

УДК 66.095.261.4

КАТИОННАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ОКТЕНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРОТОЧНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2019 г. О. Н. Цветков^{1, *}, А. Л. Максимов^{1, 2}, Р. И. Топорищева³,
Г. Е. Колесова³, А. Л. Черемискин³

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

³Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти, Москва, 111116 Россия

*E-mail: tsvetkov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

После доработки 23.05.2019 г.

Принята к публикации 02.07.2019 г.

В проточных лабораторных условиях проведены исследования и показана возможность получения поли- α -олефинового масла ПАОМ-20 на основе отечественной промышленной октеновой фракции α -олефинов. Выявлены закономерности катионной олигомеризации варьированием концентрацией катализатора и температурой реакции, установлены параметры процесса для получения максимального выхода целевого продукта.

Ключевые слова: олигомеризация, катализатор, α -олефины, октен, ПАОМ

DOI: 10.1134/S0028242119060133

Процессы олигомеризации высших α -олефинов за последние 50 лет приобрели в связи с постоянно увеличивающимся спросом на поли- α -олефиновые масла (ПАОМ) важное значение и стоят на втором месте после олигомеризации этилена. Сегодняшние мощности по ПАОМ в мире составляют 650 тыс. т/год, что составляет около 2% от мирового производства нефтяных базовых масел, и имеют тенденцию к росту до 820 тыс. т/год независимо от развития нефтяных базовых масел III и II групп по классификации API. Фактическое производство ПАОМ ограничивается текущими ресурсами высших α -олефинов. Смазочные масла на основе ПАОМ продолжают лидировать с точки зрения их эксплуатационных свойств в категории массовых высококачественных смазочных материалов.

Можно отметить три направления развития и реализации катализа олигомеризации α -олефинов: катионное, классическое циглер–наттовское и металлоценовое. Появление и становление этих направлений соответствуют последовательным временным этапам, а именно, с 60-х до 80-х гг. использовался преимущественно катионный катализ, с середины 80-х по нулевые нынешнего века – циглер–наттовский, а с конца нулевых – металлоценовый катализ. Сегодня в промышленности применяются все три каталитические олигомеризации, при этом металлоценовая по-

степенно вытесняет классическую циглер–наттовскую [1–5].

Катионный катализ привлекателен с точки зрения доступности и недороговизны прекурсоров, а также отсутствия особых требований к чистоте исходного сырья. Активность, селективность катионных катализаторов и молекулярно-массовое распределение (ММР) получаемых олигомеров являются функцией химического состава катализаторов, их концентрации в реакционной массе и температуры реакции. Под селективностью в олигомеризации α -олефинов понимается образование именно олигомеров на фоне общего каталитического превращения мономеров, например получения циклических углеводородов (УВ), которое наиболее характерно при использовании гетерогенных систем. Катионный тип катализа интересен при получении маловязких, средневязких и отчасти высоковязких ПАОМ, т.е. с кинематической вязкостью при 100°C от 2 до 20 мм²/с, применяется большинством зарубежных производителей ПАОМ, реализован в России с 1972 по 2005 гг. на Ангарском заводе катализаторов и органического синтеза (с модернизацией в 1995 г. \approx 500 т/год), а также с 2003 г. на Нижнекамском заводе синтетических масел с проектной мощностью 10 тыс. т/г. Такие ПАОМ широко применяются в качестве базовых компонентов при многотоннажном производстве смазочных материалов для подвижной и промышленной техники.

В настоящее время единственный отечественный производитель α -олефинов – компания Нижнекамскнефтехим, реконструировавшая установку, созданную в начале 90-х гг. в соответствии с процессом “ α -SABLIN”, направленным на ограничение количества высших α -олефинов с ориентацией на мономеры C_4 – C_6 , не может предложить оптимальной для синтеза ПАОМ деценовой фракции более 3.2 тыс. т/год, в то время как октеную фракцию может поставлять в количестве 5.7 и более тыс. т/год. При этом остаточные олигомеры этилена C_{12} – C_{14} разделяются в соответствии с потребностью, фракция C_{16} – C_{18} направляется на производство алкилсилицилатных присадок, а олигомеры C_{20} и выше не разделяются и реализуются целиком. На Нижнекамском заводе синтетических масел по проекту в основном вырабатываются ПАОМ с вязкостью при 100°C от 2 до 12 мм²/с, а в 2010 г. [6] в лабораторных и заводских проточных условиях была показана возможность синтеза масла с вязкостью при 100°C от 19 до 21 мм²/с (ПАОМ-20) из деценовой фракции с использованием на стадии олигомеризации катионного катализатора.

Прежде [1] непрерывный процесс в цилиндрических вертикальных реакторах был отработан и моделирован на фракции C_{8-14} , а в стационарных условиях была показана возможность получения ПАОМ из смеси фракций α -олефинов C_8 и C_{12} без деценовой фракции, такая возможность недавно подтверждена независимыми исследованиями [7].

С учетом ограниченной пока доступности отечественной фракции α -олефинов C_{12} представлялось целесообразным провести исследование катионной олигомеризации промышленной октеновой фракции в целях получения ПАОМ-20 в проточных условиях, потенциально реализуемых на Нижнекамском заводе. При этом имелось в виду, что ММР олигомеров, обозначаемых как ПАО, в особенности остаточных со средней молекулярной массой более 800, полученных в стационарных и проточных условиях, могут различаться, а также то, что маловязкие ПАОМ из октенов катионной олигомеризации представляют меньший практический интерес вследствие заметно худших вязкостно-температурных свойств сравнительно с ПАОМ, получаемыми из деценовой фракции. Само же ПАОМ-20, ТУ 38.401-58-42-92, полезно как высоковязкий компонент при получении основ смазочных материалов различного назначения, в особенности для формулирования трансмиссионных и редукторных масел с увеличенным сроком службы, и дисперсионных сред для пластичных смазок. Вследствие устойчивости к вибрационным усилиям оно используется в производстве масла ВО-12 для подшипников втулок вертолетов. Ввиду низкой испаряемости оно перспективно и для смазочных материалов,

применяемых при высоких температурах, таких как моторные масла класса вязкости по SAE 15W-50 для быстроходных высокофорсированных дизелей или бензиновых авиационных двигателей, масла для редукторов валков и рольгангов станков горячего проката металлов, масла для механизмов цепей привода тележек печей в заводском производстве хлеба, пластичные смазки для станков непрерывного разлива сталей и других металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованная в работе октеная фракция содержала, мольные доли, %:

октена-1	94.5
винилиденов	2.5
внутренних олефинов	2.2
парафинов	0.8
воды, массовая доля	0.005.

В качестве катализатора реакции олигомеризации описанных выше α -олефинов используется винилацетатный комплекс хлорида алюминия в толуоле (ВАКХАТ). В составе комплекса содержится $AlCl_3$ до 30 мас. %, вязкость комплекса при 20°C 2.24 мм²/с, плотность 1050 кг/м³, удельная электропроводность 5.58 Ом⁻¹ см⁻¹. Стоит отметить, что в отличие от большинства других жидкофазных комплексов $AlCl_3$, катализаторный комплекс ВАКХАТ устойчив во времени, не дымит на воздухе с выделением HCl, а также легко прокачивается насосами, в том числе и плунжерными.

Олигомеризацию октеновой фракции осуществляли в проточном вертикальном цилиндрическом стеклянном реакторе, рисунок которого представлен в [6]. Олефин с помощью дозировочного насоса прокачивали в реактор восходящим потоком, в нижнюю часть реактора непрерывно подавали из калиброванного сосуда катализатор, регулируя его поступление вручную. Прибавляя или убавляя количество катализатора, можно поддерживать заданную температуру в реакторе. Для предотвращения резкого повышения температуры вследствие экзотермической реакции олигомеризации предусмотрен отвод тепла с помощью охлаждающей термостатируемой рубашки. Выход реакционной массы организован через отвод в верхней части реактора. Катализат нейтрализуется 5%-ной натриевой щелочью, промывается дистиллированной водой, фильтруется через бумажный фильтр и анализируется на вязкость при температуре 100°C и выход остаточных олигомеров, выкипающих выше 450°C и соответствующих по вязкости при 100°C ПАО-20, который определяется путем вакуумной дистилляции при давлении менее 133 Па. Молекулярно-массо-

вое распределение (ММР) определяли с помощью гелепроникающей хроматографии на приборе CirrusGPC с калибровкой по узкодисперсным полистирольным образцам. В систему вводили 100 мкл 0.1%-ного раствора образца с полистирольной калибровкой, пересчитываемой в олигоденецовую, выполненную по индивидуальным олигомерам децена-1 [1]. ПАОМ-20 получали гидрированием ПАО-20 в присутствии палладиевого корочкового катализатора ПК-50 в качающемся автоклаве при температуре 250°C и давлении 5 МПа до прекращения падения давления водорода и получения масла с иодным числом менее 1 г I/100 г.

Синтезированные образцы ПАОМ-20 были испытаны на физико-химические свойства по стандартным методам. Термоокислительную стабильность определяли по ГОСТ 18136 при температуре 220°C и барботаже воздуха 10 дм³/ч через образец масла объемом 85 мл в течение 12 ч. В окисленных образцах определяли прирост вязкости и кислотного числа, а также наличие осадка и лаковых отложений. Термическую стабильность определяли методом пиролизной газовой хроматографии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важными факторами, влияющими на результаты олигомеризации α -олефинов в потоке, являются количество катализатора, объемная скорость реакционной массы и температура. Скорость катионной олигомеризации α -олефинов, как правило, прямо пропорциональна концентрации катализатора, которая в нашем случае определяется в мас. % AlCl_3 на октеновую фракцию. В этом же тренде обычно изменяется ММР и вязкость олигомеризата.

На рис. 1 показана зависимость выхода остатка олигомеров, соответствующего ПАО-20, от концентрации катализатора при олигомеризации октеновой фракции в частично адиабатическом режиме с конечной температурой 85°C и объемной скоростью 1 ч⁻¹. Видно, что при увеличении концентрации катализатора выход целевых олигомеров увеличивается и в пределах 0.7–1.0 мас. % стабилизируется на уровне 80–86 мас. % при общей степени превращения октенов 94 мас. %. Симбатный характер зависимости степени олигомеризации октена, как и других α -олефинов, от концентрации катализатора связан с ионно-парным механизмом роста цепи, когда растущим элементом реакционной смеси является алкилкатион-анионный комплекс, время жизни которого поддерживается концентрацией катализатора.

Влияние теплового режима на реакцию олигомеризации октеновой фракции изучали при измеряемой в одной точке реактора температуре от

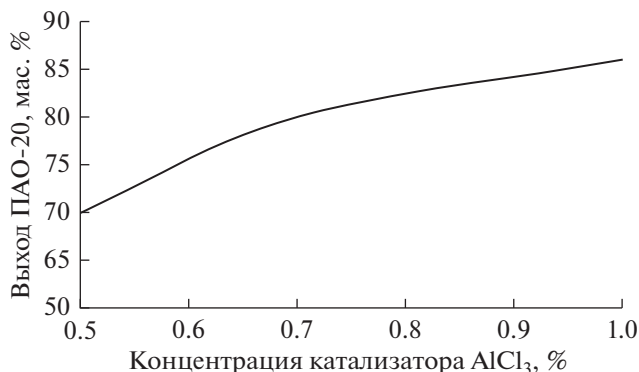


Рис. 1. Зависимость выхода ПАО-20 от концентрации катализатора.

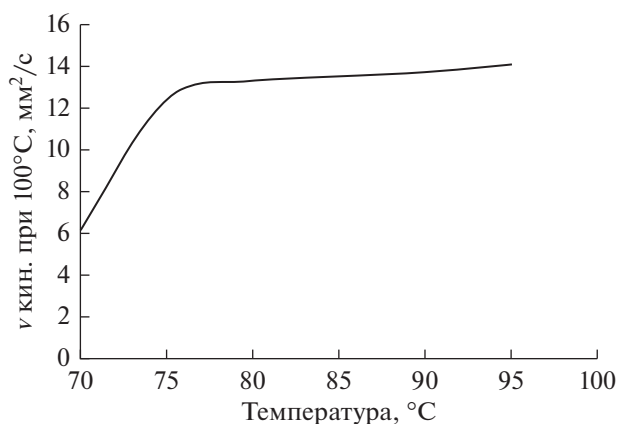


Рис. 2. Зависимость кинематической вязкости олигомеризата от температуры синтеза.

70 до 95°C с шагом в 5°C; при этом следует иметь ввиду определенную адиабатичность начальной стадии процесса, поскольку мономер подавался при комнатной температуре, обеспечивающей иницирование и заметную скорость реакции. Объемная скорость подачи сырья составила 1 ч⁻¹, т.е. близкая к заводским условиям, количество катализатора поддерживали в пределах 0.7–1.0 мас. %. На рис. 2 и 3 показаны зависимость вязкости при 100°C олигомеризата и выхода ПАО-20 от температуры. Значение вязкости олигомеризата весьма важно для контроля и автоматического управления процессом олигомеризации, поскольку этот показатель как правило, увязывается с подачей катализатора, концентрация которого линейно входит в общее уравнение скорости реакции [1] ($W = k[\text{Kt}][\text{M}]^2$, где W — скорость олигомеризации, k — константа скорости реакции, Kt — концентрация катализатора, M — концентрация мономера) и при прочих равных условиях оказывает решающее влияние на ее ход.

Как видно из полученных результатов, с повышением температуры синтеза увеличивается вяз-

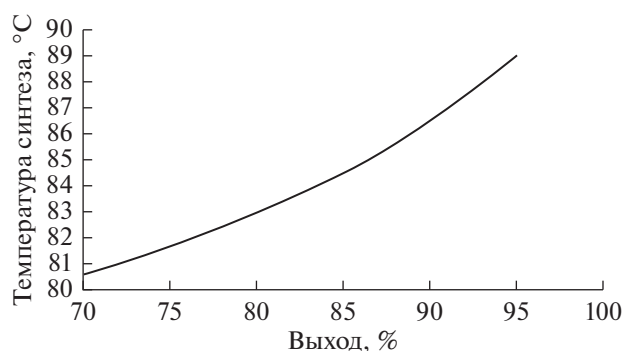


Рис. 3. Зависимость выхода ПАО-20 от температуры синтеза.

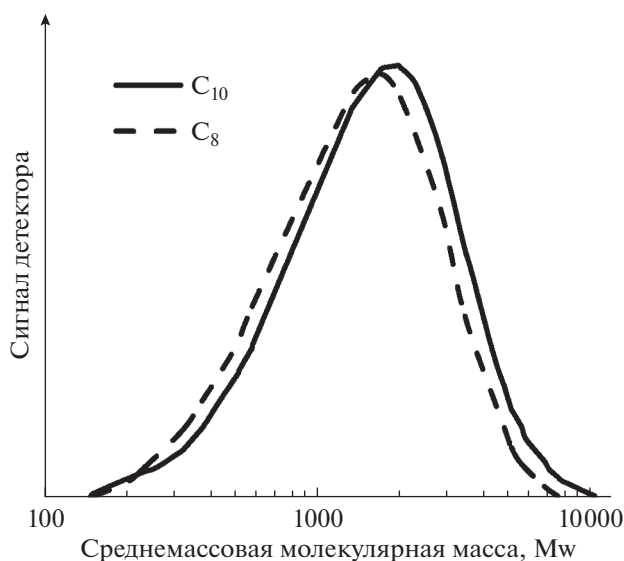


Рис. 4. ММР ПАО-20 на основе деценовой и октеновой фракций α -олефинов.

кость олигомеризата и, соответственно, выход целевого продукта. Однако, при приближении температуры синтеза к 85°C вязкость олигомеризата начинает стабилизироваться, а выход ПАО-20 достигает практически предельного значения при температуре 95°C . Связано это с установлением определенного соотношения скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер при достижении в нашем случае температуры $85\text{--}90^{\circ}\text{C}$ и стабилизации ММР олигомеров с получением большего количества продуктов с молекулярной массой, соответствующей ПАО-20. При более высоких температурах, согласно модели, следует ожидать смещения ММР в сторону более низких степеней олигомеризации, а при начальной отрицательной температуре и адиабате до 60°C — более высоких степеней превращения. Из полученных экспериментальных данных следует, что оптимальным диапазоном температур олигомеризации октеновой

фракции в присутствии ВАКХАТ, обеспечивающим высокий выход целевого продукта (выше 85 мас. %), является интервал $85\text{--}95^{\circ}\text{C}$.

На рис. 4 показаны ММР образцов ПАО-20, полученных на основе деценовой и октеновой фракций α -олефинов. Кривые ММР олигомеров, как и ожидалось, оказались весьма близки друг к другу; в обоих продуктах содержатся преимущественно 6–25-меры, а самые высокие степени олигомеризации у октенового ПАО-20 получились 57, у деценового ПАО-20 — 57–60.

Гидрированием октенового ПАО-20 было получено масло ПАОМ-20, которое было охарактеризовано по основным физико-химическим свойствам термоокислительной стабильности. Сравнение физико-химических показателей масла ПАОМ-20, полученного из разного сырья, выявило некоторые различия в показателях (табл. 1). Прежде всего, видно, что индекс вязкости у октенового ПАОМ-20, хотя и укладывается в пределы технических условий, на 13 пунктов ниже, чем у деценового и тем более, чем у зарубежных ПАОМ, свойства которых показаны в [1], а вязкость при температуре -20°C выше. В ожидаемых различиях вязкостно-температурных свойств играют роль укороченные на два атома углерода боковые цепи, которые у октенового масла в меньшей степени независимы от главной цепи при сдвиге и течении, чем это имеет место у деценового ПАОМ-20. Меньшие значения индекса вязкости ПАОМ-20 сравнительно с маслами сопоставимой вязкости иностранных западных компаний связаны с тем, что последние ведут олигомеризацию децена в присутствии ионно-координационных катализаторов, получая при этом ПАО с более упорядоченной структурой, в том числе и с более высоким содержанием изотактических олигомеров. Такой процесс реализуем и у нас, но Нижнекамский завод синтетических масел пока не приспособлен к работе на ионно-координационных катализаторах. Вместе с тем, октеновое ПАОМ-20 имеет более низкую температуру застывания, что важно при использовании его в качестве компонента дисперсионных сред пластичных смазок. По температуре вспышки, испаряемости и термоокислительной стабильности, характеризуемой по приросту вязкости, кислотному числу и отсутствию осадка и лака после испытания по ГОСТ 18136, октеновое масло оказалось равноценным с деценовым ПАОМ-20, что дает основания рекомендовать его для применения в различных теплонпряженных условиях наряду с деценовым. По испаряемости ПАОМ-20 (до 1%) по меньшей мере не уступает аналогичным зарубежным образцам (РАО-25 — 4.7%, LucantHC-20 — 4.8%), применяемым российскими компаниями. Термическая стабильность ПАОМ-20 находится на уровне

Таблица 1. Физико-химические свойства ПАОМ-20

№ п/п	Наименование показателей	ПАОМ-20 на C ₈	ПАОМ-20 на C ₁₀	Показатели АОМ-20 по ТУ
1	Вязкость кинематическая при 100°C –20°C	20.12 20213	20.00 16700	19–21 Не более 21000
2	Индекс вязкости	127	140	Не менее 120
3	Плотность при 15°C, кг/м ³	846.2	847.8	–
4	Температура застывания, °C	–52	–48	Не выше –46
5	Температура вспышки, °C	290	292	Не менее 270
6	Молекулярная масса, Mw	1286	1440	–
7	Испаряемость по НОАК, %	0.9	0.8	–
8	Кислотное число, мг КОН/г	Отсутствие	Отсутствие	Отсутствие
9	Термоокислительная стабильность по ГОСТ 18136 при температуре 220°C: прирост вязкости, 40°C, % кислотное число, мг КОН/г осадок, лак	42 1.8 Отсутствие	40 1.7 Отсутствие	– – –

Таблица 2. Физико-химические свойства масел и их смесей

Наименование показателей	ЕТРО-4	ГК-4	ПАОМ-20 на C ₈	ЕТРО-4 – 73% ПАОМ-20 на C ₈ – 27%	ГК-4 – 75% ПАОМ-20 на C ₈ – 25%
Кинематическая вязкость при 100°C, мм ² /с	4.20	4.49	20.12	6.27	6.07
Плотность при 20°C, г/см ³	0.8298	0.8262	0.8428	0.8305	0.8302
Индекс вязкости	130	131	127	139	139
Температура застывания, °C	–16	–15	–52	–22	–18

340°C, продукты мгновенного пиролиза на 73% представляют собой этилен и пропилен.

Октеновое ПАОМ-20 было испытано на загущающую способность в гидрокрекинговых маслах разного происхождения. В табл. 2 приведены экспериментальные данные по реологии смесей маловязких масел компаний Petronas (ЕТРО-4) и ТАНЕКО (ГК-4) с ПАОМ-20. Видно, что октеновое ПАОМ-20 не только загущает эти масла, но и увеличивает их индекс вязкости на 8–9 пунктов, т.е. индекс вязкости смеси получается выше, чем у каждого компонента в отдельности. Таким образом, у октенового ПАОМ-20 выявляется модифицирующая вязкостная составляющая по отношению к маловязким гидрокрекинговым маслам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты свидетельствуют о пригодности октеновой фракции для синтеза

ПАОМ-20 в условиях катионной олигомеризации в проточном реакторе. При олигомеризации октеновой фракции соблюдаются основные закономерности реакции, ранее определенные для фракций C₁₀ и C_{8–14}. Для октеновой фракции уточнены оптимальные параметры получения максимального выхода ПАО-20 в непрерывном процессе при объемной скорости реакционной смеси 1 ч⁻¹: концентрация катализатора 1 мас. %, температура подачи сырья положительная аутогенная, в реакторе – в пределах 85–90°C. Процесс можно апробировать в заводском опытно-промышленном пробеге с последующей коммерциализацией полученной продукции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Госзадания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Один из авторов является главным редактором журнала “Нефтехимия”.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Цветков Олег Николаевич, д.т.н., гл. специалист, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7197-6831>

Максимов Антон Львович, д.х.н., профессор РАН, директор ИНХС РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Топорищева Раиса Ивановна, к.т.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2017-1942>

Колесова Галина Егоровна, к.т.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1072-6556>

Черемискин Андрей Леонидович, к.т.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1924-1421>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Цветков О.Н.* Поли- α -олефиновые масла: химия, технология и применение. М.: Техника. ТУМА ГРУПП, 2006. 192 с.
2. *Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V.* // Appl. Catal. A: General. 2018. № 549. P. 40.
3. *Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Иванисько О.Л., Светиков Д.В., Королев Е.В.* // Научно-технический вестник ОАО “Роснефть”. 2016. № 4. С. 87.
4. *Матковский П.Е., Старцева Г.П., Алдошин С.М., Троицкий В.Н., Чуркина В.Я., Бойко Г.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Баймашова Г.М., Васильева Л.П., Кузаев А.И., Демидов М.А., Шамсутдинов В.Г., Ильясов Г.Л., Михайлович Дж., Йотанович К.* // Высокомолекулярные соединения. 2003. Серия А. Т. 45. № 12. С. 1993.
5. *Arno de Clerk* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. № 44. P. 2887.
6. *Цветков О.Н., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л., Ильясов Г.Л., Шамсутдинов В.Г.* // Мир нефтепродуктов. Вестник нефтяных компаний. 2010. № 3. С. 26.
7. *Зарипов И.Р., Шепилин В.А., Саяхов М.Д., Харлампиди Х.Э.* // Каучук и резина. 2017. Т. 76. № 6. С. 398.