

**СИНТЕЗ НИЗКОЗАСТЫВАЮЩИХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ДЕЦЕНА
НА МИКРО- И МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕОЛИТАХ Y**

В.Р. Бикбаева¹, С.В. Бубеннов², Н.Г. Григорьева²

¹*Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Россия*

²*Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа, Россия*

В настоящее время поли- α -олефиновые масла находят широкое применение в качестве эффективных синтетических масел, обладающих хорошими физико-химическими свойствами [1]. Одними из важнейших физико-химических свойств синтетических масел на основе поли- α -олефинов (ПАО) являются низкая температура застывания (-70-80°C), что особенно актуально при работе в условиях Крайнего Севера, их высокая термоокислительная стабильность, улучшенная смазочная способность, меньшая испаряемость при работе в двигателях, более пологая вязкостно-температурная кривая.

Производство ПАО включает следующие основные стадии олигомеризации α -олефинов C₈-C₁₄, гидрирование полученных олигомеров и их разделение на фракции [1]. Традиционными кислотными катализаторами процессов катионной олигомеризации являются комплексы хлорида алюминия или фторида бора. Применение указанных катализаторов приводит к многостадийности процессов, образованию отходов и побочных продуктов, высокой коррозионной опасности и токсичности, и в итоге - к увеличению затрат на производство.

В связи с этим целью настоящей работы являлось разработка эффективного гетерогенно-каталитического способа олигомеризации децена-1 в присутствии цеолитных катализаторов с микропористой и комбинированной микро-мезопористой структурой.

В работе в качестве микропористого катализатора исследовали цеолит H-Y, микро-мезопористый - гранулированный без связующих веществ цеолит H-Y-МММ, в пористой структуре которого сочетается микропористая структура самого цеолита Y и мезопоры (а также макропоры), сформировавшиеся между сростками кристаллов цеолита [2].

Физико-химические свойства синтезированных цеолитов исследованы с помощью рентгенофазового анализа; пористая структура - методами низкотемпературной адсорбции-десорбции азота и ртутной порометрии, кислотные свойства - инфракрасной спектроскопии с использованием низкотемпературной адсорбции молекулы-зонда CO. Олигомеризацию децена-1 осуществляли в непрерывно вращающихся термостатированных автоклавах в присутствии 10-30 % мас. катализатора, при 150-250°C в течение 3-5 ч. Продукты реакции олигомеризации децена-1 анализировали методом газожидкостной и высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификацию продуктов осуществляли методами хромато-масс-спектрометрии, ИК-, ¹H- и ¹³C- ЯМР-спектроскопии.

На основе проведенных физико-химических исследований было установлено, что основными реакциями децена-1, протекающими на цеолитных катализаторах в изученных условиях, были изомеризация и олигомеризация. При температурах более 200 °C наблюдали деструкцию как исходных олефинов, так и образовавшихся олигомеров.

Важно отметить, что исходный цеолит H-Y с микропористой структурой проявляет высокую активность в олигомеризации децена, конверсия олефина достигает 80-95%, селективность образования олигомеров составляет 60 - 80%.

СЕКЦИЯ 10. ПЕРЕРАБОТКА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ И ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЕПРОДУКТОВ ДЛЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ АРКТИКИ

Следует отметить, что в составе олигомеров ~90% приходится на долю димеров децена. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных α -олефинов.

Уменьшить пространственные ограничения, создаваемые микропористой кристаллической решеткой цеолита для объемных реагирующих молекул и продуктов реакции, можно, создавая в цеолитной структуре развитую систему мезопор.

В качестве такого микромезопористого материала мы использовали цеолит H-Y-МММ, в пористой структуре которого в процессе его синтеза формируются мезо- и макропоры. Удельная поверхность этого цеолита по данным ртутной порометрии, составляет $7 \text{ м}^2/\text{г}$, а объем пор $0,5 \text{ см}^3/\text{г}$. Объем мезо- и макропор от общего объема пор составляет ~ 50 %, а транспортные поры, в основном, представлены порами с радиусом 50-100 нм и 100-1000 нм.

Использование в олигомеризации децена-1 цеолитного катализатора с микромезопористой структурой H-Y-МММ привело к получению олигомеров с более широким молекулярно-массовым распределением (степень олигомеризации $n = 2-5$) при сохранении высокой каталитической активности. Селективность образования олигомеров на цеолите H-Y-МММ составляет 70-85%. В составе олигомеров уменьшается количество димеров децена-1 и возрастает содержание олигомеров с $n \geq 3$.

Литература

1. Цветков О.Н. Поли- α -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника.- 2006.- 192 с
2. Павлов М.Л., Травкина О.С., Кутепов Б.И., Павлова И.Н., Хазипова А.Н. Способ получения высокомолекулярного фожазита без связующих веществ. Патент РФ № 2456238, опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20.

ПЕРЕРАБОТКА ТЯЖЕЛОГО НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ В ПРИСУТСТВИИ ПОРОШКОВ WC Н.В. Брославский¹, М.А. Морозов^{1,2}, А.В. Восмериков²

Научный руководитель младший научный сотрудник А.С. Акимов²

¹Национальный исследовательский Томский государственный университет,
г. Томск, Россия

²Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

Россия занимает третье место в мире по запасам тяжелой нефти (ТН). В последние годы активно стали разрабатываться новые подходы к переработке ТН, основанные на комбинировании традиционных технологий с поправками на специфику сырья. Анализ технологий показывает, что подходы к переработке ТН схожи с переработкой нефтяных остатков от традиционных нефтей, таких как мазуты, полугудроны, гудроны и т.п. [1]. Основными процессами переработки ТН и тяжелых нефтяных остатков (ТНО) являются процессы: висбрекинга, коксования, гидроочистки, гидрокрекинга, деасфальтизации и термокаталитические процессы. Термокаталитические процессы выступают более приоритетными, так как позволяют решать задачу повышения выхода светлых фракций и имеют сравнительно низкую себестоимость. Основным таким процессом является каталитический крекинг. Различные катализаторы могут иметь значительные