации были представлены на IV Всероссийской конференции по химической технологии «ХТ-12» (Москва, 2012); IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии» (Звенигород, 2012); VII Всероссийской конференции молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013); Международном молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013); 17th International conference “Zeolites and ordered materials: bridging the gap between nanoscience and technology” (Moscow, 2013); XI Конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014) и на Всероссийской молодежной конференции-школе «Достижения и проблемы современной химии» (Санкт-Петербург, 2014).

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт №02.740.11.0268).

Объем и структура диссертации. Диссертация включает разделы: введение, литературный обзор, экспериментальная часть, результаты и обсуждение, основные результаты и выводы, список сокращений и условных обозначений и список литературы. Работа, изложенная на 156 страницах машинописного текста, содержит 75 рисунков и 33 таблицы; список литературы состоит из 172 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи, изложены научная новизна и теоретическая и практическая значимость результатов исследования, указана их апробация.

Литературный обзор состоит из двух разделов. В первом разделе приведены современные требования к маслам в России и за рубежом с обоснованием замены минеральных масел на синтетические. Представлены различные типы катализаторов, позволяющие получать высококачественные ПАОМ требуемого состава. Во втором разделе рассмотрены катализаторы процесса олигомеризации циклопентадиена для получения ВЭД, приведены сравнения полученных продуктов с существующими на данный момент авиационными топливами.

В главе **Экспериментальная часть** описаны методики синтеза используемых мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния с их последующей модификацией перфторированным сополимером Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафтороэтилена (тефлон) и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфо кислоты), сульфатированных оксида алюминия и оксида циркония. Анализ состава поверхности материала проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), термогравиметрический анализ проводили с помощью дериватографа, методом атомно-эмиссионной спектроскопии проводили анализ состава катализаторов, выяснение упорядоченности пор в структуре проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах, для определения кислотности образцов (количество кислотных центров, содержащихся в одном грамме катализатора) использовали методику кислотно-основного титрования, для определения распределения кислотных центров и их силы материалов использовался метод термопрограммируемой поверхностной реакции, морфологию используемых катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), молекулярную структуру используемых катализаторов изучали с помощью твердотельного ЯМР¹, а функциональные группы катализаторов изучали методом

¹ Автор выражает благодарность Иванову А.О. за помощь в исследовании образцов методом твердотельного ЯМР.

ИК-спектрометрии. Активность полученных катализаторов была исследована в олигомеризации децена-1 и ЦПД. Мезопористый оксид кремния с внедренным на стадии синтеза сополимером, полученный двумя способами, и мезопористые алюмосиликаты Al-HMS и Al-MCF, с нанесенным на поверхность сополимером были использованы для получения ПАОМ. Синтезированные сульфатированные оксиды алюминия и циркония, а также коммерческие цеолиты типа HY и HBeta, были использованы для получения ВЭД. Для олигомеризации децена-1 эксперименты проводили в реакторе периодического действия (25 мл, 500-600 об/мин, 150 – 170°C, атмосфера азота, 1-8 часов) и на проточной установке (диаметр 19 мм, высота 125 мм, 145 - 230 °С, 0,1 атм, 1,1 2,1 ч⁻¹). Для олигомеризации ЦПД - в реакторе периодического действия (25 мл, 500 об/мин, 150 °С, атмосфера аргона, 1-24 часа).

Проведено сравнение данных по каталитической и некаталитической олигомеризации ЦПД - эксперименты без катализатора проводились в автоклаве (15 мл, атмосфера аргона, 200-300 °С, 0,1 – 3 часа). Гидрирование полученных олигомеризатов на основе ЦПД для получения добавки проводили в автоклаве на коммерческом катализаторе Pd/C (10 мл, 50 атм H₂, 400 об/мин, 7 часов, 135°C). Анализ состава продуктов олигомеризации проводили с помощью хроматографа², оценку кинематической вязкости и индексов вязкости по ней олигомеров децена-1 производили согласно методикам ГОСТ 33-2000 и 25371-97, структуру смесей олигомеров децена-1 и ЦПД исследовали методами ¹H и ¹³C ЯМР спектроскопии³, энергетические характеристики гидрированных и негидрированных олигомеров циклопентадиена были измерены с помощью калориметра, температура застывания была измерена по стандартной методике ГОСТ 20287-91.

В главе **Результаты и обсуждения**, состоящей из двух разделов, приведены полученные в работе экспериментальные данные и проведен их детальный анализ с привлечением литературных сведений.

1 Олигомеризация децена-1

Раздел посвящен получению катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов и оксида кремния, изучению активности в олигомеризации децена-1

² Автор выражает благодарность за помощь в хроматографическом анализе образцов к.х.н. Борисову Р.С.

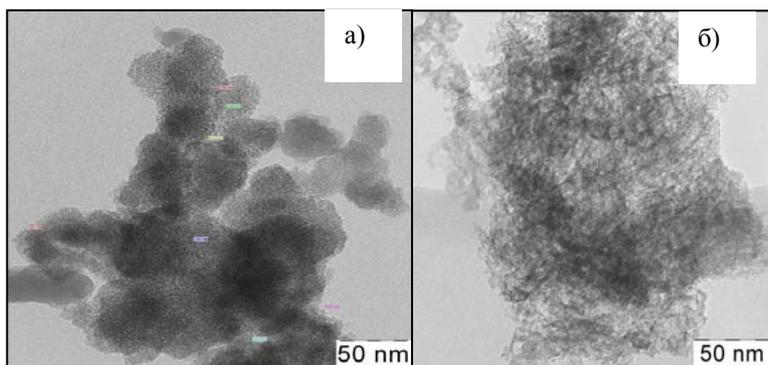
³ Автор выражает благодарность д.х.н. Смирнову М.Б. за помощь в обработке ЯМР спектров образцов.

и анализу свойств полученных продуктов для получения высококачественного синтетического масла ПАОМ.

Анализ способов синтеза и свойств мезопористых алюмосиликатов, описанных в научной и патентной литературе, показал, что наибольшей термической и термопаровой устойчивостью обладают материалы, полученные с использованием в качестве темплатов высших аминов (материалы типа Al-HMS) и различных блоксополимеров полиэтилена и полипропиленоксида (материалы типа Al-MCF). Полученные катализаторы обладали высокой площадью поверхности и узким распределением пор по размерам (таблица 1).

Таблица 1 – Характеристики пористой структуры и состав образцов мезопористых алюмосиликатов

Образец	Si/Al	$D_{\text{пор ср.}}$, нм	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$S_{\text{уд.}}$, м ² /г
Al-HMS	10	2,5	0,92	973
Al-MCF	10	7,0	1,25	496



Данные ПЭМ показали, что полученные наноразмерные частицы указанных материалов четко структурированы, с размером частиц у Al-HMS меньше, чем у Al-MCF (рисунок 1). Данные рентгена на малых углах показали, что в упаковке структуры Al-HMS присутствует

Рисунок 1 - Микрофотографии образцов Al-HMS (а) и Al-MCF (б)

ближний порядок. Для увеличения кислотности данных образцов на мезопористый алюмосиликат наносили полимер Ф-4СФ пропиткой, что приводит к большей агломерации частиц катализаторов, так как полимерные структуры одновременно принадлежат сразу двум и более наноразмерным частицам алюмосиликатов за счет внедрения в их поры. Как установлено методом термогравиметрии, в процессе нанесения методом пропитки полимер закрепляется и на носителе.

С целью увеличения кислотности наноразмерного мезопористого оксида кремния, не проявляющего активности в реакции олигомеризации децена-1, наносили Ф-4СФ (13, 20, 30 и 40 % от веса полимера в силикагеле) на наноразмерный

мезопористый оксид кремния (использовали два источника кремния) в процессе его синтеза (таблица 2).

Таблица 2 - Шифр синтезированных образцов, содержащих Ф-4СФ в матрице оксида кремния

Источник оксида кремния	Доля введенного полимера, %			
	13	20	30	40
Si(OEt) ₄	13Ф-4СФ	20Ф-4СФ	30Ф-4СФ	40Ф-4СФ
Na ₂ SiO ₃ ·H ₂ O	13сФ-4СФ	20сФ-4СФ	30сФ-4СФ	40сФ-4СФ

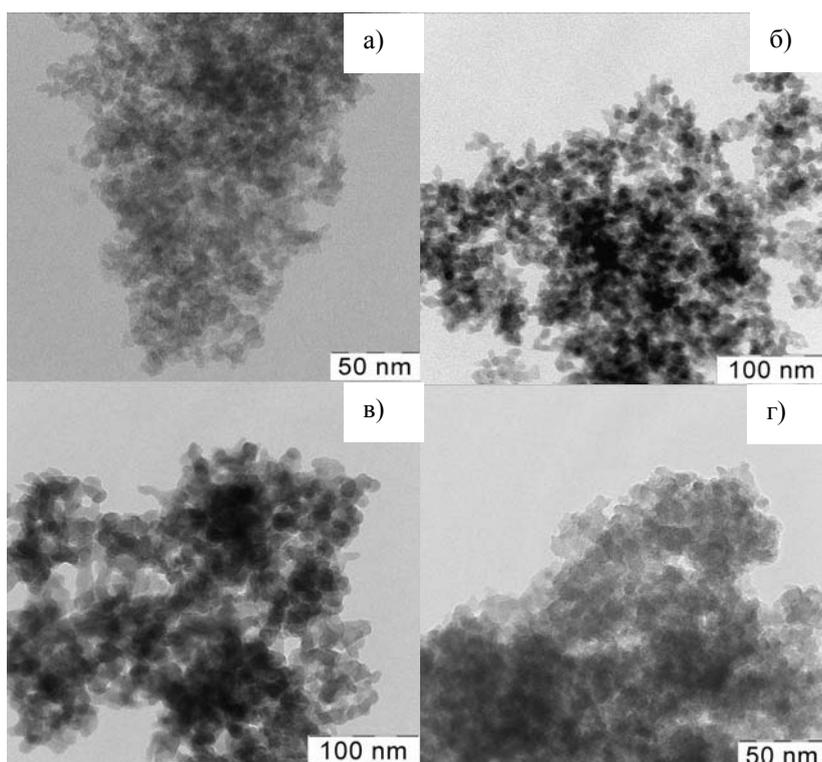


Рисунок 2 - Микрофотографии материалов 13Ф-4СФ (а), 13сФ-4СФ (б), 40Ф-4СФ (в) и 40сФ-4СФ (г)

Наилучшие результаты с точки зрения оптимального сочетания стабильности и активности каталитической системы обеспечивает закрепление полимера типа Ф-4СФ на силикагеле с развитой поверхностью с использованием золь-гель метода. Закрепление осуществляется за счет его включения в структуру образующегося в результате гидролиза кремний

содержащего предшественника SiO₂, при этом размер пор оксида кремния существенно меньше, чем размер самого полимера. Как видно из данных электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 2), увеличение количества полимера вплоть до 40 % не ведет к существенным изменениям морфологии полимера. Структура материала на основе силиката натрия (рисунок 2 б, г) содержит значительно бóльшие по размеру наночастицы, из которых образуются агломераты оксида: их величина составляет 10–20 нм. По-видимому, при гидролизе ортосиликата натрия реакция существенным образом осложняется присутствием CO₂, попадающего в реакцию смесь из воздуха, и быстрым автогидролизом, что ведет к существенному увеличению размера

частиц SiO₂, формирующих структуру композита. Как следствие, размер агрегатов самого кислотного полимера оказывается у указанных образцов существенно выше.

Таблица 3 - Содержание полимера в образцах композитов и их обменная емкость

Образец	Теор. сод., %	Содержание по ТГА, %	Теор. отн. Si/F	Измеренное отношение Si/F	Обменная емкость, ммоль/г
13Ф-4СФ	13	14	3,1	3,0	0,14
20Ф-4СФ	20	21	1,87	1,79	0,22
30Ф-4СФ	30	30	1,08	1,0	0,32
40Ф-4СФ	40	39	0,7	0,72	0,42
13сФ-4СФ	13	15	3,1	2,9	0,12
20сФ-4СФ	20	23	1,87	1,8	0,25
30сФ-4СФ	30	32	1,08	1,1	0,29
40сФ-4СФ	40	42	0,7	0,73	0,39

Количество введенного полимера для всех образцов определено с использованием кислотно-основного титрования и РФЭС (таблица 3), а также термогравиметрия, указывает на количественный переход кремния и сополимера Ф-4СФ из раствора в твердую фазу. Данные по обменной емкости по ионам Н⁺ для катализаторов совпадают с эквивалентной массой полимера в растворе. Более низкие значения объемной емкости для материалов на основе силикатов свидетельствуют об уменьшении доступности кислотных центров. Площадь поверхности полученных композитов и объем пор падают с ростом количества полимера, нанесенного на композит (таблица 4).

Таблица 4 - Характеристики образцов, содержащих перфторированный полимер Ф-4СФ в матрице оксида кремния

Образец	Кислотность, ммоль Н ⁺ /г	Площадь поверхности, м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Диаметр пор, нм
13-Ф-4СФ	0,14	278	0,48	21,2
20-Ф-4СФ	0,22	316	0,54	23,4
30-Ф-4СФ	0,32	108	0,25	22,7
40-Ф-4СФ	0,42	33	0,10	5,9
13-СФ-4СФ	0,12	141	0,08	25,1
20-СФ-4СФ	0,25	299	0,13	28,8
30-СФ-4СФ	0,29	137	0,14	19,5
40-СФ-4СФ	0,39	25	0,07	4,9

Величина площади поверхности для композита на основе силиката натрия с содержанием полимера 13 % оказалась меньше, чем для материала на основе тетраэтоксисилана. Средний объем пор катализатора постепенно уменьшается, по-

видимому, из-за увеличения содержания полимера, занимающего свободный объем. Для исследования активности катализаторов олигомеризации децена-1 эксперименты проводили как в реакторе периодического действия, так и в проточном реакторе.

Реактор периодического действия представлял из себя установку, состоящую из колбы объемом 25 мл с обратным холодильником, термопарой и магнитной мешалкой с подогревом. Эксперимент в проточном реакторе проводили при атмосферном давлении при величине загрузки катализатора 10 мл (фракция 1,0-1,6 мм). Образец катализатора находился в реакторе между слоями кварца. Реактор объемом 25 см³ поместили в печь, снабженную регулятором «Термодат» и контролирующей термопарой.

Таблица 5 - Значения конверсии децена-1 и выход олигомеров в реакторе периодического действия за 3 ч при 160 °С

Катализатор	Конверсия, мас. %	Выход, мас. %		
		Димеры	Тримеры	Тетрамеры
Al-MCF	47	34	66	-
5%Ф-4СФ/Al-MCF	18	18	-	-
20%Ф-4СФ/Al-MCF	20	20	-	-
40% Ф-4СФ/ Al-MCF	90	71	16	3
Al-HMS	41	58	32	-
40% Ф-4СФ/ Al-HMS	90	41	27	22

По результатам каталитического эксперимента в реакторе периодического действия установлено, что нанесение 5-20 % полимера Ф-4СФ на Al-MCF и Al-HMS не дает ожидаемых результатов в олигомеризации децена-1 (таблица 5). Степень превращения децена-1 на данных катализаторах довольно низкая и не превышает 20 %, при этом наблюдается лишь димеризация децена-1. Поэтому, количество нанесенного полимера было увеличено до 40 %. 40 % Ф-4СФ/Al-HMS продемонстрировал наибольшую каталитическую активность - выход тетрамеров на котором превышает 20 %. В таблице 5 для сравнения также представлены данные олигомеризации на немодифицированных алюмосиликатах. Как видно, без нанесенного сополимера конверсия не превышает 47 %, что существенно ниже конверсии для катализатора, полученного при модификации 40 % Ф4-СФ. В качестве катализатора сравнения – аналога мезопористых алюмосиликатов – был использован цеолит HBeta, однако общая конверсия при аналогичных условиях составила только 5 % с селективностью в димеры, что позволяет сделать вывод о том, что данный

цеолит нецелесообразно использовать для данного процесса, так как для получения высококачественного масла прежде всего важно количество тримеров и тетрамеров.

Для 40 % Ф-4СФ/Al-HMS, показавшего наилучшие результаты при 160 °С, было проведено кинетическое исследование при 150 °С, причем время проведения эксперимента было увеличено до 7 ч (рисунок 3). Как видно при этой температуре за 3 ч конверсия децена-1 немного ниже (71 %), чем при 160 °С (90 %), что подтверждает необходимость проведения эксперимента при более высокой

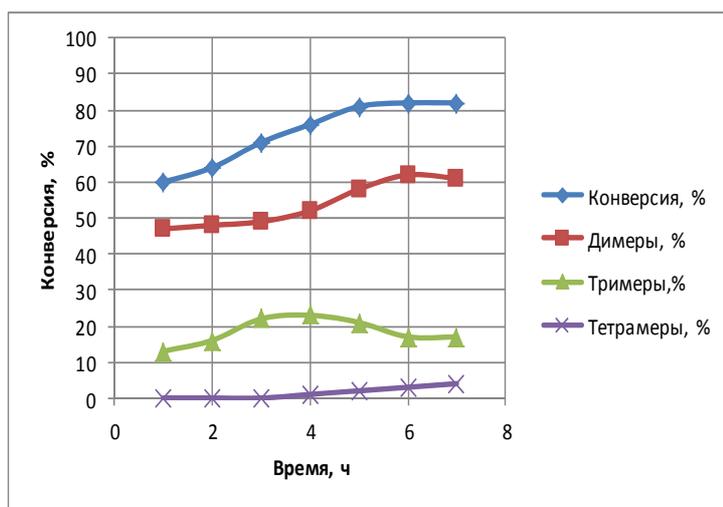


Рисунок 3 - Зависимость от времени конверсии децена-1 в реакторе периодического действия с использованием 40% Ф-4СФ/Al-HMS

температуре. Однако видна зависимость изменения конверсии со временем и максимальная достигается уже за 5 ч и составляет 82 %. Практически сразу произошла олигомеризация исходного децена-1 с образованием димеров, однако содержание тримеров при высокой конверсии (60 %) достаточно низкое – 11 %, при полном отсутствии тетрамеров, что позволяет судить о необходимости более длительной

активации димеров для дальнейшего получения более тяжелых олигомеров.

Для катализаторов, показавших наилучшую конверсию в реакторе периодического действия, были проведены серии испытаний в проточном реакторе (таблица 6). Испытания демонстрируют, что на образцах катализаторов 40 % Ф-4СФ/Al-MCF и 40% Ф-4СФ/Al-HMS в течение 5 ч конверсия и селективность остается неизменной (таблица 6). При одинаковых условиях 40 % Ф-4СФ/Al-HMS, имел более высокую конверсию – 73 %, поэтому для него была исследована зависимость степени превращения децена-1 в олигомеры от температуры и ОССПС. Наибольшую активность этот катализатор проявил при температуре 175 °С и ОССПС = 1,2 час⁻¹. При данных условиях в олигомеризате содержится 9 % тетрамеров, что позволяет получать продукт с хорошими вязкостными свойствами. Для 40% Ф-4СФ/Al-HMS, также была исследована зависимость конверсии олефина от объемной

скорости подачи сырья при температуре 175 °С, при которой были получены хорошие данные в реакторе периодического типа.

Таблица 6 - Значения конверсии децена-1 и выхода олигомеров, полученные в проточном реакторе

Катализатор	Тем-ра, °С	ОССПС, час ⁻¹	Конв., %	Выход, %		
				Димеры	Тримеры	Тетрамеры
40% Ф-4СФ/ Al-MCF	175	1,8	70	49	17	4
40% Ф-4СФ/ Al-HMS	175	1,8	73	47	21	5
	175	1,2	83	48	26	9

Оптимальная объемная скорость подачи сырья составила 1,2 ч⁻¹, при которой

достигается максимальная конверсия при наибольшем содержании в смеси димеров и тримеров, поэтому для данной скорости была исследована зависимость конверсии от температуры. При увеличении температуры выше 175 °С (рисунок 4) происходит резкое падение конверсии, сопровождаемое крекингом олигомеров с образованием большого количества димеров.

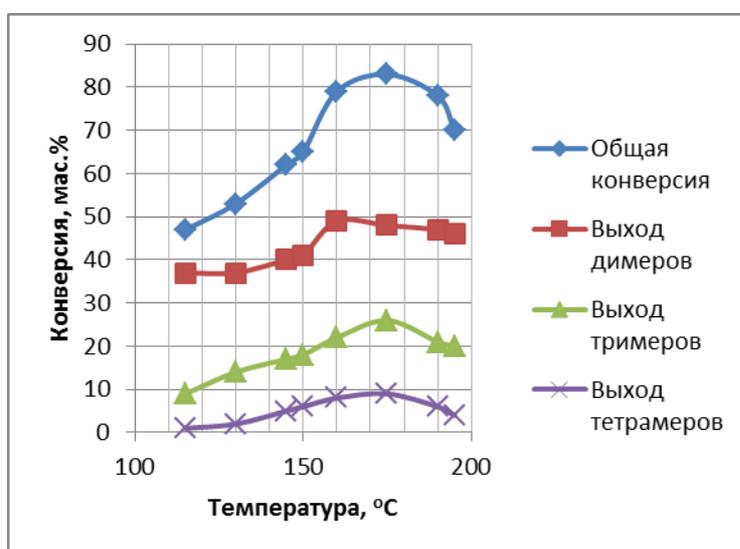


Рисунок 4 - Зависимость конверсии олигомеризации децена-1 от температуры при ОССПС = 1,2 ч⁻¹

Таким образом, катализаторы 40 % Ф-4СФ/Al-MCF и 40 % Ф-4СФ/Al-HMS показали высокую активность в процессах олигомеризации децена-1, что позволяет судить об оптимальном распределении кислотных центров перфторированного полимера типа Ф-4СФ на алюмосиликатах.

Результаты олигомеризации децена-1 на каталитических системах на основе мезопористого оксида кремния модифицированного Ф-4СФ в реакторе периодического действия представлены в таблице 7. Образец 13Ф-4СФ практически не проявил каталитическую активность в олигомеризации, для остальных композитов конверсия в олигодецены составляла не ниже 78 % и была практически

количественной для 20сФ-4СФ и 30сФ-4СФ, образование тетрамеров фиксируется только для образцов, полученных с использованием тетраэтоксисилана. Удельная каталитическая активность катализаторов постепенно снижается с ростом количества полимера. Это может быть связано со снижением доступности исходных кислотных центров с ростом размера получающихся агрегатов, так как с ростом количества полимера в катализаторе растет содержание в продукте олигомеров – увеличивается конверсия и образуется большее количество тетрамеров. Уменьшение объема пор с увеличением количества полимера (таблица 4), по-видимому, напрямую влияет на доступность и количество активных кислотных центров, находящихся на внешней поверхности и вблизи пор, отвечающих за олигомеризацию.

Таблица 7 - Результаты олигомеризации децена-1 в реакторе периодического действия при температуре 160 °С в течение 8 ч

Катализатор	Конверсия, мас. %.	Димеры, мас. %	Тример, мас. %	Тетрамеры, мас. %
13Ф-4СФ	8	8	–	–
20Ф-4СФ	83	57	19	7
30Ф-4СФ	91	50	29	12
40Ф-4СФ	88	46	24	18
13сФ-4СФ	78	69	9	–
20сФ-4СФ	98	96	2	–
30сФ-4СФ	99	95	4	–
40сФ-4СФ	95	92	3	–

Поверхностные центры более доступны и более активны, чем центры, лежащие в глубоких слоях. С уменьшением объема пор и увеличением размера олигомеров уменьшается вероятность последующей олигомеризации. В случае меньшего содержания полимера, большинство активных центров находится в глубине пор, что ведет к снижению выхода тримеров и димеров. Таким образом, можно говорить о том, что больший размер частиц полимера на носителе ведет к большей активности системы, но к меньшей степени образования димеров и тримеров. Стерические препятствия внутри пор препятствуют протеканию перегруппировки димера, которая необходима для образования тримера.

Кинетические данные по олигомеризации на образце 40Ф-4СФ приведены в таблице 8. Увеличение времени реакции в реакторе периодического действия ведет к росту конверсии, после 7 - 8 ч реакции выход тетрамеров практически не растет.

Таблица 8 - Результаты олигомеризации децена-1 в реакторе периодического действия на 40Ф-4СФ

Время, ч	Конверсия, мас. %	Димеры, мас. %	Тримеры, мас. %	Тетрамеры, мас. %
4	60	53	6	1
8	88	46	24	18
12	98	43	36	19

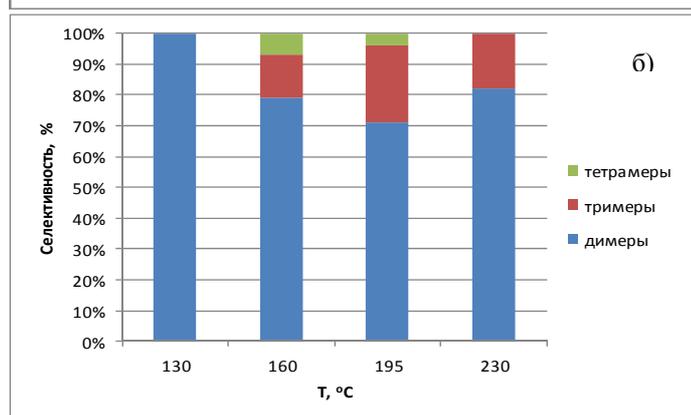
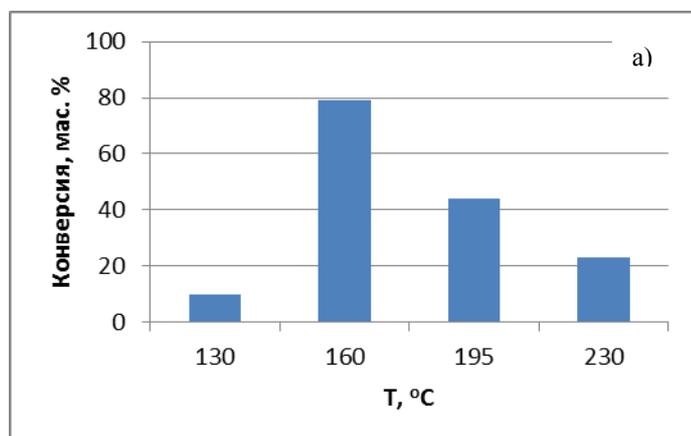


Рисунок 5 - Зависимость от температуры средней конверсии децена-1 (а) и его селективности по олигомерам (б) на катализаторе 40Ф-4СФ (проточная установка, объемная скорость потока 1 ч^{-1})

выше степень олигомеризации, тем большую вязкость имеют продукты и тем более высокую стоимость. Испытания показали, что выход продуктов олигомеризации при объемной скорости 1 ч^{-1} в зависимости от температуры составлял от 16 до 79 % при различном соотношении димеры/тримеры. Изменение температуры ведет к снижению выхода продукта и изменению селективности реакции. При росте температуры с 160 °C до 195 °C конверсия падает с 79 до 47 %, при 230 °C – до 30 %. По-видимому, это связано с изменением свойств катализатора с ростом температуры: возможно

По-видимому, это объясняется существенно более низкой скоростью десорбции тримеров и тетрамеров с поверхности катализатора, и, как следствие, блокировкой активных центров, ответственных за их образование.

Полученные катализаторы были испытаны в проточной системе (рисунок 5) в олигомеризации децена-1 в диапазоне температур от 160 °C до 230 °C. В качестве катализатора был выбран образец 40Ф-4СФ, показавший наилучшее соотношение димеры:тримеры:тетрамеры при

высокой конверсии – 88 мас. %, так как одним из важнейших товарных свойств ПАО-масел является вязкость и индекс вязкости. Чем

увеличивается размер частиц активного полимера. Об этом свидетельствует некоторое уменьшение выхода тримера как продукта реакции с ростом температуры и увеличение селективности по димерам, такого рода эффект довольно часто встречается при использовании полимеров в качестве компонентов каталитических систем. Было обнаружено, что конверсия децена-1 несколько возрастает с ростом объемной скорости, при этом, прежде всего, растет селективность по димеру и несколько сокращается селективность по тримерам и тетрамерам. По-видимому, с ростом объемной скорости подачи сырья преобладает более быстрая реакция образования димеров, чем более медленные процессы, следующие за образованием указанных продуктов.

Было проведено исследование по многократному использованию каталитических систем, содержащих полимер Ф-4СФ. Получено, что при повторном использовании происходит некоторое уменьшение конверсии, а в продуктах – рост доли димера, что согласуется с предположением постепенной блокировки поверхности катализатора. Как видно из данных таблицы 9 образуется значительное количество тримеров и тетрамеров. Далее эта доля несколько уменьшается.

Таблица 9 - Олигомеризация децена-1, 150°С, 10 мас. % катализатора 40Ф-4СФ, 12 ч

№ цикла	Конверсия	Димеры	Тримеры	Тетрамеры
1-й цикл	88	46	24	18
2-й цикл	76	46	19	11
3-й цикл	77	50	17	10

Следует отметить, что наблюдается своеобразная «стабилизация» в поведении катализатора, когда данные последующих циклов становятся идентичными. Количество образующихся тримеров и тетрамеров оказывается существенно выше при проведении реакции при температуре 150 °С, а уменьшение их доли при этой температуре оказывается несколько меньше. Серии экспериментов при повторном использовании каталитических систем при 180 °С показали, что тетрамеры образуется только во втором цикле, при дальнейшем увеличении температуры образуются только тримеры, что не позволяет использовать данные катализаторы для получения высококачественных ПАОМ после многократной регенерации.

Таким образом, была изучена олигомеризация высших α -олефинов на примере децена-1 в присутствии гетерогенных наноструктурированных кислотных

катализаторов, представляющих собой перфторированный сополимер с сульфогруппами марки фторопласт Ф-4СФ, включенный в матрицу мезопористого оксида кремния. Катализаторы демонстрируют высокую активность в олигомеризации как в стационарных условиях, так и в проточной системе. Композит 40Ф-4СФ может быть рассмотрен как потенциальный катализатор олигомеризации.

Любой катализатор изучается прежде всего на основе его активности в реакциях превращения сырья в требуемые продукты с высокой конверсией и селективностью. В нашем случае это была реакция получения олигомеров децена-1, которые впоследствии гидрируются на стандартных катализаторах с получением продуктов, которые по характеристикам будут близки к высококачественным синтетическим маслам – ПАОМ. Изучение свойств проводили на образце олигомеризата с наибольшим содержанием тримеров и тетрамеров. В связи с этим, был выбран олигомеризат, полученный на катализаторе 40Ф-4СФ с конверсией 88% (таблица 8). Перед испытаниями из олигомеризата предварительно отгоняли децен-1.

Из данных ^{13}C и ^1H ЯМР спектроскопии следует, что в смеси олигомеров отсутствуют альфа-олефины и соединения с двойной связью в середине линейной цепи, а также практически не содержатся ароматические соединения (их содержание меньше 1%). На две средние молекулы приходится одна двойная связь, что говорит о том, что частично в процессе реакции кроме олигомеризации произошла циклизация исходного децена-1, о чем свидетельствует наличие бициклических и моноциклических соединений, и в среднем на молекулу образовавшегося димера приходится примерно 1,5 цикла. В ходе реакции отсутствуют процессы алкилирования, так как доля алканов и алкенов в полученных продуктах мала (менее 5 % по оценке интегральной интенсивности сигнала CH_2 -групп в середине линейной цепи при 29,71 м.д.). На одну полученную молекулу в среднем приходится два многоатомных (C_4 и более; на основании оценки - по интегральной интенсивности резонанса концевой метильной группы линейных фрагментов молекул при 14,01 м.д.) n -алкильных заместителя, то есть столько, сколько n -алкильных "хвостов" было в двух исходных 1-деценах (вторые концевые группы - не алкил, а алкенил). В одной молекуле соединения содержится в среднем 4 метильные группы. Идентичность ЯМР

спектров ^{13}C с разной релаксационной задержкой, говорит о том, что в смеси олигомеров доля четвертичных атомов углерода пренебрежимо мала.

Оценку кинематической вязкости, индекса вязкости и плотности продукта проводили после гидрирования образца. Вязкость олигомеризатов достигала при 40 °С и 100 °С значений 3,4 и 16,2 мм²/с, соответственно. Индекс вязкости доходил до значения 118, при этом плотность продуктов олигомеризации составляла 0,84 г/см³. Такие показатели характерны для поли- α -олефинов – предшественников ПАОМ-4.

2 Олигомеризация циклопентадиена

Для процесса олигомеризации децена-1 были получены различные катализаторы (мезопористые алюмосиликаты без нанесенного сополимера), оксиды циркония и алюминия активность которых также провели на другом сырье – ЦПД. Оксиды циркония и алюминия исследовались как в чистом виде, так и после их обработки серной кислотой для увеличения кислотности. Использовали как специально приготовленные для олигомеризации циклопентадиена катализаторы, так и коммерческие (цеолиты H γ и HBeta) после предварительной подготовки (таблица 10). Также был исследован полученный для олигомеризации децена-1 мезопористый оксид кремния с внедренным на стадии синтеза перфторированным сополимером.

Таблица 10 - Характеристики использованных в работе катализаторов

Катализатор	Si/Al	S _{уд} , м ² /г	ω , (%)	Размер пор, Å	V _{пор}
HBeta	12,5	725	$\omega(\text{Na}_2\text{O})=0,05$	6.5 x 5.6 Å	-
s-Al ₂ O ₃	-	159	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=5$	-	0,26 см ³ /г
Al-SBA-15	80,0	750	-	80	0,66 см ³ /г
H γ	27,4	912	$\omega(\text{Na}_2\text{O})=0,02$	7	-
Al-MCF	10,0	496	-	70	1,25 см ³ /г
Al-HMS	10,0	973	-	25	0,71 см ³ /г
s-ZrO ₂	-	317	$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)=5$	-	-
Al ₂ O ₃	-	213	-	45	0,33 см ³ /г
40Ф-4СФ	-	33	-	59	0,10 см ³ /г

Для цеолитов H γ и HBeta, алюмосиликатов Al-MCF и Al-HMS был проведен анализ ТППР для исследования кислотности катализаторов (рисунок 6). Разложение кривых методом деконволюции для каждого из катализаторов показало наличие у всех кислотных центров разной силы. У Al-HMS значительно преобладают средние кислотные центры, а у Al-MCF слабой силы. Несмотря на большее количество у HBeta кислотных центров, у него практически равное количество кислотных центров средних и сильных. У цеолита H γ самое большое количество сильных кислотных

центров. Можно сделать вывод, что наибольшей активностью в процессе олигомеризации ЦПД должны обладать цеолиты, что и подтверждается экспериментальными данными. Активность также проявил и Al-MCF. Это свидетельствует о том, что данная реакция проходит на кислотных центрах средней и сильной силы. Однако для цеолита HY характерно образование большого количества тяжелых олигомеров (тетрамеры и выше), которые не являются целевыми продуктами реакции. Отсюда следует вывод, что предпочтительными являются кислотные центры средней силы для получения наилучшего соотношения между тримерами и тетрамерами ЦПД.

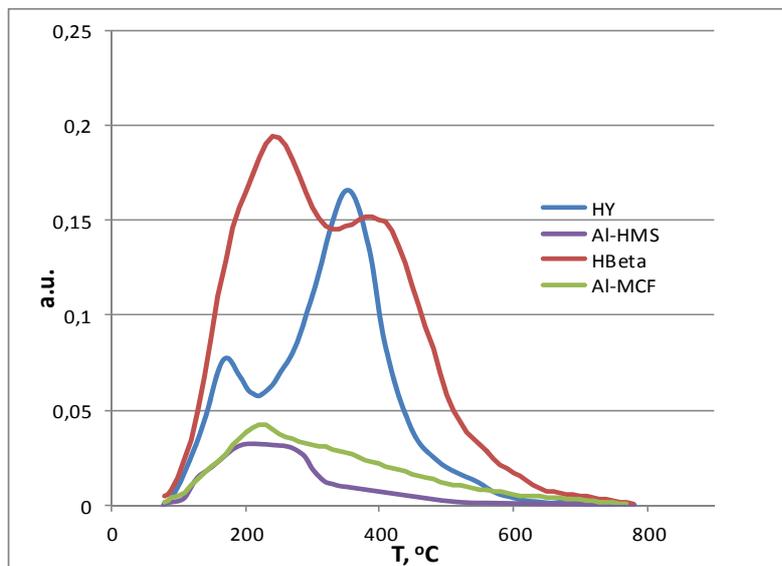


Рисунок 6- Спектры термодесорции аммиака образцов Al-HMS, Al-MCF, HBeta, HY

Для олигомеризации ЦПД также был синтезирован еще один алюмосиликат – Al-SBA-15, он обладает заметно большим по сравнению с Al-HMS размером пор (до 90 Å) и толстыми стенками, сопоставимыми по размерам с диаметром пор, в которых имеются также микропоры. Физико-химические характеристики представлены в таблице 10. Данные ПЭМ (рисунок 7) позволяют оценить высокую степень упорядоченности структуры материала.

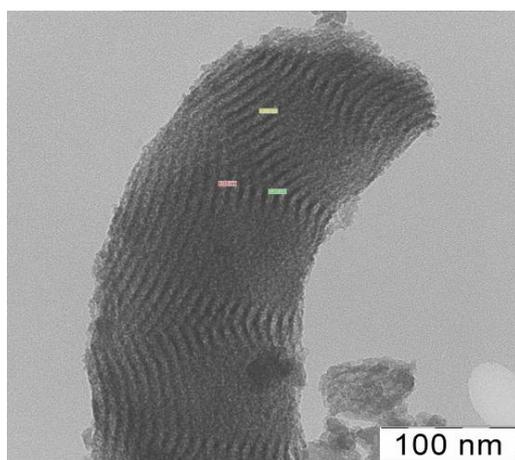
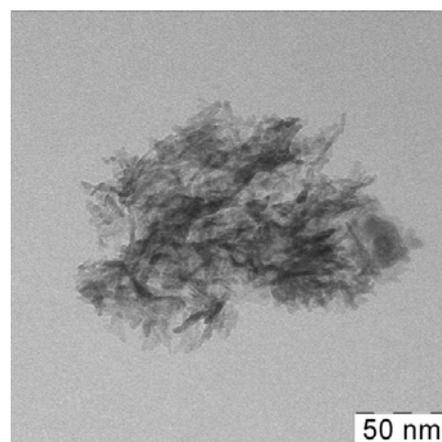


Рисунок 7- Микрофотография алюмосиликата Al-SBA-15

Сульфатированный оксид алюминия в гамма-форме ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) сравнивали по каталитической активности с алюмосиликатами и цеолитами.

(таблица 10). По результатам исследования координации алюминия в структуре полученного соединения методом ЯМР установлено, что он находится в

тетраэдрическом и октаэдрическом окружении. При этом существенно, что интенсивность пика тетраэдрического алюминия лишь немногим меньше чем октаэдрического, что свидетельствует о кристаллизации стенок полученного материала в процессе нагревания. Несмотря на небольшую площадь поверхности (таблица 10), величина пор материала достаточно высокая и соответствует мезопористому оксиду. Данные ПЭМ свидетельствуют о наличии в образцах кристаллических фрагментов и образовании типичных для применения триблоксополимеров и неионогенных ПАВ форм каналов (рисунок 8). Для увеличения кислотности Al_2O_3 был обработан серной кислотой.



*Рисунок 8 -
Микрофотография
алюмосиликата $\gamma-Al_2O_3$*

Другим перспективным катализатором является оксид циркония. Размеры полученных нанокристаллов $t-ZrO_2$ находятся в узком интервале, с преобладанием размеров < 5 нм, при среднем диаметре пор также около 5 нм. Структурные характеристики оксида циркония, такие как удельная поверхность и средний диаметр пор были рассчитаны на основании результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (таблица 10). Для определения структуры, в которую кристаллизуется ZrO_2 был проведен рентгенофазовый анализ. Согласно данным картотеки JCPDS №17923, оксид циркония кристаллизуется в тетрагональную сингонию. Для увеличения кислотности катализатор был обработан серной кислотой.

Лучшие результаты олигомеризации циклопентадиена на катализаторах в реакторе периодического действия представлены в таблице 11 для времени проведения реакции 7 и 14 ч. Наилучшие результаты с точки зрения активности и стабильности каталитической системы показал цеолит Beta в H-форме. Катализаторы Al-HMS, Al-SBA-15 и H_2SO_4/ZrO_2 дают небольшой выход олигомеров ЦПД – не более 10 %. Катализатор 40Ф-4СФ не показал существенного выхода тримеров и тетрамеров при олигомеризации ЦПД в тримеры и тетрамеры, так как образовалось большое количество тяжелых полимеров, что объясняется большим размером пор и большим количеством сильных кислотных центров. Увеличение времени реакции с 7

до 14 ч приводит к увеличению выхода олигомеров, причем в случае Al-MCF смесь олигомеров значительно обогащена тетрамерами (таблица 11).

Таблица 11 - Основные показатели олигомеризации ЦПД на различных катализаторах

Катализатор	Время эксперимента, ч	Выход олигомеров, % масс		
		тример	тетрамер	Тример+тетрамер
HBeta	7	8	-	8
	14	19	2	21
s-Al ₂ O ₃	7	18	3	22
	14	19	4	23
HY	7	15	-	15
	14	30	5	35
Al-MCF	7	16	9	25
	14	21	8	29
s-ZrO ₂	7	5	-	5
	14	8	1	8
Al ₂ O ₃	7	12	-	12
	14	14	3	17
Al-SBA-15	7	4	-	4
	14	6	-	6
Al-HMS	7	8	-	8
	14	10	-	10
40Ф-4СФ	7	5	0	5
	14	16	1	17

При времени реакции более 14 ч на большинстве катализаторов происходит полимеризация ДЦПД с образованием смолянистых продуктов с высокой молекулярной массой, не находящихся широкого применения. Наибольшей активностью в олигомеризации обладал образец HY при суммарном выходе олигомеров 35 % мас., однако цеолит HBeta более перспективен для этого процесса, так как при увеличении времени контакта происходит увеличение конверсии с минимальным образованием смолистых соединений. По-видимому, размер пор и распределение кислотных центров в HBeta в большей степени способствует реакции распада ДЦПД на более реакционноспособный ЦПД с дальнейшим присоединением его к молекулам ДЦПД с образованием тримеров. Для цеолита HBeta максимальная конверсия в тримеры (22 %) была получена за 24 ч, при этом содержание тетрамеров составляло 2 %. Была изучена кинетическая зависимость изменения выхода олигомеров ЦПД с течением времени (время эксперимента 16 ч) на примере HBeta. На основании полученных данных время эксперимента в 14 ч полностью соответствуют максимальной селективности в тримеры и тетрамеры ЦПД для

данного катализатора. Несмотря на то, что для некоторых катализаторов (НУ, Al-MCF) при таком же времени (14 ч) выход олигомеров был даже выше, в полученной продуктовой смеси было большое количество конденсированных смолистообразных олигомеров, которые трудно отделять от целевых продуктов. Эксперименты по гидрированию продуктов олигомеризации ЦПД в автоклаве показали выход продуктов гидрирования порядка 95 - 98%.

Для изучения влияния температуры на процесс некаталитической (термической) олигомеризации ЦПД были проведены эксперименты в температурном интервале 150-250 °С в автоклаве в инертной атмосфере аргона при 3 атм. После достижения 200 °С происходит образование небольшого количества олигомеров даже при небольшом времени контакта (до 15 мин), а при 250 °С конверсия ЦПД составляет уже 65 % с селективностью по тримерам и тетрамерам 14 % и 1 % соответственно. Однако при увеличении времени контакта свыше 1 часа и температуре 250 °С не происходит селективного образования ТЦПД и ТеЦПД, что, по-видимому, связано с активным присоединением ЦПД к образовавшимся легким олигомерам с получением более тяжелых смол. Попытки гидрировать полученный твердый полимерный продукт на Pd/C катализаторе не привели к образованию жидких олигомеров – предшественников ВЭТ. Таким образом, термический способ получения олигомеров не позволяет получать ТЦПД и ТеЦПД с хорошим выходом, несмотря на высокую скорость олигомеризации.

Для анализа полученных олигомеров ЦПД отогнали из смеси продуктов весь ДЦПД и непрореагировавший ЦПД. Для полученных гидрированных олигомеров ЦПД проводилось измерение энергетических характеристик (таблица 12). Как видно, полученные результаты соответствуют литературным данным, что говорит о сходимости полученных данных и достоверности полученных результатов. По сравнению с данными по теплоте сгорания промышленных ВЭТ, полученное значение для олигомеров ЦПД после гидрирования немного ниже (36,2 против 41,0-42,7 МДж/кг), однако полученная смесь обладает высокой плотностью (относительная плотность 1,020) и стабильностью к окислению, что позволяет считать полученные олигомеры перспективными добавками к ВЭТ. Другим важным свойством топлив является температура застывания. Измеренная по методике ГОСТа

температура застывания составила минус 43 °С, что находится на уровне значений для коммерческого топлива RJ-4, что является хорошим показателем для добавки в ВЭТ.

Таблица 12 - Энергетические характеристики олигомеров ЦПД

Образец	Теплота сгорания, МДж/кг	Теплота сгорания, МДж/л
ТГТЦПД + ТГТеЦПД	36,2	47,8
ТЦПД + ТеЦПД	42,0	46,2
ДЦПД	43,5	42,5

Результаты анализа продуктов олигомеризации децена-1 и циклопентадиена позволяют сделать вывод, что каталитические системы, использованные в работе могут применяться для обоих процессов. Для олигомеризации децена-1 особенно выделяется своими характеристиками композит из мезопористого оксида кремния с нанесенным 40% раствором сополимера Ф-4СФ, который позволяет получать ПАОМ с характеристиками, отвечающим последним требованиям. Для олигомеризации циклопентадиена можно предложить катализаторы НУ, НBeta и Al-MCF, позволяющие получать смесь олигомеров, которая после гидрирования может служить добавкой к авиационным топливам.

Основные результаты и выводы

1. Разработан метод синтеза наноструктурированных мезопористых катализаторов олигомеризации олефиновых и диеновых углеводородов, основанный на иммобилизации кислотного полимера Ф-4СФ (сополимер тетрафторэтилена и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфоукислоты с содержанием каждого мономера по 50 %) в матрицу оксида кремния на стадии синтеза контакта с содержанием полимера 13-40 %.

2. Синтезированы наноструктурированные катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов Al-HMS и Al-MCF, модифицированные перфторированным сополимером нанесением его на поверхность.

3. Детально изучены физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных мезопористых катализаторов олигомеризации олефиновых и диеновых углеводородов, синтезированных методом иммобилизации полимера Ф-4СФ в матрицу оксида кремния на стадии синтеза контакта. Показано, что площадь поверхности меняется от 25 до 299 м²/г, кислотность – от 0,12 и до 0,39 ммоль Н⁺/г. Установлено, что в реакции олигомеризации олефиновых углеводородов

каталитическая активность таких наноструктурированных мезопористых полимер-содержащих оксидов кремния растет с ростом содержания полимера: для катализатора, полученного на основе тетраэтоксисилана, выход олигомеров увеличивается с 8 до 91 мас.%, а для катализатора на основе силиката натрия - с 78 до 95 мас. %.

4. Наилучшие результаты получены на образце, содержащем 40% сополимера Ф-4СФ в структуре оксида кремния, конверсия децена-1 составила 88 %. При этом полученный продукт был более чем на 40% обогащен тримерами и тетрамерами децена-1.

5. Систематически изучены физико-химические и каталитические свойства наноструктурированных катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов Al-HMS и Al-MCF, а также алюмосиликатов, модифицированных 5-40% перфторированного сополимера методом нанесения на поверхность. Установлено, что выход олигомеров децена-1 также увеличивается с 18% до 90% с ростом содержания нанесенного сополимера с 5% до 40% соответственно.

6. Впервые детально изучена реакция олигомеризации циклопентадиена в присутствии наноструктурированных катализаторов. Установлено, что в присутствии образца Al-MCF олигомеризат до 30% обогащается тримерами и тетрамерами, а наибольший выход тримеров и тетрамеров циклопентадиена может быть получен в присутствии контактов с большим количеством сильных кислотных центров, таких как цеолиты HBeta и HY, при степени превращения диена в тримеры и тетрамеры 21 и 35 мас.% за 14 часов соответственно.

7. Определены энергетические, вязкостные и низкотемпературные характеристики выделенных смесей олигомеров, полученных в присутствии мезопористых наноструктурированных катализаторов. Смесь гидрированных тримеров и тетрамеров ЦПД имеет теплоту сгорания – 47,8 МДж/л и температуру замерзания минус 43°C. Индекс вязкости гидрированных олигомеров децена-1 составил 118. Установлено, что продукты олигомеризации децена-1 могут быть использованы в качестве компонентов ПАОМ-4, а олигомеры циклопентадиена – в качестве добавок к высокоэнергетическим топливам.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

1. А. Л. Максимов, А. Б. Куликов, А. А. Пугачева, А. С. Вилесов, М. Б. Смирнов, Е. В. Галкина, Д. М. Решетников, А. А. Дзюбенко. Олигомеризация высших α -олефинов на катализаторах, содержащих перфторированный сополимер Ф-4СФ. // Нефтехимия -2014. - Т. 54. - №2. - С. 122-130.
2. А. Л. Максимов, А. Б. Куликов, А. А. Пугачева. Модифицированные мезопористые катализаторы на основе Al-HMS и Al-MCF для олигомеризации α -олефинов // Нефтехимия. -2014. - Т. 54. - №6. - С. 436-441.
3. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Мезопористые катализаторы олигомеризации децена-1. // IV Всероссийская молодежная конференция по химической технологии, Сборник тезисов докладов. – Москва. 18-23 марта 2012. - С. 206-209.
4. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Катализаторы олигомеризации высших альфа-олефинов. // Тезисы докладов IV Российской конференции «Актуальные проблемы нефтехимии». – Звенигород. – 18-21 сентября 2012 г. – С. 330-331.
5. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Олигомеризация дициклопентадиена на некоторых цеолитах и мезопористых катализаторах. // VII Всероссийская конференция по химии и нанотехнологиям "Менделеев – 2013". Сборник тезисов докладов. – Санкт-Петербург. – 2-5 апреля 2013. - С. 228-229.
6. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Получение синтетических масел олигомеризацией высших олефинов на мезопористых катализаторах. // Отв. ред. А.И. Андреев, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, К.К. Андреев, М.В. Чистякова. [Электронный ресурс] — М.: МАКС Пресс, 2013. – ISBN 978-5-317-04429-9. – Москва. – 8-13 апреля 2013 г.
7. Pugacheva A.A., Kulikov A.B., Maximov A.L. Oligomerization of dicyclopentadiene on some zeolites and mesoporous catalysts. // Proceedings of the 17th International Zeolite Conference. – Moscow. – 7-12 July 2013. – P. 259.
8. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Олигомеризация дициклопентадиена на кислотных катализаторах // XI Международная конференция молодых ученых по нефтехимии. Программа тезисы докладов. – Звенигород. – 16-19 сентября 2014 г. – С. 152-153.
9. Пугачева А.А., Куликов А.Б., Максимов А.Л. Получение высокоэнергетических добавок на основе дициклопентадиена // Всероссийская молодежная конференция-школа с международным участием "Достижения и проблемы современной химии". Тезисы докладов. – Санкт-Петербург. – 10-13 ноября 2014 г.

Автор выражает особую благодарность Куликову А.Б., Вилесову А.С., Галкиной Е.В., Решетникову Д.М., Звинчук А.А. за помощь в получении и обсуждении результатов. Автор благодарит всех сотрудников и аспирантов лаборатории №4 ИНХС РАН за помощь и поддержку.

Заказ № _____ Объем _____ п.л. _____ Тираж 100 экз.

Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева