

никеля и, соответственно, морфологии получаемых углеродных волокон. Представленную технологию получения катализаторов можно использовать для промышленного производства углеродных нановолокон на базе ООО «НаноТехЦентр», Тамбов.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.» (Государственный контракт № 02.523.11.3001 от 16 мая 2007 г.), а также в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 гг.» (Государственный контракт № П1146 от 27 августа 2009 г.).

Литература

1. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д.И. Менделеева). 2004. № 5. С. 12–20.
2. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. Каталитический синтез углеродных нанотрубок из газофазных продуктов пиролиза углеводородов. // Российские нанотехнологии. 2007. № 7–8. С. 100–108.
3. Пшеничников А.Г., Кудрявцева З.И., Буркальцева Л.А., Жучкова Н.А. Состояние поверхности никелевого электрода в области образования фазового оксидного слоя // Электрохимия. 1987. № 4. С. 480–484.
4. Черных Ю.Н., Яковлева А.А. Влияние полупроводниковых свойств окисных пленок на электрохимическое поведение окисно-никелевого электрода в щелочных растворах // Электрохимия. 1970. № 11. С. 1671–1678.
5. Мищенко С.В., Рухов А.В., Ткачев А.Г., Туголуков Е.Н. Особенности синтеза углеродных наноматериалов в аппарате с индукционным нагревом катализатора // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2008. № 4. С. 820–824.
6. Рухов А.В., Туголуков Е.Н. Математическое моделирование процессов переноса при синтезе углеродных наноматериалов в поле индуктора // Научное творчество XXI века: Сборник трудов Ежегодной Всероссийской научной конференции учащихся, студентов и молодых ученых. Т. 1. Красноярск: Научно-информационный издательский центр. 2009. С. 51–53.
7. Долгова О.В., Ткачев А.Г., Михалева З.А., Рыбкин С.В. Создание катализаторов для производства углеродных нанотрубок // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2008. № 1. С. 86–90.

УДК 544.473; 547.313; 549.67

ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ α -ОКТЕНА В ПРИСУТСТВИИ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

© 2011 г. Н.Г. Григорьева,
С.В. Бубённов, Б.И. Кутепов

Учреждение Российской академии наук. Институт нефтехимии
и катализа РАН, Уфа

Введение

Суровые климатические условия России и возни-
кающая в последние десятилетия необходимость
выполнения большого объема работ в богатых ми-

неральными ресурсами труднодоступных субаркти-
ческих районах требуют разработки синтетических
масел, пригодных для использования при низких
температурах. Среди синтетических смазочных мате-
риалов важное место занимают поли- α -олефиновые
[1–2]. Поли- α -олефиновые масла (ПАОМ) — наи-
более востребованный тип синтетических смазочных
масел, в полной мере отвечающих возросшим тех-
ническим и экологическим требованиям к основам

Григорьева Н.Г. – канд. хим. наук, доцент, ст. науч. сотрудник.
Тел.: (347) 281-27-50. E-mail: ngg-ink@mail.ru

Бубённов С.В. – аспирант. Тел.: (347) 281-27-50. E-mail: bubennov@list.ru

Кутепов Б.И. – д-р хим. наук, проф., зав. лабораторией.
Тел.: (347) 281-27-50. E-mail: kutepoff@inbox.ru

смазочных масел. Особенно важна их роль при создании низкотемпературных смазочных композиций. Несмотря на небольшие, по сравнению с общим объемом производства масел в мире (38 млн т, 2005 г.), объемы выпуска поли- α -олефиновых масел (ПАОМ) — 400 тыс. т — их роль в улучшении эксплуатационных свойств смазочных материалов непрерывно возрастает [3].

Известные промышленные технологии получения поли- α -олефинов базируются на использовании в качестве катализаторов хлорида алюминия и фторида бора или их комплексов с различными соединениями [4, 5]. За рубежом поли- α -олефины получают на промышленных установках в присутствии BF_3 ; в России — в присутствии комплексов AlCl_3 (Нижекамский завод синтетических масел).

Технология производства поли- α -олефинов включает несколько стадий. После отделения катализатора, включающего стадии нейтрализации и промывки, олигомеризат разделяют на отдельные фракции, которые затем гидрируют для получения стабильного к окислению продукта. Многостадийность процесса, образование большого количества отходов и побочных продуктов (хлориды или фторированные олигомеры), высокая токсичность и коррозионная активность используемых катализаторов стимулируют поиск новых гетерогенных катализаторов олигомеризации линейных α -олефинов.

В конце прошлого века ведущими фирмами-производителями смазочных масел начали проводиться исследования в области олигомеризации α -олефинов в присутствии цеолитных катализаторов. Разработкой гетерогенных катализаторов на основе цеолитов для процесса олигомеризации линейных α -олефинов занимаются фирмы «Texaco Chem. Corp.» (США), «Chevron Res. Corp.» (США), «Enichem Augusta S.p.A.» (Италия). Основная часть публикаций на эту тему сосредоточена в патентах [6—11]. Сопоставить приведенные в патентах данные не представляется возможным, поскольку в примерах описывается олигомеризация отличающихся по длине углеводородной цепи α -олефинов. Немногочисленные статьи в открытой печати, в которых представлены результаты исследования олигомеризации некоторых α -олефинов в присутствии цеолитных катализаторов, не дают отчетливого представления о взаимосвязи структурных, кислотных и каталитических свойств цеолитов [12, 13]. Так, в работе американских авторов [12], изучавших оли-

гомеризацию C_{12} — C_{18} олефинов с терминальными и внутренними двойными связями в присутствии цеолитных катализаторов (Y, MOR, ZSM-5), показана высокая эффективность катализаторов на основе ультрастабильного цеолита Y с мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$. Указывается, что активность цеолитов Y зависит, прежде всего, от силы кислотных центров, а не от их количества. Конверсия α -олефинов на широкопористых цеолитах Y намного выше (конверсия тетрадецена до 80 % при 180 °С), чем на среднепористых пентасилах ZSM-5 (конверсия $\text{C}_{14} < 5$ %).

Результаты, полученные при олигомеризации гексена-1 в присутствии различных гетерогенных катализаторов [13], свидетельствуют о незначительном влиянии микропористой структуры цеолитов на их каталитические свойства. Из представленных данных следует, что даже при низкой температуре (100 °С) конверсия гексена в присутствии цеолита HZSM-5 составляет ~22 % (для сравнения, на цеолите HY — 37 %), а при 230—250 °С в присутствии катализаторов на основе пентасила ZSM-5 достигает 98—99 %.

В настоящей работе представлены результаты олигомеризации октена-1 в присутствии катализаторов на основе цеолитов разных структурных типов: Y (FAU), Beta (BEA), ZSM-12 (MTW) и ZSM-5 (MFI). Полученные данные о каталитических свойствах цеолитных катализаторов сопоставлены с их кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры.

Экспериментальная часть

В работе использовали октен-1 производства Нижекамского нефтехимического комбината (ТУ 38.402-69-75—89).

Исследованы цеолиты Y, Beta, ZSM-12, ZSM-5 в H-форме. Цеолит HY со степенью обмена ионов Na^+ на H^+ , равной 96 %, получали декатионированием цеолита NaY (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6,0$), синтезированного по методике [14]. Цеолиты Beta (в NH_4 -форме, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 18,0$), ZSM-5 (в H-форме, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 28,4$) и ZSM-12 (в H-форме, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 34$) произведены в ОАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза». NH_4 -форму цеолита Beta переводили в H-форму термообработкой в атмосфере воздуха при 540 °С в течение 4 ч.

Олигомеризацию α -октена в присутствии вышеуказанных образцов проводили в непрерывно вра-

шающемся термостатированном автоклаве в интервале температур от 150 до 250 °С в течение 1–5 ч без растворителя. Количество катализатора составляло 10–30 мас.%. Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке в атмосфере воздуха при 540 °С в течение 4 ч.

После окончания реакции олигомеризат отделяли от катализатора фильтрованием и анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе HRGS 5300 Mega Series «Carlo Erba» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная капиллярная колонка длиной 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50–280 °С с программированным нагревом 8 °С/мин, температура детектора 250 °С, температура испарителя 300 °С, газ-носитель — гелий — 30 мл/мин.

Для определения состава олигомеров продукт анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе HP-1090. Условия анализа: полистирольная колонка Plgel 100E, скорость подачи толуола 0,8 мл/мин, скорость ленты 1,5 см⁻¹, рефрактометрический детектор.

Идентификацию продуктов осуществляли методами хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ¹H и ¹³C-спектроскопии.

ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре VERTEX 70v в таблетках с KBr.

Спектры ЯМР ¹H и ¹³C записывали на спектрометре Bruker AVANCE-400 с рабочей частотой для ядер ¹H 400,13 МГц, для ядер ¹³C 100,62 МГц в стан-

дартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в CDCl₃. В качестве внутреннего стандарта использовали бензол-*d*₆, толуол-*d*₈.

Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе фирмы «Fisons», хроматограф которого снабжен 50-метровой капиллярной кварцевой колонкой DB 60.

Физико-химические свойства олигомеров октена определяли по стандартным методикам [15].

Результаты и обсуждение

Данные о кислотных свойствах изученных в работе образцов цеолитных катализаторов получены нами ранее [16, 17]. Поскольку катионная олигомеризация олефинов инициируется кислотами Бренстеда, то рассмотрим только протонную кислотность исследованных катализаторов. В цеолите Y присутствуют бренстедовы кислотные центры (БКЦ) нескольких типов: структурные OH-группы в больших полостях, концентрация которых составляет 320 мкмоль/г, а сила в шкале PA = 1170 кДж/моль, и два вида более слабых AlOH-групп, концентрация которых 60 мкмоль/г (PA = 1220 кДж/моль) и 73 мкмоль/г (PA = 1265 кДж/моль). Концентрация БКЦ в цеолите Beta составляет 179 мкмоль/г, а в пентасилах ZSM-5 и ZSM-12 — 135 и 106 мкмоль/г соответственно. Сила кислотных центров в цеолитах Beta, ZSM-5 и ZSM-12 выше, чем в цеолите Y, и составляет 1165 кДж/моль. Следовательно, по

Таблица 1
Олигомеризация октена в присутствии цеолита Y

№	Кол-во катализатора, мас.%	t, °С	Конверсия, мас.%	Селективность, %				
				Изомеры	Димеры	Тримеры	Олигомеры n ≥ 4	ОПК
1	10	150	55,7	15,8	76,8	7,4	–	–
2	10	180	74,3	13,9	77,1	5,3	2,6	1,1
3	10	200	79,6	12,0	73,0	10,1	2,1	2,8
4	20	150	73,6	20,2	68,0	10,2	1,3	1,3
5	20	180	89,8	16,7	66,4	11,3	3,3	2,3
6	20	200	94,4	14,5	66,0	9,8	4,2	5,5
7	30	150	76,5	28,9	57,1	11,1	1,8	1,1
8	30	180	90,7	24,0	52,6	12,7	2,5	8,2
9	30	200	95,8	24,1	49,7	11,2	4,5	10,5
10	30	250	95,8	22,9	37,8	12,1	4,1	23,1

Примечание. Время реакции 5 ч, n – степень олигомеризации октена-1.

уменьшению концентрации БКЦ цеолиты можно расположить в ряд: $Y > \text{Beta} > \text{ZSM-5} > \text{ZSM-12}$.

Результаты исследования олигомеризации октена-1 в присутствии цеолита Y приведены в табл. 1. Видно, что катализатор проявляет высокую активность в интервале температур 180–200 °С и при концентрации 20–30 мас.%. В этих условиях конверсия октена-1 достигает 94,4–95,8 %.

В продуктах реакции содержатся изомеры октена-1, олигомеры октенов и олигомеры олефинов с молекулярной массой меньше, чем октен (обозначены ОПК-олигомеры продуктов крекинга). Следовательно, в изученных условиях идут следующие превращения: 1) изомеризация двойной связи октена-1 с образованием *цис*-, *транс*-изомеров октена-2, -3 и -4, структурная изомеризация с образованием метилгептенов, диметилгексенов и других структурных изомеров октена; 2) олигомеризация и соолигомеризация исходного мономера и образовавшихся изомеров; 3) деструкция октенов с получением более легких олефинов и их последующая олигомеризация в углеводороды $C_m H_{2m}$, где $m = 9-15$.

Изменение температуры реакции и концентрации катализатора влияет на состав продуктов. На рис. 1 приведено влияние температуры на состав изомеров. Видно, что при 150 °С в составе изомеров присутствуют, преимущественно, соединения, образовавшиеся в результате перемещения двойной связи. Заметное количество структурных изомеров (8–9 мас.%) появляется только при температурах выше 180 °С. Изомеризация как двойной связи, так и структурная ускоряется с повышением температуры

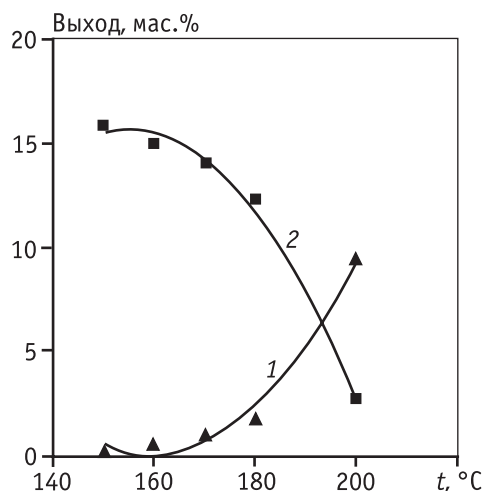


Рис. 1. Влияние температуры на выход изомеров октена 1 – изомеры положения (октен-2,3,4); 2 – структурные изомеры

и концентрации катализатора. Следует отметить, что выше 180 °С заметно увеличивается скорость реакции крекинга, о чем свидетельствует повышение количества ОПК в два-три раза (см. табл. 1).

Выход олигомеров октена, полученных в присутствии 10–20 мас.% катализатора, составляет 80–85 мас.% и незначительно изменяется в интервале температур 150–200 °С. Дальнейшее повышение температуры и концентрации катализатора уменьшает выход олигомеров октена до 54 % вследствие усиления, как указано выше, процессов деструкции изомеров октена и олигомеризации полученных низкомолекулярных соединений. В составе олигомеров октена при повышении температуры увеличивается количество тримеров.

На рис. 2 приведена конверсия октена-1 при его олигомеризации в присутствии других цеолитных катализаторов – H-форм цеолитов Beta и ZSM-12. Видно, что в присутствии 10 мас.% цеолита Beta (рис. 2, а) высокая конверсия октена (> 90 %) достигается только при ~ 200 °С. Повышение количества катализатора до 20–30 мас.% позволяет осуществить олигомеризацию октена с конверсией 85–96 % при 150–180 °С.

На цеолите ZSM-12 (рис. 2, б) при 150 °С конверсия октена значительно ниже, чем в этих же условиях на цеолитах Y и Beta: 18,2 % в присутствии 10 мас.% катализатора и 54,7 % в присутствии 30 мас.% катализатора. Таким образом, только с увеличением температуры до 180–200 °С актив-

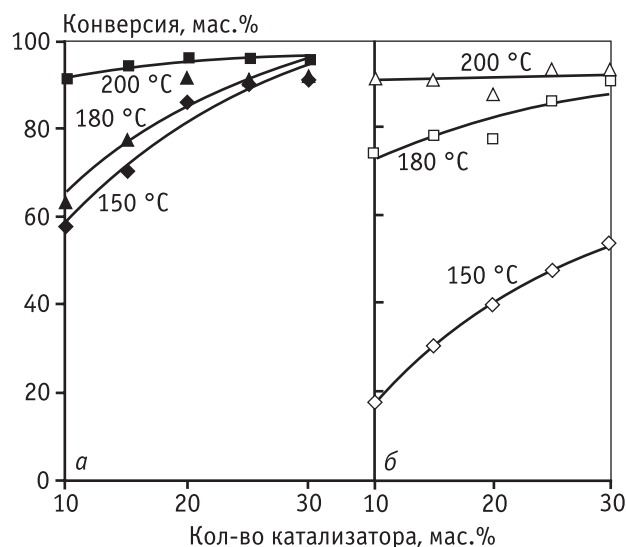


Рис. 2. Зависимость степени превращения октена-1 в присутствии цеолита Beta (а) и ZSM-12 (б) от температуры реакции и количества катализатора

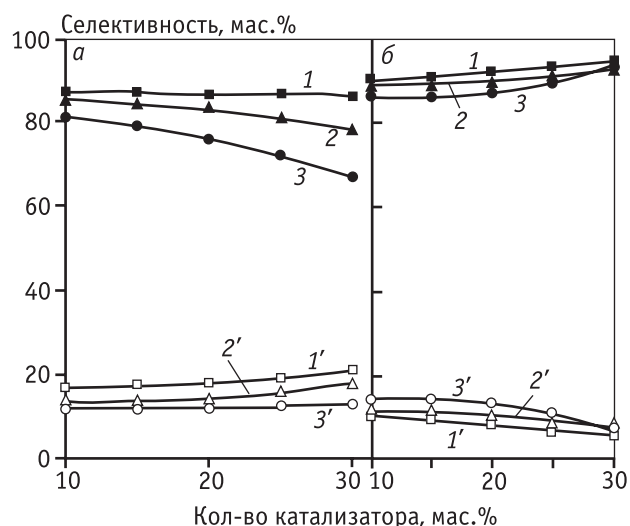


Рис. 3. Зависимость селективности образования изомеров и олигомеров октана-1 в присутствии цеолитов Beta (а) и ZSM-12 (б) от температуры реакции и количества катализатора

1–3 – изомеры октана при 150, 180, 200 °С;
1'–3' – олигомеры при 150, 180, 200 °С

ность цеолита ZSM-12 приближается к активности цеолита Y и Beta. Максимальная конверсия октана-1 наблюдается в присутствии 20–30 мас.% цеолита ZSM-12 при 200 °С (91,5–93,4 %).

На рис. 3 показана зависимость селективности образования продуктов превращения октана-1 в присутствии цеолита Beta и ZSM-12 от температуры реакции (данные получены в присутствии 20 мас.% катализатора).

Видно, что приведенные зависимости близки к полученным в присутствии цеолита Y. Селективность образования олигомеров в присутствии 10–30 мас. % цеолита Beta (рис. 3, а) составляет 86–87 % при 150 °С и снижается до 66–81 % при повышении температуры до 200 °С. При этом в составе олигомеров уменьшается доля димеров и возрастает количество тримеров и тетрамеров. Отношение димеры/тримеры при 150 °С составляет 4,2, в то время как при 200 °С оно уменьшается до 1,4. Снижение выхода олигомеров с повышением температуры происходит, как и в случае цеолита Y, за счет увеличения количества низкомолекулярных олигомеров (ОПК) и изомеров октана.

На цеолите ZSM-12 (рис. 3, б) во всем исследованном интервале реакционных условий (150–250 °С, 10–30 мас.% катализатора) образования ОПК не наблюдается. Полученные результаты свидетельствуют об отсутствии крекирующей активности у

этого катализатора. В продуктах реакции содержатся только изомеры октана и их олигомеры. Селективность образования олигомеров, при использовании в качестве катализатора цеолита ZSM-12, выше, чем на других изученных цеолитных катализаторах, и составляет 96 мас.% при 150 °С и 87 мас.% при 200 °С. Таким образом, цеолит ZSM-12 позволяет наиболее селективно получать димеры октана: их доля в составе олигомеров составляет 89–100 мас.%.

Из приведенных на рис. 4 данных по олигомеризации октана-1 в присутствии среднепористого цеолита ZSM-5 видно, что при 150–180 °С этот катализатор малоактивен и способствует, в основном, образованию изомеров октана.

С повышением температуры до 250 °С конверсия возрастает до 73,3 % и увеличивается суммарный выход продуктов олигомеризации. Однако, среди них более половины (53 мас.%) приходится на долю ОПК (особенно олигомеров C₉H₁₈ и C₁₀H₂₀), т.е. при температуре выше 200 °С на цеолите ZSM-5 интенсивно идут процессы деструкции. Высокий выход ОПК объясняется, по-видимому, тем, что для образующихся при крекинге октана «легких» углеводородов кислотные центры цеолита ZSM-5 в его сравнительно узких каналах ($d = 0,51 \div 0,55$ нм) более доступны, чем для молекул октанов.

Таким образом, наиболее высокую активность в олигомеризации октана-1 проявляют широкопористые цеолиты Y и Beta, а среднепористый цеолит ZSM-5 в реакции малоактивен. Наиболее селективным катализатором в отношении образования димеров октана является цеолит ZSM-12.

Из сопоставления кислотных и каталитических свойств цеолитных катализаторов следует, что высокая активность цеолитов Y и Beta обусловлена,

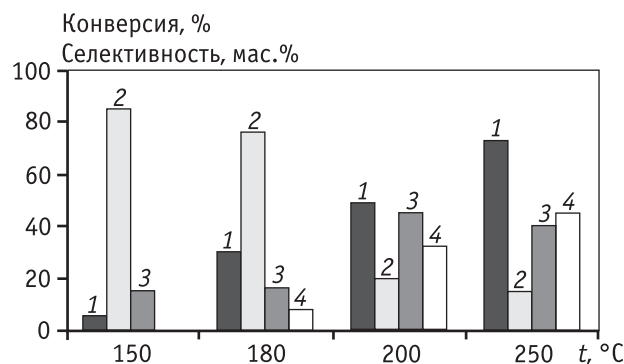


Рис. 4. Олигомеризация октана в присутствии цеолита ZSM-5 (20 мас.% катализатора, 5 ч)

1 – конверсия октана-1; 2 – изомеры; 3 – олигомеры октана; 4 – ОПК

несомненно, более высокой концентрацией сильных кислотных центров в них по сравнению с цеолитом ZSM-12.

Однако сравнение температурных зависимостей конверсии октена-1 в присутствии указанных цеолитов (Y, Beta, ZSM-12) показывает, что различия в их каталитической активности наиболее заметны при низких температурах реакции (150 °С). С повышением температуры до 200 °С конверсия октена-1 на всех трех катализаторах превышает 90 %.

Полученные зависимости невозможно объяснить только кислотными свойствами катализаторов. Вероятно, они связаны и с диффузионными затруднениями для реагирующих молекул и продуктов внутри каналов (Beta, ZSM-12) и полостей (Y) цеолитов.

Известно, что пористая структура цеолита Y образована трехмерной системой больших полостей с диаметром 1,2 нм, вход в которые ограничен окнами с диаметром 0,8 нм. Цеолит Beta имеет трехмерную систему каналов двух типов с диаметрами 0,55×0,55 и 0,64×0,75 нм. Наиболее узкими порами среди сравниваемых структур обладает цеолит ZSM-12, каналы которого имеют диаметр 0,56×0,60 нм.

Можно предположить, что при 150 °С скорость диффузии молекул октенов и их олигомеров в каналах цеолита ZSM-12 будет значительно ниже, чем в порах цеолита Beta и Y. С повышением температуры диффузия ускоряется, поэтому при 200 °С каталитическая активность цеолитов примерно одинакова.

Структурными особенностями цеолитов можно объяснить и различия в селективности образования димеров октена. Как было отмечено выше, наиболее селективно димеры октена образуются в присутствии цеолита ZSM-12 (до 100 мас.%). В присутствии

более широкопористых цеолитов Y и Beta, помимо димеров, образуются также тримеры и тетрамеры октена.

Изучение структуры полученных димеров октена-1 методами ИК- и ЯМР-спектроскопии показало, что в них преобладают алифатические циклические соединения. На нафтеновый характер соединений указывает высокая спектральная плотность в диапазоне спектра ^{13}C 12–50 м.д. Незначительное количество ненасыщенных соединений представлено, в основном, олефинами с три- и тетразамещенными двойными связями. Их присутствие подтверждается наличием слабых сигналов в области 120–140 м.д. спектра ^{13}C , характеризующих атомы углерода при три- (120, 140 м.д.) и тетразамещенных двойных связях (120, 130 м.д.), а также слабых сигналов в спектре ЯМР ^1H в области 4,7–5,4 м.д. (характеризуют протоны групп $-\text{C}=\text{H}<$, $=\text{CH}-$, $=\text{CH}_2$). Из соотношения интегральных интенсивностей полос, характеризующих метильные и метиленовые группы, следует, что углеводородные цепи являются разветвленными, а не линейными. В ИК-спектре димеров присутствуют интенсивные полосы поглощения в области 1380 см^{-1} и 1460 см^{-1} , характерные для групп CH_3 и CH_2 , а также полоса 720 см^{-1} , соответствующая высшим деформационным $\text{C}-\text{H}$ колебаниям в неразветвленных цепочках $-(\text{CH}_2)_n-$. На присутствие соединений, содержащих *транс*-дизамещенную двойную связь, указывает полоса поглощения 970 см^{-1} .

Физико-химические характеристики (температура застывания, температура вспышки, вязкость) полученных в присутствии цеолита Beta олигомеров октена приведены в табл. 2. При сравнении этих

Таблица 2

Физико-химические свойства олигомеров октена

Показатели	Олигомеры октена на цеолите Beta		Гидрированные олигомеры октена [3] ¹	
	Димеры	Тримеры	Димеры	Тримеры
Температура застывания, °С	–83	–61	–70	–66
Температура вспышки, °С	125	181	120	168
Вязкость:				
при 20 °С, сSt	4,3	29,9	–	–
при 40 °С, сSt	2,8	13,3	–	–
при 100 °С, сSt	1,10	2,61	1,19	2,64
Бромное число	1,4	1,1	–	0,2

¹ Олигомеры получены на AlCl_3 .

данных со свойствами гидрированных олигомеров октена, полученных под действием хлорида алюминия [4], видно, что синтезированные в присутствии цеолитов олигомеры обладают такими же низкими температурами застывания и близкими значениями вязкости. Низкое значение бромного числа димеров октена свидетельствует о незначительном количестве (2,2–3,2 %) непредельных соединений и делает возможным их использование без стадии гидрирования.

Выводы

1. Проведено систематическое исследование олигомеризации октена-1 в присутствии цеолитов Y, Beta, ZSM-12, ZSM-5 с использованием современных методов газожидкостной хроматографии, жидкостной хроматографии, хроматомасс-спектрометрии, ИК-, ЯМР ^1H и ^{13}C -спектроскопии.

2. Установлено, что активность и селективность цеолитных катализаторов различных структурных типов (Y, Beta, ZSM-12, ZSM-5) в олигомеризации α -октена определяются как концентрацией и силой брэнстедовых кислотных центров, так и размерами полостей и каналов цеолитов.

3. Наиболее высокую активность в олигомеризации октена-1 проявляют цеолиты Y, Beta и ZSM-12, под действием которых конверсия олефина достигает 90–96 %. Основными продуктами превращения октена-1 в присутствии цеолитов Y, Beta и ZSM-12 являются олигомеры, среди которых преобладают димеры. Наиболее селективно димеры октена образуются на цеолите ZSM-12 (селективность до 100 мас.%).

4. Цеолит ZSM-5 при 150–180 °C малоактивен и способствует, в основном, изомеризации октена-1. При повышении температуры до 250 °C усиливаются процессы деструкции и основными продуктами реакции становятся олигомеры C_mH_{2m} (где $m = 9\div 15$).

5. В составе олигомеров преобладают углеводороды с алкилнафтеновой структурой. Количество непредельных соединений находится на уровне 2,2–3,2 %. Физико-химические свойства полученных олигомеров октена (температура застывания, температура вспышки, вязкость) близки к характеристикам гидрированных поли- α -олефинов, синтезированных в присутствии традиционных катализаторов, и относящихся к группе маловязких масел. Такие материалы используют в качестве основы для

гидравлических жидкостей в авиационной и другой технике, эксплуатируемой при низких температурах; буровых масел и жидкостей для морской добычи природного газа [4]; высокоскоростных веретенных масел [18]; вакцинных масел и косметических средств [4].

6. Практически работа принципиально решает важную проблему — получение олигомеров α -олефинов как основы ПАОМ в присутствии экологически безопасных гетерогенных катализаторов и может представлять интерес для нефтепереработчиков.

Литература

1. Global Information Inc. Market Research Report. Synthetic lubricant: Potential Applications and Markets in Western Europe, North America, and Asia-Pacific. Technical Insights, New York: John Wiley & Sons, 1999.
2. Мамедьяров М.А. Химия синтетических масел. Л.: Химия, 1989.
3. Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чур В.Я. и др. Научные основы и технологическое оформление процесса получения синтетических олигоденециновых масел для автомобильного транспорта // Химия в интересах развития. 2005. Т. 13, № 6. С. 787–791.
4. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2006.
5. Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве полимеров топлив и масел (обзор) // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 5. С. 323–333.
6. Pat. № 7268268 (USA). Dimerization of olefins // F. Al-Soufi, B. Sami Al, B. Yajnavalkya Subrai, H. Altaf. 2007.
7. Pat. 5064794 (USA). Catalyst supports, catalyst systems, and olefin dimerization // C. A. Drake. 1991.
8. Pat. 5461181 (USA). Lightly branched higher olefin oligomerization with surface modified zeolite catalyst // J.C. Cheng, Sal Miseo, S. L. Soled, J. S. Buchanan, J.S. Feeley. 1995.
9. Pat. 5120891 (USA). Process for oligomerizing olefins using a super-dealuminated Y-zeolite // J. R. Sanderson, Pei S. E. Dai, J. F. Knifton, 1992.
10. Pat. 4912280 (USA). Olefin dimerization method // M.G. Clerici. 1990.
11. Pat. 2072484 (EurP). Olefin oligomerization process // S. Brown, M.Georges, J. Godsmark. 2005.
12. Knifton J.F., Sanderson J.R. // Catalysis Letters. 1994. № 28. P. 223–230.
13. Arno de Clerk Oligomerization of 1-hexene and 1-octene

- over solid acid catalysts // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005. № 44. P. 2887—3893.
14. Пат. 2151739 (РФ). Способ получения высокомодульных цеолитов типа Y. // М.Л. Павлов, М.И. Левинбук, Е.М. Савин, В.К. Смирнов и др., 1997.
15. Рыбак Б.М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГНТИ, 1962.
16. Григорьева Н.Г., Паукштис Е.А., Кутепов Б.И. и др. Цеолиты типа Y в реакции димеризации α -метилстирола // *Нефтехимия*. 2005. Т. 45, № 6. С. 453—459.
17. Григорьева Н.Г., Галяутдинова Р.Р., Паукштис Е.А. и др. Димеризация α -метилстирола на высококремнистых цеолитах // *Нефтехимия*. 2006. Т. 46, № 5. С. 1—6.
18. Ganapati D. Yadav, Nirav S. Doshi Development of a green process for poly- α -olefin based lubricants // *Green chemistry*. 2002. № 4. P. 528—540.

УДК 544.478 + 544.77.03 +
+ 546.571

ГАЗОФАЗНОЕ ЭПОКСИДИРОВАНИЕ БУТАДИЕНА: ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЦЕЗИЯ НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА Ag/ α -Al₂O₃

© 2011 г. Д.С. Афанасьев,
Т.В. Ларина, Н.И. Кузнецова

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Введение

3,4-Эпокси-1-бутен (БДО) может использоваться в синтезе C-4 оксигенатов: 1,4- и 1,2-бутандиолов, 2,5- и 2,3-дигидрофурана, тетрагидрофурана, винилэтиленкарбоната, циклопропилметанола, циклопропанкарбонической кислоты и др. Газофазный процесс для производства оксида этилена на серебряном катализаторе позволил использовать аналогичный катализатор для селективного окисления 1,3-бутадиена (БД) в БДО [1]. Синтез БДО проходит в газофазном режиме с применением катализатора Ag/ α -Al₂O₃. При конверсии БД около 20 % селективность по БДО составляет более 90 %. В 1997—2004 гг. фирма «Tennessee Eastman» (США) разработала технологию и начала полупромышленное производство БДО [2]. Однако дальнейшая работа остановилась

из-за ограниченной производительности катализатора (0,2—0,3 г БДО на 1 г катализатора в час) [1, 3].

Причины низкой производительности катализатора Ag/ α -Al₂O₃ в эпоксирировании БД связаны с медленной десорбцией продуктов окисления БД с поверхности катализатора при реакции. Блокирование поверхности катализатора затрудняет активацию кислорода и снижает скорость окисления, а также вызывает вторичные превращения основного продукта окисления БДО, что приводит к падению селективности. Адсорбционные свойства катализатора регулируются промотором (применяются гидроксид, нитрат или хлорид цезия [4, 5] в количестве около 500 м.д.) Цезиевый промотор одновременно ускоряет реакцию эпоксирирования БД и увеличивает селективность образования БДО [6—8], поэтому промотирование серебряного катализатора — один из способов увеличения производительности катализатора.

Максимальный эффект промотирования достигим при полном владении информацией о взаимодействии цезиевого промотора с активным компо-

Афанасьев Д.С. — аспирант, мл. науч. сотрудник. Тел.: (+7-383) 326-97-20. E-mail: afanasev@catanalysis.ru

Ларина Т.В. — канд. физ.-мат. наук, науч. сотрудник. Тел.: (+7-383) 326-95-26. E-mail: larina@catanalysis.ru

Кузнецова Н.И. — д-р хим. наук, вед. науч. сотрудник, руководитель группы металлокомплексного катализа. Тел.: (+7-383) 326-97-20. E-mail: kuznina@catanalysis.ru