

УДК 544.473:549.691,66.095.261.4:547.31,665.765,665.73,665.753

## ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ АМОРФНЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

© 2019 г. С. В. Бубеннов<sup>1</sup>, \*, Н. Г. Григорьева<sup>1</sup>, Д. В. Серебренников<sup>1</sup>, \*\*,  
М. Р. Аглиуллин<sup>1</sup>, Б. И. Кутепов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа, Россия

\*E-mail: [bubennov@list.ru](mailto:bubennov@list.ru)

\*\*E-mail: [ngg-ink@mail.ru](mailto:ngg-ink@mail.ru)

Поступила в редакцию 15.09.2018 г.

После доработки 27.02.2019 г.

Принята к публикации 14.03.2019 г.

Установлена высокая активность и селективность образцов аморфных мезопористых алюмосиликатов ASM в синтезе практически важных олигомеров различных непредельных соединений (линейных  $\alpha$ -олефинов C<sub>5</sub>–C<sub>16</sub>, циклооктена, норборнена,  $\alpha$ -метилстирола). Продукты олигомеризации, полученные в присутствии ASM имеют более широкое молекулярно-массовое распределение по сравнению с олигомерами, синтезированными на цеолите H-Beta. Мезопористая структура алюмосиликата ASM обеспечила получение с высокой селективностью димеров циклооктена без раскрытия цикла.

**Ключевые слова:** олигомеризация, димеры, олигомеры, линейные  $\alpha$ -олефины, циклены,  $\alpha$ -метилстирол, мезопористые алюмосиликаты, цеолиты.

**DOI:** 10.1134/S0028242119040038

Процессы олигомеризации непредельных соединений различного строения являются одними из базовых при производстве широкого перечня практически важных продуктов – компонентов топлив и смазочных масел, пластификаторов, ПАВ, присадок к маслам, экстрагентов, смол и др. [1–14]. Производство олигомеров линейных  $\alpha$ -олефинов и других практически важных олигомеров включает каталитическую олигомеризацию с последующим гидрированием полученных олигомеров [11]. В известных на сегодняшний день технологиях олигомеризации используют традиционные кислотные катализаторы – минеральные и органические кислоты, комплексы хлорида алюминия AlCl<sub>3</sub> [15] или фторида бора BF<sub>3</sub> [16], а также металлоорганические соединения [17].

Исследования последних лет во всем мире направлены на создание экологически безопасных малоотходных технологий, базирующихся на эффективных гетерогенных катализаторах [18–20]. В олигомеризации линейных  $\alpha$ -олефинов изучен целый ряд гетерогенных систем на основе оксидов металлов [21], ионообменных смол [22], кислотных глин [23–26], цеолитов [27–31] и мезопористых алюмосиликатов [32–35].

В выполненных нами ранее работах [28–31] показано, что олигомеризация непредельных соединений в присутствии кислотных цеолитных

катализаторов сопровождается реакциями изомеризации и зачастую, особенно при повышенных температурах, деструкции как исходного мономера, так и образующихся олигомеров. Основными продуктами олигомеризации на цеолитных катализаторах являются димеры, селективность образования которых может достигать 100%. Подобная высокая селективность, обусловленная, в первую очередь пространственными ограничениями, создаваемыми микропористой кристаллической структурой цеолитов [27, 30], не всегда желательна, особенно если целевой продукцией являются соединения, более высокомолекулярные, чем димеры. Наличие в цеолитах “сильных” кислотных центров приводит к тому, что с повышением температуры увеличивается вклад побочных реакций крекинга и образования кокса. В результате катализатор быстро теряет активность из-за блокировки его микропор.

Весьма перспективным оказалось использование в олигомеризации линейных  $\alpha$ -олефинов мезопористых алюмосиликатов, на поверхности которых присутствуют кислотные центры, например Al-MCM-41 и Al-MTS [32–34, 36–39]. Это позволяет уменьшить пространственные затруднения для диффузии молекул реагентов и продуктов, сократить выход продуктов побочной реак-

ции крекинга, и сохранить остальные преимущества применения гетерогенных систем.

В работе [40] процесс олигомеризации дец-1-ена изучен на кислотных катализаторах на основе наноструктурированных мезопористых алюмосиликатов типа Al-HMS и Al-MCF ( $Si/Al = 10$ ), модифицированных перфторированным сополимером Ф-4СФ (сополимер тетрафторэтилена и перфторо-3,6-диокса-4-метил-7-октен-сульфоокислоты). В реакторе периодического действия при  $160^\circ\text{C}$  и содержании Ф-4СФ до 40 мас. % конверсия мономера составляет 90%, а выход олигомеров достигает 90%. При этом, селективность образования димеров, тримеров и тетрамеров составляет 41, 27 и 22%, соответственно. Индекс вязкости полученной смеси поли- $\alpha$ -олефинов (125 единиц) соответствует вязкости масел группы ПАОМ-4. Таким образом, мезопористые материалы MCM-41, Al-MTS и Al-SBA-15 позволяют синтезировать олигомеры со степенью олигомеризации  $n \geq 3$ .

Нами разработан бестемплатный золь-гель синтез мезопористых аморфных алюмосиликатов с большей концентрацией и силой кислотных центров, чем в мезофазных мезопористых материалах за счет внедрения всех атомов алюминия в силикатную матрицу [35, 41]. С целью синтеза практически ценных олигомеров различных непредельных соединений нами изучены и представлены в данной работе каталитические свойства мезопористых аморфных алюмосиликатов с мольным соотношением  $Si/Al = 40, 80$  и  $160$  в олигомеризации  $\alpha$ -олефинов  $C_5-C_{16}$ , циклооктена, норборнена,  $\alpha$ -метилстирола. Для лучшего понимания возможностей мезопористых аморфных алюмосиликатов полученные данные сравнивали с результатами олигомеризации на микропористом цеолите H-Beta.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали каталитические превращения следующих непредельных соединений фирм Acros (большинство) и Aldrich: 1) линейные  $\alpha$ -олефины: пент-1-ен (97 мас. %), окт-1-ен (99+ мас. %), дец-1-ен (95 мас. %), додец-1-ен (93–95 мас. %), тетрадец-1-ен (фирма Aldrich, 92 мас. %), гексадец-1-ен (92 мас. %); 2) циклены: *цис*-циклооктен (95 мас. %); норборнен (99% мас.); виниларены:  $\alpha$ -метилстирол (99 мас. %). Реагенты осушали по стандартным методикам [42], перед опытами перегоняли.

Олигомеризацию линейных  $\alpha$ -олефинов проводили без растворителя, циклооктена – в гептане, норборнена – в хлористом метиле,  $\alpha$ -метилстирола – в хлорбензоле (фирма Acros, 99 мас. %).

Мезопористые алюмосиликаты с соотношением  $Si/Al = 40, 80$  и  $160$  (далее ASM-40, ASM-80 и ASM-160) приготовлены золь-гель синтезом

при переменном pH [41]. Физико-химические свойства полученных образцов приведены в работах [35, 41]. В опытах по олигомеризации использовали образцы фракционного состава от 20 до 100 мкм.

Цеолит Beta ( $Si/Al = 36$ ) синтезирован в ОАО “Ангарский завод катализаторов и органического синтеза” в  $NH_4^+$ -форме; в H-форму его переводили термообработкой в воздухе при  $540^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Перед использованием в реакции катализаторы прокаливали 3 ч при  $350^\circ\text{C}$  для удаления адсорбированной воды.

Каталитические превращения линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_5-C_{16}$ , циклоолефинов и норборнена осуществляли в терморегулируемом непрерывно вращающемся автоклаве в интервале температур  $60-250^\circ\text{C}$  в течение 1–5 ч. Масса исходного олефина составляла от 1.0 до 2.0 г, содержание катализатора – 10–30% от массы сырья. Начальная концентрация циклооктена в растворителе составляла 1.2 моль/л, норборнена – 3.5 моль/л.

При исследовании стабильности действия каталитических систем в олигомеризации дец-1-ена после проведения пятичасового эксперимента полученные продукты выгружали, добавляли исходный олефин и эксперимент повторяли.

Олигомеризацию  $\alpha$ -метилстирола проводили в периодическом изотермическом реакторе с мешалкой при  $20^\circ\text{C}$  в хлорбензоле в течение 1–3 ч. Массовая концентрация катализатора составляла 10% в расчете на  $\alpha$ -метилстирол. Более подробное описание методики эксперимента приведено в работе [29]. Для экспериментов использовали свежеперегнанный  $\alpha$ -метилстирол (99 мас. %), предварительно осушенный над прокаленным оксидом бария. Начальная концентрация  $\alpha$ -метилстирола в хлорбензоле составляла 3.3 моль/л.

После опытов реакционную смесь охлаждали, отделяли фильтрованием от катализатора и анализировали с помощью газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с использованием хроматографа HRGS 5300 Mega Series “Carlo Erba” с пламенно-ионизационным детектором (стеклянная капиллярная колонна длиной 25 м, SE-30, температура анализа  $50-280^\circ\text{C}$  с программированным нагревом  $8^\circ\text{C}/\text{мин}$ ). Для определения состава олигомеров продукты анализировали методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на приборе HP-1090. Условия анализа: полистирольная колонка Plgel 100Å, скорость подачи толуола 0.8 мл/мин, скорость ленты  $1.5\text{ см}^{-1}$ , рефрактометрический детектор [39].

Строение димеров исследованных  $\alpha$ -олефинов установлено нами ранее [28–31, 43]. Структуру более высокомолекулярных олигомеров, выделенных из реакционной массы при помощи вакуумной перегонки, определяли с помощью масс-

спектроскопии, ИК-спектроскопии, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ -спектроскопии, а также метода  $^{13}\text{C}$ -DEPT. Масс-спектры высокого разрешения записывали на приборе фирмы “Fisons”, хроматограф которого снабжен капиллярной кварцевой колонкой DB-560 (50 м); нагрев колонки от 50 до 320°C со скоростью 4°/мин; электронный удар (70 эВ). Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  регистрировали 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- $d_8$ .

Активность катализаторов оценивали величиной конверсии исходного мономера. Селективность по отдельным продуктам реакции рассчиты-

вали по формуле  $S_i = c_i/K$  ( $c_i$  – содержание  $i$ -группы компонентов, например (изомеры, димеры, тримеры) в продуктах реакции,  $K$  – конверсия исходного мономера).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Каталитические свойства алюмосиликатов в олигомеризации линейных  $\alpha$ -олефинов  $\text{C}_5$ – $\text{C}_{16}$ .** Как было показано ранее [30], олигомеризация  $\alpha$ -олефинов под действием цеолитов сопровождается реакциями изомеризации и крекинга исходных мономеров и олигомеров с образованием более “легких” углеводородов и последующей их олигомеризацией (схема 1). Дальше эти соединения обозначаются ОПК (олигомеры продуктов крекинга).

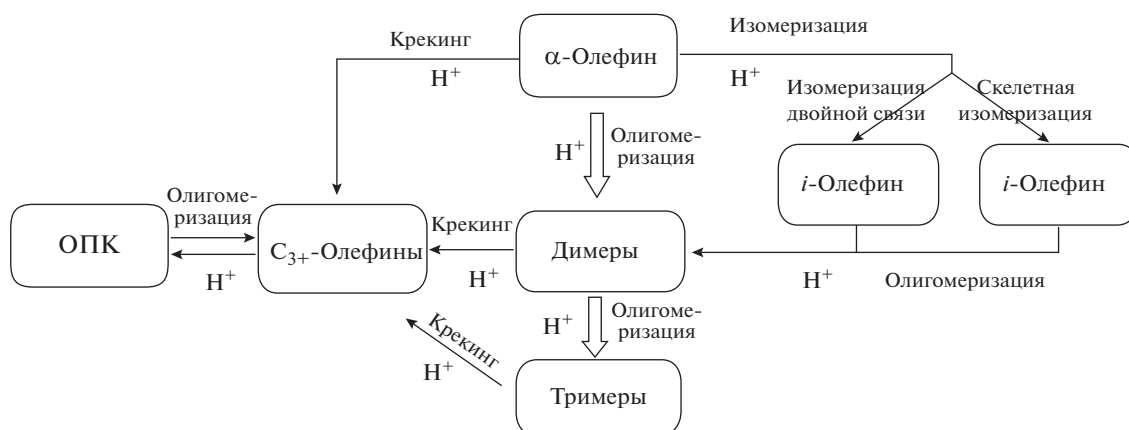


Схема 1. Превращения линейных  $\alpha$ -олефинов в присутствии алюмосиликатов ASM.

Состав продуктов реакции, полученных в присутствии алюмосиликата ASM-40, свидетельствует о протекании таких же реакций, как и на цеолитных катализаторах (табл. 1).

Конверсия олефинов уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи. Однако, если на алюмосиликате ASM-40 конверсия уменьшается со 100% в олигомеризации пент-1-ена до 48% в случае гексадец-1-ена, то на цеолите H-Beta уменьшение конверсии гораздо стремительнее: конверсия пент-1-ена составляет 100%, конверсия тетрадец-1-ена – 49%, а гексадец-1-ен практически не превращается, его конверсия составляет 3%. Полученная зависимость обусловлена не только уменьшением реакционной способности олефинов с увеличением длины их углеводородной цепи, но и влиянием текстуры изученных катализаторов. Очевидно, что микропористая кристаллическая решетка цеолита H-Beta ограничивает возможности превращения более длинных молекул олефинов, таких как додец-1-ен, тетрадец-1-ен и гексадец-1-ен.

Отметим, что изомеризация  $\alpha$ -олефинов в присутствии цеолита H-Beta идет с образованием как изомеров положения, так и структурных изомеров. Например, в составе изооктен-2, 3- и 4-метилгептены, диметилгексены и др. На образце ASM-40 из изомеров  $\alpha$ -олефинов найдены преимущественно соединения, образующиеся в результате перемещения двойной связи.

В изученных условиях образования низкомолекулярных олигомеров  $\text{C}_9$ – $\text{C}_{15}$  (ОПК) на алюмосиликате ASM-40 практически не наблюдается (кроме олигомеризации пент-1-ена), что свидетельствует о его низкой крекирующей активности.

Наиболее селективно в присутствии обоих катализаторов идет олигомеризация пент-1-ена. Селективность образования олигомеров составляет 94–96%. Содержание изомеров и ОПК незначительно. Молекулярно-массовое распределение (ММР) олигомеров, полученных на алюмосиликате ASM-40, характеризуется более высоким содержанием тримеров и тетрамеров по сравнению с цеолитными катализаторами.

**Таблица 1.** Олигомеризация линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_5$ – $C_{16}$  в присутствии образцов ASM-40 и цеолита H-Beta (10 мас. % катализатора, 200°C, 5 ч)

| Олефин        | Катализатор | Конверсия, мас. % | Селективность, % |        |         |           |       |
|---------------|-------------|-------------------|------------------|--------|---------|-----------|-------|
|               |             |                   | изомеры          | димеры | тримеры | тетрамеры | ОПК   |
| Пент-1-ен     | ASM-40*     | 100               | 5                | 40     | 39      | 12        | 1     |
|               | H-Beta      | 100               | 3                | 58     | 31      | 7         | 1     |
| Окт-1-ен      | ASM-40      | 90                | 15               | 37     | 39      | 9         | –     |
|               | H-Beta      | 91                | 17               | 72     | 8       | –         | 3     |
| Дец-1-ен      | ASM-40      | 93                | 13               | 54     | 32      | 1         | Следы |
|               | H-Beta      | 90                | 36               | 57     | 7       | –         | Следы |
| Додец-1-ен    | ASM-40      | 79                | 26               | 55     | 19      | –         | –     |
|               | H-Beta      | 47                | 68               | 30     | –       | –         | 2     |
| Тетрадец-1-ен | ASM-40      | 60                | 28               | 59     | 13      | –         | –     |
|               | H-Beta      | 49                | 79               | 20     | –       | –         | 1     |
| Гексадец-1-ен | ASM-40      | 48                | 34               | 60     | 6       | –         | –     |
|               | H-Beta      | 3                 | 91               | 9      | –       | –         | –     |

\*В продуктах превращения пент-1-ена содержится 4% пентамеров.

литом H-Beta. Кроме того, в олигомерной фракции, образующейся на алюмосиликате ASM-40, содержатся пентамеры пентена, которые отсутствуют в продуктах олигомеризации на цеолите H-Beta.

Различия в ММР олигомеров, полученных на микро- и мезопористых катализаторах, начинают отчетливо проявляться уже при олигомеризации окт-1-ена. Несмотря на одинаковую конверсию олефина и близкую селективность образования олигомеров, на алюмосиликате ASM-40 образуются ди-, три- и тетрамеры октена, а на цеолите H-Beta – преимущественно димеры (90% олигомерной фракции). Тетрамеры октена не образуются.

При каталитических превращениях дец-1-ена под действием образца ASM-40 селективность образования олигомеров достигает 87%, а на цеолите H-Beta – не превышает 64%.

Дальнейшее увеличение молекулярной массы  $\alpha$ -олефина ( $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$ ) приводит к плавному снижению селективности образования олигомеров на алюмосиликате ASM-40 и резкому – на цеолите H-Beta. В последнем случае основными продуктами превращения  $\alpha$ -олефинов становятся изомеры, а в продуктах олигомеризации присутствуют только димеры. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов.

На мезопористом катализаторе ASM-40 селективность по олигомерам додецена составляет 74%, а по олигомерам гексадецена – 66%. Про-

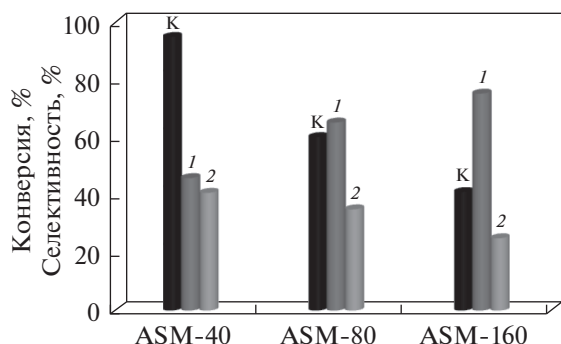
дуктами олигомеризации остаются димеры и тримеры, хотя доля тримеров уменьшается с 20 ( $C_{12}$ ) до 9% ( $C_{16}$ ).

В работе [41] показано, что с увеличением соотношения Si/Al мезопористого алюмосиликата с 40 (ASM-40) до 160 (ASM-160) уменьшается концентрация кислотных центров на его поверхности. Влияние этого фактора рассмотрено на примере олигомеризации дец-1-ена (рис. 1). Максимальная конверсия исходного олефина наблюдается на образце ASM-40, а минимальная конверсия на образце ASM-160. При этом селективность образования тримеров децена уменьшается, а димеров увеличивается. Полученные результаты объясняются, как уже упоминалось, уменьшением концентрации кислотных центров при увеличении модуля алюмосиликата.

Изучение стабильности каталитических свойств образцов ASM-40 и цеолита H-Beta в каталитических превращениях линейных  $\alpha$ -олефинов проведено на примере олигомеризации дец-1-ена (рис. 2).

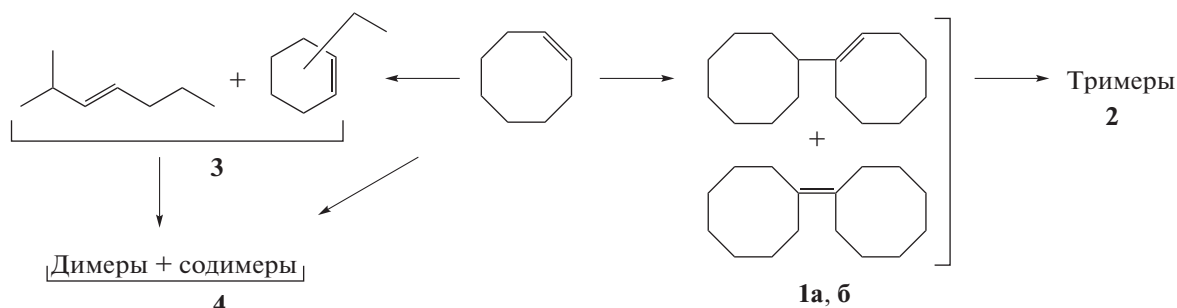
Конверсия дец-1-ена на образце мезопористого алюмосиликата в течение 40 ч снижается с 90 до 78%, по-видимому из-за частичной блокировки кислотных центров коксовыми отложениями. При дальнейшем увеличении продолжительности эксплуатации катализатора конверсия уменьшается незначительно.

Образец цеолита H-Beta из-за наличия более сильных кислотных центров и микропористой структуры дезактивируется коксовыми отложениями значительно быстрее.



**Рис. 1.** Конверсия дец-1-ена (К) и селективности образования димеров (1) и тримеров (2) на образцах мезопористого алюмосиликата ASM с различным соотношением Si/Al. Условия реакции: 20 мас. % катализатора, 200°C, 5 ч.

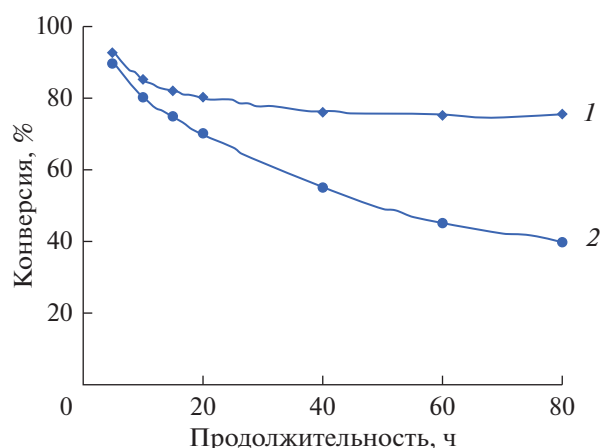
**Олигомеризация *цис*-циклооктена** В продуктах олигомеризации *цис*-циклооктена присутствуют образующиеся в результате деструктивных превращений линейные и циклические изомеры циклооктена, димеры и тримеры. В составе димеров идентифицированы соединения, сохра-



**Схема 2.** Превращения циклооктена в присутствии алюмосиликатов ASM.

При 60°C конверсия циклооктена на образцах ASM-40 и цеолита H-Beta невысока и составляет 23 и 16%, соответственно (рис. 3а). С повышением температуры до 100°C конверсия возрастает до 50 (ASM-40) и 53% (H-Beta) (рис. 3б). В составе соединений, полученных на мезопористом алюмосиликате, преобладают димеры. Соотношение димеры : изомеры составляет 1.4 при 60°C и 1.8 при 100°C. При этом в димерной фракции содержатся преимущественно димеры **1а, б**: 93% при 60°C и 80% при 100°C. В незначительном количестве – 1–2% на алюмосиликате ASM-40 образуются тримеры.

На цеолите H-Beta интенсивнее идут реакции изомеризации циклооктена, поэтому образующиеся димеры являются, в основном, продукта-



**Рис. 2.** Зависимости конверсии дец-1-ена на образцах ASM-40 (1) и H-Beta (2) от продолжительности процесса олигомеризации. Условия реакции: 10 мас. % катализатора, 180°C.

нившие химическую структуру циклена: 1,1'-бициклоокт-1-ен (**1а**) и 1,1'-бициклооктилиден (**1б**) (схема 2).

ми димеризации изомеров циклооктена. Количество димеров **1а, б** с сохраненной структурой исходного мономера, полученных на цеолите H-Beta, значительно меньше, чем на алюмосиликате ASM-40. Тримеры циклооктена на цеолите H-Beta не обнаружены.

Полученные на мезопористом алюмосиликате результаты: преобладание олигомеров над изомерами; образование не только димеров, но и тримеров циклооктена; высокая селективность образования димеров **1а, б**, химическая структура которых содержит неизменный цикл исходного мономера, обусловлены, главным образом, текстурой этого катализатора. Мезопоры ASM-40 создают условия для формирования объемных молекул димеров **1а, б**, синтез которых ранее удавалось осуществить только в присутствии металл-органических катализаторов, а также обеспечива-

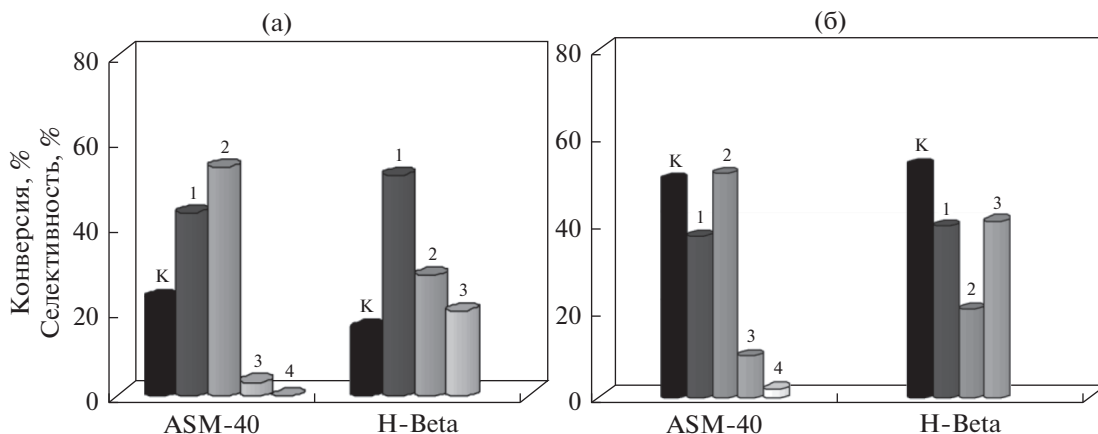


Рис. 3. Конверсия (К) и селективность образования изомеров и димеров циклооктена в присутствии образцов алюмосиликата ASM-40 и цеолита H-Beta при 60 (а) и 100°C (б): 1 – изомеры; 2 – димеры (1а, б); 3 – другие содимеры и димеры; 4 – тримеры состава  $C_{24}H_{48}$ .

ют достаточно высокую активность, не уступающую активности цеолита H-Beta.

**Олигомеризация норборнена.** В присутствии цеолитов и алюмосиликата ASM-40 идут изомеризация норборнена с образованием нортрициклана **5** и олигомеризация с образованием

димеров **6 а–г** и тримеров **7** (схема 3). Димеры норборнена представлены четырьмя соединениями: (*Z*), син-бис-2,2'-норборнилиден, (*E*), син-бис-2,2'-норборнилиден, (*Z*), анти-бис-2,2'-норборнилиден, (*E*), анти-бис-2,2'-норборнилиден.

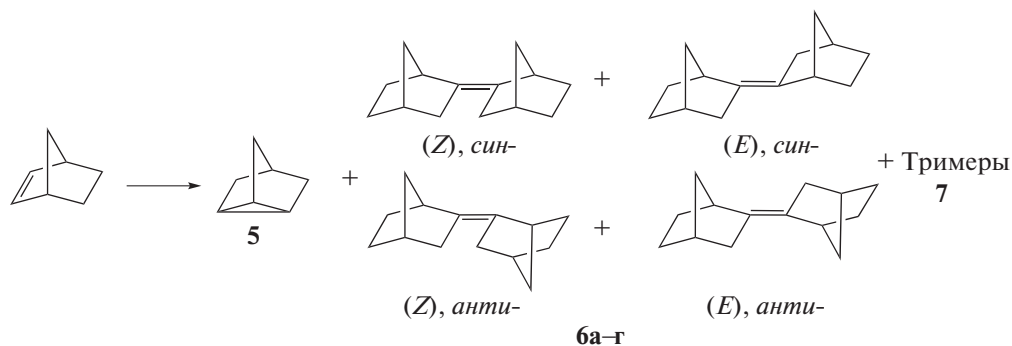


Схема 3. Превращения норборнена в присутствии алюмосиликатов ASM.

Таблица 2. Олигомеризация норборнена на образцах ASM-40 и H-Beta температура 60°C

| Образец | Кол-во кат-ра, мас. % | Время, мин | Конверсия, % | Состав, %  |          |       |     |
|---------|-----------------------|------------|--------------|------------|----------|-------|-----|
|         |                       |            |              | изомер (5) | д (6а–г) | т (7) | д/т |
| ASM-40  | 10                    | 5          | 62           | 40         | 53       | 7     | 7.5 |
| H-Beta  | 10                    | 5          | 80           | 4          | 93       | 3     | 31  |
| ASM-40  | 10                    | 60         | 85           | 38         | 48       | 14    | 3.4 |
| H-Beta  | 10                    | 60         | 93           | 4          | 90       | 6     | 15  |
| ASM-40  | 30                    | 300        | 98           | 27         | 41       | 32    | 1.3 |
| H-Beta  | 30                    | 300        | 100          | 5          | 88       | 7     | 13  |

\* д – димеры, т – тримеры.

В изученных условиях конверсия норборнена в присутствии мезопористого алюмосиликата ниже, чем на цеолите H-Beta, что связано, по-видимому, с меньшей кислотностью ASM-40 (табл. 2). При малой продолжительности эксперимента (5 мин) в продуктах превращения норборнена на алюмосиликате ASM-40 присутствуют трициклан, димеры и небольшое количество тримеров. Соотношение димеры:тримеры составляет 7.5. Увеличение времени опыта (до 5 ч) и количества катализатора (до 30 мас. %) приводит к повышению выхода олигомеров, в том числе возрастает

содержание тримеров норборнена и отношение димеры:тримеры уменьшается с 7.5 до 1.3.

В присутствии цеолита H-Beta основными продуктами олигомеризации норборнена были димеры **6a–г**, селективность образования которых достигает 93%. Продукт изомеризации **5** и тримеры образуются в небольших количествах.

**Олигомеризация  $\alpha$ -метилстирола.** Продуктами олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола являются линейные (**8a**, **8б**) и циклический (**8в**) димеры, а также тримеры (**9**) (схема 4).

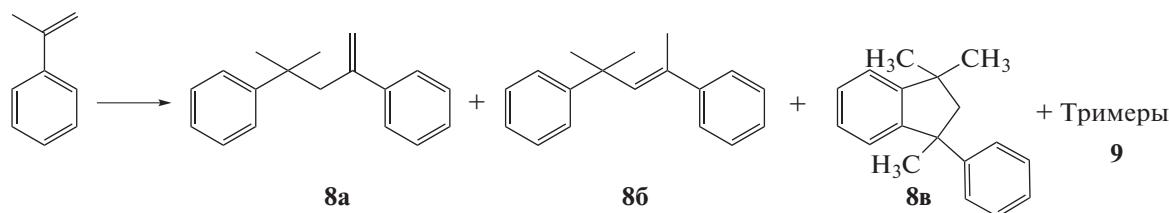


Схема 4. Олигомеризация  $\alpha$ -метилстирола в присутствии алюмосиликата ASM.

На образце ASM-40 реакция проходит в очень “мягких” условиях, при 20°C. При этом конверсия  $\alpha$ -метилстирола практически полная (100%), в то время как на цеолите H-Beta, характеризующемся более высокой кислотностью, она составляет 78% (рис. 4). По-видимому, в мезопористой структуре аморфного алюмосиликата увеличиваются скорости диффузии молекул исходного олефина к каталитически активным центрам и обратная диффузия продуктов реакции.

Характеристики пористой структуры катализаторов влияют и на состав олигомеров  $\alpha$ -метилстирола. Так, на цеолите H-Beta основными продуктами реакции являются димеры  $\alpha$ -метилстирола (98%), а на образце ASM-40-тримеры (до 60%). Полученные результаты можно объяснить отсутствием стерических затруднений для образования объемных молекул тримеров на мезопористых аморфных алюмосиликатах.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что применение мезопористых алюмосиликатов ASM в олигомеризации различных непредельных соединений ( $\alpha$ -олефинов  $C_5$ – $C_{16}$ , циклооктена, норборнена,  $\alpha$ -метилстирола) позволяет получать более высокомолекулярные, по сравнению с цеолитами, олигомеры. При этом конверсия исходных мономеров сопоставима или выше наблюдаемой на цеолитном катализаторе H-Beta.

Установлено, что в ряду линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_5$ – $C_{16}$  конверсия исходного мономера в присутствии наиболее активного образца ASM-40 уменьшается со 100% в олигомеризации пент-1-ена до 48% в случае гексадец-1-ена, что обусловлено, главным образом, уменьшением реакцион-

ной способности олефинов. Наиболее селективно (до 96%) проходит олигомеризация пен-1-ена, продуктами которой являются ди-, три-, тетрапентамеры. Окт-1-ен и дец-1-ен олигомеризуются в присутствии алюмосиликата ASM-40 с образованием преимущественно димеров и тримеров (выход до 81%), в небольших количествах образуются тетрамеры. В продуктах олигомеризации  $\alpha$ -олефинов  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{16}$  присутствуют ди- и тримеры, хотя доля тримеров уменьшается с 20% ( $C_{12}$ ) до 9% ( $C_{16}$ ). Необходимо отметить, что на цеолите

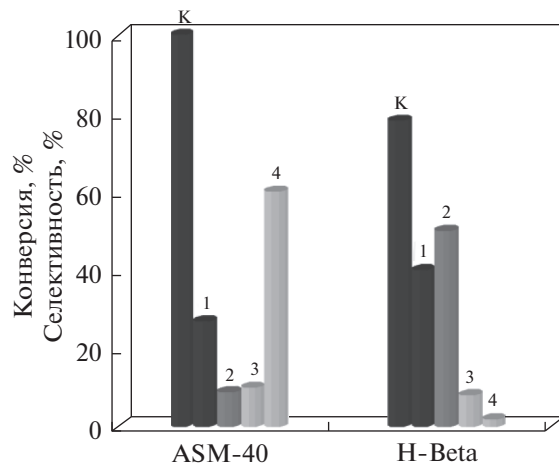


Рис. 4. Конверсия (K) и селективность образования продуктов олигомеризации  $\alpha$ -метилстирола в присутствии образцов мезопористого алюмосиликата ASM-40 и цеолита H-Beta: 1 –  $\alpha$ -линейный димер; 2 –  $\beta$ -линейный димер; 3 – циклический димер; 4 – тримеры. Условия реакции: 10 мас. % катализатора, 20°C, 3 ч.

H-Beta продуктами превращения  $\alpha$ -олефинов C<sub>14</sub> и C<sub>16</sub> являются, в основном, изомеры тетра- и гексадецен — 79–91%. Полученные результаты свидетельствуют о значительном влиянии пространственных ограничений, создаваемых микропористой кристаллической решеткой цеолитов, на рост молекул олигомеров высших линейных  $\alpha$ -олефинов.

Изучение стабильности каталитических свойств образца ASM-40 в олигомеризации дец-1ена показало, что уменьшение конверсии мономера составило 22% за 80 ч.

В присутствии алюмосиликата ASM-40 впервые с высокой селективностью (до 55%) синтезированы димеры циклооктена 1,1'-бициклоокт-1-ен (**1a**) и 1,1'-бициклооктилен (**1б**). Селективность образования соединений (**1a**, **б**) на цеолите H-Beta значительно ниже, поскольку олигомеризации, в основном, подвергается не исходный циклооктен, а продукты его деструктивных превращений.

Получены ди- и тримеры норборнена с селективностью 73% при практически полной конверсии мономера.

Мезопористый алюмосиликат ASM-40 позволил синтезировать с высоким выходом (до 60%) тримеры  $\alpha$ -метилстирола, в то время как на цеолите H-Beta основными продуктами реакции являются димеры  $\alpha$ -метилстирола (98%).

### БЛАГОДАРНОСТИ

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. Работа выполнена в рамках государственного задания № АААА-А17-117012610058-4.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. <https://www.ineos.com/businesses/ineos-oligomers/products/#polyalpha-olefins-pao>
3. *Mang Th., Dresel W.* Lubricants and Lubrication. Wiley-VCH. 2007. 850 p.
4. *Котов С.В., Мусеев И.К., Шабанова А.В.* // Нефтехимия. 2003. Т. 43. № 5. С. 323.
5. <https://www.freedoniagroup.com/brochure/30xx/3040sm-we.pdf>
6. Phadke. M. “Synthetic Basestocks Market —Market Trends and Outlook”, Proceedings of the 2015 European Base Oils & Lubricants Summit: Vienna, 2015.
7. *Цветков О.Н.* Поли- $\alpha$ -олефиновые масла: Химия, технология и применение. М.: Техника. Тума групп, 2006. 192 с.
8. *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.
9. *Murazo O.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2015. V. 54. P. 789.
10. *Pei-Shing E. Dai, Sanderson J.R., Knifton J.F.* // Studies in Surface Science and Catalysis, V. 84. Part B. 1994. P. 1701.
11. *Цветков О.Н., Школьников В.М.* // Катализ в промышленности. 2008. № 3. С. 12.
12. *Bayley W.W.* // NGLI Spokesman. 1979. V. 43. P. 116.
13. *Wu M.* // Patent USA № 6703356. 2004.
14. *Rudnik L.R.* Synthetics, Mineral Oils, and Bio-Based Lubricants. Chemistry and Technology. Taylor&Francis, 2006. 894 p.
15. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Михайлович Дж., Станкович В.Г.* // Патент РФ № 2199516. С2. 2001.
16. *Brennan J.A., Hill Ch.* // Patent USA № 3382291. 1968.
17. *Skupinska J.* // Chem. Rev. 1991. V. 91. P. 613.
18. *Chen N.Y., Garwood W.E., Dwyer F.G.* Shape Selective Catalysis in Industrial Applications. Chemical Industry. V. 36. Marcel Dekker: New York, 1989. 303 p.
19. *Kohler E., Schmidt F., Wernicke H.J., De Pontes M., Roberts H.L.* // Hydrocarbon Technol. Int. Summer. 1995. P. 37.
20. *Bellussi G., Clerici M.G., Carati A., Cavani F.* // Patent USA № 5049536. 1991.
21. *Tada A., Suzuka H., Imizu Y.* // Chemistry Letters. 1987. P. 423.
22. *Granollers M., Izquierdo J.F., Cunill F.* // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 435–436. P. 163.
23. *Sanderson J.R., Marquis E.T.* // Patent USA № 5171909. 1992.
24. *Sanderson J.R., Marquis E.T., Knifton J.F.* // Patent USA № 5053569. 1991.
25. *Sanderson J.R., Knifton J.F.* // Patent USA № 5180864. 1993.
26. *Yadav G.D., Doshi N.S.* // Green Chemistry. 2002. № 4. P. 528.
27. *Kulkarni A., Kumar A., Goldman A.S., Celik F.E.* // Catal. Commun. 2016. V. 75. P. 98.
28. *Григорьева Н.Г., Бубёнов С.В., Хазипова А.Н., Халилов Л.М.* // Известия Академии наук. Сер. Хим. 2013. № 2. С. 445 [Russian Chem. Bulletin. 2013. V. 62. № 2. P. 444].
29. *Григорьева Н.Г., Талипова Р.Р., Хазипова А.Н., Бубёнов С.В., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.* // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 1. С. 19 [Petrol. Chemistry. 2009. V. 49. № 1. P. 16].
30. *Григорьева Н.Г., Бубёнов С.В., Кутепов Б.И.* // Катализ в промышленности. 2011. № 6. С. 14 [Catalysis in Industry. 2011. № 2. P. 144].
31. *Grigorieva N.G., Bubenov S.V., Khalilov L.M., Kutepov B.I.* // Chinese J. of Catalysis. 2015. V. 36. № 3. P. 268.
32. *Arno de Clerk.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. № 44. P. 3887.



33. Escola J.M., Van Grieken R., Moreno J., Rodriguez R. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006. V. 45. P. 7409.
34. Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodríguez R. // *Applied Catalysis A: General.* 2008. V. 337. № 2. P. 173.
35. Agliullin M.R., Danilova I.G., Faizullin A.V., Amarantov S.V., Bubenov S.V., Prosochkina T.R., Grigor'eva N.G., Paukshtis E.A., Kutepov B.I. // *Microporous and Mesoporous Materials.* 2016. V. 230. P. 118.
36. Chiche B., Sauvage E., Di Renzo F., Ivanova I. I., Fajula F. // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 1998. № 134. P. 145.
37. Trong On D., Desplandier-Giscard D., Danumah C., Kalliaguine S. // *Applied Catalysis A: General.* 2003. V. 253. P. 545.
38. Yu Han, Feng-Shou Xiao, Shuo Wu, Yinyong Sun, Xiangju Meng, Dongsheng Li, Sen Lin // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 7963.
39. Corma A., A. Martinez, Pergher S., Peratello S., Perego C., Bellussi G. // *Applied Catalysis A: General.* 1997. 152. P. 107.
40. Куликов А.Б., Пугачева А.А., Максимов А.Л. // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 6. С. 436 [*Petrol. Chemistry.* 2014. V. 54. № 6. P. 426].
41. Аглиуллин М.Р., Веклов В.А., Кутепов Б.И., Талипова Р.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И. // *Катализ в промышленности.* 2014. Т. 14. № 3. С. 7 [*Catalysis in Industry.* 2014. V. 6. № 4. P. 260].
42. Armarego W.L.F., Chai C. *Purification of Laboratory Chemicals.* Oxford: Butterworth-Heinemann, 2003. 5th Edition. 608 p.
43. Бубеннов С.В. Автореф. дис. ... к.х.н. ИНК РАН. Уфа. 2011. 177 с.