

УДК 544.473; 547.313; 549.67

DOI: 10.15372/ChUR2019120

## Разработка экологически безопасного способа олигомеризации дец-1-ена на цеолитных катализаторах

Н. Г. ГРИГОРЬЕВА, С. В. БУБЕННОВ, В. Р. БИКБАЕВА, Д. В. СЕРЕБРЕННИКОВ, Б. И. КУТЕПОВ

*Институт нефтехимии и катализа РАН,  
Уфа (Россия)**E-mail: bubennov@list.ru*

(Поступила 27.08.18; после доработки 19.02.19)

### Аннотация

Исследованы превращения дец-1-ена в присутствии цеолитов Y, Beta, ZSM-12 и ZSM-5 в H-форме. Установлено, что основными продуктами реакции на цеолитах H-Y, H-Beta, H-ZSM-12 являются изомеры дец-1-ена и его олигомеры, а на цеолите H-ZSM-5 идет преимущественно изомеризация дец-1-ена. В интервале температур 150–220 °С рассматриваемые каталитические системы можно расположить в следующий ряд по активности: H-Beta > H-Y > H-ZSM-12 >> H-ZSM-5, а по селективности образования олигомеров: H-ZSM-12 > H-Beta ~ H-Y >> H-ZSM-5. Выявлено, что среди олигомеров преобладают димеры децена, имеющие алкилнафтеновую структуру. Содержание непредельных углеводородов с три- и тетразамещенными двойными связями составляет 2.2–3.2 %. Синтезированные олигомеры децена по своим физико-химическим свойствам близки к гидрированным поли- $\alpha$ -олефинам, полученным в присутствии каталитических комплексов  $AlCl_3$ .

**Ключевые слова:** олигомеризация, изомеризация, крекинг, децен-1, олигомеры, цеолиты

### ВВЕДЕНИЕ

Поли- $\alpha$ -олефиновые масла (ПАОМ) – наиболее востребованный тип синтетических смазочных масел [1–3], входящий в IV группу из пяти, согласно разработанной классификации базовых масел Американского Института Нефти (API) США.

В известных промышленных технологиях получения ПАОМ олигомеризацию  $\alpha$ -олефинов проводят в присутствии хлорида алюминия, фторида бора или их комплексов с разными соединениями [4, 5]. Многостадийность процесса, образование большого количества отходов и побочных продуктов (хлоридов или фторированных олигомеров), высокая токсичность и коррозионная активность используемых катализаторов стимулируют поиск новых экологически безопасных катализаторов олигомеризации линейных  $\alpha$ -олефинов.

В конце XX в. ведущими фирмами-производителями смазочных масел (Texaco Chem. Corp., США; Chevron Res. Corp., США; Enichem Augusta S.p.A., Италия) разработаны гетерогенные катализаторы на основе цеолитов для процесса олигомеризации линейных  $\alpha$ -олефинов [6–12]. К преимуществам использования цеолитов можно отнести их высокую экологическую безопасность, термическую стабильность, возможность многократного использования, способность к изменению активности и селективности путем модифицирования.

Ранее нами изучена олигомеризация окт-1-ена в присутствии цеолитов Y (структурный тип FAU), Beta (BEA), ZSM-12 (MTW) и ZSM-5 (MFI) в H-форме [13] и установлено, что наиболее высокую активность в олигомеризации окт-1-ена проявляют цеолиты H-Y, H-Beta и H-ZSM-12, под действием которых конверсия олефина достигает 90–96 %. Основными продуктами прев-

ращения окт-1-ена в присутствии цеолитов H-Y, H-Beta и H-ZSM-12 являются олигомеры, среди которых преобладают димеры. Наиболее селективно (до 100 %) димеры окт-1-ена образуются при использовании в качестве катализатора цеолита H-ZSM-12. В настоящей работе представлены результаты исследования каталитических свойств цеолитов H-Y, H-Beta, H-ZSM-12, H-ZSM-5 в реакции олигомеризации дец-1-ена.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали дец-1-ен (99 %) производства фирмы Acros.

В качестве катализаторов применяли цеолиты H-Y, H-Beta, H-ZSM-12 и H-ZSM-5, способы приготовления которых описаны в работах [14–16].

Химический состав полученных образцов цеолитов анализировали методом рентгенофлуоресцентной спектроскопии на приборе Shimadzu EDX-720/900HS (Япония).

Фазовый состав и степень кристалличности образцов определяли в сравнении с эталонами на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия) в монохроматизированном  $\text{CuK}\alpha$ -излучении в области углов 5–40° по 2 $\theta$  с шагом 0.5 град/мин и временем накопления в каждой точке 20 с.

Размеры кристаллов цеолитов установлены с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOL JSM-6490 LV.

Для определения равновесных адсорбционных емкостей цеолитов по парам воды и *n*-гептана при 23–25 °C и  $P/P_s = 0.80$ – $0.85$  использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата.

Кислотные свойства образцов цеолитных катализаторов исследовали методом термодесорбции (ТПД) аммиака.

Олигомеризацию дец-1-ена в присутствии цеолитных катализаторов проводили в течение 1–5 ч в непрерывно вращающемся термостатированном автоклаве при 150–250 °C без растворителя. Количество катализатора составляло 10–30 % мас. Перед каталитическими испытаниями образцы цеолитов подвергали термообработке на воздухе при 540 °C в течение 4 ч.

Реакционную массу отделяли от катализатора фильтрованием и анализировали методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Carlo Erba HRGS 5300 Mega Series с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа: стеклянная капиллярная колонка дли-

ной 25 м, фаза SE-30, температура анализа 50–280 °C с программированным нагревом 8 °C/мин, температура детектора 250 °C, температура испарителя 300 °C, газ-носитель – гелий (30 мл/мин).

Для определения состава олигомерной фракции проведен анализ методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе Shimadzu LC-20 Prominence (Япония). Условия анализа: полистирольная колонка Plgel 500 Å, скорость подачи толуола 0.8 мл/мин, рефрактометрический детектор RID-20A.

Для характеристики продуктов реакции применяли следующие методы: хроматомасс-спектрометрия, ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопия,  $^{13}\text{C}$ -DEPT.

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

Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  записывали на спектрометре Bruker AVANCE-400 с рабочей частотой для ядер  $^1\text{H}$  400.13 МГц, для ядер  $^{13}\text{C}$  100.62 МГц в стандартных ампулах диаметром 5 мм для растворов веществ в  $\text{CDCl}_3$ . В качестве внутреннего стандарта использовали бензол- $d_6$ , толуол- $d_8$ .

Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе фирмы Fisons, хроматограф которого снабжен капиллярной кварцевой колонкой DB 560 длиной 50 м.

Физико-химические свойства олигомеров (температуры застывания и вспышки, вязкость) децена определяли по стандартным методикам [17].

Йодное число (ИЧ) – количество йода, расходуемое на 100 мл углеводорода (в граммах), определяли по методике, описанной в [18].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены физико-химические характеристики исследованных образцов цеолитов. Все они не имеют примесных фаз, степень их кристалличности близка к 100 %, размер кристаллитов составляет 1–10 мкм.

В спектрах кислотности цеолитных катализаторов, полученных методом ТПД  $\text{NH}_3$ , присутствуют два пика, характеризующие “слабые” кислотные центры с температурным максимумом  $T_{\text{max}}$  в области 100–350 °C ( $T_1$ ) и “сильные” кислотные центры с  $T_{\text{max}}$  в области более 350 °C ( $T_2$ ). Химические превращения на цеолитах происходят с участием преимущественно “сильных” кислотных центров, концентрация которых уменьшается в ряду: H-Y > H-Beta > H-ZSM-12 > H-ZSM-5. Сила этих центров, величину которой оценивали по смещению температурного макси-

ТАБЛИЦА 1

Физико-химические характеристики образцов цеолитов

Показатель	H-Y	H-Beta	H-ZSM-12	H-ZSM-5
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (M)	5.0	18.0	24.0	30.0
Фазовый состав, %	100	100	100	100
Степень кристалличности, %	~100	~100	~100	~100
Степень декаатионирования, α	0.96	0.97	0.97	0.97
Размеры кристаллов, мкм	1–10	1–10	1–10	1–10
Равновесная адсорбционная емкость по парам, см <sup>3</sup> /г:				
H <sub>2</sub> O	0.30	0.18	0.14	0.14
C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	0.30	0.31	0.17	0.17
Концентрация кислотных центров, мкмоль NH <sub>3</sub> /г катализатора:				
C <sub>I</sub>	622	530	409	380
C <sub>II</sub>	560	340	280	240
C <sub>общ</sub>	1202	870	689	620
Температура максимума пика, °C:				
T <sub>1</sub>	250	280	300	290
T <sub>2</sub>	430	450	450	450

Примечание. C<sub>I</sub>, C<sub>II</sub>, C<sub>общ</sub> – концентрация “слабых” (I), “сильных” (II) кислотных центров и суммарная концентрация соответственно.

Т<sub>2</sub> в термодесорбogramмах в высокотемпературную область, увеличивалась при переходе от цеолита H-Y к цеолитам H-Beta, H-ZSM-12 и H-ZSM-5.

Дец-1-ен, как и изученный нами ранее окт-1-ен, в присутствии цеолитных катализаторов превращается в изомеры и олигомеры. В продуктах реакции содержатся изомеры дец-1-ена, отличающиеся положением двойной связи (цис-,

транс-изомеры дец-2-, -3-, -4-, -5- и -6-енов), и структурные изомеры (метилнонены, диметил-октены, триметилгептены и др.). В составе олигомеров наблюдаются димеры и тримеры децена. Кроме того, присутствуют олигомеры олефинов, молекулярная масса которых меньше по сравнению с димерами децена (обозначены как олигомеры продуктов крекинга, ОПК). Эти соединения образуются в результате деструкции

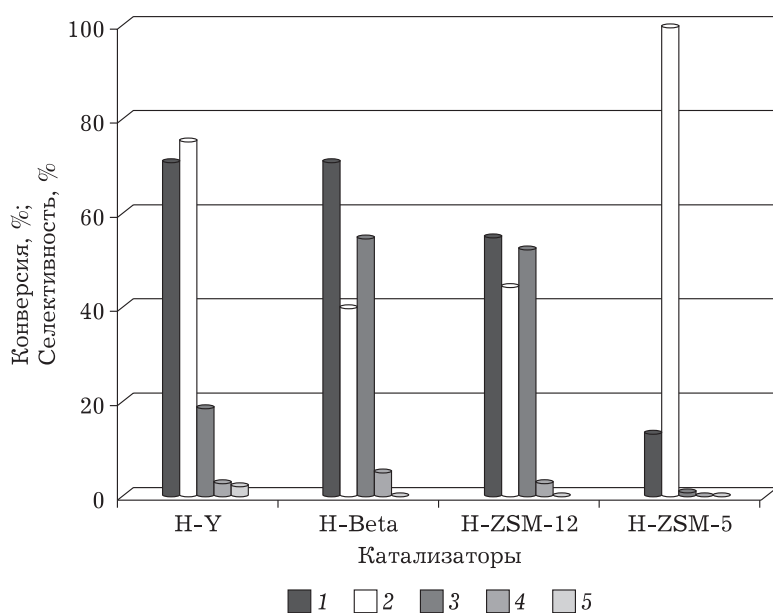


Рис. 1. Влияние структурного типа цеолита на конверсию и состав продуктов превращения децена-1 (условия реакции: 10 мас. % катализатора, 180 °C, 5 ч): 1 – конверсия; 2 – изомеры; 3 – димеры; 4 – тримеры; 5 – ОПК.

деценов с получением более легких олефинов, которые затем олигомеризуются в углеводороды  $C_m H_{2m}$ , где  $m = 11-19$ .

Результаты олигомеризации дец-1-ена в присутствии цеолитных катализаторов представлены на рис. 1. Общая активность катализаторов, которую оценивали по конверсии дец-1-ена, максимальна на цеолитах H-Y и H-Beta (71 %) и уменьшается при переходе к пентасилам H-ZSM-12 (55 %) и H-ZSM-5 (13 %). Однако по активности в олигомеризации цеолитные катализаторы можно расположить в следующий ряд: H-Beta  $\approx$  H-ZSM-12 > H-Y  $\gg$  H-ZSM-5. В приведенных условиях (10 мас. % катализатора, 180 °С, 5 ч) основными продуктами реакции на цеолитах H-Beta и H-ZSM-12 являются олигомеры децена, на цеолите H-Y – преимущественно изомеры децена, на цеолите H-ZSM-5 – практически только изомеры децена (99.4 %). В составе полученных олигомеров децена преобладают димеры, количество которых максимально в олигомерной фракции, образовавшейся на цеолите H-ZSM-12 (91 %). В составе олигомерной фракции, полученной на цеолите H-Beta, доля димеров достигает 89 %, на цеолите H-Y – 76 %. Отметим, что доля тримеров во фракции олигомеров тем выше, чем больше диаметр пор цеолита: H-ZSM-12 (5.5 %) < H-Beta (8.4 %) < H-Y (14 %).

Сопоставление активности изученных катализаторов в олигомеризации дец-1-ена с их кислотными свойствами и характеристиками пористой структуры показывает, что наиболее активны (по величине суммарной конверсии олефина) в реакции цеолиты H-Beta и H-Y, обладающие высокой концентрацией кислотных

центров (см. табл. 1) и наиболее широкими каналами (в цеолите Beta размер каналов  $0.66 \times 0.77$  нм) и полостями (в цеолите H-Y размер полостей 0.75 нм). Цеолит H-ZSM-12, несмотря на близкую к цеолиту H-Beta активность в олигомеризации, уступает последнему в суммарной активности. Это может быть обусловлено как меньшей концентрацией кислотных центров, так и его структурными особенностями. H-ZSM-12, в отличие от всех остальных, имеет не трехмерную систему каналов, а двухмерную, что может осложнять диффузию молекул реагентов и продуктов реакции внутри кристаллической решетки. Наиболее узкопористый цеолит H-ZSM-5 (размер каналов 0.56 нм и  $0.51 \times 0.55$  нм) проявляет минимальную активность в реакции и катализирует только изомеризацию дец-1-ена.

Наиболее селективно олигомеры децена образуются на цеолитных катализаторах H-Beta и H-ZSM-12. По-видимому, это обусловлено присутствием на их поверхности наиболее сильных кислотных центров, которые, как было показано ранее [19], способствуют протеканию процесса олигомеризации. Пониженную по сравнению с цеолитами H-Beta и H-ZSM-12 селективность образования олигомеров на цеолите H-Y можно объяснить присутствием в нем менее сильных кислотных центров [20].

Для всех исследованных образцов катализаторов было изучено влияние условий реакции на конверсию дец-1-ена и состав продуктов реакции. Конверсия исходного олефина возрастает с повышением температуры процесса от 150 до 200 °С и количества катализатора с 10 до 30 мас. %, что свидетельствует о доступности кислотных центров (рис. 2). Практически полная кон-

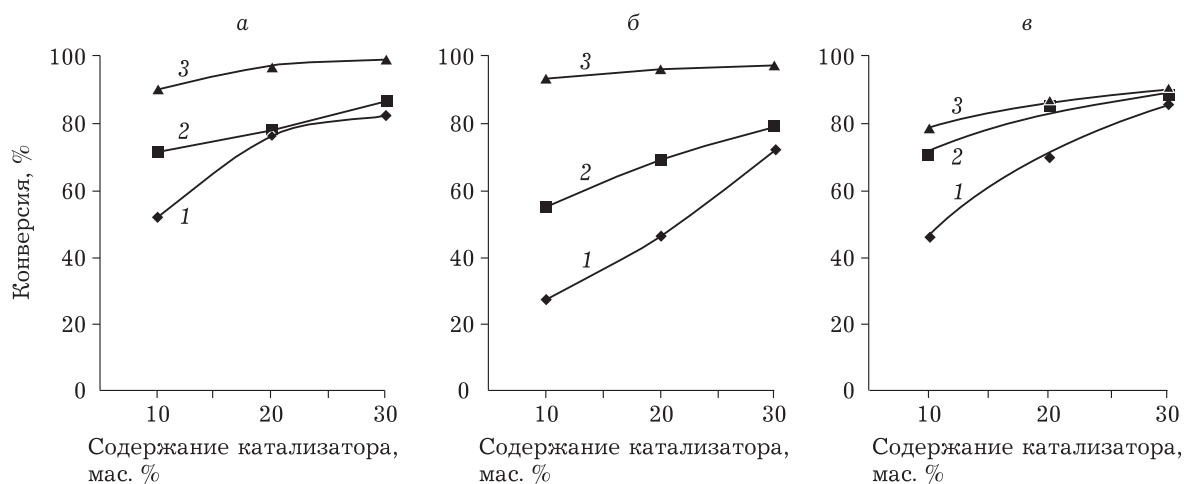


Рис. 2. Зависимость степени превращения дец-1-ена от температуры реакции и содержания катализатора: а – цеолит H-Beta, б – цеолит H-ZSM-12, в – цеолит H-Y. Здесь и на рис. 3: температура, °С: 150 (1), 180 (2) и 200 (3).

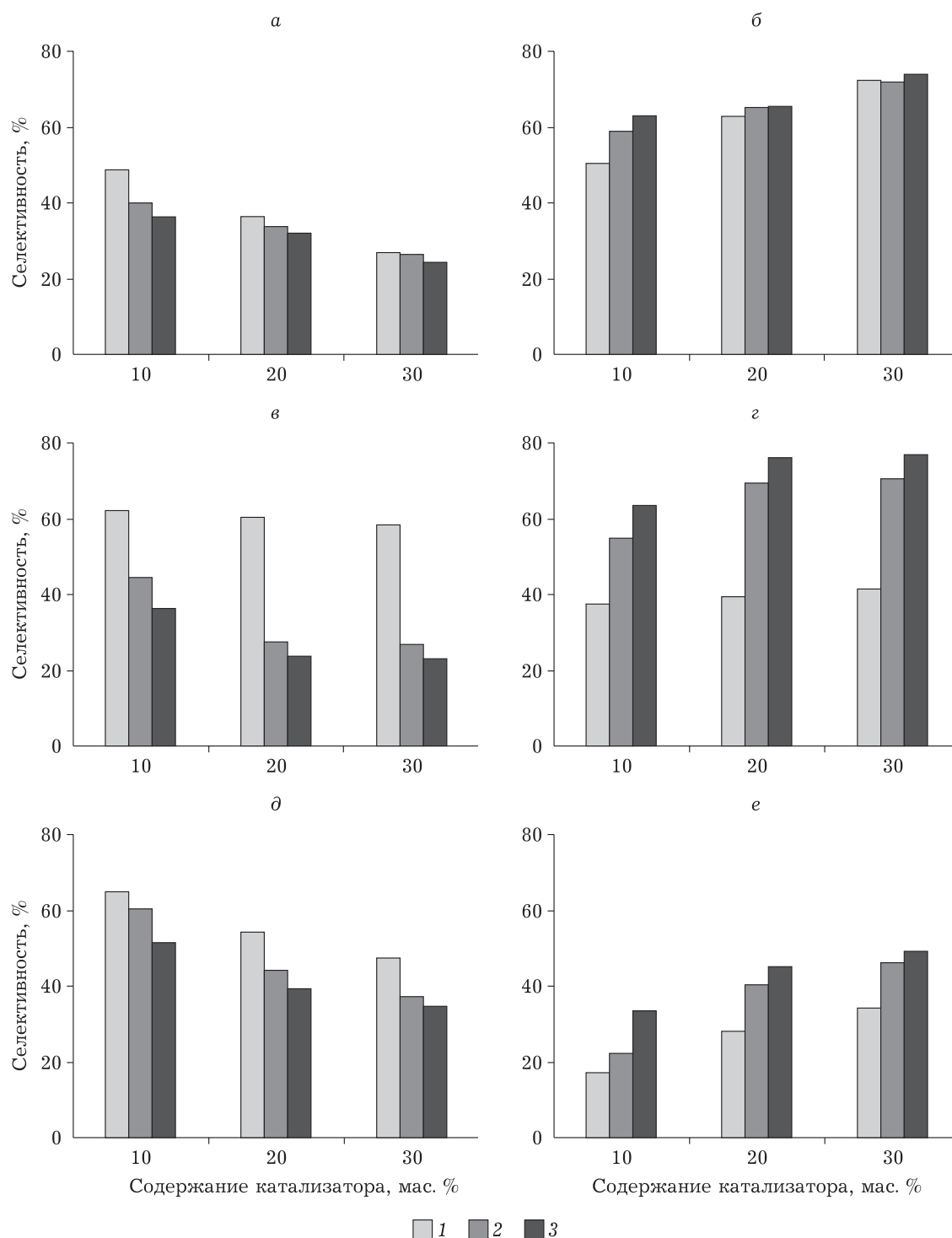


Рис. 3. Зависимость селективности образования изомеров (а, в, д) и олигомеров (б, г, е) децена-1 от температуры реакции и содержания катализатора: а, б – цеолит Н-Beta, в, г – цеолит Н-ZSM-12, д, е – цеолит Н-Y. Обознач. см. рис. 2.

версия дец-1-ена (более 95 %) достигается на цеолитах Н-Beta и Н-ZSM-12 при 200 °С в присутствии 20–30 мас. % катализатора, а на цеолите Н-Y – в более жестких условиях: 250 °С и 30 мас. % соответственно. Цеолит Н-ZSM-5, как уже отмечалось, проявляет низкую активность

в исследованном интервале реакционных параметров, и на нем конверсия дец-1-ена при 250 °С и содержании катализатора 30 мас. % составляла 45 %.

В случае цеолитов Н-Y, Н-Beta и Н-ZSM-12 в составе продуктов реакции с повышением тем-

ТАБЛИЦА 2

Физико-химические свойства смеси олигомеров децена (ди- и тримеров)

Показатель	Олигомеры децена, полученные на цеолите H-Beta (димеры – 89.4 и тримеры – 10.6 мас. % соответственно)	Гидрированные олигомеры децена, полученные на $AlCl_3$ [3]	
		димеры	тримеры
Температура, °С:			
застывания	–59	70	66
вспышки	141	120	168
Вязкость, с/Ст, при температуре, °С:			
20	18.4	–	–
40	9.6	–	–
100	1.2	1.19	2.64
Йодное число	2.8	–	0.2

Примечание. Прочерк означает, что нет данных.

пературы и количества катализатора уменьшаются содержание изомеров децена и растет доля олигомеров (рис. 3). В составе олигомеров децена с возрастанием температуры реакции наблюдается увеличение количества тримеров. В присутствии цеолита H-ZSM-5 в интервале температур 150–200 °С и при содержании катализатора 10–30 мас. % получали в основном изомеры децена (98.5–99.6 %).

Повышение температуры процесса более 200 °С приводит к усилению реакции деструкции изомеров децена и олигомеризации полученных низкомолекулярных соединений, количество которых в реакционной массе начинает возрастать. Так, в реакционной массе, полученной на цеолитах H-Y и H-ZSM-5 (250 °С, 30 мас. % катализатора), селективность образования ОПК составляет 26–27 %. Меньше всего ОПК образуется на цеолите H-Beta (от следовых количеств до 1–2 %). На цеолите ZSM-12 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.

Структуру полученных димеров дец-1-ена изучали методами ИК- и ЯМР-спектроскопии. Результаты исследования показывают, что в них преобладают алифатические циклические соединения. На нефтяной 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., обусловленных протонами групп  $-C=H<$ ,  $=CH-$ ,  $=CH_2$ . Из соотношения интегральных интенсивностей полос, характеризующих метильные и метиленовые группы, следует, что углеводородные цепи разветвленные, а не линейные. В ИК-спектре димеров наблюдаются интенсивные полосы поглощения в области 1380 и 1460  $cm^{-1}$ , характерные для групп  $-CH_3$  и  $-CH_2-$ , а также полоса 720  $cm^{-1}$ , соответствующая высшим деформационным колебаниям C-H в неразветвленных цепочках  $-(CH_2)_n-$ . На присутствие соединений, содержащих *транс*-дизамещенную двойную связь, указывает полоса поглощения 970  $cm^{-1}$ .

Физико-химические характеристики (температура застывания, температура вспышки, вязкость) полученных в присутствии цеолита H-Beta олигомеров децена приведены в табл. 2. При сравнении этих данных со свойствами гидрированных олигомеров децена, полученных под действием  $AlCl_3$  [4], видно, что синтезированные в присутствии цеолитов олигомеры характеризуются такими же низкими температурами застывания и близкими значениями вязкости. Низкое значение ИЧ олигомеров децена свидетельствует о незначительном количестве (2.8–3.2 %) непредельных соединений и определяет возможность их использования без стадии гидрирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью разработки экологически безопасного гетерогенно-каталитического способа получения олигомеров дец-1-ена проведено систематическое исследование олигомеризации дец-1-ена

в присутствии цеолитов H-Y, H-Beta, H-ZSM-12 и H-ZSM-5. Установлено, что активность и селективность цеолитных катализаторов в олигомеризации олефина обусловлены как концентрацией и силой брэнстедовских кислотных центров, так и структурными особенностями кристаллической решетки.

Наибольшую селективность (64–77 %) в олигомеризации дец-1-ена при почти полной конверсии олефина (200 °С, 10–30 мас. % катализатора) проявляют цеолиты H-Beta и H-ZSM-12. Менее селективен в олигомеризации дец-1-ена цеолит H-Y, на котором при той же конверсии селективность по олигомерам составляет 33–49 %. Цеолит H-ZSM-5 при 150–200 °С малоактивен и способствует, в основном, изомеризации дец-1-ена. При повышении температуры до 250 °С усиливаются процессы деструкции, и в продуктах реакции возрастает содержание олигомеров  $C_m H_{2m}$  (где  $m = 11 - 19$ ).

В составе олигомеров децена, образующихся на цеолитах H-Y, H-Beta и H-ZSM-12, преобладают димеры, составляющие 76–100 % от фракции олигомеров. Наиболее селективно димеры децена образуются на цеолите H-ZSM-12 (91–100 %).

Исследование химической структуры олигомеров децена показало наличие преимущественно углеводородов с алкилнафтеновой структурой. Количество непредельных соединений в олигомерной фракции находится на уровне 2.2–3.2 %. Физико-химические свойства полученных олигомеров децена (температуры застывания и вспышки, вязкость) близки к характеристикам гидрированных поли- $\alpha$ -олефинов, синтезированных в присутствии  $AlCl_3$ . Полученные продукты можно отнести к основам маловязких масел, используемых для получения гидравлических жидкостей в авиации и другой технике, эксплуатируемой при низких температурах, буровых масел и жидкостей для морской добычи природного газа, высокоскоростных веретенных масел, вакцинных масел и косметических средств [4].

Исследования выполнены при финансовой поддержке Совета по грантам Президента РФ для молодых ученых и аспирантов (проект СП-2137.2018.1).

Структурные исследования проведены в Центре коллективного пользования “Агидель” при Институте нефтехимии и катализа РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Grand View Research Inc. Market estimates & trend analysis PAO Market. Poly Alpha Olefin (PAO) Market Analysis and Segment Forecasts to 2025, USA. URL: <https://www.grandviewresearch.com/press-release/global-poly-alpha-olefin-pao-market>. (дата обращения: 26.08.18)
- 2 Мамедьяров М. А. Химия синтетических масел. Л.: Химия, 1989. 237 с.
- 3 Матковский П. Е., Старцева Г. П., Чуркина В. Я., Алдошин С. М., Троицкий В. Н., Савченко В. И., Ханнанов Р. Г., Демидов М. А., Шамсутдинов В. Г., Ильясов Г. Л., Яруллин Р. С., Михайлович Дж., Йотанович К. // Химия уст. разв. 2005. Т. 13, № 6. С. 787–791.
- 4 Цветков О. Н. Поли- $\alpha$ -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника, ТУМА ГРУПП, 2006. 192 с.
- 5 Котов С. В., Моисеев И. К., Шабанова А. В. // Нефтехимия. 2003. Т. 43, № 5. С. 323–333.
- 6 US Pat. No. 7268268, 2007.
- 7 US Pat. No. 5064794, 1991.
- 8 US Pat. No. 5177276, 1993.
- 9 US Pat. No. 5120891, 1992.
- 10 US Pat. No. 4912280, 1990.
- 11 Eur. Pat. No. 2072484, 2005.
- 12 Saptarshi R., Rao P. V. C., Choudary N. V. // Lubrication Science. 2012. Vol. 24, No. 1. P. 23–44.
- 13 Григорьева Н. Г., Бубеннов С. В., Кутепов Б. И. // Катализ в пром-сти. 2011. № 6. С. 14а–21.
- 14 Пат. № 2151739 РФ, 1997.
- 15 Григорьева Н. Г., Паукштис Е. А., Кутепов Б. И., Галаяудинова Р. Р., Джемилев У. М. // Нефтехимия. 2005. Т. 45, № 6. С. 453–459.
- 16 Григорьева Н. Г., Галаяудинова Р. Р., Паукштис Е. А., Кутепов Б. И., Целютина М. И., Джемилев У. М. // Нефтехимия. 2006. Т. 46, № 5. С. 360–365.
- 17 Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. М.: ГНТИ, 1962. 888 с.
- 18 ГОСТ 2070–82. Нефтепродукты светлые. Методы определения йодных чисел и содержания непредельных углеводородов М.: ИПК Изд-во стандартов. 2008. 9 с.
- 19 Grigor'eva N. G., Bubenov S. V., Mayak A. A., Kutevov B. I. // Petroleum chem. 2013. Vol. 53, No. 6. P. 407–411.
- 20 Suzuki K., Katada N., Niwa M. // J. Phys. Chem. C. 2007. Vol. 111, No. 2. P. 894–900.

