Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук (ИНХС РАН)

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

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, доцент Максимов А.Л.

Москва 2015

СОДЕРЖАНИЕ

1	Введение	5
2	Литературный обзор	12
	2.1 Олигомеризация децена-1 для получения синтетических масел.	12
	2.1.1 Классификация синтетических масел	13
	2.1.2 Получение полиальфаолефиновых масел	14
	2.1.2.1 Получение ПАОМ с использованием	гомогенных
	катализаторов	
	2.1.2.2 Получение ПАОМ с использованием	гетерогенных
	катализаторов	25
	2.1.2.2.1 Мезопористые алюмосиликаты	27
	2.1.2.2.2 Цеолиты	
	2.1.2.3 Гидрирование олигомеров олефинов для получения ПА	AOM35
	2.2 Олигомеризация ЦПД для получения добавок к	авиационным
	керосинам	
	2.2.1 Получение добавок к авиационным керосинам	
	2.2.1.1 Олигомеризация ЦПД на гетерогенных катализатора	ıx40
	2.2.1.2 Особенности процесса получения олигомеров ЦПД	45
	2.2.1.3 Получение ЦПД	50
	2.2.1.4 Одноступенчатый синтез	
	2.2.1.5 Гидрирование олигомеров ЦПД	53
3	Экспериментальная часть	58
	3.1 Вещества, использованные в работе	
	3.2 Синтез катализаторов для процессов олигомеризации	60
	3.2.1 Синтез мезопористых алюмосиликатов	60
	3.2.1.1 Синтез Al-HMS	60
	3.2.1.2 Синтез Al-MCF	61
	3.2.1.3 Синтез Al-SBA-15	
	3.2.2 Модифицирование мезопористых алюмосиликатов	сополимером
	Ф-4СФ	

3.2.3 Синтез мезопористого оксида кремния, модифицированного Ф-
4СФ63
3.2.4 Оксидные катализаторы65
3.2.4.1 Синтез сульфатированного мезопористого гамма-оксида
алюминия
3.2.4.2 Синтез сульфатированного оксида циркония
3.3 Активация катализаторов
3.4. Физико-химические методы исследования материалов, носителей и
катализаторов67
3.5 Тестирование катализаторов олигомеризации на проточной установке и
установке с периодическим режимом работы70
3.5.1 Тестирование катализаторов в олигомеризации децена-170
3.5.2 Тестирование катализаторов в олигомеризации циклопентадицен71
3.6. Анализ состава продуктов олигомеризации72
4 Результаты и обсуждения74
4.1 Олигомеризация децена-174
4.1.1 Получение катализаторов74
4.1.1.1 Получение и физико-химические свойства мезопористых
алюмосиликатов, модифицированных Ф-4СФ75
4.1.1.2 Получение и физико-химические свойства мезопористого оксида
кремния, модифицированного Ф-4СФ79
4.1.2 Исследование активности катализаторов олигомеризации децена -192
4.1.2.1 Мезопористые алюмосиликаты, модифицированные Ф-4СФ93
4.1.2.2 Мезопористый оксид кремния, модифицированный Ф-4СФ99
4.1.3 Изучение свойств полученных продуктов108
4.2 Олигомеризация циклопентадиена112
4.2.1 Получение катализаторов112
4.2.1.1 Цеолиты
4.2.1.2 Алюмосиликаты113
4.2.1.2.1 Al-SBA-15

	4.2.1.3 Оксид	цные катализаторы		118
	4.2.1.3.1	Сульфатированный	мезопористый	гамма-оксид
	алюминия			118
	4.2.1.3.2 C	ульфатированный оксид	циркония	
	4.2.2 Каталит	ическое исследовани	е активности	катализаторов
	олигомеризации і	циклопентадиена		
	4.2.3 Изучение ка	чества полученных прод	уктов	
5	Основные результа	аты и выводы	•••••	135
6	Список сокращени	ій и условных обозначе	ний	
7	Список литератур	Ы	•••••	

1 ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современный этап развития промышленности органического синтеза определяется обычно как «нефтехимический», однако его называют и «олефиновым» [1, 2]. При мировом объеме производства продуктов процессов тяжелого органического синтеза свыше 2 млрд. т. в год [3, 4], мощности только по одному этилену достигают более 143 млн. т. в год (на 1 января 2013 года) [5, 6].

Среди олефиновых продуктов, получаемых из этилена пиролиза, особый интерес представляют собой α-олефины С₆-С₁₈, служащие сырьем для получения ПАВ, эпоксидных смол, синтетических жирных кислот и современных высококачественных поли-α-олефиновых (IIAOM), масел отвечающих современным мировым стандартам товарных нефтепродуктов (индекс вязкости 135 единиц)[8-10]. Так. современные более смазочные масла должны выдерживать длительные нагрузки при большом числе оборотов двигателя и эксплуатироваться в широком интервале температур (от -60 до 300 °C и выше), обладать улучшенными низкотемпературными свойствами и высоким индексом вязкости [11-15]. Такое ужесточение условий эксплуатации приводит к необходимости замены традиционных минеральных (нефтяных) масел на синтетические [7], к которым и относится ПАОМ, не содержащее гетероатомных и ароматических соединений. ПАОМ получают олигомеризацией высших αолефинов (например, децена-1) на различных гомогенных и гетерогенных кислотных катализаторах, регулируя в процессе синтеза молекулярную массу олигомеров и их молекулярно-массовое распределение.

На этиленовых установках, кроме целевых продуктов в процессе пиролиза образуются и побочные – тяжелая и жидкая смолы пиролиза, при этом последняя содержит диеновые и олефиновые углеводороды.

По мере изменения состава исходного сырья от легкого к тяжелому – от газообразного сырья к бензиновой фракции – процентное содержание жидкой смолы пиролиза увеличивается с 2 % до 30 %. Причем в смоле может содержаться до 26 % циклопентадиена [2]. В процессе пиролиза происходит конденсация

диенов по реакции Дильса-Адлера с образованием дициклопентадиена (ДЦПД) – сырья для получения добавок к топливам, нефтеполимерных смол, красок и чернил. Таким образом, при производстве этилена в составе конечных продуктов образуется до 1,24% дициклопентадиена, что превышает объемы его производства паровым крекингом нафты и газойля [2, 5, 16, 17]. При нормальных условиях циклопентадиена (ЦПД) в течение нескольких минут димеризуется в ДЦПД.

Известно [18-20], что высокоплотные энергоемкие добавки к авиационным топливам могут быть получены на основе нафтенов – гидрированных олигомеров ЦПД. Они обладают низкой токсичностью, высокой детонационной стойкостью и стабильностью при длительном хранении. Гидрированные олигомеры ЦПД (смесь тетрагидротрициклопентадиена И тетрагидротетрациклопентадиена) имеют низшую теплоту сгорания около 43 МДж/кг [21] и могут быть получены в процессе олигомеризации ЦПД на цеолитах различного состава с последующим гидрированием образующихся олигомеров на катализаторах, содержащих [7]. платиновой группы Наиболее металлы широко применяемыми высокоэнергетическими топливами на основе ЦПД и его олигомеров являются JP-10 и RJ-7. В России распространены гидрогенизационные топлива – РТ, Т-8В, Т-6, полученные на основе отобранных фракций нефти с последующей гидроочисткой, гидрированием и гидрокрекингом.

Традиционно, олигомеризация олефинов различного строения может проводится с использованием кислотных катализаторов, как правило гомогенных. В последнее время изучается возможность применения для этой цели наноструктурированных кислотных катализаторов [22], эффективно используемых в процессах переработки не только небольших по размеру молекул, прежде всего низших олефинов, но и тяжелых, в том числе ненасыщенных углеводородов C₁₀-C₃₀. Традиционные гомогенные катализаторы, такие как AlCl₃, BF₃, катализатор Циглер-Натта, хотя и позволяют получать продукты требуемого качества, имеют ряд недостатков – невозможность повторного использования, сложность отделения (например, металлокомплексных) от продуктов реакции, коксообразование на катализаторе, высокая токсичность, коррозионная активность [15, 23-25]. Данных недостатков лишены гетерогенные наноструктурированные катализаторы.

Степень разработанности темы диссертации

Теме олигомеризации олефинов и ЦПД посвящено большое число публикаций. [11-15, 18-21, 23-25].

По российской технологии действовал завод по производству ПАОМ -ООО «ТАТНЕФТЬ- НИЖНЕКАМСКНЕФТЕХИМ-ОЙЛ» мощностью 10 000 тонн/год, производительность которого к 2016 году будет увеличена до 24 000 тонн/год [19, 20, 26]. При этом в качестве катализаторов используются Alтетрабутилхлорид.

Часто синтетические масла получают на гомогенных катализаторах [23-25], проявляющих высокую активность наряду с оптимальным соотношением линейных и разветвленных продуктов. Гетерогенные катализаторы на основе мезопористых алюмосиликатов, цеолитов и т.д. позволяют получать продукты с заданными свойствами за счет модифицирования поверхности различными металлами и соединениями для создания необходимых кислотных характеристик и увеличения селективности [27-31]. Данные по таким катализаторам в олигомеризации олефинов ограничены.

ЦПД на данный момент не находит значительного применения среди продуктов пиролиза в России, 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 [20, 32, 33].

Цели и задачи

Цель данной работы - 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 была поставлены следующие задачи:

 получение катализаторов на основе мезопористого оксида кремния и мезопористых алюмосиликатов, с их последующей модификацией кислотными компонентами;

- получение катализаторов на основе оксидов алюминия и циркония, с их последующей обработкой для увеличения кислотности серной кислотой;

- исследование свойств полученных катализаторов, установление оптимального содержания компонентов в катализаторе;

- определение параметров процесса олигомеризации олефинов (температура, время контакта, соотношение катализатор : сырье и т.д.) для получения максимального выхода тримеров и тетрамеров децена-1;

- 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 SiO₂, модифицированные перфторированным сополимером Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафторэтилена и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октенсульфокислоты). 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, наноструктурированные гетерогенные что кислотные катализаторы на основе мезопористых материалов практический имеют 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 научноисследовательских и учебных заведениях, где производятся 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 научноисследовательском 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, короззионноактивность, невозможность повторного использования, сложность

утилизации. Альтернативой гомогенным катализаторам являются гетерогенные – алюмосиликаты, цеолиты, оксид циркония и алюминия. Однако, на цеолитах невозможно получить продукты олигомеризации 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 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 температурнопрограммированной десорбции аммиака для определения кислотных свойств, атомно-адсорбционной спектрометрией для определения состава. Полученные продукты олигомеризации исследовали методами ЯМР-спектрометрии ¹Н и ¹³С, масс-спектрометрии, газожидкостной хроматографии, изучали вязкостные и низкотемпературные характеристики, для высокоплотных энергоемких добавок изучали энергетические характеристики методом калориметрии.

Положения, выносимые на защиту

- Способ внедрения перфторированного сополимера Ф-4СФ в структуру оксида кремния на этапе синтеза.

- 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.

- 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.

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 конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Менделеев-2013» 2013); Международном (Санкт-Петербург, молодежном научном форуме «Ломоносов-2013» (Москва, 2013); 17th International conference "Zeolites and ordered materials: bridging the gap between nanoscience and technology" (Moscow, 2013); ХІ Конференции молодых ученых по нефтехимии (Звенигород, 2014) и на Всероссийской молодежной конференции-школе «Достижения и проблемы современной химии» (Санкт-Петербург, 2014).

2 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

При деструктивной переработке нефтяного сырья образуется большое количество непредельных соединений – олефинов и диенов. Легкие олефины – этилен, пропилен, бутен – являются основным сырьем для получения различных полимеров, присадок, изопрена, этанола, стирола. α-олефины состава C₁₀-C₁₈ применяются для получения алкилсульфонатов, высших спиртов и синтетических масел. Диены используются для получения лакокрасочных материалов, нефтеполимерных смол и высокоплотных энергоемких добавок к топливам.

Актуальность вовлечения олефинов и диенов циклического строения в процессы синтеза нефтехимической продукции определяется, в том числе, развитием методов их получения, как из нефтяного, так и из альтернативного сырья (газа, угля, возобновляемого сырья).

Разработка гетерогенных новых катализаторов олигомеризации способствует эффективности непредельных соединений повышению использования углеводородного сырья. Внедрение процессов переработки побочных продуктов пиролиза углеводородов С использованием наноструктурированных кислотных катализаторов создает условия ДЛЯ улучшения качества авиационных топлив и масел, приводит как к снижению стоимости конечных целевых (этилен, пропилен) и побочных продуктов (компоненты авиационных топлив, базовые масла), так и к повышению уровня энерго- и ресурсо- безопасности в Российской Федерации.

Одними из основных эксплуатационных показателей авиационного топлива и основ индустриальных масел являются их температурные и вязкостные свойства, которые напрямую зависят от их структурно-группового состава.

2.1 Олигомеризация децена-1 для получения синтетических масел

Мировое производство смазочных масел в 2010 году достигало 35 млн. т/год, тогда как в России – лишь 2,5 млн. т/год [11]. На сегодняшний день среди смазочных масел преимущественно преобладают минеральные масла. Современные тенденции развития автомобильного транспорта и промышленности приводят к тому, что все требования к маслам, регулярно ужесточаются. В связи с этим, минеральные масла вытесняются синтетическими [13, 27]. По сравнению с минеральными, синтетические масла имеют уникальные свойства: высокий индекс вязкости, низкий предел текучести, низкую испаряемость, низкую коррозионную активность и токсичность, лучшую текучесть при низких температурах, отсутствие в составе ароматических и гетероатомных соединений. Сроки эксплуатации синтетических масел достигают 8000-10000 часов, тогда как нефтяных только 500-2000 ч [15, 34].

Синтетические масла, полученные на основе α-олефинов, в основном применяются для производства универсальных автомобильных, всесезонных моторных и трансмиссионных масел, гидравлических жидкостей, а также в качестве индустриального масла для холодильников, компрессоров и других агрегатов, работающих под большой нагрузкой при повышенной температуре. Они нашли применение как моторное масло для мощных дизельных среднескоростных двигателей и тепловозов [15, 34].

2.1.1 Классификация синтетических масел

Впервые термин ПАО был использован Компанией Gulf Oil (Chevron) и с тех пор активно используется для обозначения продуктов каталитической олигомеризации линейных олефинов с количеством углеродных атомов более 6 (обычно 10) [15, 35].

Существует несколько видов классификации масел: по составу, по величинам вязкости, по области применения и др. По составу синтетические масла подразделяют на: алкилароматические, полиальфаолефиновые (ПАОМ), полибутеновые, полиэфирные, полигликолевые, масла на основе эфиров фосфорной кислоты, силиконовые масла, фторсодержащие масла и др.[34].

Благодоря отсутствию гетероатомных соединений, доступности сырья и относительно низкой цене конечного продукта, наиболее используемые в последнее время синтетические масла – поли-α-олефиновые масла (ПАОМ)[36]. ПАОМ представляют собой смесь гидрированных продуктов олигомеризации

линейных α -олефинов с числом атомов C₆-C₁₄ с разной степенью олигомеризации от 2 до 5 (в результате получаются C₃₀ и выше). Также масла характеризуются отличными эксплуатационными свойствами как при высоких, так и при низких температурах, являются стабильными в течение длительного времени, имеют низкую токсичность и слабую зависимость вязкости от температуры, коррозионно неактивны. Еще одной очень важной особенностью полиальфаолефиновых масел является их биоразлагаемость, причем, например, ПАОМ-2 разлагается более чем на 93 %, в то время как минеральное масло не более 25 % [23].

2.1.2 Получение полиальфаолефиновых масел

Впервые масло на основе α-олефинов было получено в 1951 году олигомеризацией октена-1 в присутствии хлорида алюминия в качестве катализатора. За 6 ч при 35 °C конверсия составила 84 %. Гидрированный продукт олигомеризации имел индекс вязкости 123 [37].

Для получения масел также используют олефины с внутренней двойной связью, однако олигомеризация таких олефинов более сложна и образующиеся продукты имеют индекс вязкости на 10-20 единиц меньше, чем у масел, полученных из α-олефинов (более 135 ед.).

Исследование вязкостно-температурных свойств, низкотемпературной реологии и устойчивости при высоких температурах гидрированных тримеров α -олефинов C₆ – C₁₄ показало, что с увеличением длины углеродной цепи и степени олигомеризации возрастают индекс вязкости и температура плавления масел (рисунок 2.1), а при изомеризации углеродного скелета температура застывания снижается [15, 24, 27, 34, 38, 39]. Было показано, что свойства синтетических масел напрямую зависят от соотношения метильных и метиленовых групп в олигомерах, то есть от степени разветвления. Так, индекс вязкости увеличивается с уменьшением степени разветвления [40].



Рисунок 2.1 – Зависимость индекса вязкости гидрированных олигомеров αолефинов от степени олигомеризации (по данным Американского Нефтяного института)[38]

В качестве сырья для получения синтетического масла используют алкены C_6-C_{14} для образования ди-, три-, тетра- и пентамеров, с минимальным образованием более высоких олигомеров (рисунок 2.2). В [23] в качестве кислотного катализатора использовали гомогенный катализатор BF₃, а в качестве углеводородного сырья предложен этилен, из которого получают децен-1.

Рисунок 2.2–Схема синтеза ПАОМ

Синтез ПАОМ состоит из нескольких стадий (рисунок 2.2): на первой проводят олигомеризацию α-олефина в присутствии кислотного (гомогенного или гетерогенного) катализатора, затем проводят каталитическое гидрирование или алкилирование ненасыщенных олефинов с использованием классических катализаторов, таких как никель на кизельгуре или Pd/Al₂O₃ [39], для улучшения окислительной стабильности. На заключительной стадии проводят ректификацию полученных насыщенных олигомеров с выделением необходимой фракции [41].

Полученные соединения имеют изопарафиновую структуру, близкую к высококачественным минеральным базовым маслам, но с улучшенными низкотемпературными характеристиками [27]. Пример строения гидрированных олигомеров децена-1 представлен на рисунке 2.3 [34].



Рисунок 2.3– Структурные формулы гидрированных олигомеров децена-1[10]

В названиях ПАОМ обычно указывают значение кинематической вязкости. Так, масло ПАОМ-4 при 100°С имеет кинематическую вязкость 4 мм²/с, а масло ПАОМ-10 - 10 мм²/с. Если ПАОМ-4 получают из децена-1, то оно состоит в основном из тримера, следов тетрамера и пентамера.

В таблице 2.1 представлено сравнение свойств ПАОМ-4 с традиционными минеральными маслами, в том и числе и российского производства –МТЗ-10П (масло, полученное на основе маловязкого дистиллятного компонента), а также приведены характеристики масла Лукойл-Люкс (5W-40), первого российского

Марка	ПАОМ-	ПАОМ-	ПАОМ-	ПАОМ-	ПАОМ-	ПАОМ-	ПАОМ-	100N(a)*	100N(b)*	100	VHVI	MT3-	5W-
масла	2	4	6	8	10	40	100			NLP*	*	10П	40
Показатель													
Вязкость кинема	тическая,	мм ² /с, при	температу	/pe, ⁰ C:									
100	1.80	3 90	5 90	7.80	9.60	40.0	100.0	3.81	4.06	4.02	3 75	9,5-	13.0
	1,00	5,70	5,70	7,00	9,00	40,0	100,0	5,61	4,00	4,02	5,75	15,5	15,7
40	5,54	16,8	31,0	45,8	62,9	395	1250	18,6	20,2	20,1	16,2	50	83,1
-40	310	2460	7800	18160	32650			Трард	00			15000	
	510	2400	7070	10100	52050			тверд				$(-30^{\circ}C)$	_
Индекс	_	125	135	136	137	151	168	89	98	94	121	125	173
вязкости		125	155	150	137	101	100	07	70	74	121	125	175
Температура	-65	-70	-68	-63	-53	-34	-20	-15	-12	-15	-27	-43	-41
застывания, °С	-05	-70	-00	-05	-55	-7-	-20	-15	-12	-15	-21	-+5	- 7 1
Температура	>155	215	235	252	264	272	288	200	212	197	206	165	230
вспышки, °С	- 155	215	255	232	204	212	200	200	212	177	200	105	230
Испаряемость													
по Ноак,	-	12,5	7,0	3,0	2,0	0,8	0,6	37,2	30,0	29,5	22,2	-	9,6
мас. %													

Таблица 2.1 – Физико-химические свойства некоторых ПАОМ и минеральных масел [10]

*100N(a) и 100 N(b) – два разных минеральных масла, 100 NLP – минеральное масло низкого давления ,VHVI – минеральное масло с высоким индексом вязкости, МТЗ-10П – минеральное масло российского производства, 5W-40 – синтетическое масло Лукойл-Люкс.

синтетического полиальфаолефиного масла, сертифицированного по мировым стандартам. Недостатком масла Лукойл-Люкс является высокое содержание серы из-за добавления присадки - дисульфида молибдена (зольность 1,1 мас.%), что отражается на экологических показателях топлива. Стоит отметить, что при низких температурах минеральное масло является уже твердым веществом, тогда как ПАОМ еще жидкость. Кроме этого, все ПАОМ имеют более низкий коэффициент испаряемости по НОАК, что говорит о меньшей летучести легких фракций масла, и, соответственно, о более высоком качестве самого масла [23, 42 - 44].

2.1.2.1 Получение ПАОМ с использованием гомогенных катализаторов

В настоящее время используют целый ряд гомогенных катализаторов для получения ПАОМ - AlCl₃, HF, BF₃, катализатор Циглер-Натта гомогенного типа, кислотные ионные жидкости и т.д. В зависимости от используемого катализатора получают различные типы ПАОМ, например, при олигомеризации α -олефинов на катализаторах на основе хлорида алюминия получается высоковязкое масло, состоящее из олигомеров C₆₀ и выше [45].

Кроме того, свойства ПАО могут зависеть и от длины исходных линейных α-олефинов, используемых в качестве сырья, что напрямую влияет на разветвленность конечных олигомеров. Децен-1 хорошо зарекомендовал себя в реакциях олигомеризации для производства ПАО в связи с экономической эффективностью процесса, так как он является побочным продуктом в процессе крекинга парафинов. Кроме того, тример децена-1 обладает уникальными свойствами (кинематическая вязкость – 3,9 сСт, температура застывания – минус 60°C)[41, 46].

Механизм олигомеризации включает в себя образование карбоний-ионов на активных центрах, после чего происходит изомеризация [46].

Одним из первых и наиболее распространенных катализаторов олигомеризации α-олефинов является AlCl₃. В [46] исследована олигомеризация

децена-1 на AlCl₃ и AlCl₃/TiCl₄ (n(AlCl₃)/n(TiCl₄)=5) при 140 °С и времени проведения реакции 3 ч (таблица 2.2).

В патенте [24] однако температура олигомеризации на AlCl₃ значительно ниже – 40 - 80 °C, в патентах [35, 47] температура также низкая – от 30 до 60 °C при времени контакта до 3 ч и максимальном давлении до 3,4 атм. В каталитических экспериментах массовое содержание AlCl₃ в смеси было 0,8 - 4,0 мас. % ,а индекс вязкости полученного ПАОМ достигает 151. При добавлении к децену додецена-1 в соотношении 55/45 или 50/50 можно достичь индекса вязкости 152 [47].

Таблица 2.2 — Свойства олигомеров децена-1, полученных на катализаторах $AlCl_3$, $AlCl_3/TiCl_4$ и $LiAlCl_4$

Катализатор	AlCl ₃				
Показатель	[24]	[47]	[35]	[24]	[46]
Температура реакции,	40	60	60	80	140
°C					
Время реакции,ч	1,5	3	3	2	3
Конверсия, мас. %	-	98	98	-	98
Массовая доля	0,9	0,8	3	1	3
катализатора, мас.%					
$v_{40}, \text{ MM}^2/c$	297	383	383	85	73
$v_{100}, \text{ MM}^2/c$	32	39	39	12	11
Индекс вязкости	126	151	149	128	148
Температура	-55	-42	-42	<-65	-61
застывания, °С					

Анализ таблицы 2.2 показывает отсутствие четкой зависимости индекса вязкости от температуры проведения процесса и массовой доли катализатора в исходном сырье, что, по-видимому, является следствием различных условий проведения экспериментов.

Следует отметить, что недостатком катализатора, состоящего только из хлорида алюминия, является то, что на нем происходит активное коксообразование и данный катализатор является экологически неблагоприятным.

Из-за экологических факторов и ограничений использования смазочных материалов, полученных с использованием AlCl₃, часто используют другой

катализатор - LiAlCl₄. В работе [48] показано, что при использовании LiAlCl₄ индекс вязкости у полученного масла на основе олигомеров децена составил 135, тогда как при использовании AlCl₃ практически в аналогичных условиях достигает 148 (таблица 2.2).

В [48] также изучались другие катализаторы – Na⁺[AlCl₄]⁻ и K⁺[AlCl₄]⁻, в качестве сырья использовалась смесь олефинов C₆-C₁₀. При сравнении с LiAlCl₄, Na⁺[AlCl₄]⁻ проявляет большую активность, позволяя получать ПАОМ с индексом вязкости (ИВ) 152 против 126 в данных условиях с аналогичной температурой застывания, тогда как на K⁺[AlCl₄]⁻ ИВ только 119 при температуре застывания - 55 °C.

Другой распространенный гомогенный катализатор BF₃ имеет ряд недостатков, один из которых - малая активность.Он проявляет активность только в присутствии следов влаги, например, при увеличении содержания влаги от 0,2 млн⁻¹ до 15 млн⁻¹ конверсия олефинов увеличивается с 25 до 65 мас. % (давление 17 атм) [49]. Для олигомеризации длинноцепочных олефинов, таких как децен-1, необходимо добавление активатора – воды, спирта, эфиров, кетонов и др.[50].

Олигомеризацию на BF₃ проводят при температуре близкой к комнатной – 25-30°C [24] (таблица 2.3).

Для традиционных гомогенных катализаторов основной проблемой является невозможность повторного использования и сложность утилизации. Одним из решений данной проблемы является создание реактора с неподвижным слоем, использующего в качестве катализатора BF₃ и кремнеземы.

В [50] изучали катионный механизм полимеризации на примере децена-1, гексена-1 и тетрадецена в присутствии ВF₃ (таблица 2.3). Согласно полученным результатам, при температуре 30 °C основным продуктом являются тримеры, при повышении температуры до 85 °C преимущественно образуются димеры. Конверсия при 30 °C составляет 84 %, при 85 °C – 93 %. Одновременно с процессом олигомеризации в продуктах реакции были идентифицированы

изомерные продукты, на основании чего авторы предложили катионный механизм олигомеризации (рисунок 2.4).



И так далее

Рисунок 2.4 –	Механизм	катионной	полиме	ризации	[50)]
					L	1

Таблииа 2.3 –	Олигомеризация	і на BF₃ различі	ных олефинов
	0 op	, <u>2</u>	· • · · · • · · • • • • · · · • • •

Сырье	Децен	Тетрадецен	Децен в	Децен в	Децен	Децен
Показ	[24]	[50]	деканоле [51]	этоксилате	[21]	[38]
				[52]		
Температура	30	50	35	32	23	30
проведения						
реакции, °С						
Конверсия,	-	93	98	99	-	96
мас. %						
Время	5	1,5	1	2	2	2
проведения						
реакции,ч						
$v_{40}, \text{ MM}^2/c$	16	12,3	-	5	18	16
$v_{100}, MM^2/c$	4	3,2	-	1,7	4	4
ИВ	131	129	8,5 при -54 °С	-	122	122
Температура	-	-36	-	<-65	<-95	-
застывания, °С						

В работе [51] использовали BF_3 для олигомеризации децена-1 и в присутствие в качестве со-катализатора деканола (время реакции варьировалось от 1 до 19 часов, температура 25 - 35 °C) (таблица 2.3) Селективность образования димеров составила лишь 10,6 мас. %, а в тримеры – 39 мас. %. В работе [52] вместо спиртов в качестве со-катализаторов использовали алкоксилаты, что приводит к увеличению селективности димеров до 97 мас. %. При использовании системы $BF_3 \cdot C_4 H_9 OH$ есть возможность получать в основном тример децена-1, индекс вязкости которого равен 122 [21].

В реакторе проточного типа исследовали активность BF₃ в смеси с оксидом кремния при 17 атм, 11 °C, объемной скорости 0,5 ч⁻¹ за 2 часа конверсия составила 95 %: димеры 17 %, тримеры 55 %, 18 % тетрамеры, 10 % пентамеры [49].

При изучении активности BF_3 в олигмеризации децена-1 установлено, что можно получать ПАОМы с индексом вязкости до 131 единиц с температурой застывания – минус 95 °C, однако $AlCl_3$ является более активным катализатором (таблица 2.4). Несомненным преимуществом BF_3 является возможность проводить процесс олигомеризации практически при комнатной температуре, в отличие от $AlCl_3$, где температура реакции достигает 140°C.

		Катализатор						
	BF ₃ ·ROH	$Al(C_2H_5)_3$ ·TiCl ₄ ·CHCl ₃	Дитретбутилпероксид					
Температура, °С	30	77	155					
Время, ч	3	5,3	4,3					
Конверсия, мас. %	96	87	41					
Степень	3,5	6,9	7,2					
олигомеризации ^а								
Селективность, мас	. %							
димер	12	5	13					
тример	54	15	9					
тетрамер+	34	80	78					

Таблица 2.4 – Олигомеризация децена-1 на различных гомогенных катализаторах

^а Отношение средней молекулярной массы олигомера к молекулярной массе мономера.

В работе [38] провели сравнение нескольких гомогенных катализаторов олигомеризации децена-1 (таблица 2.4). При сопоставлении данных показано, что самый лучший из перечисленных на основе BF₃, позволяет получать максимальное количество олигомеров. Для получения олигомеров со степенью олигомеризации от 2 до 5, наиболее предпочтительным катализатором из перечисленных является BF₃. Для перевода катализатора в активную форму необходимо использовать кислоту Льюиса с доступным протоном.

Использование BF₃ для олигомеризации олефинов представляет ряд трудностей, таких как использование специального оборудования, из-за коррозионной активности, а также этот катализатор является вредным для человека и приводит к раздражению глаз и кожи [53]. Альтернативой мог бы стать катализатор на основе оксида хрома, однако, соединения хрома накапливаются в организме человека и животных, продуктах питания, и также являются опасными для окружающей среды.

Среди современных катализаторов выделяется отдельная группа– ионные жидкости. Они имеют целый ряд преимуществ: а) являются жидкими до температуры 300 °C; б) могут иметь значительную кислотность, позволяющую эффективно катализировать реакцию; в) имеют низкое давление паров; г) малотоксичные. В настоящее время ионные жидкости в промышленности используются для олигомеризации бутена и реакции Фридель-Крафтса. В [54] исследовались ионные жидкости с разными катионами – [Bmim]Cl и триэтиламин, и анионами – AlCl₃ и FeCl₃ (таблица 2.5). Наиболее высокая конверсия достигается при изученных условиях на [Bmim]Cl/AlCl₃– 74 %, при этом образовались только димеры, тримеры, тетраметы и пентамеры без продуктов крекинга.

В связи с этим все чаще обращаются к гетерогенным катализаторам [40]. Катализатор Циглер-Натта гетерогенного типа (состоит из TiCl₄/Et₂AlCl₄ с подложкой MgCl₂) позволяет решить проблемы традиционных гомогенных катализаторов и имеет ряд ценных преимуществ перед ними. Катализатор не

токсичный и обладает высокой активностью в процессах олигомеризации 1алкенов.

Таблица 2.5 – Результаты олигомеризации децена-1 в присутствии различных ионных жидкостей (3 ч, 160 °С, соотношение анион:катион =2,5:1)

	Выход	Компонентный состав продуктов, мас. %						
Катион/Анион	олигомеров,	Димер	Тример	Тетрамер	Пентамер			
	мас. %							
Триэтиламин/AlCl ₃	57	60,13	27,61	8,23	4,02			
[Bmim]Cl/AlCl ₃	74	21,07	52,28	20,96	5,39			
Триэтиламин /	39	58,50	37,34	3,31	0,89			
FeCl ₃								

Олигомеры, полученные на основе катализатора Циглер-Натта гетерогенного типа или хрома, обладают меньшей разветвленностью, чем при использовании гомогенных катализаторов, что соответственно к большему ИВ и меньшей температуре застывания [40, 55]. Его каталитические свойства в олигомеризации [40] представлены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Состав продуктов олигомеризации децена-1 в автоклаве (время 1 ч, n(Al)/n(Ti)=40 моль на моль в растворе толуола) [40]

Тем-	Выход	Конверсия в	Состав олигомеров (%)				
pa,⁰C	ПАО, %	олигомеры, %	Ди-	Три-	Тетра-	Пента-	
60	98	72	18	45	31	6	
70	95	67	25	43	29	3	
80	89	67	28	44	25	3	

При сравнении с BF₃, конверсия на катализаторе Циглер-Натта значительно ниже, при использования октена-1 в качестве сырья - 97 мас. % против 80, однако, ИВ достигает 118, тогда как для BF₃ только 106, при одинаковой степени олигомеризации равной 4 [38]. Таким образом, гетерогенные катализаторы являются достойными аналогами гомогенных.

Таким образом, олигомеризация на гомогенных катализаторах позволяет получить ПАОМ с хорошими температурно-вязкостными свойствами. Эти катализаторы проявляются высокую активность наряду с оптимальным соотношением линейных и разветвленных продуктов. Недостатками этих катализаторов являются их высокая токсичность, коррозионная активность, проблема отделения каталитических систем от продуктов, поэтому в последнее время широкое распространение получают гетерогенные катализаторы. За счет модифицирования их поверхности для создания необходимых кислотных характеристик и увеличения селективности, могут быть получены продукты с заданными свойствами.

2.1.2.2 Получение ПАОМ с использованием гетерогенных катализаторов

В настоящее время разработано значительное количество гетерогенных катализаторов. Их подбирают, в первую очередь, на основании кислотных свойств. Процесс олигомеризации α-олефинов является кислотно-катализируемой реакцией, и в качестве катализаторов для таких процессов часто используют системы на основе алюмосиликатов, кислотность которых определяется их структурным типом, а также соотношением Si/Al, так как при замещении атома кремния на атом алюминия в структуре алюмосиликата образуются новые бренстедовские кислотные центры [28, 56]. Выбор алюмосиликатов в качестве катализаторов велик – это и различные цеолиты [27, 28, 57], структурированные мезопористые [58, 59] и макропористые [29], а также аморфные алюмосиликаты [30, 60, 61]. Предпочтение тому или иному алюмосиликату отдается с учетом доступности активных центров для реагирующих молекул.

Гетерогенные катализаторы для синтеза ПАО делят на три группы: содержащие нанесенные кислоты Льюиса; катализаторы кислотной природы, содержащие одновременно льюисовские и бренстедовские центры; катализаторы на основе переходных металлов, активных в катионной олигомеризации (Cr, Ni).

Одним из катализаторов, заменяющим гомогенный катализатор AlCl₃, является механическая смесь γ -Al₂O₃ с SiO₂ в соотношении 1:1, предварительно обработанная водяным паром. Синтезированный материал имеет площадь поверхности 273 м²/г и объем пор 0,2872 мл/г. Полученный на нем (170 °C,

давление 6,0 МПа, объемная скорость 0,5 ч⁻¹) олигомеризат имеет кинетическую вязкость 38,19 мм²/с. Катализатор стабилен не менее 20 суток [31].

Авторы патента [40] используют коммерческий катализатор, содержащий 1 % Сг на силикагеле. В проточном реакторе при 120°С и объемной скорости подачи децена-1 2,5 г/г·ч ИВ олигомеров составляет 217, при проведении процесса температуре 197 °С и снижении скорости подачи в 5 раз индекс вязкости олигомеров падает до 172.

В [62] изучают катализаторы на основе твердых кислот, в основном глин, обработанных фосфорновольфрамовой кислотой, В сравнении С сульфатированным оксидом циркония (S-ZrO₂) (таблица 2.7). Для обеспечения селективного образования димеров и тримеров, применяют глины с большой пористостью. Авторы [62] также предполагают, что механизм олигомеризации является катионным и описывается на рисунке 2.4 [50]. Как видно из таблицы 2.7, наибольшая конверсия достигается на монтмориллонитовой глине К10, которая имеет как кислотные центры Бренстеда, так и кислотные центры Льюиса. Для К10 изучено влияние температуры на выход олигомеров и было показано, что при конверсия увеличении температуры также существенно увеличивается. Максимальная конверсия 84 % была достигнута при 210°C с селективностью по димерам 60%, тримерам– 40% (автоклав, время эксперимента 4 ч).

Катализа [,]	Конверсия	Селективность			
			C_{10} (%)	(%)
Название	Размеры	$S_{\text{пов}}, M^2/\Gamma$		Димер	Тример
	пор, Å				
20% ZnCl ₂ /K10	68	145	68	100	-
10% AlCl ₃ +10% FeCl ₃ /K10	-	139	23	100	-
S-ZrO ₂	100-200	-	23	95	5
K10	45-150	228	73	88	12

Таблица 2.7 – Олигомеризация децена-1 на различных катализаторах (190°С, 4 ч)[62]

*S-ZrO₂ – сульфатированный оксид циркония

В работе [63] на мезопористых катализаторах типа Al-MCM-41 (Si/Al = 31, $D_{nop} = 2,3$ нм) и Al-MTS (Si/Al=32, $D_{nop} = 1,8$ нм) была исследована

олигомеризация гептена-1. Максимальная конверсия (79 %) была достигнута при использовании катализатора Al-MCM-41 (на Al-MTS – 76 %), при этом соотношение димеров, тримеров и тетрамеров было приблизительно равным (T =200 °C, P = 49 атм, скорость подачи сырья 0,4 ч⁻¹).

В [61] олигомеризацию гексена-1 проводили на аморфных алюмосиликатах (Si/Al=17, $D_{nop} = 2,4 - 3,4$ нм) с конверсией до 87 % при 200 °C, давлении 59 атм и объемной средней скорости подачи сырья 1 ч⁻¹.

В качестве сырьевой базы для получения синтетических масел в основном используют децен-1, который не находит массового применения ни для синтеза поверхностно-активных веществ, ΗИ для получения сополимеров И пластификаторов, при ЭТОМ возможность регулирования его степеней разветвления и олигомеризации позволяет получать базовое масло с широким спектром свойств [34, 35, 45].

Таким образом, на данный момент перспективными катализаторами для указанного процесса олигомеризации децена-1 представляются каталитические системы на основе мезопористых алюмосиликатов. Благодаря особенностям своего строения и наличию у них определенного спектра кислотных свойств, они являются перспективными компонентами катализаторов превращения крупных молекул сырья [64, 65]. Фактически мезопористые алюмосиликаты с узким распределением размера пор являются крупнопористыми аналогами цеолитов [66, 67] и могут быть модифицированы с целью изменения их спектра кислотности [68, 69].

2.1.2.2.1 Мезопористые алюмосиликаты

Структурированные мезопористые материалы были впервые получены темплатным синтезом на основе оксида кремния и алюмосиликатов в 1992 году компанией Mobil [70-73]. Согласно классификации по номенклатуре IUPAC, мезопористыми материалами принято считать материалы, у которых диаметр пор составляет от 20 до 500Å [65, 74]. Исходя из предложенной схемы синтеза, названной авторами «liquid crystal templating mechanism», образование

мезопористой структуры происходит вокруг жидкокристаллических темплат, которыми служат поверхностно-активные вещества (ПАВ). ПАВ в растворе при определенной концентрации образует сферические мицеллы, которые при повышении концентрации переходят в цилиндрические, которые, в свою очередь, упаковываются гексагонально (рисунок 2.5а) [70, 75]. При добавлении к раствору концентрацией ПАВ соединений кремния и/или такой алюминия с С последующим осаждением путем гидролиза выпавший осадок гидроксида закрепляется определенным образом, с получением структуры, внутренний объем которой заполнен молекулами ПАВ. Затем, для того чтобы получить материал, обладающий большой удельной поверхностью и большим объемом пор, ПАВ (в данном случае цетилтриметиламмоний бромид) удаляют прокаливанием на воздухе при 450-550 °C. В итоге получают необходимые мезопористые структуры. Просвечивающая электронная микроскопия (рисунок 2.5б) демонстририует регулярно расположенные поры (подобно тому, как располагаются ячейки в пчелиных сотах), причем каждую пору окружают шесть других, то есть в результате действительно образовалась гексагональная упаковка. Полученный тип материалов был обозначен авторами MCM-41 (Mobil Composition of Matter) [73].



Рисунок 2.5 – Схема синтеза (а) и ПЭМ (б) мезопористой структуры MCM-41 с диаметром пор 20Å (а) и 100Å (d) [75]

Среди структурированных материалов (таблица 2.8) этого класса большой интерес для исследователей представляют мезопористые алюмосиликаты, силикаты и оксид алюминия, как потенциальные компоненты катализаторов, обладающих высокой активностью (за счет значительной удельной поверхности)

и селективностью (так называемой «shape-selectivity»), благодаря унифицированному размеру пор.

Тип	Исход	Условия синтеза		Свойства		Источник	
мате- риала	Источник Si/Al	ПАВ	Τ, ⁰C	τ, ч	$S_{yg.}, m^2/r$	D _{nop} , Å	
MCM-41	(CH ₃) ₄ N ⁺ OH+SiO ₂ или Na ₂ SiO ₃	C ₁₆ H ₃₃ (CH ₃) ₃ NOH/Cl ⁻	150	48	>1000	~40	[75]
Al- MCM-41	SiO ₂ /NaAlO ₂	(C ₁₆ H ₃₃)N(CH ₃) ₃ Br CTAB	140	48	726	28	[76]
MCM-48	SiO ₂ (Aerosil 380)	GEM 16-12-16 (получен из 1,12-дибромдодекан и N,N- диметилгексадециламин)	130	72	1240	37	[77]
SBA-15	TEOS, TMOS или TPOS	PEO ₂₀ PPO ₇₀ PEO ₂₀ (P ₁₂₃)*	35-100	44	850	89	[78]
SBA-16	Na ₂ SiO ₃	C ₁₂ H ₂₅ (OCH ₂ CH ₂) ₂₃ OH (Brij 35)*	25	24	701	35-43	[76]
HMS (MMS)	Si(OEt) ₄	C ₁₆ H ₃₃ NH ₂	25	20	1240	28	[79]
Al-HMS (Al- MMS)	Si(OEt) ₄ / Al(i-PrO) ₃	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂	25	24	1200	25	[80]
MSU	Si(OEt) ₄	(CH ₃ (CH ₂) ₁₄ (EO) ₁₂ (Tergitol 15S12)*-	35	72	1053	35	[81]
Al-MSU	SiO ₂ /NaAlO ₂	$C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)n c$ n = 9–10 (TX-100)	110	48	800	23	[76]
MSF	Si(OEt) ₄	HO(PEO) ₂₀ PPO ₇₀ (PEO) ₂₀ H (P123)	35-120	44	900	35	[82]
Al-MCF	Si(OEt)4и TEOS/ Al(NO3)3и Al(i-PrO)3	HO(PEO) ₂₀ PPO ₇₀ (PEO) ₂₀ H (P123)	40-100	44	696	30	[83]

Таблица 2.8 – Получение и свойства мезопористых силикатов и алюмосиликатов

* различные полимеры и триблоксополимеры полиэтиленоксида и полипропиленоксида

К настоящему времени опубликовано несколько обзоров, посвященных синтезу и применению мезопористых алюмосиликатов [65, 74, 84-86], в которых приводятся, главным образом, общие подходы к получению указанных материалов и их основные физико-химические характеристики (таблица 2.8).

После выхода первых публикаций по синтезу таких материалов в 1992-1993 годах [70-73, 87], основным направлением работ в данной области было получение и изучение этих материалов, обладающих различным диаметром пор. Были получены такие типы гексагональных и кубических мезопористых силикатов и алюмосиликатов, как HMS [79], SBA-15 [78, 88], SBA-16 [88], MSU [81], Al-MCM-41 [76], Al-MSU [76], MCM-48 [77,89], Al-MCM-48 [77, 89], MCF [82], Al-MCF [83] и другие (таблица 2.8). Подход к синтезу этих материалов оставался прежним – использование органических темплатов для формирования пористой структуры, в том числе И при получении композитных микро/мезопористых материалов – путём перекристаллизации цеолитов [89, 90].

Что касается каталитической активности, то чистый оксид кремния характеризуются очень слабыми кислотными свойствами. Замена атома Si в структуре SiO₂ на атом Al приводит к усилению кислотных свойств и проявлению заметной каталитической активности в кислотно-катализируемых реакциях с участием углеводородов. С этой точки зрения, мезопористые алюмосиликаты по свойствам своим аналогичны Поэтому цеолитам. алюмосиликаты рассматриваются многими исследователями как потенциальные перспективные компоненты катализаторов процессов, протекающих для с участием карбокатионов [76, 80, 83].

Анализ способов синтеза и свойств мезопористых алюмосиликатов, описанных в научной и патентной литературе (таблице 2.8), показал, что наибольшей термической и термопаровой устойчивостью обладают материалы, полученные с использованием в качестве темплатов высших аминов (материалы типа Al-HMS) различных блоксополимеров И полиэтилени полипропиленгликоля (Al-MCF). Исходными соединениями для получения мезопористых алюмосиликатов служат тетраэтоксисилан ИЛИ Na₂SiO₃ и

алкоголяты (чаще всего используется изопропоксид, иногда - вторичный или третичный бутоксиды) или нитрат алюминия–Al(NO₃)₃.

Одним из способов создания высокоэффективных катализаторов олигомеризации децена-1 для получения высококачественных синтетических масел на основе мезопористых алюмосиликатов является модификация их поверхности сильными кислотами – различными наночастицами [91, 92].

Наиболее перспективными, по нашему мнению, для модификации МА являются частицы сверхкислотных полимеров, типа нафиона, аналогом которого является сополимер Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафтороэтилена (тефлон) и перфторо-3,6 диокса-4-метил-7-октен-сульфокислоты), получаемый, например, по отечественной технологии [93]. Впервые, Ф-4СФ (техническое название сополимера) был получен в 1966 году американскими учеными [94]. Химическим воздействиям может подвергаться только сульфогруппа (посредством ионного обмена сульфонилфторидные группы –SO₂F могут быть переведены в сульфокислотные –SO₃H) [95]. Кислотная форма сополимера Ф-4СФ представляет собой твердую суперкислоту и эти свойства связаны с эффектом электронного переноса с гидрофобной перфторуглеродой группы к гидрофильной сульфокислотной группе [96].

Впервые, нафион (рисунке 2.6) был получен в конце 1960 годов Компанией DuPont при модифицировании тефлона [96]. Позже, компанией ASAHI Glass был синтезирован аналогичный материал, получивший название Flemion.



Рисунок 2.6 – Структура нафиона (т < 1, 6 < n < 13) [96]

Нафион – первый синтетический полимер с ионными свойствами, которые создаются добавлением сульфатированных кислотных групп в полимерную

матрицу. Таким образом, нафион является суперкислотным катализатором, в котором сульфогруппы выступают как очень сильный донор протонов благодаря стабилизирующему эффекту полимерной матрицы. По шкале Гаммета (H_0) кислотность нафиона сопоставима с 96-100% серной кислотой (H_0 =-12,0) [96]. Рабочая температура нафиона до 190 °C. Он обычно производится в нейтральной форме (-SO₃-Na⁺), для его активации необходима обработка кислотой для перевода в (-SO₃H) (рисунок 2.7).

$$-(CF_2-CF-(CF_2-CF_2)_m)_n - HNO_3 - (CF_2-CF-(CF_2-CF_2)_m)_n - OCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2SO_3Na OCF_2CF_2SO_3Ha$$

Рисунок 2.7 – Ионный обмен в Ф-4СФ

Нафион представляет интерес с позиции получения катализатора со значительными кислотными характеристиками. Сам по себе нафион не имеет достаточной площади поверхности (менее 0,2 м²/г), что несколько ограничивает его каталитическую активность. Поэтому, только его распределение по высокоразвитой поверхности носителя (цеолит, мезопористый SiO₂) позволяет получить активные системы для кислотного катализа [92, 97].

нафиона в Различные производные чистом виде используются ДЛЯ олигомеризации небольших алкенов с концевой двойной связью. Например, при 160 °С за 4 ч конверсия нонена-1 составила 38% (33% полученных олигомеров – димеры). Для сравнения в тех же условиях сульфатированный оксид циркония не показал активности, однако при использовании в качестве катализатора Amberlyst-70 образовалось до 71 % димеров [98]. Активность нафиона была также доказана в изомеризации додекана, где конверсия достигала 99 % при 80 °С за 1 ч, при соотношении катализатор/сырье = 1/25; и в димеризации α-метилстирола с конверсией 98 % при 50 °C за 20 минут [99]. В патенте [100] использовали нафион NR-50 для изомеризация α-олефинов (C₁₆-C₁₈): при 150 °C и скорости потока 0,3 мл/мин образовалось не более 5 % С₃₂₊, у 63 % олефинов произошла изомеризация внутри скелета.

Нафион на инертной подложке (карбид кремния или оксид алюминия) использовали для олигомеризации высших олефинов C₁₂ и C₁₈ [101, 102]. Катализатор был активен при температуре 140 - 180 °C и позволял достичь степени превращения 80 - 85 % для додецена-1 и более 55 % для октадецена-1. Доля димеров додецена-1 в олигомеризате в 3-6 раз превышала долю его тримера, в случае октадецена-1 – в 22 раза, что сказалось на величине ИВ, который не превышал 93. Тем самым, полученный катализатор пригоден только для получения димеров.

Таким образом, нафион и его аналоги на инертных носителях являются перспективными катализаторами олигомеризации и позволяют получать олигомеры олефинов с различными выходами. Дальнейшее изучение процесса позволит получать синтетические масла с требуемыми характеристиками. Особенность сополимера в том, что он не вызывает коррозию аппаратов поскольку кислотные сульфогруппы прочно закреплены с полимером.

2.1.2.2.2 Цеолиты

Цеолиты представляют собой другой вид перспективных гетерогенных катализаторов олигомеризации олефинов для получения ПАО. Каталитические системы на основе цеолитов были широко изучены в литературе [27, 28, 55]. Олигомеризация олефинов в присутствии цеолитов определяется количеством кислотных центров Бренстеда на поверхности катализатора, таким образом, активность зависит прежде всего от их плотности и доступности [103].

Цеолиты используются как для олигомеризации короткоцепочечных олефинов (C₃-C₉) [104], так и для длинноцепочных (C₁₀-C₂₀) (таблица 2.9) [103]. В целом, ZSM-5 часто используемый цеолит для олигомеризации легких олефинов (бутена, пропена и гексена). Во всех случаях образуется в основном фракция C₁₂₊ с конверсией до 100% при низкой реакционной температуре 220-290 °C в течение 3-х дней [105, 106]. На рисунке 2.8, показаны примеры продуктов превращения децена-1, представляющие собой смесь изомеров и олигомеров. Данные экспериментов показали, что из-за пространственных

ограничений в составе олигомеров преобладают димеры (90 - 92 %). Указанные недостатки можно избежать при использовании микрокристалличных катализаторов с высокой кислотностью, что позволит минимизировать диффузионные затруднения для молекул реагентов и продуктов.



Рисунок 2.8 – Олигомериазция децена-1 в присутствии цеолитов (180 °С, 20% катализатора, 5ч). 1 – конверсия; 2 - селективность образования изомеров; 3 - селективность образования олигомеров [107]

Катали-р	Сырье	Тем-	Выход,	Конверсия, %		Источник
		pa,°C	%	Димеры	Тримеры	
HZSM-23	Пропилен	200	81,7	-	-	[104]
HZSM-5	Нафта	240	39,8	-	-	[105]
			$(C_{12+} - 9)$			
HBeta	C ₄ -C ₅	120	79	50	29	[106]
HY	C ₁₄	180	79,8	67,4	12,3	[103]
Морденит	C ₁₄	180	18,7	15,0	3,7	[103]
HZSM-5	C ₁₄	180	<5.0	-	-	[103]
HY	C ₁₂	180	83,8	58,5	25,3	[103]
HY	C ₁₆	180	74,1	56,1	18	[103]
HY	C ₈	180	91,5	57,2	11,3	[109]
HBeta	C ₈	180	77,2	64,1	5,3	[107]
HZSM-5	C ₈	180	30,30	5,5	-	[107]
HBeta	C ₁₀	180	98	25	67	[107]
HZSM-12	C ₁₀	180	97	27	63	[107]

Таблица 2.9 – Олигомеризация олефинов на различных цеолитах

Однако, стоит отметить, что в промышленности широкого применения цеолиты для олигомеризации тяжелых олефинов не получили, а те немногочисленные публикации, посвященные олигомеризации α-олефинов C₈- C₁₄ не дают представления о процессе олигомеризации [107].

Как видно из таблицы 2.9, температура олигомеризации при использовании большинства цеолитов составляет 180 - 200°С. Наиболее

высокая конверсия для разных олефинов достигается на цеолитах НУ и HBeta, что позволяет судить о перспективном использовании данных катализаторов для олигомеризации олефинов с разной длиной цепи.

2.1.2.3 Гидрирование олигомеров олефинов для получения ПАОМ

Гидрирование олигомеров можно проводить на целом ряде катализаторов: металлах платиновой группы (Pt, Pd), никель Ренея, на катализаторе никель – кизельгур [45].

Гидрирование олигомеризата в [48] проводили на 5% никеле Ренея при 150 °С в течение 8 ч. В [50] полученные олигомеры гидрировали на катализаторе 5 % Ni/Кизельгур при давлении водорода 34 атм. Однако авторы [48] и [50] не приводят данных о конверсии и условиях гидрирования олигомеров. В работе [45] гидрирование проводили на 0,2 % Pd/Al₂O₃ при 190 °С и давлении водорода 20 атм, конверсия была количественной.

2.2 Олигомеризация ЦПД для получения добавок к авиационным керосинам

К основным показателям качества топлив для реактивных (авиационных) двигателей относят плотность, теплоту сгорания, фракционный состав, вязкость, температуру начала кристаллизации, термическую стабильность, содержание ароматических углеводородов, активных сернистых соединений.

Плотность и теплота сгорания реактивного топлива характеризуют его энергетические возможности - с единицы массы или объема выделяется больше энергии, повышается скорость истечения газов из сопла, увеличивается тяга. Чем выше плотность топлива, тем большее его количество может быть загружено в топливный бак реактивного самолета, что увеличивает дальность полета без дозаправки. Теплота сгорания углеводорода зависит от содержания в молекуле атомов водорода (чем их больше в молекуле, тем выше теплота сгорания) и от соотношения углерод:водород. При этом наивысшей теплотой сгорания (в расчете на единицу массы) обладают алканы, наименьшей – арены [5].

Высокоплотные энергоемкие добавки, полученные на основе продуктов

гидрирования ЦПД, широко применяются в качестве добавок для авиационных топлив, благодаря их высокой стабильности и отличным энергетическим [110]. Гидрированный экзо-ДЦПД характеристикам является основным компонентом ВЭТ (энергоемкость 42,12 МДж/кг), а его олигомер тетрагидротрициклопентациен (ТГТЦПД), имеющий высокую плотность 1.308 г/см³ и относительную высокую теплоту сгорания 33,16 МДж/кг (43,38 МДж/л), используется в качестве добавки для топлива RJ-7 [111, 112].

Помимо характеристик энергоемкости важным параметром является температура замерзания: JP-10 она составляет минус 79 °C [113] (таблица 2.10).

Топливо	JP-4	W-5	RJ-4	RJ-41	RJ-5	JP-9	JP-10	T-6	РТ
Формула	C ₂₀ H ₁₉	C ₁₀ H ₁₉	$C_{12}H_{20}$	$C_{12}H_{20}$	$C_{14}H_{18}$	$C_{11}H_{16}$	$C_{10}H_{16}$	$\sim C_{15}H_{31}$	$\sim C_{12}H_{26}$
Средняя молекуляр. масса	133	139	164	164	186	143	136	233	194
Отношение С:Н	0.50	0.53	0.60	0.60	0.78	0.65	0.62	-	-
Плотность, г/м ³	0.77	0.83	0.94	0.94	1.08	0.94	0.94	0.84	0.78
Тем-ра замерзания, °С	<-72	<-51	<-40	<-65	>0	<-65	<-110	<-60	<-55
Тем-ра вспышки, ℃	-7	66	66	66	110	21	54	62	28
Вязкость при -40 °С, сСт	4.5	17	60	28	2000	24	19	4,5 (20°C)	1,25 (20°C)
Теплота сгорания МДж/кг	42,7	41,9	41,5	41,0	41,6	42,1	42,1	42,9	-

Таблица 2.10 – Свойства некоторых зарубежных авиационных топлив [38]

ДЦПД рассматривают, как основное сырье для процесса олигомеризации, для получения высокоплотных энергоемких добавок, так как при нормальных условиях ЦПД в течение нескольких минут полностью превращается в свой димер, причем при использовании ультразвука скорость реакции возрастает в 2 раза [114, 115], но основными продуктами олигомеризации будем считать тример и тетрамер ЦПД.
ДЦПД входит в состав C₅-фракций жидких продуктов пиролиза (побочный продукт парового крекинга бензиновой фракции при производстве этилена и пропилена).

ДЦПД обладает двумя двойными связями (одна входит в состав норборнилового кольца, другая в циклопентиловое кольцо) и напряженными циклами и является достаточно реакционно способным соединением. ДЦПД ведет себя несопряженный как диен, за исключением только того, что бициклогептановое кольцо более реакционноспособное, чем обычное пятичленное. В таблице 2.11 представлены основные характеристики ЦПД и его олигомеров.

	Значение				
Показатель	ЦПД	ДЦПД	ТЦПД		
Молекулярная масса	66,1	132,2	198,3		
Температура	40,8	172,8	Н.Д.		
кипения, °С					
Температура	-97,2	32,5 (эндо)	Н.Д.		
плавления, °С		19 (экзо)			
Состояние при 20 °С	Бесцветная жидкость	Бесцветные	Бесцветные		
		кристаллы	кристаллы		
Плотность, г/см ³	0,8021	0,9773	1,308 (после		
	(20°C)	(32 °C)	гидр.)		
Теплота сгорания,	44,3	44,2	33,16		
МДж/кг					

Таблица 2.11 – Некоторые свойства ЦПД и его олигомеров [111, 116]:

Как видно из таблицы 2.11 при увеличении степени олигомеризации происходит увеличение плотности олигомеров с увеличением значения энергетических характеристиках, что, несомненно, показывает преимущество использования тримеров для получения добавок к топливам.

Дициклопентадиен в основном существует в виде двух стереоизомеров: эндо- и экзо- (рисунок 2.9) [112]. При термической димеризации Дильса-Альдера ЦПД (100-130 °C) образуется 99,5 % эндо-изомеров и 0,5 % экзо-изомеров, тогда как при фотохимической димеризации образуется эквимолярное соотношение изомеров [117]. Каждый стереоизомер имеет две двойные связи C=C, одна входит в состав норборнилового кольца, другая в циклопентиловое кольцо. При олигомеризации продуктов, содержащих дициклопентадиен и циклопентадиен, образуются макромолекулы с непредельными связями в основной цепи – олигомеры циклопентадиена, представленные на рисунок 2.10 [118].



Рисунок 2.9 – Молекулярные структуры эндо- и экзо-форм дициклопентадиена [117]



Рисунок 2.10 – Схема некаталитической олигомеризации ЦПД [118]

На рисунке 2.11 представлены различные варианты использования ДЦПД для получения высокоэнергетических топлив и добавок. Более предпочтителен путь их получения топлив на цеолитах, так как отсутствует необходимость предварительно получать норборнадиен.

Следует отметить, что другим сырьем для получения высокоэнергетических топлив является норборнадиен. Процесс включает его получение из ацетилена и циклопентадиена с использованием родиевого катализатора на углеродном носителе, затем изомеризацию полученных продуктов и их гидрирование. Конечным продуктом является эндо-дигидродинорбонадиен или топливо RJ-5. Однако, получение этого топлива сопряжено с использованием дорогого

катализатора на основе родия, что существенно ограничивает его применение [119].



Рисунок 2.11 – Химические пути получения высокоплотных энергоемких синтетических добавок и топлив

Существует и другой тип высокоэнергетических топлив и выскоплотных энергоемких добавок, для синтеза которого используют полимеры, приготовленные на основе ДЦПД [120]. Они выступают в роли внутренней кристаллической решетки, в которую встраиваются гидриды металлов – AlH₃, LiAlH₃, Li₃AlH₆, BeH₂, что обеспечивает их достаточную стойкость в условиях изменения температуры и давления при космических перелетах.

2.2.1 Получение добавок к авиационным керосинам

В качестве многообещающего компонента ВЭТ рассматривается тетрагидротрициклопентадиен (ТГТЦПД) [20, 112, 113].

Методика получения тетрагидротрициклопентадиена схожа во многих экспериментальных работах и делится на несколько стадий [112, 121]:

1) получение экзо-изомеризата с низкими температурой застывания и вязкостью из эндо-дициклопентадиена с помощью кислотных катализаторов (если в качестве исходного сырья был использован эндоизомер ДЦПД);

2) присоединение циклопентадиена к дициклопентадиену с получением трициклопентадиена;

39

3) насыщение двойных связей для получения гидрированного продукта.

Последовательность стадий 1, 2 и 3 может меняться, в зависимости от того, исходный дициклопентадиен подвергался изомеризации, или тетрагидротрициклопентадиен.

Наибольшую трудность при получении ТГТЦПД представляет присоединение ЦПД к ДЦПД (стадия 2), так как при различных реакционных условиях могут быть получены различные тримеры (рисунок 2.12), что несомненно оказывает влияние на качество получаемого топлива.



Рисунок 2.12 – Стереоизомеры ТЦПД, полученные присоединением ЦПД к ДЦПД [112]

Для процессов олигомеризации, изомеризации и гидрирования используются различные по свойствам, кислотности и структуре катализаторы. Наиболее распространенные катализаторы для синтеза высокоэнергетических топлив и высокоплотных энергоемких добавок - цеолиты, катализаторы на основе МСМ-41 и катализаторы гидрирования на основе Pt и Pd.

2.2.1.1 Олигомеризация ЦПД на гетерогенных катализаторах

Олигомеризация ЦПД может быть как термическая (без катализатора), так и каталитическая.

Наиболее вероятная кинетическая реакция получения трициклопентадиена без катализатора по реакции Дильса-Альдера через присоединение циклопентадиена к дициклопентадиену предложена (рисунок 2.10) в [93]:

$$r = \frac{dC_{TCPD}}{dt} = k \cdot e^{-E/RT} \cdot C_{CPD}^{\alpha} \cdot C_{DCPD}^{\beta}$$

(1)

Из уравнения (1) видно, что скорость накопления тримера более чувствительна к концентрации мономера, чем к концентрации димера [111].

Олигомеризация диеновых углеводородов помимо механизма Дильса-Адлера может осуществляться по различным механизмам (таблица 2.12). Наибольшее распространение получили способы свободно-радикальной олигомеризации, в которых отсутствует катализатор и, следовательно, стадии его отделения. Но при этом не достигаются высокие выходы целевых продуктов и требуется дополнительная переработка непрореагировавших углеводородов. вышеупомянутые проблемы решаются при реализации способа Отчасти катионной олигомеризации с использованием AlCl₃ и его комплексов, ранее широко представленных в промышленности. Однако и этот способ требует стадии приготовления комплексов на основе AlCl₃ и стадии его утилизации по окончании процесса.

Как было отмечено ранее (рисунок 2.11), основными катализаторами в катионной олигомеризации являются цеолиты.

Главным параметром, определяющим активность цеолита в реакции олигомеризации, является размер пор. Цеолиты типа НҮ и НВеta имеют большие размеры пор с трехканальной структурой для свободной диффузии молекул сырья и продукта. В связи с этим цеолиты проявляют большую каталитическую активность.

Исследование цеолитов показало, что внутренние кислотные центры отвечают за изомеризацию, тогда как внешние за олигомеризацию ДЦПД, причем кислотные центры HBeta слабее кислотных центров НУ цеолита.

Слабые льюисовские кислотные центры благоприятствуют изомеризационным процессам (чем меньше отношение SiO₂/Al₂O₃ в катализаторе, тем слабее кислотные центры), а две высокореакционноспособные двойные связи в молекуле ДЦПД способствуют получению полимеров или углеродистых отложений на среднесильных кислотных центрах.

41

Таблица 2.12 – Механизмы олигомеризации ЦПД

Механизмы олигомеризации	Недостатки	Преимущества	
Катионная [111, 122]	Для получения низкомолекулярных олигомеров необходимо учитывать активность катализатора	Устойчивый выход продуктов олигомеризации, низкие температуры синтеза	
Конденсация Дильса-Альдера [111]	Проходит только при температуре до 200 °C, так как при более высоких температурах реакция осуществляется по другому механизму, при высоких температурах олигомеры не стабильны, продукты не растворяются в органических растворителях	Не требуется катализатор. Используя различные растворители, можно получать разные изомеры продуктов, кинетику реакции можно контролировать концентрацией ЦПД	
Термическая (свободно- радикальная) [111, 122, 123]	Повышенные температура и продолжительность процесса, высокая средняя молекулярная масса продуктов олигомеризации, невысокий выход продуктов	Продукты с разной степенью олигомеризации, отсутствие катализатора	
Каталитическая (катализаторы на основе переходных металлов) [111, 123, 124]	Высокая температура реакции (до 250°С), продолжительное время проведения реакции до 60 ч, преимущественное образование высокомолекулярных продуктов, использование дорогостоящих катализаторов (на основе вольфрама и молибдена), требуется постоянное удаление из реакционной смеси побочных продуктов	Возможность регулировки степени олигомеризации путем регулировки в исходной смеси количества ДЦПД и ЦПД, осуществление полного цикла превращения <i>in situ</i>	

Процесс прокаливания катализатора перед реакцией также является важнейшим фактором его активности - непрокаленный катализатор не проявляет

активности в процессе. При температуре прокаливания 500 °C происходит частичное разрушение кристаллической решетки и образуется большое количество слабых кислотных центров Льюиса. При повышении температуры прокаливания (свыше 550 °C) образуются сильные кислотные центры Льюиса, происходит сильное разрушение кристаллической решетки, разрушается большое количество пор [20].

Основным продуктом олигомеризации ЦПД на цеолитах до 150 °C является трициклопентадиен [125]. При более высоких температурах могут образовываться и более тяжелые олигомеры (тетрациклопентадиен, пентациклопентадиен и др.). Так как ключевой компонент (тример) достаточно сложно отделить от более тяжелых олигомеров, все эксперименты проводят по температуре не выше 150 °C.

В качестве наиболее востребованного катализатора для синтеза ТЦПД используется НҮ-цеолит, прокаленный при 500 °С в течение 5 ч. В качестве сырья обычно используется эндо-ДЦПД [112] или смесь эндо- и экзо- изомеров [32, 112, 122]. Реакции присоединения к ним ЦПД проводят в реакторах периодического или непрерывного типа, в инертной среде (160 °С, 12 ч) [112]. Основными продуктами согласно термодинамическим исследованиям и кинетике реакции являются стереоизомеры I > IV > III > II (рисунок 2.12). Теоретические расчеты и экспериментальные результаты показали, что в продуктах термического превращения превалируют эндо-изомеры, а в продуктах каталитического превращения — экзо-изомеры [112]. Также, для олигомеризации, как указано в патенте [125], могут быть использованы кроме НҮ такие цеолиты как: HZSM-5, HZSM-11, HZSM-12, HZSM-22, HZSM-23, HZSM-35, HZSM-48, MCM-22, PSH-3, SSZ-25 (таблица 2.13).

таблицы 2.13 Анализ показал, ЧТО несколько лучшие результаты лучшая демонстрирует HZSM-5 _ конверсия за меньшее время. Непрореагировавший ДЦПД во всех экспериментах был удален дистилляцией, что позволяет максимально использовать сырье. Низкотемпературные характеристики смеси полученных олигомеров находятся на уровне одних из лучших топлив (RJ-4 и W-5), причем после гидрирования полученных олигомеров смеси имеют даже несколько лучшие характеристики температуры замерзания (таблица 2.10). Теплота сгорания гидрированных продуктов и смеси олигомеров примерно одинакова, и соответствует характеристикам RJ-5. Она гораздо выше, чем для аналогичного показателя наиболее распространенного топлива JP-10 (таблица 2.10).

I <i>C</i>	Условия реакции				Конвер.,	Темп-ра	Теплота
катализатор	Соотн.	Давл.,	Время	Темп-	% (C ₁₅ +)	замерзания	сгорания
	кат-тор к	атм	Ч	pa, °C		продукта,	МДж/м ³
	сырью					°C	
HZSM-5	1:22	1	12,2	150	48	-32	43700
HBeta	1:22	1	13,0	150	45	-32	43700
0,6 мас.%	1:21	1	29,8	150	47,5	-54	42000
Pt/ HBeta							

Таблица 2.13 – Результатыолигомеризации ДЦПД на некоторых цеолитах

В работе [126] было предложено получать тример ЦПД с использованием палладиевых катализаторов, в качестве исходных реагентов использовали ЦПД или ДЦПД. Конверсия ЦПД в тример составила 98 % (100 °C, 3 ч, периодический реактор), а из димера 78 % (185 °C, 2 ч, периодический реактор).

Сырьем для получения тримера некаталитической олигомеризации может быть как циклопентадиен, так и дициклопентадиен, или смесь ЦПД и ДЦПД. Для наибольшего выхода тримера в [127] предлагается использовать ароматический или алифатический органический растворитель, такой как н-гептан, н-октан, н-декан, додекан, циклогексан, тетралин или бензол. Оптимальная температура проведения эксперимента между 260 и 310 °C, так как при более высокой температуре образуются тетрамеры и пентамеры, а при более низкой температуре выход тримеров незначительный. Время проведения реакции от 0,2 до 0,35 ч, давление 31 - 37 атм. Форма реактора не важна, главное постоянство температуры и давления. Наилучшие результаты олигомеризации ДЦПД представлены в таблице 2.14.

Таблица 2.14 — Результаты термической олигомеризации ДЦПД в бензоле. Соотношение сырье:растворитель (ДЦПД:бензол)=1:1; реактор непрерывного действия [127]

Условия проведения реакции		Состав продуктов превращениия ДЦПД, мас.%			
Температура, °С	Время контакта, ч	Мономер	Димер	Тример	
300	0,2	11	15	74	
275	0,25	5	15	80	

2.2.1.2 Особенности процесса получения олигомеров ЦПД

При использовании ДЦПД (ЦПД при комн. темп. олигомеризуется в ДЦПД) для получения добавок к авиационным топливам предпочитают экзо-ДЦПД, который образует олигомеры ЦПД лучшего качества, гидрирование которых происходит при более низких температурах по сравнению с гидрированием эндо-ДЦПД [128, 129].

В связи с этим существует необходимость перевода эндо-изомеров в экзоформу. В [130] предложен способ двухстадийного получения экзо-форм, первая стадия которого состоит из присоединения йодистого водорода к эндо-ДЦПД, последующая – его отщепление в присутствии спиртового раствора КОН. В [128] предлагается более простой способ – термической изомеризации (рисунок 2.13).



Рисунок 2.13 – Термическая изомеризация эндо-ДЦПД

Эндо-ДЦПД, растворенный в декалине, непрерывно поступал в трубчатый реактор. При 180 °С и давлении 40 атм данный способ позволяет получать смесь стереоизомеров с соотношением экзо/эндо=1,46. Следует отметить, что термический способ не позволяет получать экзо-изомеры с большим выходом, так как параллельно происходит конкурирующее присоединение по реакции Дильса-

Альдера с образованием олигомеров, поэтому каталитические способы изомеризации более предпочтительны [128].

Другим способом получения экзо-ДЦПД из эндо-форм является одностадийная изомеризация в газовой фазе на платиновом катализаторе [128]; недостатком этого способа является низкий выход.

Цеолитные катализаторы позволяют проводить процесс с более высоким выходом [11] в жидкой фазе, ограничениями этого метода является только кислотность и структура пор. В реакторе периодического действия с соотношением катализатора к сырью (ДЦПД) 1:20, при атмосферном давлении и 150 °C за 3 ч наибольшую конверсию и селективность показывает HBeta (SiO₂/Al₂O₃ = 25) (таблица 2.15). Преимущественно образуются экзо-форма и небольшое количество тримеров и тетрамеров. Без цеолитов конверсия эндоформы составляет лишь 7,4 %, при этом экзо-ДЦПД не образуется, так как реакция олигомеризации является доминирующей. В присутствии HBeta селективность по экзо-форме составляет 38,3 % при конверсии 20,5 %. При увеличении концентрации HBeta в 3 раза конверсия возрастает с 20,5 до 37,4 % при относительно одинаковой селективности 61,2 %. Образующиеся тримеры и тетрамеры закрывают каналы в цеолите и затрудняют массообмен.

Таблица 2.15 – Активность различных цеолитов в изомеризации эндо- в

Катализатор	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Размер пор,нм	Конверсия,	Селективность по
			мас. %	экзо-форме, мас.
				%
Без	-	-	7,4	-
катализатора				
HBeta	25	0,66x0,67	20,5	38,3
НҮ	5,0	0,74	11,2	20,5
HUSY	>5,2	0,74	9,8	14,3
H-mordenite	45	0,70x0,65	6,5	13,9
HZSM-5	25	0,55x0,51	7,6	10,5

экзо-ДЦПД [10]

Увеличение времени реакции приводит к образованию углеродистых

отложений, которая блокирует поры в цеолите, поэтому для многократного использования катализатора без потери активности рекомендуется его промывать н-гексаном, а затем прокаливать его при температуре 500 °C в течение 12 часов [11]. Часть эндо-ДЦПД превращается в олигомеры, что для получения высокоплотных энергоемких добавок является плюсом.

Другим катализатором для получения экзо-ДЦПД является Al-MCM-41 [118]. Цеолитные катализаторы имеют существенный недостаток в виде слишком сильных кислотных центров, на которых образуется сажа, блокирующая микропоры; MCM-41 в отличие от них имеет структуру с размером пор от 1 до 10 нм (в зависимости от метода синтеза) с развитой площадью поверхности. Сажа на нем практически не образуется (она формируется преимущественно на сильных кислотных центрах Льюиса), а превращение идет на слабых и средних кислотных центрах. Однако содержание кислотных центров на поверхности MCM-41 невелико и внедрение Al в кремниевую решетку является эффективным способом по созданию большего числа кислотных центров. С увеличением концентрации Al на поверхности MCM-41 количество кислотных центров Льюиса постоянно растет (рисунок 2.14), тогда как изменение концентрации кислотных центров Бренстеда может быть разделено на три ярко выраженных сегмента.



Рисунок 2.14 – Распределение кислотных центров Al-MCM-41. Условия реакции: катализатор 5 мас. %, отсутствие растворителя, температура 150 °C, время 3 ч.

За счет строения пор и значительного содержания слабых кислотных центров Льюиса, реакция образования экзо-форм происходит быстрее, чем побочная реакция олигомеризация и тем самым изомеризация на катализаторе Al-MCM-41(30) протекает с выходом до 18%, а на HBeta– только 8% (рисунок 2.15).



Рисунок 2.15 – Каталитическая изомеризация эндо-ДЦПД на Al-MCM-41 (30) и HBeta.

В [118] также исследованы несколько катализаторов типа Al-MCM-41 с различным соотношением Si/Al от 4 до 100, при этом MCM-41 модифицировали изопропоксидом алюминия, растворенным в сухом гексане. Максимальная конверсия (92 %) с селективностью по экзо-форме 61 % была получена в реакторе периодического действия с обратным холодильником при температуре 140 °C, массовом содержании Al-MCM(8) 15 % за 5 ч (отношение Si/Al = 7,6, площадь поверхности 803,6 см²/г, размер пор 3,73 нм). Эндо-ДЦПД растворяли в декалине, так как концентрация реагента сильно влияет на скорость реакции изомеризации и олигомеризации, причем последняя более чувствительна к концентрации, с ростом которой селективность по образованию олигомеров возрастает. Выбор именно этого растворителя основан на том, что он используется как компонент топлива JP-10 и его не надо отделять от продуктов реакции.

Одним из вариантов ВЭТ является также гидрированный ДЦПД, что не требует стадии олигомеризации ДЦПД и в таких случаях синтез состоит из двух стадий:

1) гидрирование ДЦПД;

2) изомеризация продукта гидрирования для получения экзо-формы конечного продукта (порядок стадий может меняться у разных авторов) [130].

В качестве катализатора для изомеризации гидрированного ДЦПД может быть использована серная кислота [130] или трихлорид алюминия [131]. Например, авторы [130] смешивали 90 объемов эндо-ТГДЦПД с 99,5 % серной кислотой (10 объемов) при перемешивании в течение 20 ч при 90 °C, органический слой затем декантировали и анализировали – содержание экзо-изомера составило 99 %. В [131] смешивали эндо-ТГДЦПД с метилен дихлоридом и AlCl₃ (мас. соотнош. 1:1:0,6), перемешивали в течение 30 мин при температуре 0 °C. 96% эндо-изомеров превратилось в экзо-форму.

Изомеризацию ТЦПД и ТГЦПД проводят также как и в случае экзо-формы ДЦПД. В качестве катализатора для перегруппировки эндо-формы ТГТЦПД в экзо-форму могут использоваться ионные жидкостим состава AlCl₃·Et₃NHCl [113], AlCl₃ [132], CF₃SO₃H [113] или Ni/кизельгур (для гидрирования вместе с перегруппировкой) [121] (рисунок 2.16). Лучшим катализатором для скелетной изомеризации по мнению [113], является ионная жидкость на основе триэтиламин гидрохлорида и неводного хлорида алюминия, так как в этом случае отсутствует необходимость использовать растворитель, требуется меньшее количество катализатора для реакции, отсутствует коррозия, наблюдается более высокая активность в структурной перегруппировке. Так, свежеприготовленную ионную жидкость [113] смешивали с ТГТЦПД и выдерживали при 80 °С в инертной среде азота 5 Ч. после окончания реакции раствор расслаивался, верхний углеводородный слой отделяли декантацией. Экзо-изомеры (IV+V+VI) на рисунке 2.16 образуются за 30 мин, однако структурная перегруппировка происходит медленнее. Так как конечный продукт не разделяется с помощью вакуумной дистилляции и для применения не важен качественный состав, а лишь

свойства полученной смеси, экзо-изомеры не разделялись. Полученное топливо имеет температуру замерзания минус 70 °C, плотность 1,01 г/см³ и обладает большим содержанием водорода (до 11,43 %), что положительно влияет на зажигание и сгорание топлива [113].



Рисунок 2.16 – Путь изомеризации/перегруппировки ТГТЦПД

При использовании AlCl₃ селективность по экзо-изомеру достигает 100 % при температуре 50 °C за 90 мин [132].

2.2.1.3 Получение ЦПД

Некоторые авторы [32, 116] считают, что лучшим сырьем для получения олигомеров является мономер – ЦПД, который однако при длительном хранении превращается в ДЦПД. ДЦПД быстро распадается при температуре кипения на две очень реакционноспособные молекулы ЦПД.

В [133] предложен способ получения мономера из димера, где ДЦПД направлялся в непрерывном режиме в испаритель при температуре 220 °С (нахождение ДЦПД в зоне испарителя 6-12 с), при этом практически весь ДЦПД превращается в ЦПД.

ЦПД спонтанно экзотермически димеризуется при комнатной температуре в эндо-ДЦПД по механизму Дильса-Альдера, где одна из молекул ЦПД выступает

в качестве диенофила. При температуре выше 100 °С ЦПД полимеризуется в тримеры, тетрамеры и более высокие олигомеры. Так как олигомеры имеют несопряженные двойные связи, они могут участвовать в образовании новых более высокомолекулярных олигомеров по механизму Дильса-Альдера. Кроме полимеризации при повышенных температурах, ЦПД может быть легко олигомеризован и при низких температурах в присутствии таких кислот Льюиса, как AlCl₃, BF₃, AlBr₃, TiCl₄, SnCl₄ [116].

Способ каталитического получения ЦПД предложен в [134], процесс отличается тем, что с целью повышения выхода и чистоты ЦПД, процесс проводят при 150-250 °C в присутствии активированного никель-хромового (Ni – 48-51 мас. %, Cr – 26-29 мас. %, Fe < 0,5 мас. %) катализатора с водородом при температуре 150-250 °C, в объемном соотношении катализатор:водород равном от 1:2000 до 3000 с последующей обработкой воздухом при объемном соотношении катализатор:воздух от 1:0,11 до 0,21. Данный способ в непрерывном реакторе с объемной скоростью более 28000 ч⁻¹ позволяет получать ЦПД с концентрацией до 99,2 %, побочные продукты отсутствуют.

Авторы работы [135] для увеличения выхода ЦПД предложили другой способ – использовать разбавитель (N-изопропил-N-фенилфенилендиамин-1,4). Он позволяет получать ЦПД с концентрацией 99,3 % при 150 °C без продуктов осмоления.

В статье [136] способ получения ЦПД сводится к крекингу ДЦПД с использованием водорода только как газа-носителя. Газообразный крекинг имеет ряд преимуществ по сравнению с крекингом в жидкой фазе, а именно: высокие скорость реакции, производительность и конверсию. Газ-носитель предотвращает образование на стенках реактора сажи, которая снижает конверсию ДЦПД из-за потерь при теплообмене, а также предотвращает реакцию полимеризации. Водород является предпочтительным газом-носителем, по сравнению с водой и азотом, так как легко отделяется от продуктов реакции, а небольшой молекулярный вес позволяет снижать парциальное давление ДЦПД в реакторе [136]. Эксперимент проводят в непрерывном режиме в стальном реакторе под

давлением водорода 1,2 атм. При температуре 320 °С и времени реакции не более 1 с конверсия ДЦПД составляет 98 % и выход ЦПД достигает 97 %.

2.2.1.4 Одноступенчатый синтез

В работах [137, 138] предлагается одноступенчатый синтез высокоэнергетического топлива JP-10 (экзо-тетрагидридициклопентадиен) из ДЦПД на катализаторе на основе золота. Получаемое топливо JP-10 состоит на 98,5 % из экзо-ТГДЦПД и 1,5 % эндо-ДЦПД. В качестве растворителя авторы также предложили использовать н-гексан. Катализатор для эксперимента был изготовлен на основе прекурсора, содержащего 1,5 % золота, NaOH и носителя-SiO₂-Al₂O₃ с соотношением NaOH/ SiO₂-Al₂O₃ 3 к 7. В таблице 2.16 приведены физико-химические свойства носителя и катализатора с нанесенным золотом, до и после 5 часовой реакции.

В процессе предложенного одноступенчатого синтеза последовательно протекают две реакции – гидрирование ДЦПД в эндо-ТГДЦПД, после чего протекает изомеризация полученного эндо-ТГДЦПД в экзо-изомер.

Катализаторы	Площадь	Общий объем	Средний	Кислотность
	поверхности	$пор (см^{3} r^{-1})$	диаметр	поверхность по
	$(M^2 \Gamma^{-1})$		пор (нм)	адсорбции NH ₃
				(ммоль г ⁻¹)
SiO ₂ -Al ₂ O ₃	232	0,827	14,19	0,65
Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃	203	0,723	14,19	0,79
Au/SiO ₂ -Al ₂ O ₃ ^a	197,3	0,470	9,5	0,57

Таблица 2.16 - Физико-химические свойства катализаторов

^а - Катализатор после 5 часов эксперимента.

Полученный катализатор имеет относительно сильные кислотные центры на поверхности и добавление золота на поверхность позволило получить новый путь высокоселективного получения экзо-ТГДЦПД (рисунок 2.17). Наилучший режим для проведения реакции –130 °C и давление 30 атм, 6 ч. ДЦПД в течение часа распадается на 2 молекулы ЦПД и медленно селективно превращается в экзо-ТГДЦПД (93,5 % экзо-ТГДЦПД и 5 % эндо-ТГДЦПД). Катализатор можно

использовать несколько раз, перед его повторным использованием его промывают толуолом для удаления сажи с поверхности и высушивают 12 ч при температуре 120 °C [137, 138].



Рисунок 2.17 – Предполагаемый путь получения экзо- и эндо-форм ДЦПД

2.2.1.5 Гидрирование олигомеров ЦПД

Для получения гидрированных продуктов самым распространенными катализаторами являются Pd/γ-Al₂O₃, Pt/γ-Al₂O₃ и их модификации [139]. Для гидрирования также подходят катализаторы на основе оксидов и сульфидов металлов IVБ-VIIIБ групп нанесенные на оксид алюминия, оксид кремния, активированный уголь или кизельгур [138, 139].

Порошок γ -Al₂O₃ предварительно прокаливают при 550 °C в течение 2 ч, а затем пропитывают соединениями Pd или Pt, в частности PdCl₂, с массовым содержанием не более 0,4-1,0 мас. %. Затем полученный катализатор высушивают в течение 2-х часов при температуре 100-120 °C и прокаливают при 300 °C еще 2 ч. Остатки солей удаляют тройным избытком раствора KBH₄ (0,2 M) на ледяной бане. Полученный черный порошок промывают тщательно дистиллированной водой до полного отсутствия ионов Cl⁻ в растворе. Затем промывают осадок чистым спиртом [139].

Как видно из рисунка 2.18, гидрирование ТЦПД протекает в две стадии. Причем первая стадия протекает быстрее, чем вторая. Трициклопентадиен (ТЦПД) представляет собой соединение с двумя ненасыщенными связями – норборненовым кольцом и циклопентеновым кольцом, в связи с чем возникают стерические препятствия при гидрировании по сравнению с соединениями, содержащими одно кольцо. По этим причинам никелевые катализаторы проявляют низкую активность в реакциях гидрирования. В [139] приводятся данные, что катализатор на основе сплава палладия и аморфного оксида алюминия проявляет лучшую термическую стабильность в жидкой фазе. Гидрирование в автоклаве ТЦПД в циклогексане проходит с выходом 99 мас. %. Выход продукта линейно зависит от давления водорода (20 - 35 атм). Повышение температуры с 110 до 140 °С менее существенно влияет на ход реакции. Тогда как начальная концентрация ТЦПД не оказывает влияния на реакцию. Наилучшие результаты были получены при 140 °С, давлении водорода 34,5 атм, начальной концентрации ТЦПД 0,3 моль/л: через 2 ч концентрация ТГЦПД составила 0,20 моль/л ТГЦПД.



Рисунок 2.18 – Стадии гидрирования ТЦПД в ТГТЦПД [132]

Другой путь [19, 116, 140 - 143] получения высокоэнергетического топлива – на основе ТГДЦПД (как было рассмотрено в главе про изомеризацию ДЦПД):

1) гидрирование ДЦПД до ТГДЦПД;

2) изомеризация эндо-изомера в экзо-изомер.

Основной стадией является гидрирование ненасыщенных связей ДЦПД. Наиболее распространенные катализаторы и условия проведения реакций представлены в таблице 2.17.

Для гидрирования в работе [19] предложен новый аморфный катализатор на основе сплава Ni (SRNA-4). Перед реакцией сплав обрабатывали раствором NaOH, для растворения Al-скелета, а затем промывали водой и безводным этанолом. Полученный катализатор обладает высокой активностью гидрирования при низкой температуре (средний объем пор 0,1 мл/г, удельная площадь

поверхности 145 м²/г, средний размер частиц катализатора 110 мкм). В качестве катализатора сравнения авторы также исследовали широко известный в реакциях гидрирования Никель Ренея [19, 140], который однако имеет ряд недостатков, таких как короткий срок службы и плохую регенерацию для повторного использования [141]. В аналогичных условиях при использовании катализатора Никель Ренея конверсия ДЦПД составляет 97,9 % за 4 ч, однако выход ТГДЦПД не превышает 2,9 %, тогда как для SRNA-4 конверсия ДЦПД составила 96,5 % с выходом ТГДЦПД 71,2 %. Причем конверсия ДЦПД при увеличении температуры значительно не увеличивается. Выше температуры 120 °C происходит крекинг ДЦПД, что существенно уменьшает выход гидрированного продукта.

IC	Хар-ки	Условия проведения реакции				Выход	Источ.
Катализ.	катал.	Тип	Давление,	Темп-ра,	Время,	ТГДЦПД,	
		реактора	атм	°C	мин	мас. %	
SRNA-4	S _{пов} =145 м ² /г,	Автоклав	15	120 (1)	60	98,5	
	V _{пор} =0,1 мл/г			130 (2)	240		[20]
Ni Ранея	-	Автоклав	-	120	360	71,2	
0,3 мас.%	S _{BET} =134 м ² /г,	Пер.	18	100	120	90	[116]
Pd/Al ₂ O ₃	$V_{nop}=0,33 cm^2/$	реактор					
	Г						
Ni Ранея	-	Автоклав	70	100	180	Конверсия	[140]
						99%	
1 мас.%	$S_{\text{пов}} = 800 \text{ м}^2/\Gamma$	Автоклав	10	60	70	Конверсия	[141]
Pd/C						99%	
0,3 мас.%	Сферич.	Проточ	10	75	-	Конверсия	[142]
Pd/Al ₂ O ₃	пеллеты,	реактор,				99%	
	смесь с Al_2O_3	8,79 ч ⁻¹					
	1 к 3						
2% мас.	-	Проточ	1	30-60	20-600	Конверсия	[143]
Pd/C		реактор				99%	
		200 мл/ч					

Таблица 2.17–Гидрирование ДЦПД для получения ТГДЦПД

В работе [116], в отличие от предложенных раннее способов гидрирования, ДЦПД предварительно растворяли в н-гексане. В этом случае на выход продуктов влияет давление водорода, а температура и начальная концентрация ДЦПД значительного влияния не оказывает.

Гидрирование ДЦПД на катализаторе Pd/Al₂O₃ в [142] предлагается проводить в трехполочном реакторе, что позволяет проводить реакцию в относительно мягких условиях и получать высокий выход целевого продукта.

Также одним из распространенных катализаторов гидрирования является Pd/C [119], [141], но трехполочный реактор, используемый в [143] отличается от предложенного в [142]. Экструдат катализатора [143] (1,5 мм в диаметре и 3,1 в длину, 2% Pd нанесенного на активированный уголь) с двух сторон окружен инертными слоями. Использование реактора с такой формой позволяет улучшить выход продукта реакции на 12%. В [141] приведена кинетическая модель эксперимента, позволяющая подсчитать выход продукта реакции в зависимости от давления водорода, начальной концентрации ДЦПД, загрузки катализатора.

* * *

Таким образом, анализ литературных данных показал, что олигомеризация олефинов и диенов достаточно хорошо изучена, но на данный момент отсутствуют данные по получению высококачественных масел на основе децена-1 на мезопористых алюмосиликатах и оксиде кремния, модифицированных кислотными сополимерами. Необходимо выделить следующие аспекты:

- катализаторы для олигомеризации децена-1 были выбраны на основе литературных данных и представляют собой новые катализаторы на основе наноструктурированного алюмосиликата или оксида кремния, в которых была увеличена кислотность модификацией сополимером Ф-4СФ, что, как ожидается, приведет к повышению конверсии изучаемых непредельных соединений в конечный продукт;

- так как олигомеризация ЦПД менее освещена в литературе, то предложено использовать ряд катализаторов: цеолиты, наноструктурированные

мезопористые алюмосиликаты, сульфатирвоанный оксид циркония и алюминия, для получения максимальной конверсии исходного диена;

- среди работ по олигомеризации циклопентадиена широко освещена тема получения добавок ВЭТ на основе ТГДЦПД, однако другие олигомеры ЦПД – тримеры, также являются перспективным сырьем получения добавок с хорошими энергетическими характеристиками;

- одним из дополнительных факторов преимущества изучения данных олигомеров является то, что при изомеризации ДЦПД из более распространненой эндо-формы в более энергетически выгодную экзо- в качестве побочных продуктов образуются тримеры и тетрамеры ЦПД, которые могут без дистилляции использоваться на следующей стадии гидрирования, с образованием добавок к ВЭТ;

- гидрирование смеси полученных олигомеров в обоих случаях будет производиться на Pd/C катализаторе, так как процесс гидрирования является более широко изученным и данный катализатор неоднократно показал преимущества в данном процессе.

В этой связи *основная цель* настоящей работы - изучить, новые катализаторы в процессе олигомеризации диенов циклического строения и олефинов. Определить каким образом модификация алюмосиликатов и оксида кремния влияет на получение ПАОМ высокого качества. А также установить оптимальные параметры процесса получения высокоплотных энергоемких добавок к авиационным керосинам на основе ЦПД с использованием гетерогенных кислотных катализаторов и катализатора гидрирования Pd/C.

З ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На основании выводов, полученных из литературного обзора, ЛЛЯ получения олигомеров децена-1 в работе были приготовлены мезопористые алюмосиликаты типа Al-HMS и Al-MCF и их модификаций перфторированным сополимером Ф-4СФ для увеличения кислотности, а также мезопористые оксиды кремния с внедренными в них на стадии синтеза сополимерами Ф-4СФ. Для олигомеров циклопентадиена В работе были приготовлены получения мезопористые алюмосиликаты Al-SBA-15, Al-HMS и Al-MCF, сульфатированный оксид алюминия в гамма-форме и оксид циркония. В работе также были использованы цеолиты НҮ и НВеtа, предобработанные перед проведением лабораторных испытаний. Для олигомеризации ЦПД был исследован в том числе и синтезированный раннее для олигомеризации децена-1 образец мезопористого оксида крмения с внедренным в него на стадии синтеза сополимером Ф-4СФ.

На основании вышеизложенного, экспериментальная часть включает в себя:

- о синтез мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS, Al-MCF, Al-SBA-15;
- нанесение перфторированного сополимера Ф-4СФ на мезопористые алюмосиликаты;
- о синтез мезопористых оксидов кремния, с включением перфторированного сополимера Ф-4СФ на стадии синтеза;
- синтез оксидов алюминия и циркония, модифицированных серной кислотой;
- физико-химические методы исследования, используемые для установления структуры и свойств мезопористых материалов, носителей и катализаторов;
- тестирование катализаторов на лабораторных установках периодического и непрерывного типов;
- о анализ продуктов олигомеризации децена-1 и циклопентадиена.

3.1 Вещества, использованные в работе

При синтезе мезопористых алюмосиликатов и мезопористых оксидов кремния в качестве источника кремния использовали тетраэтоксилан, Si(OEt)₄ (Acros Organics) с содержанием основного вещества 98 %; силикат натрия Na₂SiO₃·H₂O (ω (SiO₂) = 45,3 мас. %, Aldrich). В качестве источника алюминия использовали изобутоксид алюминия (sec-BuO)₃Al (97%,Aldrich) и нитрат алюминия Al(NO₃)₃·9H₂O (98%, Fluka). Для синтеза алюмосиликатов и Al₂O₃ использовали гексадециламин C₁₆H₃₃NH₂ (HDA) (90%, Aldrich) и Pluronic P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀, молекулярная масса 5800, Aldrich).

В работе использовали 7,2% раствор Ф-4СФ (сополимер 2-х мономеров – тетрафтороэтилена (тефлон) и перфторо-3,6 диокси-4-метил-7-октенсульфокислоты) (эквивалентная масса, т.е. молекулярная масса сополимера, приходящаяся на одну сульфогруппу – 890) в изопропаноле, предоставленный ФГУП РНЦ "Прикладная химия".

В работе по олигомеризации ЦПД использовали коммерческие образцы: цеолита Beta в H-форме (SiO₂/Al₂O₃ = 25) (Zeolyst), цеолит Y в H-форме (SiO₂/Al₂O₃ = 55) (Zeolyst), мезопористые алюмосиликаты Al-MCF, Al-HMS (были синтезированы в рамках работы по олигомеризации децена-1). Для гидрирования использовали катализатор Pd/C (Sigma Aldrich; ω (Pd) = 5%). Все катализаторы предварительно были подвергнуты процессу активации.

При синтезе сульфатированного мезопористого оксида алюминия H_2SO_4/Al_2O_3 дополнительно использовали Pluronic P123 (триблок-сополимер полиэтиленоксида-полипропиленоксида) (PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}) с молекулярной массой 5750 и TritonX100 (4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил-полиэтилен гликоль) (t-Oct-C₆H₄-(OCH₂CH₂)_xOH, x= 9-10) с молекулярной массой 625.

При синтезе сульфатированного оксида циркония H_2SO_4/ZrO_2 в качестве источника циркония использовали оксихлорид циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Aldrich), 99,9 % чистоты.

Другие вещества: Децен-1, дициклопентадиен, гидроксид натрия, азотная кислота, ксилол, дурол, аммиак, серная кислота.

3.2 Синтез катализаторов для процессов олигомеризации

3.2.1 Синтез мезопористых алюмосиликатов

3.2.1.1 Синтез Al-HMS



Рисунок 3.1 – Схема синтеза Al-HMS

Схема синтеза мезопористого Al-HMS приведена на рисунке 3.1. При синтезе материалов типа Al-HMS большинство исследователей ссылаются на методику, описанную в статье [80], но даже при использовании тех же реагентов, полученные в разных работах материалы несколько отличаются друг от друга по своим характеристикам. Нами также была взята за основу методика синтеза, описанная в [80]. По ней были приготовлены два раствора: 9 мл 0,5 моль/л раствора (sec-BuO)₃Al в изопропаноле и 20 мл 2,5 моль/л Si(OEt)₄ в этаноле. При интенсивном перемешивании при 70 °С в течение 4 ч была получена смесь, которая по каплям была добавлена к водно-спиртовому раствору 0,05 моль HDA (3,0 г С₁₆Н₃₃NH₂, 20 мл H₂O и 30 мл EtOH) при температуре 25 °C. Отфильтрованный осадок сушили на воздухе при 20 °C, затем увеличивали температуру до 110 °С в течение 4 ч в токе воздуха. Просушенный образец прокаливали в муфельной печи по следующей методике:медленно нагревали до 200 °С в течение 3 ч в токе воздуха до прекращения интенсивного выделения продуктов разложения амина, затем повышали температуру до 600 °C и далее обжигали в течение 6 ч, а потом еще 3 ч при 650 °C с получением материала Al-HMS.

Структурные характеристики, такие как удельная поверхность, средний диаметр пор и удельный объем пор рассчитывались на основании результатов

низкотемпературной адсорбции-десорбции азота для всех мезопористых алюмосиликатов.

3.2.1.2 Синтез Al-MCF



Рисунок 3.2 – Схема синтеза Al-MCF

Схема синтеза мезопористого Al-HMS приведена на рисунке 3.2. Для синтеза Al-MCF с атомным соотношением Si/Al=10 использовали метод, описанный в [144] с некоторой модификацией. Для синтеза мезопористого Al-МСГ вначале приготовили два раствора. Первый получили последовательным прибавлением при перемешивании в 450 мл 0,034 моль/л раствор HCl (pH=1,5) смеси 3,00 г м-ксилола и 3,00 г дурола, Р123, а затем небольшими порциями 2,31 г Al(NO₃)₃·9H₂O. Смесь выдерживали 4 ч интенсивно перемешивая при 40 °C. Второй раствор был получен растворением сначала 1,51 г (sec-BuO)₃Al в 30 мл 0,037 моль/л хлороводородной кислоты, а затем и 25,6 г Si(OEt)₄. Этот раствор перемешивали также 4 ч, но при комнатной температуре. Два раствора быстро смешали, после чего перемешивали при 40 °С в течение 20 ч, после чего по каплям в смесь прибавили концентрированный раствор аммиака (13,3 моль/л) до pH = 7,0. Осадок отфильтровывали от маточного раствора, промывали водой до нейтральной реакции промывных вод и отделяли центрифугированием, а затем выдерживали в автоклаве 25 ч при температуре 100 °C. Прокаливали осадок 6 ч при 600 °С в воздушной атмосфере, при этом скорость повышения температуры до заданной составляла 1 °/мин.

3.2.1.3 Синтез Al-SBA-15

Полученный в [78] Р123 был использован при разработке способа получения алюмосиликатов Al-SBA-15 [146]. В дальнейшем большинство исследователей, изучающих свойства указанных материалов, использовали метод синтеза, разработанный в [146].



Рисунок 3.3 – Схема проведения синтеза мезопористого Al-SBA-15

Схема синтеза Al-SBA-15 приведена на рисунке 3.3. В стакан объемом 50 мл, снабженный магнитной мешалкой, поместили 3,9 г (0,016 моль) (sec-BuO)₃Al в 20 мл водного раствора HCl (pH 1,5). При интенсивном перемешивании прибавили по каплям 16,7 г (0,08 моль) Si(OEt)₄, после чего перемешивали в течение 3 ч при комнатной температуре. Полученную смесь поместили в капельную воронку и при интенсивном перемешивании порциями прибавили ее к раствору 8,1 г (0,0014 моль) PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀ в 300 мл водного раствора HCl (pH = 1,5), нагретому до 40 – 43 °C. Смесь перемешивали на механической мешалке при 40 – 43 °C в течение 1 ч, после чего перенесли в полипропиленовую колбу и поместили ее в термостат, нагретый до 95 °C. Образец выдерживали в течение 60 ч при температуре 60 °C, осадок, не промывая, отфильтровали, сушили на воздухе. Затем образец поместили в муфельную печь и медленно нагрели до температуры 110 °C, при которой сушили его в потоке воздуха в течение 3 ч. Затем медленно в течение 4 ч нагрели до 600 °C. Образец прокаливали при данной температуре в течение 6 ч в потоке воздуха.

3.2.2 Модифицирование мезопористых алюмосиликатов сополимером Ф-4СФ

На полученные алюмосиликаты (Al-HMS, Al-MCF) наносили перфторированный сополимер Ф-4СФ, с получением композитов, содержащих 5, 20 и 40 % мас. Ф-4СФ на носителе (5 % Ф-4СФ/Al-MCF, 20 % Ф-4СФ/Al-MCF, 40 % Ф-4СФ/Al-MCF, а также 40 % Ф-4СФ/Al-HMS).

Использовали следующую методику нанесения (на примере нанесения 40 % Ф-4СФ на Al-MCF). Алюмосиликат типа Al-MCF массой 10,0 г, предварительно выдержанного при 500 °C в течение 1 ч и охлажденного до комнатной температуры, заливали 67 мл 7,2 % раствора перфторированного сополимера в изопропаноле, интенсивно перемешивали до получения однородной массы и выдерживали в течение 1 ч. Затем растворитель удаляли под вакуумом (10 мм. рт. ст.) на роторном испарителе вначале при комнатной температуре, а затем при 100 °C. Полученный композит обрабатывали 100 мл 15 %-ной азотной кислоты при 70 °C в течение 7 ч, фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод и сушили в вакууме при 100 °C в течение 24 ч.

3.2.3 Синтез мезопористого оксида кремния, модифицированного Ф-4СФ



Рисунок 3.4 - Схема синтеза мезопористого оксида кремния (1)

Схема синтеза мезопористого оксида кремния, модифицированного Ф-4СФ приведена на рисунке 3.4. Синтез мезопористого оксида кремния осуществляли на основании методики [145]. Образец, содержащий 13 % Ф-4СФ в матрице из оксида кремния (13Ф-4СФ) получали следующим образом. Смесь 55 г

тетраэтоксисилана, 6 мл воды и 3 мл 0,04 моль/л HCl перемешивали в течение 15 мин при комнатной температуре до образования однородного коллоидного раствора. К 40 мл 7,2 % спиртового раствора Φ -4CФ добавили 37 мл 0,4 моль/л раствора NaOH, затем 30 мл воды и далее, при интенсивном перемешивании, – полученный коллоидный раствор. После нагревания через 2-3 мин наблюдали образование геля, который выдерживали на воздухе 8 ч и сушили при 95 °C в течение 2-х дней. Получившийся композит обрабатывали 100 мл 15%-ной азотной кислоты при 70 °C в течение 7 ч. Осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой до нейтральных промывных вод и сушили в вакууме при 100 °C в течение 24 ч с получением твердого стеклообразного материала. Аналогично синтезировали 20Ф-4СФ, 30Ф-4СФ и 40Ф-4СФ, где объем раствора Φ -4CФ составлял 66, 114 и 177 мл, соответственно, а после добавления к нему щелочи общий объем получившегося раствора доводили до 103-107 мл за счет отгонки растворителя на роторном испарителе под высоким вакуумом при комнатной температуре.

Для получения образца 13сФ-4СФ с содержанием 13 % Ф-4СФ, к 40 мл 7,2% спиртового раствора Ф-4СФ добавляли 55 мл воды. Раствор силиката натрия получали растворением 32 г силиката натрия в 60 мл воды. Растворы смешивали и нагревали при 70-80 °С на роторном испарителе (10 мм рт. ст.) в течение нескольких минут для удаления спирта. После этого в смесь добавляли 25 мл 3,5 моль/л раствора HCl и нагревали при перемешивании до образования геля. Гель высушивали при 110 °С в течение суток. Полученный продукт измельчали и обрабатывали 15 %-ной азотной кислотой при 70 °С в течение 8 ч. Затем осадок фильтровали, промывали дистиллированной водой и сушили под вакуумом 8 ч при 100 °С (рисунок 3.5). Аналогично получены 20сФ-4СФ, 30сФ-4СФ и 40сФ-4СФ, только объем раствора Ф-4СФ составлял 66, 114 и 177 мл, соответственно.

64



Рисунок 3.5 – Схема синтеза мезопористого оксида кремния (2)

3.2.4 Оксидные катализаторы

3.2.4.1 Синтез сульфатированного мезопористого гамма-оксида алюминия



Рисунок 3.6 - Схема проведения синтеза мезопористого $s-Al_2O_3$

Схема синтеза сульфатированного мезопористого оксида алюминия (s-Al₂O₃) приведена на рисунке 3.6, для подготовки синтеза была модифицирована методика [147]. Раствор нитрата алюминия был получен растворением при интенсивном перемешивании и 40 °C навески нонагидрата нитрата алюминия в дистиллированной воде (рисунок 3.6). Triton X100 прибавляли в раствор Al(NO₃)₃ при перемешивании по каплям. При перемешивании и 40 °C полученную прозрачную смесь выдерживали 48 ч. Затем тонкой струйкой при перемешивании влили аммиак. Полученный белый осадок старили на протяжении 60 ч. После

отделения осадка центрифугированием, его промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции промывных вод на нитрат-ионы (отсутствие синего окрашивания с дифениламином).

Качество промывания очень важно, т.к. одним из продуктов реакции является нитрат аммония. Затем осадок сушили при 110 °C в течение 7 ч. Прокаливание осадка для образования γ-Al₂O₃ проводили при 600 °C. Сначала скорость подъема температуры до заданной составляла 1 °/мин и образец выдерживали в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры образец снова нагревали до 600 °C, но уже скорость нагревания составляла 10 °/мин, а время выдерживания – 6 ч.

На образец Al_2O_3 наносили 5 % по массе H_2SO_4 следующим образом. Навеску оксида алюминия массой 2,00 г заливали 2,5 мл раствором серной кислоты с концентрацией 0,4 моль/л. После того, как образец оксида выдержали в растворе H_2SO_4 при комнатной температуре 24 ч, растворитель отогнали на роторе при 100 °C в течение 20 мин. Образец нагрели со скоростью 1,67 °C/мин до 520 °C и выдержали при данной температуре 4 ч в воздушной атмосфере.

3.2.4.2 Синтез сульфатированного оксида циркония



Рисунок 3.7 – Схема проведения синтеза s- ZrO_2

Схема синтеза сульфатированного оксида циркония (s-ZrO₂) приведена на рисунке 3.7. ZrOCl₂·8H₂O массой 1,31 г растворили в 12 мл H₂O с получением 0,34 моль/л раствора (рисунок 3.7). Для синтеза была использована модифицированная методика [148]. По каплям при 50 °C и перемешивании в раствор добавили 0,3 мл концентрированного раствора аммиака до pH = 4 и

дополнительно 0,5 мл NH_{3конц} до pH = 7,9. Реакционную смесь перемешивали 3 ч, а затем старили также при 50 °C 12 ч. Твердую фазу промыли, отфильтровали и высушили при 110 °C в течение 36 ч. Осадок измельчили в агатовой ступке и залили 7 мл 0,5 моль/л раствором H₂SO₄. Выдержали смесь 2 ч при перемешивании при комнатной температуре, отфильтровали осадок, промыли водой и высушили при 110 °C 36 ч. Образец 4 ч выдерживали при 550 °C (скорость нагревания 1 °C/ мин) в атмосфере воздуха. Получили белый осадок SO₄/ZrO₂.

3.3 Активация катализаторов

Все катализаторы олигомеризации дициклопентадиена перед серией опытов подвергались предварительной подготовке – обжигу. Обжиг проводился по следующей программе: подъем температуры от комнатной до 550 °C со скоростью 2 °C/мин и выдержка при температуре 550 °C в течение 3 ч.

Катализатор гидрирования Pd/C подвергался восстановлению в токе водорода при температуре 400 °C в течение 4 ч. Нагрев до 400 °C производился со скоростью 200 °C/ч, выдержка при 400 °C в течение 4 ч в токе водорода. Расход водорода составлял 300 см³ на 1 г катализатора в час.

3.4. Физико-химические методы исследования материалов, носителей и катализаторов

Характеристики пористой структуры образцов определяли на анализаторе ASAP – 2010N и ASAP - 2020 (Micromeritics) по стандартной методике. Перед анализом образцы вакуумировали при 350 °C в течение 6 ч до давления 10^{-3} атм. Изотерму адсорбции – десорбции азота снимали при температуре минус 196 °C (77 К). Характеристики пористой структуры рассчитывали с использованием стандартного программного обеспечения прибора ASAP – 2010N и ASAP - 2020. Удельная поверхность была рассчитана по модели ВЕТ (Брунауэр–Эммет–Тэллер) при относительном парциальном давлении P/P_0 = 0,2. Общий объем пор и

распределение пор по радиусам был рассчитан по модели ВЈН (Баррет–Джойнер– Халенда) при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$.

<u>Анализ состава на поверхности материала</u> проводили методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с помощью прибора LAS – 3000, оснащенного фотоэлектронным анализатором с задерживающим потенциалом OPX-150. Для возбуждения фотоэлектронов использовано рентгеновское излучение алюминиевого анода (Al K α = 1486,6 эB) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Калибровку фотоэлектронных пиков проводили по линии углерода C 1s с энергией связи 285 эB.

<u>Термогравиметрический анализ</u> был выполнен на приборе SDTQ 600 TA Instruments в потоке воздуха. Навеску воздушно-сухого образца массой 20 - 50 мг помещали в корундовый тигель, который устанавливался на высокоточные весы внутри камеры нагревания. Кривые регистрировались при линейной скорости нагрева составляла 10 °C/мин в диапазоне 25-1000 °C. Запись и обработка кривых проводилась при помощи программного комплекса Universal Analysis.

<u>Анализ состава катализаторов</u> проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICPAES) на приборе Jobin Yvon с приставками JY-32 и JY-38, для чего образцы предварительно растворяли по стандартной методике в смеси HF, а также рентгено-флуоресцентным методом на приборе Spectroscan V с палладиевой трубкой.

<u>Выяснение упорядоченности пор в структуре</u> проводили методом дифракции рентгеновских лучей на малых углах. Рентгенограммы образцов мезопористых материалов были получены на приборе X'Pert PROPAN Alytical на платформе PW 3064/00 в монохроматизированном CuK_α излучении. Расчет значений межплоскостных расстояний d проведен по формуле $d = \lambda/2\sin\theta$, где θ – угол, соответствующий максимуму рефлекса.

Для <u>определения кислотности образцов</u> (количество кислотных центров, содержащихся в одном грамме катализатора) использовали методику кислотно-

основного титрования. Навеску образца массой 50 мг выдерживали при интенсивном перемешивании 4 ч в 5 мл 10 % водного раствора NaCl. После этого осадок отделяли от раствора фильтрованием и промывали его водой. Промывные воды собирали вместе с фильтратом и титровали 0,01000 моль/л раствором NaOH с использованием фенолфталеина в качестве индикатора.

Для <u>определения распределения кислотных центров и их силы</u> материалов использовался метод ТПД NH₃. Использовался прибор ChemiSorb 2750. По методике навеску образца 0,5 г прокаливали в токе сухого воздуха при температуре 550 °C в течение 1 ч, затем образец охлаждали и насыщали аммиаком в течение 30 мин. Слабосвязанный аммиак после этого отдували воздухом при температуре 100 °C. ТПД аммиака проводили до температуры 700 °C.

<u>Морфологию</u> используемых катализаторов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе LEO912 ABOMEGA6 увеличение 80-500 000х, разрешение 0,2-0,34.

<u>Молекулярную структуру</u> используемых катализаторов изучали с помощью твердотельного ЯМР. Эксперименты ЯМР твёрдого тела были проведены на приборе Varian Unity Inova AS 500. Образцы был помещён в 3.2 ZrO2 ротор и вращался в датчике со скоростью 15 кГц. Химический сдвиг отсчитывался относительно AlCl₃ раствора.

<u>Функциональные группы</u> катализаторов изучали методом ИКспектрометрии на приборе Nexus Nicolet в режиме пропускания с разрешением 2 см⁻¹. Образцы были приготовлены в виде таблеток с KBr. Спектры регистрировались без специальной термовакуумной обработки.

3.5 Тестирование катализаторов олигомеризации на проточной установке и установке с периодическим режимом работы

3.5.1 Тестирование катализаторов в олигомеризации децена-1

Для исследования активности полученных катализаторов проводили серию каталитических экспериментов в реакторах периодического действия и в проточной установке.

Каталитический эксперимент в реакторе периодического действия проводили при интенсивном перемешивании (500 - 600 об/мин) и нагревании (150 - 170 °C) в атмосфере азота. В колбу объемом 25 мл, снабженную обратным холодильником и термопарой помещали навеску катализатора массой 0,30 г (фракция 1,0 - 1,6 мм) и 3 мл децена-1. Температуру процесса контролировали с помощью термопары, время эксперимента составляло 1 - 8 часов.

использовании проточной установки При С неподвижным слоем катализатора, в стальной реактор диаметром 19 мм и высотой 125 мм, снабженный контролирующей термопарой, последовательно помещали 7,5 см³ кварца, 10 см³ катализатора (фракция 1,0 – 1,6 мм) и еще 7,5 см³ кварца. Реактор размещали в печь, снабженную термопарой и терморегулятором «Термодат». Сырьё с заданной скоростью подавали в реактор с помощью насоса Eldex A-30. Эксперименты проводили при температуре от 145 до 230 °C при избыточном давлении 0,1 атм и объемной среднечасовой скорости подачи сырья (ОССПС) от 1,1 до 2,1 мл децена-1 на 1 мл катализатора в час в течение 5 ч. Реакцию олигомеризации инициировали, приводя температуру реактора к температуре эксперимента в потоке децена-1 в течение периода примерно 1 ч. Образцы катализаторов (использовали фракция 1 – 1,6 мм) в случае необходимости прессовали с последующим измельчением.

3.5.2 Тестирование катализаторов в олигомеризации циклопентадицена

Для исследования активности катализаторов олигомеризации ЦПД проводили серию каталитических экспериментов в реакторах периодического действия. В качестве сырья использовали ДЦПД, так как при комнатной температуре ЦПД за несколько минут превращается в ДЦПД.

Каталитический эксперимент проводили в реакторе периодического действия при температуре (500 об/мин) и нагревании 150 °C в среде аргона при атмосферном давлении. В колбу объемом 25 мл, снабженную обратным холодильником, термопарой и постоянным доступом аргона, помещали навеску катализатора массой 0,25 г и 7 мл ДЦПД. Температуру процесса контролировали с помощью термопары, время эксперимента составляло от 7 до 24 часов.

Для изучения термической олигомеризации проводили серию экспериментов в периодическом режиме в автоклаве из нержавеющей стали объемом 15 мл в инертной атмосфере аргона (атмосферное давление) при постоянном перемешивании в интервале температур от 200 до 300 °C с временем выдерживания от 5 мин до 3 часов. Количество используемого сырья было постоянным в каждом эксперименте и составляло 5 мл.

Для всех случаев олигомеризат после опыта подвергался отделению от катализатора или тяжелых полимеров центрифугированием (3000 об/мин, 6 часов), а затем отгонке димера ЦПД на роторе под вакуумом 15 мм рт.ст. при температуре 100 °C в течение 8 ч. Отогнанный ДЦПД затем использовался вторично для получения олигомеров.

Гидрирование олигомеров (2 - 3 мл) проводили в периодическом режиме, в автоклаве из нержавеющей стали объемом 10 мл при давлении водорода 50 атм, температуре 135 °C и постоянном перемешивании 400 об/мин в течение 7 часов. Массовое соотношение катализатор/сырье составляло 1 к 5. После проведения реакции реактор охлаждали до комнатной температуры, после чего продукты реакции были отделены от катализатора центрифугированием (3000 об\мин, 4 ч).

3.6. Анализ состава продуктов олигомеризации

<u>Качественный и количественный анализ</u> жидких продуктов олигомеризации децена-1 проводили на приборе Varian 3400 с пламенно-ионизационным детектором. Разделение продуктов олигомеризации проводили на капиллярной колонке Petrocol (Supelco) 2887, 0,53 мм х 5 м, газ-носитель – гелий, программирование температуры для олигомеров децена-1 от 50 до 320 °C, для олигомеров ЦПД от 80 до 250 °C. Также продукты изучались на хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL. Компоненты пробы разделяли на капиллярной колонне с фазой SE-30 (30 м х 0,25 мм). Идентификацию продуктов проводили на основании сравнения их масс-спектров со спектрами соединений, имеющихся в библиотеки программы.

Оценку <u>кинематической вязкости и индексов вязкости</u> по ней олигомеров децена-1 производили согласно методикам ГОСТ 33-2000 и ГОСТ 25371-97. Кинематическую вязкость образцов определяли методом вискозиметрии на вискозиметре ВПЖ-2, термостатируемом в смеси глицерин-вода (80 % - 20 %) при температурах 40 и 100 °C. Из продуктов олигомеризации предварительно отгоняли децен-1.

<u>Структуру смесей олигомеров</u> децена-1 и ЦПД исследовали методами ¹Н и ¹³С ЯМР спектроскопии. Параметры для проведения анализов следующие: рабочая частота - 400 МГц (¹Н) и 100,6 МГц (¹³С), T = 303 К, растворитель - дейтерохлороформ. SW = 17 605 Hz, AQ = 0,93 s, FW = 125000 Hz, релаксационная задержка d1 – 1,4 с (¹H), 5 и 1 с (¹³С); для 13С ЯМР - подавление $\{^{1}H\}$ - ¹³С и с полным ядерным эффектом Оверхаузера, число накоплений - 9464 (d1 = 5c) и 1024 (d1 = 1c). При обработке спектров для коррекции базовой линии использовали режим с функцией сглаживания по установленным вручную точкам в связи с неприменимостью для таких объектов подпрограмм автоматической коррекции.
Энергетические характеристики гидрированных и негидрированных олигомеров циклопентадиена были измерены с помощью калориметра IKAC 200. Для этого в калориметрическую бомбу загружали в кварцевый тигель 1,0 г вещества, поднимали давление в бомбе до 30 атм с помощью кислорода, после чего бомбу погружали в установку. Эксперимент проводился автоматически в течение 10 минут с автоматической коррекцией по температуре помещения. Результатом измерения является теплота сгорания.

<u>Низкотемпературные характеристики</u> полученных олигомеров ЦПД были исследованы по стандартной методике: температура застывания – ГОСТ 20287-91.

4 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения олигомеров децена-1 и ЦПД в работе исследовали различные катализаторы: мезопористые алюмосиликаты, мезопористые силикаты, модифицированные Ф-4СФ, цеолиты, сульфатированные оксид циркония и оксид алюминия.

Синтез мезопористых катализаторов проводили, основываясь на литературных методиках, в которые были внесены изменения, касающиеся используемых реагентов, температуры синтеза, порядка прибавления реагентов, что позволило получить мезопористые материалы, обладающие требуемыми физико-химическими характеристиками.

Активность катализаторов изучали с помощью каталитических экспериментов в реакторе периодического действия и в проточном реакторе. Были изучены разнообразные факторы, влияющие на выход конечных продуктов: состав катализатора, температура реакции, время контакта. Полученные в процессе синтеза олигомеры исследовали различными аналитическими методами и сравнивали с результатами в существующих литературных данных.

4.1 Олигомеризация децена-1

4.1.1 Получение катализаторов

Была изучена литература по олигомеризации децена-1 и других α -олефинов для определения оптимальных условий проведения экспериментов и состава каталитических систем. В качестве перспективных катализаторов была получена серия катализаторов на основе мезопористых алюмосиликатов или силикатов, и раствора перфторированного сополимера Φ -4C Φ , отечественного аналога нафиона. Каталитические эксперименты проводили в реакторе периодического действия и в реакторе с неподвижным слоем катализатора проточного типа при различных температурах и времени контакта. Были проанализированы данные активности полученных катализаторов и предложен наиболее эффективный

способ олигомеризации децена-1 для получения высококачественного синтетического масла ПАОМ.

4.1.1.1 Получение и физико-химические свойства мезопористых алюмосиликатов, модифицированных Ф-4СФ

Мезопористые алюмосиликаты, как и цеолиты, обладают кислотными центрами Бренстеда и Льюиса. Количество и сила кислотных центров может быть оценена аналитическими методами, используемыми в случае цеолитов, например, методом адсорбции пиридина. Для синтезированных алюмосиликатов Al-HMS и Al-MCF (при соотношении Si/Al (at.) = 10) с ростом содержания алюминия мезопористых алюмосиликатов кислотность увеличивается (возрастает количество как бренстедовских, так и льюисовских кислотных центров), однако одновременно с этим несколько снижается их термическая устойчивость [149]. Дополнительно увеличить кислотность алюмосиликатов можно путём обработки полученных материалов различными соединениями [150]. Наличие достаточно сильных кислотных центров определяет активность мезопористых материалов в таких реакциях, как олигомеризация, крекинг углеводородов, изомеризации, и др. [151-152].

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).

Для получения катализаторов на основе алюмосиликатов были приготовлены два типа катализаторов Al-HMS и Al-MCF. Все образцы исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии, для них определены характеристики пористой структуры, а также кислотность методом кислотно-основного титрования. Данные о составе образцов Al-HMS и Al-MCF, полученные методом атомно-адсорбционной спектрометрии (таблица 4.1), свидетельствуют о том, что атомное соотношение Si/Al в полученных материалах практически соответствует мольному соотношению источников Si и Al, взятых для синтеза. Следует отметить, что образцы получены с количественным выходом в расчете на взятые соединения кремния и алюминия.

Как видно из таблицы 4.1, удельная поверхность образца Al-HMS в 2 раза превышает удельную поверхность Al-MCF, а средний диаметр пор – в 3 раза. На рисунке 4.1 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для образцов Al-HMS и Al-MCF, наличие петли гистерезиса на которых свидетельствует о том, что полученные материалы относятся к классу пористых и так как P/P_o>0,4, то в порах происходит капиллярная конденсация. Согласно номенклатуре IUPAC обе изотермы относятся к IV типу, что характеризует эти материалы как мезопористые [153].

Таблица 4.1 – Характеристики пористой структуры и состав образцов мезопористых алюмосиликатов

Образец	Si/Al	D _{пор ср.} , нм	$V_{nop}, cm^3/\Gamma$	S _{уд.} , м ² /г
Al-HMS	10	2,5	0,92	973
Al-MCF	10	7,0	1,25	496



Рисунок 4.1 - Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота образцов Al-HMS (a) и Al-MCF (б)

Образцы имеют узкое распределение пор по размерам (рисунок 4.2). Как видно на рисунке 4.2, в структуре материала Al-MCF выделяются широкие каналы с размером от 30 до 50 нм, также имеются существенно более узкие поры размером менее 10 нм в диаметре, что говорит о бимодальной структуре полученного материала. Al-HMS отличается от Al-MCF меньшим размером пор и большей структурной однородностью.



Рисунок 4.2 - Распределение пор по размерам в образце Al-HMS (a) и Al-MCF (б)

Значения пористо-поверхностных характеристик образцов хорошо согласуются с приведенными в литературе данными для этих типов алюмосиликатов [80, 83].

Микрофотографии (рисунок 4.3) полученных образцов Al-HMS и Al-MCF типичны, для данных типов структурированных алюмосиликатов, приведенных в [154] и [155], соответственно. На рисунке 4.3 представлены результаты просвечивающей электронной микроскопии образцов Al-HMS и Al-MCF, на которых видно, что наноразмерные частицы указанных материалов четко структурированы, причем размер частиц Al-HMS меньше, чем у Al-MCF. О наличии ближнего порядка в упаковке структуры Al-HMS свидетельствует рентгенограмма (рентген на малых углах), в котором присутствует пик, соответствующий межплоскостному расстоянию свыше 20 Å (рисунок 4.4).



Рисунок 4.3 - Микрофотографии образцов Al-HMS (a) и Al-MCF (б).



Рисунок 4.4 – Рентгенограмма малоуглового рассеяния синтезированного образца Al-HMS

Для увеличения кислотности используемых алюмосиликатов использовали наиболее перспективный в данном случае сверхкислотный полимер, типа нафион, представителем которого является отечественный полимер типа Φ -4C Φ . Нанесение на заранее приготовленный материал (мезопористый алюмосиликат) полимера Ф-4СФ из раствора проводилось с последующим обменом имеющихся в структуре полимера катионов натрия на ионы водорода с помощью азотной Полимер Φ-4CΦ кислоты. был нанесен пропиткой на мезопористые алюмосиликаты из расчета 40% полимера на массу алюмосиликата. Полученные образцы с нанесенным Ф-4СФ по данным ПЭМ отличаются от исходных алюмосиликатов тем, что их частицы в большей степени агломерированы. Это связано с тем, что 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.

4.1.1.2 Получение и физико-химические свойства мезопористого оксида кремния, модифицированного Ф-4СФ

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 в процессе его синтеза. Для синтеза включающего структуру перфторированный силикагеля, В сополимер, использовали силикат натрия или тетраэтоксисилан в качестве источника кремния (таблица 4.2). Несмотря на то, что каталитическая активность чистого оксида кремния характеризуются очень слабыми кислотными свойствами, введение в его структуру сверхкислотного полимера приводит к тому, что полученные материалы обладают достаточно сильными кислотными свойствами и проявляют заметную каталитическую активность в реакциях олигомеризации.

79

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

Таблица 4.2 – Шифр синтезированных образцов, содержащих Ф-4СФ в матрице оксида кремния

Наилучшие результаты С точки зрения оптимального сочетания стабильности и активности каталитической системы обеспечивает закрепление Φ -4C Φ перфторированного полимера типа на силикагеле С развитой поверхностью с использованием золь-гель метода. Закрепление осуществляется за счет его включения в структуру образующегося в результате гидролиза кремнийсодержащего предшественника SiO₂, при этом размер пор оксида кремния существенно меньше, чем размер самого полимера.

Процесс формирования катализатора основан на гидролизе кремнийсодержащего соединения в водном или водно-спиртовом растворе Ф-4СФ с образованием геля кремнезема. Образование геля протекает по механизму поликонденсации силиката натрия (Na₂SiO₃) или тетраэтоксисилана (Si(OEt)₄) в кислой или щелочной средах в процессе их гидролиза (2-4):

$$3H_2O + Na_2SiO_3 \longrightarrow Si(OH)_4 + 2 NaOH$$
 (2)

 $Si(OEt)_4 + 4 H_2 \longrightarrow Si(OH)_4 + 4 EtOH$ (3)

$$nSi(OH)_4 \longrightarrow (n-m)Si(OH)_4 - m(SiO_2) + 2mH_2O$$
(4)

Примерная структура геля кремнезема представлена на рисунке 4.5. Первичные частицы золя размером примерно 2-20 нм в процессе сушки формируют структурную сетку из связанных между собой сферических частиц (рисунок 4.5). С увеличением числа частиц и образованием прочных связей между ними образуется жесткий кремний-кислородный каркас. Мицеллы и агрегаты полимера, находящиеся в растворе, фиксируются при образовании геля между указанными частицами, и в процессе сушки оказываются внутри полостей каркаса. Поскольку поры представляют промежутки между частицами, их размер определяется размером частиц силикагеля. Так как такой размер существенно ниже, чем даже мономолекулярные мицеллы полимера, последний закрепляется внутри материала [156].



Рисунок 4.5 – Структура геля кремнезема

В промежуточном твердом продукте полимер находится в натриевой форме. Для перевода его в кислую форму и удаления возможных примесей и остатков органических растворителей и веществ необходима обработка раствором азотной кислоты (5), так как находясь в солевой форме, кислотные катализаторы не проявляют активности:

$$-(CF_2-CF-(CF_2-CF_2)_m)_n - HNO_3 - (CF_2-CF-(CF_2-CF_2)_m)_n - HNO_3 - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - HNO_3 - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - (CF_2-CF-(CF_2)_m)_n - (CF_2-CF-$$

На рисунке 4.6 представлены результаты анализа методом ПЭМ полученных катализаторов на основе силиката натрия и тетраэтоксисилана. Как видно из данных электронной микроскопии (ПЭМ) (рисунок 4.6), увеличение количества полимера вплоть до 40 % не ведет к существенным изменениям морфологии полимера.





В

а

Г

Рисунок 4.6. Микрофотографии материалов $13\Phi-4C\Phi$ (a), $13c\Phi-4C\Phi$ (б), 40Φ -4*СФ* (в) и 40*с*Ф-4*СФ* (г).

Видно, что при использовании тетраэтоксисилана (рисунок 4.6 а, в) происходит образование характера структур дендридного на основе наноструктурированных частиц оксида кремния небольшого размера – от 2 до 5 нм. Соответственно, частицы и агрегаты полимера, включенного в структуру материала, имеют небольшой размер. Структура материала на основе силиката натрия (рисунок 4.5 б, г) содержит значительно бо́льшие 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 СО2, попадающего в реакционную смесь из

окружающей среды, 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. Следует отметить, что эти побочные процессы, протекающие при гидролизе, не дают возможности получить достаточно хорошо воспроизводимые результаты при синтезе композитов и существенно осложняют возможности как по контролю, так И по воспроизведению свойств материала.

Количество введенного полимера для всех образцов, определенное с использованием кислотно-основного титрования и РФЭС (рисунок 4.6, таблица 4.3), а также термогравиметрии (таблица 4.3, рисунок 4.7), указывает на количественный переход кремния и сополимера Φ -4CФ из раствора в твердую фазу. Содержание компонентов в твердой фазе с высокой точностью совпадает с расчетным для катализаторов, полученных на основе как тетраэтоксисилана, так и силиката натрия. РФЭС позволяет оценить содержание полимера путем оценки отношения интенсивностей пиков, соответствующих по энергии связей фтору и кремнию (рисунок 4.7). Наличие трех типов сигналов для фтора и двух для углерода характерно для перфторированного полимера типа Φ -4CФ. Отношение поверхностных концентраций атомов фтора и кремния позволяет оценить концентрацию полимера на поверхности – она существенно выше, чем расчетная, что свидетельствует о наличии агрегатов полимеров (для 13Ф-4СФ отношение C/Si = 0,68, F/Si = 1,3).

Термогравиметрический анализ позволяет наиболее точно определить содержание полимера по потере массы при его разложении (рисунок 4.8). В интервале до 200 °C из состава композита удаляется вода, которая была прочно закреплена на поверхности образца и не была удалена при его выдерживании при 100 °C под вакуумом. Для образца 40Ф-4СФ на эту воду приходится 2,5 мас. %. При температуре выше 250 °C начинается разложение перфторированного сополимера из состава композита. Разложение сопровождается экзотермическим эффектом на кривой ДТА, что характерно для сгорания органической части в

83

воздушной среде. Суммарная убыль массы на двух этапах соответствует убыли массы на 42,5 %. Таким образом, содержание полимера в композите составляет 40 %, что подтверждает полное включение полимера из раствора в состав композита в процессе его синтеза.





Рисунок 4.7 – РФЭС спектры композита 13Ф-4СФ

Образец	Теор. сод., %	Содержание по ТГА, %	Teop. 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
40Φ-4CΦ	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
40cΦ-4CΦ	40	42	0,7	0,73	0,39

Таблица 4.3 – Содержание полимера в образцах композитов и их обменная емкость



Рисунок 4.8 – Термогравиграмма образца композита 40Ф-4СФ. ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы, ДТА – кривая дифференциального термическогоанализа, ДТГ – скорость убыли массы

Данные по обменной емкости по ионам H+ для катализаторов (таблица 4.4) совпадают с эквивалентной массой полимера в растворе. Более низкие значения объемной емкости для материалов на основе силикатов свидетельствуют об уменьшении доступности кислотных центров.

Данные по площади поверхности и пористости полученных материалов приведены в таблице 4.4. Для образца 13Ф-4СФ (рисунок 4.9а), представлена изотерма адсорбции-десорбции азота, наличие петли гистерезиса на которой свидетельствует о том, что полученный материал относится к классу мезопористых, согласно номенклатуре IUPAC. На рисунке 4.96 представлено распределение пор по размерам, как видно образец 13Ф-4СФ имеет широкое распределение пор по размерам.

Образец	Кислотность,	Площадь	Объем	Диаметр
	ммоль $\operatorname{H}^+\!/\Gamma$	поверхности,	пор, см ³ /г	пор, нм
		M ² /Γ		
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

Таблица 4.4 – Характеристики образцов, содержащих перфторированный полимер Ф-4СФ в матрице оксида кремния

Площадь поверхности полученных композитов и объем пор падают с ростом количества полимера, нанесенного на композит (рисунок 4.10). Величина площади поверхности для композита на основе силиката натрия с содержанием полимера 13 % оказалась меньше, чем для материала на основе тетраэтоксисилана (рисунок 4.10). Особенно резкое относительное падение наблюдается при переходе от композита, содержащего 20 % полимера к композиту, содержащему 30 % полимера (рисунок 4.10). Средний объем пор катализатора постепенно уменьшается, по-видимому, из-за увеличения содержания полимера, занимающего свободный объем (рисунок 4.10 – 4.12).



Рисунок 4.9 – Изотерма адсорбции-десорбции (a) и распределение пор по размерам (б) для образца 13Ф-4СФ

Данные ИК-спектроскопии композита 40Ф-4СФ представлены на рисунке 4.13. Отчетливо видны фрагменты, соответствующие связям фтор-углерод. На рисунке представлен - ИК спектр образца 40Ф-4СФ. Наиболее интенсивная полоса 1075 см⁻¹ принадлежит SiO₂, при этом она незначительно сдвинута

по сравнению со спектром чистого SiO₂ (1098 см⁻¹). Это происходит из-за сильного наложения сразу нескольких полос в этой области Si-O-Si (SiO₂), C-F и S=O (полимер Φ -4C Φ). Полоса 1394 см⁻¹ принадлежит аниону -NO₃ -, что говорит об остаточном содержании азотной кислоты, которая использовалась для перевода композита в кислую форму. Судя по слабым полосам в области 600-700 см⁻¹, полимер находится в кислой форме, а полосы от S=O связей сильно сдвинуты в сторону длинных волн. Это может происходить как из-за неполной компенсация полос от SiO₂, так и, вероятнее всего, вследствие взаимодействия (ассоциация) групп SO₃H с кислыми центрами SiO₂. Нельзя также исключить и водородное связывание между атомами фтора и кислыми протонами в SiO₂, что выдвинутое нами предположение 0 подтверждает снижении активности катализаторов в исследованных реакциях. В спектре проявляются полосы от H₂O $(1680 \text{ см}^{-1} - \text{деформационные колебания HOH}).$



Рисунок 4.10 – Зависимость площади поверхности получаемых композитов от содержания полимера



Рисунок 4.11 – Зависимость объема пор получаемых композитов от содержания полимера



Рисунок 4.12-Зависимость среднего размера пор от содержания полимера



Рисунок 4.13 – ИК-спектр образца катализатора 40Ф-4СФ

Для определения структуры катализаторов 40Ф-4СФ и 40сФ-4СФ был проведен анализ методом твердотельного ЯМР. Для данных образцов катализаторов были получены спектры ¹H MAS NMR, ¹⁹F MAS NMR и ²⁹Si MAS NMR. Как видно на рисунке 4.14 спектры ¹H MAS NMR двух образцов различны, что, по-видимому, связано с различной формой внедрения сополимера, так как исходный оксид силиката не имеет протонных сигналов. Образец катализатора, приготовленный на основе тетраэтилортосиликата, в спектре имеет два интенсивных сигнала и один сигнал очень малой интенсивности. В спектре образца, приготовленного на основе силиката натрия, имеется один интенсивный сигнал с широким плечом. Малая ширина сигналов указывает на то, что протоны могут находиться в динамическом объеме. Вероятно, для образца 40Ф-4СФ кроме протона сульфокислоты сополимера, сигнал дают группы –ОН, которые также внедрялись в решетку кремнезема, понижая тем самым каталитическую активность композита.



Рисунок 4.14 – Спектр ¹ H MAS NMR образцов 40 Φ -4С Φ и 40с Φ -4С Φ .



Рисунок 4.15 – ЯМР спектры фтора образцов 40Φ - $4C\Phi$ и $40c\Phi$ - $4C\Phi$.

Как видно на рисунке 4.15 и 4.16 спектры ¹⁹F MAS NMR и ²⁹Si MAS NMR практически идентичны для двух образцов, несмотря на отличающийся источник кремния, и являются характерными для оксида кремния с перфторированными группами. Как мы видим на рисунке 4.15, что имеются сдвиги CF₃, CF₂, OCF₂, $-(CF_2)_n$ -, CF, имеющие величины -84, -118, -81, -123, 142 м.д. соответственно. По интегральной интенсивности сигналов можно оценить относительное количество структурных групп, как мы видим степень фторированности обоих образцов одинакова. На спектрах ЯМР ²⁹Si (рисунок 4.15) наблюдается широкая интенсивная линия (15 м.д.) с химическим сдвигом -112 м.д., предположительно являющаяся сигналом SiO₂, образовавшегося в процессе синтеза, что говорит об

одинаковом состоянии оксида в кристаллической структуре двух композитов – 40Ф-4СФ и 40сФ-4СФ.



Рисунок 4.16 – ЯМР спектры кремния образцов 40Φ - $4C\Phi$ и $40c\Phi$ - $4C\Phi$.

Каталитическая активность полученных материалов (мезопористых алюмосиликатов, так и оксида кремния, модифицированных Ф-4СФ) изучали в реакции олигомеризации децена-1 для получения ПАОМ.

4.1.2 Исследование активности катализаторов олигомеризации децена-1

Для исследования активности катализаторов олигомеризации децена-1 эксперименты проводили как в реакторе периодического действия, так и в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении.

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 (рисунок 4.17) 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.



Рисунок 4.17 - Схема проточной установки олигомеризации олефинов

4.1.2.1 Мезопористые алюмосиликаты, модифицированные Ф-4СФ

По результатам каталитического эксперимента в реакторе периодического действия установлено, что нанесение 5-20 % полимера Ф-4СФ на Al-MCF не дает ожидаемых результатов в олигомеризации децена-1 (таблица 4.5). 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 %. В таблице 4.5 для сравнения также представлены ланные олигомеризации на немодифицированных алюмосиликатах – Al-HMS и Al-MCF. Как видно (таблица 4.5), без нанесенного сополимера конверсия не превышает 47 %, что существенно ниже конверсии для катализатора, полученного при модификации 40 % Ф4-СФ (конверсия достигает 90 %). В качестве катализатора сравнения _ аналога мезопористых алюмосиликатов – был также 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.

Аналогичные результаты были получены и для нанесенного Ф-4СФ на Al-HMS. Конверсия децена-1 в реакторе периодического действия за 3 ч при 160 °С на катализаторе, содержащем 40 % Ф-4СФ на Al-MCF, достигла 90 % с выходом 71 % димеров, 16 % тримеров и 3 % тетрамеров (таблица 4.5). Еще большую каталитическую активность продемонстрировал 40 % Ф-4СФ/Al-HMS (таблица 4.5), выход тетрамеров на котором превышает 20 %.

Катализатор	Конверсия,	Выход, мас. %		
	мас. %	Димеры	Тримеры	Тетрамеры
Al-MCF	47	34	66	-
5%Ф-4CФ/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

Таблица 4.5. Значения конверсии децена-1 и выход олигомеров в реакторе периодического действия

Для кинетического исследования олигомеризации с использованием композита, показавшего наилучшие результаты при 160 °C, была уменьшена температура до 150 °C, причем временя проведения эксперимента было увеличено до 7 ч (рисунок 4.18). Как видно при этой температуре за 3 ч конверсия децена-1 немного ниже (71 %), чем при 160 °C (90 %), что подтверждает необходимость проведения эксперимента при более высокой температуре. Однако видна зависимость изменения конверсии со временем и максимальная достигается уже за 5 ч и составляет 82 %. Как видно на рисунке 4.18, 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. Более того, при данной температуре (150 °C) в реакторе периодического типа

содержание тетрамеров даже при длительном времени контакте не выше 4 мас.%. Данный кинетический эксперимент показал целесообразность проведения эксперимента при 3 ч, так как в смеси образуется существенное количество тримеров, однако температура проведения процесса должна быть выше, для достижения более высокой конверсии (90 %). Также можно отметить, что после 7 ч процесс приходит в равновесие и конверсия выходит на постоянный уровень 82 %.



Рисунок 4.18 - Зависимость от времени конверсии децена-1 в реакторе периодического действия с использованием 40% Ф-4СФ/Al-HMS

Для катализаторов, показавших наилучшую конверсию в реакторе периодического действия (таблица 4.5), были проведены серии испытаний в Испытания, проведенные проточном реакторе. В проточных условиях. 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. В частности, для 40 % Ф-4СФ/Al-MCF при температуре 175 °С и ОССПС (объемной среднечасовой скорости подачи сырья) равной 1,8 ч⁻¹, конверсия децена-1 составляла 70 % с селективностью по отношению к димерам 49 %, к тримерам 17 % и к тетрамерам 4 % (таблица 4.6). В тех же 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 (таблица 4.6). Наибольшую активность этот катализатор проявил при температуре 175 °C и ОССПС = 1,2 час⁻¹. При данных условиях в олигомеризате содержится 9 % тетрамеров, что позволяет получать продукт с хорошими вязкостными свойствами.

Таблица 4.6 - Значения конверсии децена-1 и выхода олигомеров, полученные в проточном реакторе

Катализатор	Температура,	OCCIIC,	Конверсия,	Выход, %		
	°C	час	%	Димеры	Тримеры	Тетрамеры
40% Ф-4СФ/ Al-MCF	175	1,8	70	49	17	4
40% Φ-4CΦ/	175	1,8	73	47	21	5
AI-HMS	175	1,2	83	48	26	9

Для 40% Ф-4СФ/АІ-НМЅ, показавшем наиболее высокие значения конверсии при олигомеризации децена-1, также была исследована зависимость конверсии олефина от объемной скорости подачи сырья при температуре 175 °С (таблица 4.7, рисунок 4.19), при которой были получены хорошие данные в реакторе периодического типа. Как мы видим на рисунке 4.19, оптимальная объемная скорость подачи сырья составляет 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 (таблица 4.8, рисунок 4.20). Было принято во внимание время выхода на режим и достижения требуемой температуры в реакционной зоне с катализатором, поэтому конверсия приводится через 8 ч после изменения показателей процесса.

Объемная скорость. ч ⁻¹	Конверсия, мас.%					
r i r i r i r i r i r i r i r i r i r i	Общая	Димеры	Тримеры	Тетрамеры		
0,5	70	42	21	7		
0,9	73	44	21	8		
1,0	77	45	24	8		
1,2	83	48	26	9		
1,3	79	45	24	10		

Таблица 4.7 – Олигомеризация децена-1 на катализаторе 40 % Ф-4СФ/ Al-HMS в проточном реакторе при температуре 175 °C



Рисунок 4.19 – Зависимость конверсии олигомеризации децена-1 от объемной скорости подачи сырья (ОСПС) при T = 175 °C

Как видно на рисунке 4.20 максимум конверсии (83 %) наблюдается при 175 °C, при увеличении температуры происходит резкое падение конверсии, сопровождаемое крекингом олигомеров с образованием большого количества димеров.

Таким образом, катализаторы 40 % Ф-4СФ/АІ-МСГ и 40 % Ф-4СФ/АІ-НМЅ показали высокую активность в процессах олигомеризации децена-1, что позволяет судить об оптимальном распределении кислотных центров перфторированного полимера типа Ф-4СФ на алюмосиликатах [157].

	·						
T. °C	Конверсия, мас. %						
7 -	Общая	Димеры	Тримеры	Тетрамеры			
115	47	37	9	1			
130	53	37	14	2			
145	83	48	26	9			
150	70	46	20	4			
160	47	37	9	1			
175	83	48	26	9			
190	78	47	21	6			
195	47	37	9	1			

Таблица 4.8 – Олигомеризация децена-1 на катализаторе 40 % Ф-4СФ/ Al-HMS в проточном реакторе при 1,2 ч⁻¹



Рисунок 4.20 - Зависимость конверсии олигомеризации децена-1 от температуры при ОСПС = 1,2 ч⁻¹

4.1.2.2 Мезопористый оксид кремния, модифицированный Ф-4СФ

Результаты олигомеризации децена-1 на каталитических системах на основе модифицированных Ф-4СФ мезопористого оксида кремния в реакторе периодического действия при температуре 160 °C в течение 8 ч представлены в таблице 4.9. 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. При этом образование тетрамеров фиксируется только для образцов, полученных с использованием тетраэтоксисилана.

Таблица 4.9 - Результаты олигомеризации децена-1 в реакторе периодического действия

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	_

Удельная каталитическая активность указанных 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 (таблица 4.9).

Согласно данным, представленным в таблице 4.4. для композитов на основе $Si(OEt)_4$ и Na_2SiO_3 , объем пор уменьшается с увеличением количества полимера, что, по-видимому, напрямую влияет на доступность и количество активных

кислотных центров, находящихся на внешней поверхности и вблизи пор, отвечающих за олигомеризацию. Поверхностные центры более доступны, по сравнению с центрами, лежащими в глубоких слоях, а также более активны [157]. 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.

Одним из важнейших товарных свойств ПАО-масел является вязкость и индекс вязкости. Чем выше степень олигомеризации, тем большую вязкость имеют продукты и тем более высокую стоимость. На основании этого наибольший интерес представляет олигомеризация децена-1 на катализаторе 40Ф-4СФ в реакторе периодического типа, для которого содержание тримеров и тетрамеров в олигомеризате составляло 24 и 18 %, соответственно при конверсии близкой к 90 %.

Кинетические данные по олигомеризации на образце 40Ф-4СФ приведены в таблице 4.10. Для указанного катализатора наблюдается постепенный рост доли тетрамеров и тримеров, и несколько уменьшается доля димеров. Увеличение времени реакции в реакторе периодического действия ведет к росту конверсии, после 7 - 8 ч реакции выход тетрамеров практически не растет. 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.

При проведении реакции с уменьшенным количеством катализатора и при меньшей температуре (150 °С против 170 °С в таблице 4.11), наблюдалось существенное падение доли тримеров в продуктах реакции вне зависимости от

100

времени процесса. Тенденция роста лишь конверсии при увеличении времени также легко прослеживается (таблица 4.11).

Таблица 4.10 – Олигомеризация децена-1 на образце 40Ф-4СФ в реакторе периодического действия при 160 °С, зависимость от времени контакта

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

Таблица 4.11 – Олигомеризация децена-1 на образце 40Ф-4СФ в периодическом реакторе при 150°С, зависимость от мас. % содержания катализатора

Катализатор	Mac. %	Время, ч	Конверсия	Димеры	Тримеры	Тетрамеры
40Ф-4СФ	3	8	73	61	11	1
40Ф-4СФ	3	10	82	75	11	1
40Ф-4СФ	10	12	89	63	24	2

Полученные катализаторы были испытаны в проточной системе 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. %.

Испытания в проточной системе 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 (рисунок 4.21). 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 увеличивается размер частиц активного полимера. Об этом свидетельствует

некоторое уменьшение выхода тримера как продукта реакции с ростом температуры и увеличение селективности по димерам. Отметим, что такого рода эффект довольно часто встречается при использовании полимеров в качестве компонентов каталитических систем.



Рисунок 4.21 - 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)

Данные по зависимости конверсии децена-1 и селективности при различных объемных скоростях (данные усреднены за время работы 5 ч) после выхода на стационарный режим и температуре 160 °С приведены на рисунке 4.22. 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.





Рисунок 4.22 - Зависимость конверсии (а) и селективности (б) процесса от объемной скорости подачи сырья олигомеризации децена-1 на катализаторе 40Ф-4СФ при 160 °C (данные усреднены за время работы 5 ч)

При температуре 195 °С (рисунок 4.23) наблюдается схожая зависимость – некоторый рост конверсии с ростом скорости. Затем происходит существенное уменьшение выхода продукта при уменьшении селективности по тримерам. Выход стабилизируется на уровне 20–25 % при высоких объемных скоростях, причем селективность по тримерам и тетрамерам также проходит через максимум при объемных скоростях 0,4 – 9 ч⁻¹. Видимо, именно в указанных условиях наблюдается оптимальное соотношение скорости олигомеризации и скорости десорбции с внешней поверхности частиц катализатора.





б)

Рисунок 4.23 - Конверсия децена-1 в проточной системе при 195 °С при различных объемных скоростях (а) и селективность олигомеризации (б) на катализаторе 40Ф-4СФ (данные усреднены за время работы 5 ч)

Существенно, что при повторном использовании систем, содержащих полимер Ф-4СФ, происходит некоторое уменьшение конверсии, а в продуктах – рост доли димера, что согласуется с предположением постепенной блокировки поверхности катализатора. Как видно из данных таблицы 4.10 и рисунков 4.24 и 4.25 при 150 °C образуется значительное количество тримеров и тетрамеров. Далее эта доля несколько уменьшается.

Следует отметить, что наблюдается своеобразная «стабилизация» в поведении катализатора, когда данные после последующих циклов становятся идентичными. Количество образующихся тримеров и тетрамеров оказывается существенно выше при проведении реакции при температуре 150 °C, а уменьшение их доли при этой температуре оказывается несколько меньше.

Таблица 4.10 – Олигомеризация децена-1, 150°С, 10мас. % 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

Действительно в таблице 4.10, при 150 °C катализатор на втором и третьем цикле дает 17-19 % тримеров и около 11 % – тетрамеров. Конверсия к третьему циклу составляет 77 против 88 %. При 180 °C конверсия децена (рисунок 4.24) практически остается неизменной. Однако существенно изменяется распределение олигомеров. Для катализатора, содержащего 40 % полимера, на третьем цикле образуется лишь 10 % тримера, а при проведении эксперимента при 190 °C, количество тримера оказывается близким к нулю (рисунок 4.25). При этой температуре катализаторы после нескольких циклов использования позволяли получать исключительно димеры децена-1 с конверсией, близкой к количественной.



Рисунок 4.24 – Олигомеризация децена-1 на катализаторе 40 Φ -4С Φ , 180°, 9 ч

Серии экспериментов при повторном использовании каталитических систем показали, что тетрамеры образуется только во-втором цикле при 180 °С, при дальнейшем увеличении температуры образуются только тримеры, что не позволяет использовать данные катализаторы для получения высококачественных ПАОМ после многократной регенерации.



Рисунок 4.25 – Олигомеризация децена-1 на катализаторе 40Ф-4СФ, 190 °С, 9 ч.

Таким образом, была изучена олигомеризация высших α-олефинов на примере децена-1 в присутствии гетерогенных катализаторов, представляющих собой перфторированный сополимер с сульфогруппами марки фторопласт Ф-4СФ, включенный в матрицу наноструктурированного 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 различных α-олефинов.

107

4.1.3 Изучение свойств полученных продуктов

Активность любого катализатора 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 олигомеризация децена-1 для получения олигомеров, которые впоследствии можно гидрировать на стандартных катализаторах С получением продуктов, которые ПО характеристикам будут близки к высококачественным синтетическим маслам – ПАОМ. Для определения качества получаемых продуктов использовали газожидкостную хроматографию, хромато-масс-спектрометрию, методы ЯМР, ¹Н и ¹³С, определяли вязкостные характеристики по ГОСТ. Полученные значения были сравнены с известными литературными данными. Методики анализа продуктов различных катализаторах схожи, поэтому превращения на результаты представлены в одной главе.

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% в реакторе периодического действия при 160 °C за 8 часов (страница 99). Перед испытаниями из олигомеризата предварительно отгоняли децен-1. После отгонки состав образца для анализа представлен в таблице 4.11:

Образец	Тримеры, мас.%	Тетрамеры, мас.%
СФП	57	43

Таблица 4.11 - Состав продуктов олигомеризации для анализа характеристик

ЯМР олигомеров децена-1

Анализ смесей олигомеров – СФП (таблица 4.11), полученных олигомеризацией высших олефинов представляет значительные трудности из-за образования серий изомеров как из терминальных олефинов, так и изомерных
олефинов, образующихся в результате реакции. Так, при олигомеризации децена-1 с образованием лишь димеров и тримеров без изомеризации субстрата образуется уже семь изомеров [92]. Также если учесть, что из децена-1 возможно образование 4 изомеров с различным положением двойной связи, то с учетом возможных реакций указанных изомеров и различного расположения двойных связей в продукте высока вероятность образования большого числа продуктов с высокими температурами кипения, идентификация которых затруднена.

Для установления структуры образующихся олигомеров с учетом того, что степень олигомеризации высших олефинов не превышает пяти, наиболее полезным является использование ЯМР спектроскопии.

Данный метод позволяет определить:

- долю продуктов, образующихся из изомерных алкенов с различным положением двойной связи;

- количество и характер двойных связей в образующихся продуктах;

- степень разветвленности образующихся продуктов.

Следует отметить, что для идентификации соответствующих структурных фрагментов используются в совокупности методы ¹Н ЯМР и ¹³С ЯМР спектроскопии [135].

На рисунках 4.26 и 4.27 приведены спектры ¹Н и ¹³С для олигомеров, полученных на мезопористых силикатах – образец СФП.

В спектрах ¹Н ЯМР олигодеценовых фракций (рисунок 4.26) присутствует значительный по интенсивности пик метильной группы протонов при 0.8 м.д., сигнал, соответствующий метиленовым группам при 1.2 м.д., широкий пик при 1.9 м.д. и группа пиков олефиновых протонов между 4.3 и 5.3 м.д. Для смеси димеров-тетрамеров характерна группа слабых пиков при 1.3 и 1.5 м.д. Между этими сигналами интенсивность пиков мала. Мультиплеты олефиновых протонов расположены в диапазонах 5.2- 5,4 м.д., 4.9-5.2 м.д. и 4.6-4.9 м.д. Эти сигналы следует приписать -CH=CH-, >C=CH-, >C=CH₂ группам. Широкий пик при 1.9 м.д. соответствует CH₂ группам при двойным связях, а пики в области при 1.3-

1.5 м.д. соответствуют метиленовым группам, связанным с >C=CH-, а при 1.5 с -CH=CH- группой через одну метиленовую группу [158, 159]

20-03-2013; CCCC3(); TE=33; 1H-WUR; sample C+7; edded 200 mid CCCC3;;



Рисунок 4.26 - ¹ H спектр олигомеров децена-1 – образец С $\Phi\Pi$

В спектрах ¹³С ЯМР олигодеценовых фракций (рисунок 4.27) присутствуют прежде всего, интенсивные пики, соответствующие метильным и метиленовым группам. Метильные группы в области 13.5-14.2 м.д. соответствуют метильным углеродам для бутильной и больших по длине цепям. Присутствие полос при 10.5-11.5 м.д. демонстрирует наличие метильных групп этильных заместителей. Кроме того, наличие сигналов в области 14.0-14.6 м.д. может свидетельствовать о наличие метильных заместителей групп -CH(CH₃)CH(CH₃)- . Сигналы протонов в слабом поле в области 19-23 м.д. соответствуют метилам у третичных атомов углерода, 25-27 м.д. – у четвертичных атомов углерода. К сигналам, характерные для метиленовых протонов неразветвленных фрагментов, относят сигналы при 20,8-23; 27,6; 27,9 и 30,1 м.д. вместе со слабыми пиками, характерными для других метиленовых групп [160, 161].



Рисунок 4.27 - Участок спектра ЯМР ¹³С олигомеров децена-1 – образец СФП

Таким образом, из данных 13 С и 1 Н ЯМР спектрометрии (рисунок 4.26 и 4.27) следует, что в смеси олигомеров отсутствуют альфа-олефины и соединения с двойной связью в середине линейной цепи (например, [161, 162]), 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, 0 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 CH₂-групп в середине линейной цепи при 29,71 м.д.). На одну полученную молекулу в среднем приходится два многоатомных (С4 и более; на основании оценки - по интегральной интенсивности резонанса концевой метильной группы линейных фрагментов молекул при 14,01 м.д.) н-алкильных заместителя, то есть столько, сколько н-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 ¹³С с разной релаксационной задержкой, говорит о том, что в смеси олигомеров доля четвертичных атомов углерода пренебрежимо мала.

Вязкостные характеристики

Оценку кинематической вязкости, индекса вязкости и плотности продукта проводили после гидрирования образца СФП.

Вязкость олигомеризатов достигала при 40 °C и 100 °C 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.

4.2 Олигомеризация циклопентадиена

4.2.1 Получение катализаторов

процесса олигомеризации децена-1 были получены различные Для катализаторы (мезопористые алюмосиликаты), активность которых также провели на другом сырье – продукте пиролиза – циклопентадиене. На основании литературного обзора для олигомеризации циклопентадиена были исследованы различные цеолиты, алюмосиликаты, оксиды циркония и алюминия. Оксиды циркония и алюминия исследовались как в чистом виде, так и после их обработки серной кислотой для увеличения кислотности. Все катализаторы обладали достаточной кислотностью для получения олигомеров с большим выходом и необходимой степенью его олигомеризации. Использовали как специально приготовленные для олигомеризации циклопентадиена катализаторы, так и коммерческие (цеолиты НУ и HBeta) после предварительной подготовки. Также был исследован полученный для олигомеризации децена-1 мезопористый оксид кремния с внедренным на стадии синтеза перфторированным сополимером. Для проведения гидрирования полученных олигомеров использовали широко применяемый в данных целях коммерческий катализатор на основе палладия

(Pd/C). Характеристика использованных катализаторов олигомеризации ЦПД приведены в таблице 4.12.

Катализатор	Si/Al	$S_{yz}, M^2/\Gamma$	ω, (%)	Размер пор, Å	V _{пор}
HBeta	12,5	725	ω(Na ₂ O)=0,05	6.5 x 5.6 Å	-
s-Al ₂ O ₃	-	159	$\omega(H_2SO_4)=5$	-	0,26 см ³ /г
Al-SBA-15	80,0	750	-	80	0,66 см ³ /г
HY	27,4	912	ω(Na ₂ 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	$\omega(H_2SO_4)=5$	-	-
Al ₂ O ₃	-	213	-	45	0,33 см ³ /г
40Ф-4СФ		33	-	59	0,10 см ³ /г

Таблица 4.12 - Характеристики использованных в работе катализаторов

4.2.1.1 Цеолиты

В работе использовали два цеолита в H-форме: Веtа и Y. HBeta (аналогичный, что и в процессе олигомеризации децена-1) в HY после предварительной подготовки исследована кислотность методом TПД NH₃.

Данные об использованных катализаторах представлены в таблице 4.12.

4.2.1.2 Алюмосиликаты

Для работы по олигомеризации были приготовлены алюмосиликаты типа Al-HMS и Al-MCF, которые в дальнейшем без модификации использовались для олигомеризации циклопентадиена. Описание всех характеристик катализаторов представлено в главе 4.1.1.1, краткое описание свойств представлено в таблице 4.12. Также был приготовлен новый мезопористый алюмосиликат Al-SBA.

Для исследования кислотных свойств некоторых катализаторов олигомеризации ЦПД был использован метод ТПД аммиака. Были изучены образцы HBeta, HY, Al-HMS и Al-MCF (рисунок 4.28). Разложение кривой ТПД

методом деконволюции для каждого из катализаторов показало наличие у всех кислотных центров разной силы (рисунок 4.29-4.32).



Рисунок 4.28 - Спектры термодесорции аммиака образцов Al-HMS, Al-MCF, НВеta, НҮ



Рисунок 4.29 - Спектры термодесорции аммиака образцов Al-HMS с распределением по силе кислотных центров



Рисунок 4.30 - Спектры термодесорции аммиака образцов Al-MCF с распределением по силе кислотных центров



Рисунок 4.31 - Спектры термодесорции аммиака образцов HBeta с распределением по силе кислотных центров



Рисунок 4.32 - Спектры термодесорции аммиака образцов НУ с распределением по силе кислотных центров

Как видно на рисунках 4.29-4.32 цеолиты НУ и HBeta имеют гораздо больше сильных кислотных центров, чем Al-HMS и Al-MCF. У Al-HMS значительно преобладают средние кислотные центры (соотношение слабые : средние : сильные кислотные центры = 22:62:16), а у Al-MCF- слабой силы (соотношение слабые : средние : сильные кислотные центры = 41:36:23). Несмотря на большее количество у HBeta кислотных центров, у него практически равное количество кислотных центров средних и сильных (соотношение слабые : средние : сильные кислотные центры = 24:39:37). У цеолита НУ самое большое количество сильных кислотных центров (соотношение слабые : средние : сильные кислотные центры = 13:11:76). Исходя из данных анализа можно сделать, что наибольшей активностью в процессе олигомеризации циклопендатиена должны обладать цеолиты, что и подтверждается экспериментальными данными. Активность также проявил и Al-MCF, что позволяет делать вывод, что данная реакция проходит на кислотных центрах средней и сильной силы. Однако для цеолита НУ характерно образование большого количество тяжелых олигомеров (тетрамеры и выше), которые не являются целевыми продуктами реакции, что позволяет сделать вывод, что предпочтительными являются кислотные центры средней силы для получения наилучшего соотношения между тримерами и тетрамерами ЦПД.

4.2.1.2.1 Al-SBA-15

В качестве катализаторов олигомеризации диенов значительный интерес представляют также мезопористые материалы типа Al-SBA, которые обладают 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. Синтез их осуществляется в водном растворе без использования органических растворителей. Темплатами служат различные полимеры, такие как блок-сополимеры и триблок-сополимеры полиэтилен- и полипропиленоксида [163 - 166].

Синтез используемого в настоящей работе Al-SBA-15 представлен в главе 3.3.1. Изотерма адсорбции материала, характерная для мезопористых материалов, согласно IV типу номенклатуры IUPAC, представлена на рисунке 4.33, физикохимические характеристики образца - в таблице 4.12.



Рисунок 4.33 - Изотерма адсорбции-десорбции материала Al-SBA-15

На рисунке 4.34 представлены кривые распределения пор по размерам для Al-SBA, рассчитанные на основании результатов адсорбции-десорбции азота. Как видно из приведенных данных, в образцах доминируют два типа пор – диаметром 20-30 Å и диаметром 70-90 Å. Кроме того, наряду с мезопорами, присутствуют также микропоры, поэтому среднее значение диаметра пор, приведенное в таблице 4.12, в данном случае не полностью отражает структурные особенности материала.



Рисунок 4.34 - Распределение пор по размерам образцов Al-SBA-15

Просвечивающая электронная микрофотография позволяют оценить высокую степень упорядоченности структуры материала Al-SBA-15 (рисунок 4.35).



Рисунок 4.35 - Микрофотография алюмосиликата Al-SBA-15

4.2.1.3 Оксидные катализаторы

4.2.1.3.1 Сульфатированный мезопористый гамма-оксид алюминия

Сульфатированный оксид алюминия (s-Al₂O₃) сравнивали в каталитической активности с мезопористыми алюмосиликатами и цеолитами. Методика получения катализатора основана на двухстадийном синтезе: 1) получение оксида алюминия в гамма-форме и 2) пропитка полученного оксида концентрированной серной кислотой.

В настоящей работе был получен мезопористый гамма-оксид алюминия, согласно синтезу, изложенному в главе 3.3.2. Структурные характеристики материалов, такие как удельная поверхность, средний диаметр пор и удельный объем пор были рассчитаны на основании результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рисунок 4.36-4.37). Полученный образец имеет площадь поверхности 213 м²/г (таблица 4.12). Следует отметить, что площадь поверхности полученного материалов была существенно ниже, чем в методике,

по которой был приготовлен образец [147], а форма каналов – извилистая. Согласно литературным данным наилучшие результаты при синтезе мезопористой кристаллической окиси алюминия в гамма-форме достигаются при использовании метода с постепенным удалением растворителя [167].

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 [147]. Об этом же свидетельствуют данные по пористости полученных оксидов: не смотря на небольшую площадь поверхности, величина пор материала достаточно высокая и соответствует мезопористому оксиду. Данные электронной спектроскопии свидетельствую о наличии в образцах кристаллических фрагментов и образовании типичных для применения триблоксополимеров и неионогенных ПАВ форм каналов (рисунок 4.38).



Рисунок 4.36 - Изотермы адсорбции-десорбции материала ү-Al₂O₃



Рисунок 4.37 - Распределение пор по размерам в образие γ - Al_2O_3



Рисунок 4.38 - Данные просвечивающей электронной микроскопии для образца _γ-Al₂O₃

Для увеличения кислотности катализатор был обработан серной кислотой.

4.2.1.3.2 Сульфатированный оксид циркония

Другим перспективным катализатором является оксид циркония, который в последнее время применяется разнообразных процессах. Способов получения его множество [168-170], причем в зависимости от способа получения образуются оксиды с разными структурными характеристиками и разной кислотностью.

Оксид циркония относится к сильнокислотным анион-модифицированным бифункциональным катализаторам [171].

Размеры полученных (глава 3.3.3) нанокристаллов t- ZrO₂ находятся в узком интервале, с преобладанием размеров < 5 нм, при среднем диаметре пор также около 5 нм (рисунок 4.39-4.41). Структурные характеристики оксида циркония, такие как удельная поверхность и средний диаметр пор были рассчитаны на основании результатов низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (рисунок 4.39-4.40). Полученный сульфатированный образец (s-ZrO₂) имеет площадь поверхности 317 м²/г (таблица 4.12). Известно, что наиболее активные каталитические системы на основе оксида циркония могут быть получены введением сульфат- или вольфрамат-анионов в высушенный при 20-100°С гидроксид циркония с последующим прокаливанием [172]. при ЭТОМ поверхностная концентрация серы при прокаливании снижается в 2-3 раза от первоначальной величины. В использованной методике [157] при удалении темплата из мезопористого материала путем прокаливания на воздухе происходит SO_4^{2-} - анионов, практически удаление полное введенных на стадии приготовления полупродукта, что подтверждается результатами как рентгенофлуоресцентного, так и атомно-эмиссионного анализов. Вследствие крайне низкого содержания сульфат-аниона в прокаленных материалах, последние обладают слабыми кислотными свойствами.



Рисунок 4.39 - Данные ПЭМ для образца ZrO₂



Рисунок 4.40 - Изотерма адсорбции-десорбции материала ZrO₂



Рисунок 4.41 - Распределение пор по размерам в образие ZrO₂

Для определения структуры, в которую кристаллизуется ZrO₂ был проведен рентгенофазовый анализ. Согласно данным картотеки JCPDS №17923, оксид циркония кристаллизуется в тетрагональную сингонию.



Рисунок 4.42 – Дифракционный рентгенофазовый анализ оксида циркония

Для изучаемых образцов (Al-HMS, Al-MCF, Al-SBA-15, H₂SO₄/Al₂O₃, γ -Al₂O₃, HY, HBeta) для анализа структуры полученных катализаторов проводилась съемка спектров алюминия и кремния методом твердотельного ЯМР. Также для некоторых образцов записывались спектры протона (рисунки 4.43-4.45). Среди алюмосиликатов и цеолитов наиболее упорядоченная структура у Al-HMS, сигналы свидетельствуют о тетраэдрической координации атомов алюминия (сигналы в области 55-65 м.д.). В данной области наблюдается асиметрия пика, что говорит об анизотропной координации Al – разным свойствам Al по осям. Наличие сигнала в области около 2 м.д. свидетельствует об октаэдрической координации атома алюминия - (Al³⁺(H₂O)₆), что больше характерно как видно для цеолитов – цеолита HY. Небольшой сдвиг пика по оси для разных образцов свидетельствует о различном окружении данного Al (рисунок 4.43).



Рисунок 4.43 - ЯМР спектр алюминия образцов катализаторов

Была проведена съемка твердотельного ЯМР спектра алюминия для полученной окиси алюминия в гамма-форме и для модифицированного серной кислотой (рисунок 4.44). После модификации H₂SO₄ появляется сигнал 30 м.д., что показывает образование пентакоординированного атома атома алюминия.



110 100 90 80 70 60 50 40 30 20 10 0 -10 -20 -30 -40

Рисунок 4.44 - Спектр алюминия в у-Al₂O₃ до и после сульфатирования

Протонные спектры для окиси алюминия не информативны, так как содержат широкий сигнал, одинаковый для всех образцов.

ЯМР-спектры кремния для мезопористых материалов являются характерными для неупорядоченных фаз. НВеta содержит два характеристичных

плеча в области -105 м.д. и -111 м.д., что представлено на рисунке 4.45. Сигнал -105 м.д. дают центры $Q^3(Si(OAI)(OSi)_3)$, сигнал -111 м.д. – $Q^4(Si(OSi)_4)$. Для цеолита НҮ также проявляются характеризующие сигналы центров $Q^3(-104,4)$ м.д.) и $Q^4(-111.4$ м.д.).





Рисунок 4.45 - ЯМР-спектр кремния образцов катализаторов

4.2.2 Каталитическое исследование активности катализаторов олигомеризации циклопентадиена

Для исследования каталитической активности циклопентадиена проводили эксперименты в реакторе периодического действия. Установка состояла из колбы объемом 25 мл с обратным холодильником, термопары и магнитной мешалки. Эксперимент проводили в инертной атмосфере аргона при температуре 150 °C и атмосферном давлении.

Результаты олигомеризации циклопентадиена на катализаторах в реакторе периодического действия представлены в таблице 4.13 для времени проведения реакции 7 и 14 ч. Наилучшие результаты с точки зрения активности и стабильности каталитической системы показал катализатор Beta в H-форме. Катализаторы Al-HMS, Al-SBA-15 и H₂SO₄/ZrO₂ имели небольшой выход

олигомеров ЦПД – не более 10 %. Увеличение времени реакции с 7 до 14 ч приводит к увеличению выхода олигомеров, причем в случае Al-MCF смесь олигомеров значительно обогащена тетрамерами (таблица 4.13).

Катализатор	Время	Выход олигомеров, % масс		
	эксперимента, ч	тример ЦПД	тетрамер ЦПД	Тример+тетрамер ЦПД
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

Таблица 4.13 - Основные показатели олигомеризации ЦПД на различных катализаторах

При времени реакции более 14 ч на большинстве катализаторов происходит полимеризация ДЦПД с образованием смолянистых продуктов с высокой молекулярной массой, не находящих широкого применения. Наибольшей активностью в олигомеризации обладал образец НУ при суммарном выходе олигомеров 35 % мас., однако цеолит НВеta более перспективен для этого процесса, так как при увеличении времени контакта происходит увеличение конверсии с минимальным образованием смолистых соединений. Катализатор 40Ф-4СФ не показал существенного выхода 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.

По-видимому, размер пор и распределение кислотных центров в HBeta в большей степени способствует реакции распада ЦПД 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 %.

Кинетическая зависимость изменения выхода олигомеров ЦПД с течением времени (время эксперимента 16 ч) на примере НВеta представлена на рисунке 4.46. 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 (HY, 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%.

температуры Для изучения влияния 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 количество 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 температуры 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.



Рисунок 4.46 - Кинетическая зависимость конверсии ЦПД на цеолите HBeta

Попытки гидрировать полученный твердый полимерный продукт на Pd/C катализаторе не привел 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.

4.2.3 Изучение качества полученных продуктов

Качество получаемых компонентов высокоэнергетических топлив возможно определить различными методиками: методами ЯМР (жидкостной), определением низкотемпературных и энергетических характеристики. Полученные значения показателей качества были сравнены с известными литературными данными. Для анализа полученных олигомеров ЦПД отогнали из смеси продуктов весь ДЦПД и непрореагировавщий ЦПД. В исходной смеси также присутствовал хлороформ (15 мас. %)., который использовался для отделения полученного олигомеризата от катализатора и олигомеров выше тетрамеров. Полученная смесь тримеров и тетрамеров имела состав, представленный в таблице 4.14 (рисунок 4.47).

Название образца	Димер ЦПД,	Тример ЦПД,	Тетрамер ЦПД, мас.
	мас. %	мас.%	%
Исходная смесь	1,0	61,0	10
ПО	-	83,5	13,5

Таблица 4.14 – Состав продуктов олигомеризации



Рисунок 4.47- Хроматограмма исходной смеси олигомеров ЦПД до (a) и после отгонки (б)

Энергетические характеристики

Для полученных гидрированных олигомеров ЦПД проводилось измерение энергетических характеристик (таблица 4.15).

Как видно, полученные результаты соответствуют литературным данным [111, 116], 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 ВЭТ.

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

Таблица 4.15 - Энергетические характеристики олигомеров ЦПД

Низкотемпературные характеристики

Другим важным свойством топлив является их температура застывания. Измеренная по методике (глава 3.6) температура застывания составила минус 43 °C, что находится на уровне значений для коммерческого топлива RJ-4, что является хорошим показателем для добавки в ВЭТ.

ЯМР олигомеров циклопентадиена

Для определение структуры полученных олигомеров применим метод ЯМР 1 H и 13 C (рисунок 4.48 и 4.49). Интерпретация спектр данных соединений представляет собой еще более трудную задачу, чем для олигомеров децена-1 (глава 4.1.3.1.2), из-за большого разнообразия атомов углерода в составе олигомеров. Также исходный ДЦПД бывает как в эндо-, так и в экзо-форме, тогда как только его тримеры представляют собой 8 различных изомеров. По этой причине на спектре 1 H и 13 C присутствует такое большое количество сигналов.

Спектр ЯМР ¹Н (рисунок 4.48) демонстрирует высокую долю двойных связей в исследуемой смеси. Так на них приходится свыше 15 % водорода. Однако, ЯМР спектр достаточно сложный из-за наличия большого числа компонентов, и поэтому не представляется возможным сделать какие-либо однозначные выводы по структуре полученных олигомеров. На спектре ЯМР ¹³С (рисунок 4.49) проявляются узкие сигналы одинаковой интенсивности, что свидетельствует об образовании симметричного соединения с двумя двойными связями с одиннадцатью насыщенными атомами углерода, причем количество данного соединения находится в пределах 20 мас. % (6-7 м.д.). Исходя из данных

хроматографического анализа единственным соединением, подходящим под данное описание является тример ЦПД в виде одного из своих изомеров. На спектре также имеется «широкий горб», что возможно свидетельствует о присутствии высокомолекулярных соединений или компонентов с медленной молекулярной динамикой, это подтверждает данные хроматографического анализа о присутствии в смеси небольшого количества тяжелых олигомеров – пентамеров и т.д. (0,5 – 3 м.д.) (таблица 4.14).



Рисунок 4.48 - Участок спектра ЯМР¹Н олигомеров децена-1 – образец ПО



Рисунок 4.49 - Участок спектра ЯМР ¹³С олигомеров децена-1 – образец ПО

Масс-хроматограмма олигомеров циклопентадиена

Олигомеры ЦПД были изучены методом хромато-масс-спектроскопии (рисунок 4.50). Изучены продукты олигомеризации ЦПД на цеолите HBeta после отгонки ДЦПД (образец ОП).



Рисунок 4.50 – Хроматограмма олигомеров ЦПД.

Как видно из таблицы 4.16 в смеси присутствует 79,5% тримера, 13,3% тетрамера и более тяжелые олигомеры. Это полностью согласуется с данными хроматограммы (рисунок 4.50, таблица 4.16). Также кроме олигомеризации образуется небольшое количество окисленных соединений олигомеров, что отрицательно влияет на качество конечного продукта.

Данные хромато-масс-спектрометрии позволили подтвердить достоверность модели идентификации олигомеров ЦПД при изучении состава продуктов олигомеризации на HBeta.

Время, мин	Площадь, %	Молекулярная масса
3.07	0.7	-
5.67	0.39	148
5.76	0.39	150
5.94	0.21	150
7.63	0.81	200
7.89	9.37	198
7.99	1.49	200
8.34	70.15	198
10.19	1.39	214
11.45	0.46	264
11.84	2.65	264
11.89	1.62	264
12.18	8.6	264
12.21	0.16	264
13.83	0.28	280
15.2	0.53	330
15.49	0.81	330

Таблица 4.16 – Данные хромато-масс-спектрометрического анализа олигомеров ЦПД

Полученные результаты анализа продуктов олигомеризации децена-1 и циклопентадиена позволяют сделать вывод, что каталитические системы, использованные в работе могут применяться для обоих данных 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 НҮ, HBeta и Al-MCF, позволяющие получать

смесь олигомеров, которая после гидрирования может служить добавкой к авиационным топливам.

5 ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза наноструктурированных мезопористых катализаторов олигомеризации олефиновых диеновых И углеводородов, основанный на иммобилизации кислотного полимера Ф-4СФ (сополимер перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфокислоты тетрофторэтилена И 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 каталитические свойства И 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 H⁺/г. Установлено, что в реакции олигомеризации олефиновых углеводородов каталитическая активность в олигомеризации олефинов таких наноструктурированных мезопористых полимерсодержащих 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% обогащена 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 так же 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% обогащяется тримерами и тетремерами, 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 олефина 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.

6 СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ПАОМ – полиальфаолефиновые масла

УВ - углеводороды

ДЦПД – дицклопентадиен

СМ – синтетические масла

МА – мезопористые алюмосиликаты

ЦПД – циклопентадиен

ТГТЦПД – тетрагидротрициклопентадиен

ТГДЦПД – тетрагидродициклопентадиен

ТеЦПД – тетрациклопентадиен

ТГТеЦПД - тетрагидротетрациклопентадиен

ИВ – индекс вязкости

 ν_T- кинематическая вязкость при температуре T, мм $^2\!/c$

Ф-4СФ - сополимер 2-х мономеров – тетрофторэтилена и перфторо-3,6 диокса-4-метил-7-октен-сульфокислоты

ВЭТ – высокоэнергетическое топливо

7 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.

- Matar S., Hatch F. L. Chemistry of Petrochemical Processes. Gulf Professional Publishing, 2001. – 391 p.
- Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е., Меньщиков В.А., Аврех Г.Л. Пиролиз углеводородного сырья. М.: Химия, 1987. 240 с.
- 3. Производство нефтепродуктов [Электронный ресурс]. // Статистический Ежегодник мировой энергетики. – 2014. – Режим доступа: http://yearbook.enerdata.ru/refined-oil-products-productiongraph-stats.html.
- Warren R. T. Global ethylene capacity continues advance in 2011 // Oil and Gas Journal. – 2012. – V.110. – N. 7. – P. 23 -26.
- 5. Богомолов А.И., Гайле А.А., Громова В.В. Химия нефти и газа. СПб:Химия, 1995. 448 с.
- Warren R. T. Global ethylene capacity poised for major expansion // Oil and Gas Journal. – 2013. – V.111. – N. 7. – P. 44 -50.
- 7. Group IV Basestocks. Polyalphaolefins. [Электронный ресурс] // ExxonMobil Chemical. 2009 Режим доступа: http://utsrus.com/documents/seminary_doklady/exxon_mobil_pao.pdf.
- 8. ТР ТМ 030/2012. Технический регламент таможенного союза. О требованиях к смазочным материалам, маслам и специальным жидкостям. – М., ООО "ЦНТИ Нормоконтроль", 2012. – 18 с.
- Raney K., Shpakoff P. G., Passwater D. K. Use of high-active alpha olefin sulfonates in laundry powders// Journal of Surfactants and Detergents. – 1998. – V. 1. – N. 3. – P. 361-369.
- 10. Products. [Электронный pecypc] // INEOS Oligomers. 2015. Режим доступа: http://www.ineos.com/businesses/ineos-oligomers/products/ #polyalpha-olefins-pao.
- 11.Данилов В.Ф., Литвиненко А.Н., Ахсанов М.М., Тимербаев Р.М.
 Масла, смазки и специальные жидкости. Елабуга: изд-во филиала К(П)ФУ,2013. 216 с.

- 12.Producte. [Электронный ресурс] // Fuchs. Lubricants. Technology.
 People. 2015. Режим доступа: http://www.fuchsoil.de/fileadmin/fuchs_upload/pdf_addons/ finanzpraesentation/Macquarie_Internet_120511.pdf
- 13.Цветков О.Н., Р.И. Топорищева, Г.Е. Колесова, А.Л. Черемискин, В.Г. Шамсутдинов, И.Г. Насибуллин, Г.Л. Ильясов. Синтез высоковязких поли-α-олефинов и освоение промышленного производства масла ПАОМ-20 // Мир нефтепродуктов. 2010. №3. С. 26-29.
- 14.Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В. Синтетические полиальфаолефиновые масла // Научно-технический вестник ОАО «НК «Роснефть». – 2013. - №32. – С. 48-52.
- 15.Rudnik L. R. Synthetics, Mineral Oils, and Bio-based Lubricants. Chemistry and technology. – Taylor&Francis, 2006. – 894 p.
- 16.Dicyclopentadiene (DCPD) Market for Unsaturated Polyester Resins, Hydrocarbon Resins, EPDM Elastomers, Cyclic Olefin Copolymer & Cyclic Olefin Polymer, Poly-DCPD, and Other Applications - Global Industry Analysis, Size, Share, Growth, Trends and Forecast 2015 – 2023 [Электронный ресурс] // Transparency Market Research. – 2015. – Режим доступа: http://www.transparencymarketresearch.com /dicyclopentadiene-market.html.
- 17. Chemical Profile Dicyclopentadiene (DCPD) [Электронный ресурс] // ICIS Chemical Business. – 2005. – Режим доступа: http://www.icis.com/resources/news/2005/12/08/611804/chemical-profiledicyclopentadiene-dcpd-/.
- 18.Большаков Г.Ф., Глебовская Е.А. Гетероорганические соединения реактивных топлив. – Ленинград: Гостоптехиздат, Ленинградское отделение, 1962. – 220 с.
- 19.Zou J., Zhang X., Kong J., Wang L. Hydrogenation of dicyclopentadiene over amorphous nickel alloy catalyst SRNA-4 // Fuel 87. – 2008. – V.87. – N.17-18. – P. 3655-3659.

- 20.Han H., Zou J., Zhang X., Wang L., Wang L. Endo- to exo- isomerization of dicyclopentadiene over zeolites // Applied catalysis A: General. – 2009. –V.367. – N.1-2. – P. 84-88.
- 21.Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to tricyclopentadiene through dielsalder reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2005. – V.85. – N.1. – P. 89-97.
- 22.Хаджиев С.Н. Наногетерогенный катализ новый сектор нанотехнологий в химии и нефтехимии (обзор) // Нефтехимия. 2011.
 Т. 51. N. 1. С. 3-16.
- 23.R.Benda, J. Bullen, A.Plomer. Polyalphaolefins base fluids for highperformance lubricants // Journal of synthetic lubricants. – 1996. - V. 13. – N.1. – P. 41-57.
- 24.Hamilton L.A., Seger P., Seger F. M., Ephraim M. Polymerized olefin synthetic lubricants // U.S. 3 149 178 (1964).
- 25.Viswanathan, Helen. Is nafion, the only choice? // Bulletin of the Catalysis Society of India. – 2007. – V. 6. – P. 50-66.
- 26. Татнефть-Нижнекамскнефтихмс Ойл [Электронный ресурс] // Деловой центр Республики Татрстан. – 2015. – Режим доступа: http://www.tatcenter.ru/enterprises/248/5059/.
- 27.Dai P.E., Sanderson J.R., Knifton J.F. Catalytic Properties of Zeolites for Synlube Production by Olefin Oligomerization // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1994. – V. 84. – P.1701-1707.
- 28.Quann R., Green L., Tabak S., Krambeck F. Oligomerization over ZSM-5 Catalyst // Industrial&Engineering Chemistry Research. – 1988. – V. 27. – P.565-570.
- 29.Peratello S., Molinari S., Belussi G., Perego C. Olefins oligomerization: thermodynamics and kinetics over a mesoporous silica–alumina // Catalysis Today. - 1999. - V. 52. – N.2-3. – P. 271-277.

- 30.Occelli M., Hsu J., Galya L. Propylene oligomerization with pillared clays // Journal of Molecular Catalysis. – 1985. – V.33. – N.3. – P. 371-389.
- 31. Wang X.-H., Yu T.-Y., Huang Y.-Q., Sui X., Zhang U., Gao F. Production of lubricating base oil using a moist SiO₂/γ-Al₂O₃ catalyst // Petroleum Science and Technology. – 2007. – V. 25. – P. 891-897.
- 32.Ионова Е.И., Ляпков А.А., Бондалетов В.Г. Процессы окисления и структурирования олигомеров на основе дициклопентадиена // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 318. №3. С. 101-105.
- 33.Kim J., Ham J., Kwon T.S., Park Y., Jeon J. Oligomerization and isomerization of dicyclopentadiene over mesoporous materials produced from zeolite beta // Catalysis Today. -2014. – V. 232. – P. 69-74.
- 34.Mang Th., Dresel W. Lubricants and Lubrication. Wiley-VCH, 2007. P. 850.
- 35.Kramer A., Surana P., Nandapurkar P.J., Yang N. High viscosity polyalphaolefins based on 1-hexene, 1-dodecene and 1-tetradecene // U.S. 7 547 811 B2 (2009).
- 36.Матковский П.Е., Яруллин Р.С., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Смирнов М.Н., Борисов А.А. Современная энергетика // Машиностроитель. – 2008. - №2. – С. 2-7.
- 37. Montgomery C.W., Gilbert W.I., Kline R. E. Process of preparing polymeric lubricating oils // US 2 559 984 (1951).
- 38.Brennan. J. Wide-temperature range synthetic hydrocarbon fluids // Industrial&Engineering Chemistry Product Research and Development. -1980. – V. 19. – N. 1. – P. 2-6.
- 39.Sanderson J.R., Marquies E.T. Process for co-oligomerizing 1,3-diisopropenyl benzene and alpha-olefins to prepare synthetic lubricant base stocks having improved properties // US 5 030 791 (1991).

- 40.Huang Q., Chen L., Ma L., Fu Z., Yang W. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler-Natta catalyst // European Polymer Journal. – 2005. – V. 41. – P. 2909-2915.
- 41.Пат. 2199516 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 С 2/22. Способ получения олефиновых олигомеров [Текст] / Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Д., Станкович В.;. заявители и патентообладатели Институт проблем химической физики РАН, НИС-Нефтяная индустрия Сербии, НИС-Рафинерия Нефти Нови Сад. - № 2001110326/04, заявл. 18.04.2001; опубл. 27.02.2003, Бюл. №6.
- 42. Реактивные топлива [Электронный ресурс] // Энциклопедия Техники.
 2015. Режим доступа: http://enciklopediya-tehniki.ru/tehnologiyadobychi-gaza-i-nefti/ reaktivnye-topliva.html.
- 43.Моторные масла [Электронный ресурс] // Просервис центр. 2016. Режим досутпа: http://zaoprom.ru/site.xp/049054049.html.
- 44. Лукойл Люкс Синтетическое API SN/CF 5W-40 [Электронный ресурс]
 // Лукойл. 2016. Режим доступа: http://lukoilmasla.ru/products/passenger/motoroils/00238/.
- 45.Savchenko V.I., Aldoshin S.M. Development of modern gas and oil chemistry processes based on the results of fundamental research in chemical physics // Petroleum Chemistry. – 2010. – V.50. – N. 4. – P. 225-265.
- 46.Xiaoqiao Y., Benxian S., Lan Y., Lei L., Hui S., Jichang L. Synthesis of polyalphaolefines on AlCl₃/TiCl₄ catalyst // China petroleum processing and petrochemical technology. – 2012. – V. 14. – N. 2. – P .55-59.
- 47.Surana P., Norman Y., Pramod N. High viscosity PAOs based on 1decene/1-dodecene // US 7 550 640 B2 (2009).
- 48.Smith G., Wortel J. Synthetic oils from alpha-olefins // US 3 682 823 (1972).

- 49.Madgavkar A., Swift H. Fixed-bed catalytic process to produce synthetic lubricants from decene-1 // Industrial&Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1983. – V. 22. – P. 675 – 680.
- 50.Shubkin R. L., Baylerlan M. S., Maler A. R. Olefin oligomer synthetic lubricants: structure and mechanism of formation // Industrial&Engineering Chemistry Product Research and Development. – 1980. – V. 19. – P. 15 – 19.
- 51.Brennan J.A., Cherry H. Polymerization of olefins with BF₃ // U.S.3 382 291 (1968).
- 52. Theriot K., Rouge B. Olefin oligomerization with BF₃ alcohol alkoxylate co-catalysts // US 5 068 487 (1991).
- 53.David L. Hinkamp. Бораны [Электронный ресурс] // ИПС "Кодекс". –
 2015. Режим доступа: http://base.safework.ru/iloenc?
 print&nd=857300036.
- 54.Ding H., Zhang B.Y., Liu J. Study on preparation process of lubrication from 1-decene with acidic ionic liquid catalyst // Petroleum Science and Technology. – 2009. – V. 27. – N. 17. – P. 1919-1925.
- 55.Wu M., Mead B. High viscosity index synthetic lubricant compositions //U.S. 4 827 064 (1989).
- 56.Corma A. Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-Catalyzed Hydrocarbon Reactions // Chemical Reviews. – 1995. – V.95. – P. 559 -614.
- 57. Wu M. M. Synthetic hydrocarbon fluids// U.S. 6 703 356 B1 (2000).
- 58.Pater J.P.G., Jacobs P.A., Martens, J.A. 1-Hexene Oligomerization in Liquid, Vapor, and Supercritical Phases over Beidellite and Ultrastable Y Zeolite Catalysts // Journal of Catalysis. 1998. V.179. N.1. P. 477 482.
- 59.Chiche B., Sauvage E., Renzo F., Ivanova I., Fajula F. Butene oligomerization over mesoporous MTS-type aluminosilicates // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 1998. V. 134. N. 1-3. P. 145-157.

- 60.Minoux D., Revault C. Hydrocarbon feedstock average molecular weight increase // EP 2 404 980 A1 (2012).
- 61.Klerk A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts // Industrial&Engineering Chemistry Research. – 2005. – V.44. – P. 3887 – 3893.
- 62.Yadav D., Doshi N. S. Development of green process for poly-α-olefin based lubricants // Green Chemistry. 2002. V.4. P. 528 540.
- 63.Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41) and nanocrystalline n-HZM-5 // Applied Catalysis A: General. – 2008. – V. 337. – N.2. – P. 173 – 183.
- 64.Martin-Aranda R.M., Cejka J. Recent Advances in Catalysis Over Mesoporous Molecular Sieves // Topics in Catalysis. – 2010. – V. 53. – P. 141 – 153.
- 65. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Mateials. – 2005. – V.77. – N.1. – P. 1 - 45.
- 66.Kim. J.M., Kwak J.H., Jun S., Ryoo. R. Generalised route to the preparation of mesoporous metallosilicates via post-synthetic metal implantation // Chemical Communications. 1997. N.22. P. 2225-2226.
- 67. Whitemore E.C. Mechanism of the Polymerization of Olefins by Acid Catalysts // Industrial&Engineering Chemistry. - 1934. - V. 26. - N. 1. -P. 94 - 95.
- 68.Luque R., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A. NH₄F effect in post-synthesis treatment of Al-MCM-41 mesoporous materials // Microporous and Mesoporous Materials. 2005. V. 84. N.1-3. P. 11 -20.
- 69. Wang J.A., Chen L.F., Norena L.E., Navarrete J. Spectroscopic study and catalytic evaluation of mesostructured Al-MCM-41 and Pt/H₃PW₁₂O₄₀/Al-
MCM-41 catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2009. – V. 357. – N. 2. – P. 223-235.

- 70.Beck, J.S., Vartuli, J.C., Roth, W.J., Kresge, C.T.. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates // Journal of Amercian Chemical Society. 1992. V.114. N. 27. P. 10834 10843.
- 71.Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. Synthetic mesoporous crystaline material // U.S. 5 098 684 (1992).
- 72.Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. Composition of synthetic porous crystalline material, its synthesis // US 5 102 643 (1992).
- 73.Kresge, C.T., Leonowicz, M.E., Roth, W.J., Vartuli, J.C. Synthesis of mesoporous aluminosilicate // US 5 211 934 (1993).
- 74.Oye G., Sjoblom J., Stocker M. Synthesis, characterization and potential applications of new materials in the mesoporous range // Advance in Colloid and Interface Science. - 2001. - V.89-90. – P. 439 - 466.
- 75.Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism // Letters of nature. – 1992. – V. 359. – P. 710 – 712.
- 76.Zhai S., Zheng J., Shi X., Zhang Y. Comparative study on the acidic and catalytic properties of Al-MSU-2 and Al-MCM-41-like samples: both synthesized from the same zeolite-like precursor // Catalysis Today. – 2004. - V. 93-95. - P.675 - 680.
- 77.Collart O., Van Der Voort P., Vansant E.F., Desplantier D., Galarneu A., Renzo F.Di, Fajula F. A High-Yield Reproducible Synthesis of MCM-48 starting from Fumed Silica // Journal of Physical Chemisrty B. – 2001. – V. 105. – N. 51. – P. 12771-12777.
- 78.Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores // Science. -1998. - V.279. - P.548 - 552.

- 79.Mokaya R., Jones W. Synthesis of acidic aluminosilicate mesoporous molecular sieves using primary amines // Chemical Communications. 1996. N. 8. P. 981 982.
- 80.Mokaya R., Jones W. J.Catal. 1997. Physicochemical Characterisation and Catalytic Activity of Primary Amine Templated Aluminosilicate Mesoporous Catalyst // Journal of Catalysis. – 1997. – V. 172. – N. 1. – P. 211 - 221.
- 81.Boissiere C., van der Lee A., El Mansouri A., Larbot A., Prouzet E. A double step synthesis of mesoporous micrometric spherical MSU-X silica particles // Chemical Communications. – 1999. – N. 20. – P. 2047 – 2048.
- 82.Schmidt-Winkel P., Lukens W., Zhao J., Yang P. Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows // Journal of the American Chemical Society. – 1999. – V. 121. – N. 1. – P. 254-255.
- 83.Liu Y.-M., Xu J., Wang L.-C., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. Aluminum Containing MCF Silica as Highly Efficient Solid Acid Catalyst for Alcohol Esterification // Catalysis Letters. – 2008. – V. 125. –N. 1. - P.62 - 68.
- 84.Viswanathan B., Bindhu J. Alkylation, Hydrogenation and Oxidation catalyzed by mesoporous materials // Catalysis Reviews. 2005. V.47. N. 1. P. 1 82.
- 85.Trong O.D., Desplantier-Giscard D., Danumah C., Kaliaguine S. Perspectives in catalytic applications of mesostructured materials // Applied Catalysis A: General. 2003. V.253. N. 2. P. 545 602.
- 86.Shantz D.F., Wang Q. Ordered mesoporous silica-based inorganic nanocomposites // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V.181. – N. 7. – P. 1659 - 1669.
- 87.Mokaya R., Jones W. Acidity and catalytic activity of aluminosilicate mesoporous molecular sieves prepared using primary amines // Chemical Communications. – 1996. – P. 983 -984.

- 88.Kim, J.M., Stucky D. G. Synthesis of highly ordered mesoporous silica materials using sodium silicate and amphiphilic block copolymers // Chemical Communications. – 2000. – P. 1159 -1160.
- 89.Kao H.M., Wu H.M., Liao Y.W., Chang A.S.T. Aluminosilicate MCM-48 mesostructures assembled from dried zeolite precursors and Gemini surfactant // Microporous and Mesoporous Materials – 2005. – V.86. – N. 1-3. - P. 256 – 267.
- 90.Ivanova I.I., Kuznetsov A.S., Ponomareva O.A., Yuschenko V.V., Knyazeva E.E. Micro/mesoporous catalysts obtained by recrystallization of mordenite // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2005. – V.158. – Part.1. – P. 121 – 128.
- 91.Molnar A. Nafion-Silica Nanocomposites: A New Generation of Water-Tolerant Solid Acids of High Efficiency // Current Organic Chemistry. – 2008. – V. 12. – N. 2. – P. 159 – 181.
- 92.Heidekum A., Hamer M., Hoelderich W. Highly Selective Fries Rearrangement over Zeolites and Nafion in Silica Composite Catalysts: A Comparison // Journal of Catalysis. – 1998. – V. 176. – N. 1. – P. 260-263.
- 93.Пат. 2412948 Российская Федерация, МПК⁶ С 08 F 002/06; С 08 F 014/26; С 08 F 214/26; С 08 F 014/18. Способ получения перфторированного сополимера с сульфогруппами [Текст] / Базанова О.С., Одиноков А.С., Соколов Л.Ф., Максимов Б.Н., Барабанов В.Г.; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр "Прикладная химия" (RU). № 2009134581/05.
- 94.Franklin G., James C. Fluorocarbon vinyl ether polymers // U.S. 3 282 875 (1964).
- 95.Одиноков А.С., Базанова О.С., Соколов Л.Ф., Максимов Б.Н., Корнилов В.В. Фторсодержащие мембанно-каталитические полимерные материалы // Сборник научных трудов, Серябряный век, Санкт-Петербург. – 2010. – Р.78 – 83.

- 96.School of Polymers and High Performance Materials [Электронный pecypc] // The university of Southern Mississippi. 2015. Режим доступа: http://www.psrc.usm.edu/mauritz/nafion.html.
- 97.Harmer M., Farneth W., Sun Q. High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst // Journal of the American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – N. 33. – P. 7708 - 7715.
- 98.Alonso D., Bond J. Q., Carlos Serrano-Ruiz J., Dumesic J. Production of liquid hydrocarbon transportation fuels by oligomerization of bimassderived C₉ alkanes // Green chemistry. – 2010. – V. 12. – P. 992 – 999.
- 99.Harmer M., Sun Q., Vega A., Farneth W., Heidekum A., Hoelderich W. Nafion resin-silica nano-composite solid acid catalysts. Microstructureprocessing-property correlations // Green Chemistry. – 2000. – V. 2. – P. 7-14.
- 100. Clarembeau M., Steylaerts P. Olefin isomerization process // U.S.5 849 974 A (1998).
- Sanderson J., Sheu Y.-H. Dimerization of long-chain olefins using a fluorocarbonsulfonic acid polymer on an inert support // E.P. 0 552 527 A1 (1993).
- Sanderson J., Sheu Y.-H. Dimerization of long-chain olefins using a fluorocarbonsulfonic acid polymer on an inert support // U.S. 5 097 087 A (1992).
- Knifton J. F., Sanderson J. R. Olefin oligomerization via zeolite catalysis // Catalysis Letters. – 1994. – V. 28. – N. 2. – P. 223 – 230.
- Blain D., Page N., Young L. Olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst // U.S. 5 026 933 (1991).
- 105. Krivan E., Tomasek S., Hancsok J. Application possibilities of zeolite xatalysts in oligomerization of light olefins // Periodica Polytechnica. Chemical Engineering. – 2014. – V. 58. – N. 2. – P. 149-156.

- 106. Schwarz S., Kojima M., O'Connor T. Effect of silicon-to aluminum ratio and synthesis time on high-pressure olefin oligomerization over ZSM-5 // Applied catalysis. – 1989. – V. 56. – P. 263 -280.
- 107. Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. Цеолитные катализаторы в димеризации и олигомеризации олефинов // Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Москва. – 2011. – Т. 1. – С. 134 - 136.
- 108. Kulprathipanja S. Zeolites in Industrial Separation and Catalysis. –
 Wiley VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 2010. p. 593.
- Grigorieva N.G., Bubennov S.V., Kutepov B.I. Oligomerization of α-octene catalyzed by zeolites // Catalysis in industry. 2011. V. 3. N. 2. P. 142-150.
- 110. Kwak K, Kim M., Lee D., Cho Y., Han J., Kwon T., Lee K. Synthesis of cyclopentadiene trimer (tricyclopentadiene) over zeolites and Al-MCM-41: The effects of pore size and acidity // Fuel. -2014. V. 137. P. 230-236.
- 111. Xiong Z., Mi Z., Zhang X. Study on the oligomerization of cyclopentadiene and dicyclopentadiene to trycyclopenadiene through dielsalder reaction // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. – 2005. – V. 85. – N.1. – P. 85-97.
- 112. Li Y., Zou J., Zhang X., Li W., Mi Z. Product distribution of tricyclopentaddiene from cycloaddition of dicyclopentadiene and cyclopentadiene: a theoretical and experimental study // Fuel. – 2010. – V. 89. – P. 2522-2527.
- 113. Wang L., Zou J., Zhang X., Li W. Rearrangment of tetrahydrotricyclopentadiene using acidic ionic liquid: synthesis of diamondoid fuel // Energy&Fuels. – 2011. – V. 25. – N. 4. – P. 1342 – 1347.
- Пат. 2289564 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 С 002/42 С 07
 С 013/61. Способ получения дициклопентадиена из С₅-фракций пиролиза [Текст] / Елагина Г.С., Саляхов Р.С., Кирюхин А.М. ;

заявитель и патентообладатель ЗАО "Стерлитамакский нефтехимический завод". - №2004135838/04.

- 115. Li L., Cai Z., Shen B., Xin Z., Ling H. Intensification of cyclopentadiene dimerization by ultrasound irradiation // Chemical Engineering&Technology. – 2011. – V. 34. – N. 9. – P. 1468 – 1472.
- Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology. John Wiley& Sons. - 1978. – P. 699-701.
- Jamroz M., Galka S., Dobrowolski J. On dicyclopentadiene isomers
 // Journal of molecular structure: Theochem. 2003. V. 634. N. 1-3. –
 P. 225 233.
- 118. Zou J., Xu Y., Zhang X., Wang L. Isomerization of endodicyclopentadiene using Al-Grafted MCM-41 // Applied catalysis A: General. – 2012. – V. 421-422. – P. 79-85.
- 119. Chung H.S., Chen C.S. H., Kremer R.A., Boulton J.R. Recent developments in High-energy density liquid hydrocarbon fuels // Energy&Fuels. – 1999. – V. 13. – N. 3. – P. 641-649.
- 120. Humble R., Grubbs R., Woodson C. Rocket fuels based on metal hydrides and poly-acid // U.S. 6 383 319 (2002).
- 121. Burdette G., Schneider A. Exo-tetrahydrotricyclopentadiene, a high density liquid fuel // U.S. 4 401 837 (1983).
- A.A., 122. Бондалетов В.Г., Мананкова Солдатенко Л.Э., Огородников В.Д. Олигомеризация дициклопентадиен содержащих фракций использованием качестве катализатора с в моноалкокситрихлоридов титана // Ползуновский вестник. - 2009. -T. 3. – C. 201 – 204.
- 123. Palmova I., Kosek J., Schongut J., Matrek M., Stepanek K. Experimental and modeling studies of oligomerization and copolymerization of diceclopentadiene // Chemical Engineering Science. – 2001. – V. 56. – P. 927-935.

- 124. Matlack A. Metathesis polimerization of thermally oligomerized dicyclopentadiene // U.S. 4 703 098 (1987).
- Boulton J., Kemer R. Oligomers of cyclopentadiene and process for making them // U.S. 5 446 222 (1995).
- 126. Woo J., Park J., Han J., Kwon T., Kim Y., Son K. Selective synthesis of tricyclopentadiene from dicyclopentadiene with homogeneous Pd catalysts // Applied Organometallic Chemistry. – 2014. – V. 28. – N. 3. – P. 151 -155.
- Gebhart H., Ferguson J., Makin E. Process for preparation of tricyclopentadiene // U.S. 3 701 812 (1972).
- 128. Zhang X., Jiang K., Jiang Q., Zou J., Wang L., Mi Z. Novel endo- to exo- isomerization of dicyclopentadiene // Chinese Chemical Letters. – 2007. – V. 18. – N. 6. – P. 673-676.
- Barlett P.D., Goldstein I. Exo- Dicyclopentadiene // Journal of the American Chemical Society. – 1947. – V. 69. – N. 10. – P. 2553-2564.
- 130. Cohen C., Muessig C. Jet and rocket fuel // U.S. 3 381 046 (1968).
- Schneider A., Ware R., Janoski E. Isomerization of endotetrahydrodicyclopentadiene to a missile fuel diluent // U.S. 4 086 284 (1978).
- 132. Wang L., Zhang X., Zou J., Han H., Li Y., Wang L. Acid-catalyzed isomerization of tetracyclopentadiene: Synthesis of high-energy-density liquid fuel // Energy&Fuels. – 2009. – V.23. – N. 5. – P. 2383-2388.
- Boesenburg H., Frensch H., Lorenz H. Process for depolymerization dicyclopentadiene // U.S. 3 772 396 (1973).
- 134. Пат. 2007378 Российская Федерация, МПК⁷ С 07 С 013/15. Способ получения циклопентадиена [Текст] / Поминова Г.С., Арутюнов И.А., Григорьева В.В., Хахим Л.А., Кулик А.В.; заявитель и патентообладатель Нижнекамское производственное объединение "Нижнекамскнефтехим". - №4926092/04, заявл. 05.04.1991, опубл. 15.02.1994.

- 135. Пат. 2068833 Российская Федерация, МПК⁷ С 013/15. Способ получения циклопентадиена [Текст] / Пантух Б.И., Егоричева С.А.; заявитель и патентообладатель Стерлитамакский нефтехимический завод. - № 93012913/04, заявл. 10.03.1993, опубл. 10.11.1996.
- Cai Z., Shen B. Hin Z., Liu W., Ling H. Gas-phase cracking dicyclopentadiene using hydrogen as a carrier gas // Energy sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental effects. 2011. V.33. N.7. P. 594-603.
- 137. Sibi M.G., Singh B., Kumar R., Pendem C., Sinha A.K. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-THDCPD // Green Chemistry. – 2012. – V. 14. – P. 976 – 983.
- 138. Gunter Z. Dimerizatin process // U.S. 3 377 398 (1968).
- Zou J., Xiong Z., Zhang X., Liu G., W. Li, Mi Z. Kinetics of tricyclopentadiene hydrogenation over Pd-B/γ-Al₂O₃ amorphous catalyst. Industrial&Engineering Chemistry Research. – 2005. – V 44. – N. 11. – P. 4415-4420.
- 140. Liu G., Mi Z., Wang L., Zhang Xiangwe. Kinetics of dicyclopentadiene hydrogenation over Pd/Al₂O₃ Catalyst // Industrial& Engineering Chemistry Research. – 2005. – V. 44. – N. 11. – P. 3846-3851.
- Hao M., Yang B., Wang H., Liu G., Qi S., Yang J., Li C., Lv. J. Kinetics of liquid phase catalytic hydrogenation of dicyclopentadiene over Pd/C Catalyst // Journal of Physical Chemistry A. 2010. V. 114. N. 11. P. 3811-3817.
- 142. Liu G., Mi Z., Wang L., Zhang X., Zhang S. Hydrogenation of dicyclopentadiene into endo-tetrahydrodicyclopentadiene in trickle-bed reactor: experiments and modelling // Industrial&Engineering Chemistry Research. – 2006. – V. 45. – N. 26. – P. 8807-8814.
- Skala D., Hanika J. Dicyclopentadiene hydrogenation in trickle-bed reactor under forced periodic control // Chemical papers. 2008. V. 62. N. 2. P. 215 -218.

- 144. Liu Y.-M., Xu J., Wang L.-C., Cao Y., He H.-Y., Fan K.-N. Aluminum Containing MCF Silica as Highly Efficient Solid Acid Catalyst for Alcohol Esterification // Catalyasis Letters. – 2008. – V.125. – N.1. - P. 62-68.
- 145. Harmer M., Farneth W., Sun Q. High Surface Area Nafion Resin/Silica Nanocomposites: A New Class of Solid Acid Catalyst // Journal of American Chemical Society. – 1996. – V. 118. – N. 33. – P. 7708 - 7715.
- 146. Yue Y., Gedeon A., Bonardet J.-L. Melosh N., D'Espinose J.-B., Fraissard J. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities // Chemical Communications. – 1999. – N. 19. – P. 1967-1968.
- 147. Boissiere C., Nicole L., Gervais C., Babonneau F., Antonietti M., Amenitsch H., Sanchex C., Grosso D. Nanocrystalline Mesoporous γ-Alumina Powders "UPMC1 Material" Gathers Thermal and Chemical Stability with High Surface Area // Chemistry of Materials. – 2006. – V. 18. – N.22. – P. 5238-5243.
- 148. Adamski A., Jakubus P., Sojka Z. Synthesis of nanostructured tetragonal ZrO₂ of enchanced thermal stability // Nukleonika. 2006. V. 51. P. 27-33.
- 149. Triantafyllidis K.S., Lappas A.A., Vasalos I.A., Liu Y., Wang H., Pinnavaia T.J. Gas-oil cracking activity of hydrotermally stable aluminosilicate mesostructures (MSU-S) assembled from zeolite seeds: Effect of the type of framework structure and porosity // Catalysis Today. 2006. V.112. N. 1-4. P. 33 36.
- 150. Ooi Y.-S., Bhatia S. Aluminum-containing SBA-15 as cracking catalyst for the production of biofuel from waste used palm oil // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – V.102. – N. 1-3. – P. 310-317.

- 151. Viswanathan B., Bindhu J. Alkylation, Hydrogenation and Oxidation catalysed by mesoporous materials // Catalysis Reviews: Science and Engineering. – 2005. – V.47. – N.1. – P.1 - 82.
- Shantz D.F., Wang Q. Ordered mesoporous silica-based inorganic nanocomposites // Journal of Solid State Chemistry. – 2008. – V.181. – N.17. - P. 1659 - 1669.
- 153. Адамова Л.В., Сафронов А.П.. Сорбционный метод исследования пористой структуры наноматериалов // Уральский государственный университет им. А.М. Горького.– 2008. – С. 62 – 65.
- 154. Shmidt-Winkel P., Lukens W., Yamg P., Margolese D., Lettow J., Ying J., Stucky G. Microemulsion Templating of Siliceous Mesostructured Cellular Foams with Well-Defined Ultralarge Mesopores // Chemistry of Materials. – 2000. – V. 12. – N. 3. – P. 686 - 696.
- 155. Meenakshi S., Sahu A., Bhat S., Sridhar P., Pitchumani S., Shukla A. Mesostructured-aluminosilicate-Nafion hybrid membranes for direct methanol fuel cells // Electrochimica Acta. – 2013. – V.89. - P. 35 - 44.
- 156. Максимов А.Л., Куликов А.Б., Пугачева А.А., Вилесов А.С., Смирнов М.Б., Галкина Е.В., Решетников Д.М., Звинчук А.А.// Олигомеризация высших альфа-олефинов на катализаторах, содержащих перфтрорированный сополимер Ф-4СФ// Нефтехимия. – 2014. – Т. 54. - № 2. - С. 122-130.
- 157. Куликов А.Б., Пугачева А.А., Максимов А.Л. Модифицированные мезопористые катализаторы на основе Al-HMS и Al-MCF для олигомеризации α-олефинов // Нефтехимия. – 2014. – T. 54. - № 6. - C. 436-440.
- 158. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Ibrahimova M.J. Selective synthesis and the mechanism of formation of the oligoalkylnaphthenic oils by oligocyclization of 1-hexene in the presence of ionic-liquid catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2010. – V. 375. – N.1 – P. 70 - 77.

- 159. Doskocilova D., Pecka J., Dybal J., Kriz J., Mikes F. Spectroscopic study of 1-decene oligomers obtained with AlCl₃ as catalyst // Macromolecular Chemistry and Physics. – 1994. – V. 195. – P. 2747-2758.
- 160. Huang Q., Chen L., Ma L., Fu Z., Yang W. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler–Natta catalyst // European Polymer Journal. – 2005. – V. 41. – N. 12. – P. 2909 - 2915.
- 161. Смирнов М.Б., Полудеткина Е.Н., Ванюкова Н.А. Непредельные углеводороды термокаталитического генезиса в некоторых нефтях и битумоидах юга Анадырского бассейна // Нефтехимия. 2010. Т.50.
 №3. С. 202 211.
- 162. Азизов А.Г., Калбалиева Э.С., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Алиев Б.М. Олигомеризация гексена1 в присутстви каталитических систем на основе ионных жидкостей // Нефтехимия. 2010. Т. 50. №1. С. 57-65.
- Yue, Y., Gedeon, A., Bonardet, J.-L., Melosh, N., D'Espinose, J.-B.,
 Fraissard, J. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities // Chemical Communications. – 1999. – N.19. - P.1967 - 1968.
- 164. Stucky G.D., Chmelka B.F., Zhao D., Melosh N., Huo Q., Feng J., Yang P., Pine D., Margolese D., Lukens W. Jr, Fredrickson G.H., Schmidt-Winkel P. Block polymer processing for mesostructured inorganic oxide materials // US Pat. 20 070 256 978 (2007).
- 165. Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodriguez R. Liquid phase oligomerization of 1-hexene over different mesoporous aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41 and Al-SBA-15) and micrometer/nanometer HZSM-5 zeolites // Applied Catalysis A: General. 2006. V.305. N.2. P. 176 188.
- 166. Nie, C., Huang, L., Zhao, D., Li, Q. Stability of mesoporous material SBA-15 and its benefit in catalytic performance // Studies in Surface

Science and Catalysis (Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century). – 2001. – V. 135. – P. 1353 - 1355.

- 167. Niesz K., Yang P., Somorjai G.A. Sol-gel synthesis of ordered mesoporous alumina // Chemical Communications – 2005. – V. 15. – P.1986 – 1987.
- Comelli R. Platinum on a sulfated zirconia surface: effects and interactions // Catalysis Letters. – 1996. – V. 40. – P. 67-70.
- 169. Zhang S., Zhang Y., Tierney J., Wender I. Hydroisomerization of normal hexadecane with platinum-promoted tungstate-modified zirconia catalysts // Applied Catalysis A: General. – 2000. – V. 193. – P. 155-171.
- 170. Keogh R., Srinivasan R., Davis B. The effect of Pt concentration on the activity and selectivity of SO₄—ZrO₂ catalysts for the hydrocracking and hydroisomerization of n-hexadecane // Applied Catalysis A: General. – 1996. – V. 140. – P. 47-57.
- 171. Yamaguvhi T. Application of ZrO₂ as a catalyst and a catalyst support // Catalysis today. 1994. V. 20 P. 199-218.
- Иванов А.В., Кустов Л.М. Твердые суперкислоты на основе оксида циркония: природа активных центров и изомеризация алканов.
 // Российский Химический Журнал. 2000. №2. С.21- 26.