

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202491049** (13) **A2**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ**

(43) Дата публикации заявки
2024.09.30

(51) Int. Cl. *C07C 61/00* (2006.01)

(22) Дата подачи заявки
2024.03.05

(54) **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ ЭТИЛЕНА**

(31) **a2023 0043**

(32) **2023.03.16**

(33) **AZ**

(96) **2024/007 (AZ) 2024.03.05**

(71) Заявитель:

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ
ПРОЦЕССОВ ИМ. АКАДЕМИКА
Ю.Г. МАМЕДАЛИЕВА, МНОАР (AZ)**

(72) Изобретатель:

**Хамиев Маглаб Джахангир оглы,
Ибрагимова Минавер Джафар
кызы, Алиева Рейхан Вели кызы,
Гаджиева-Атаи Камаля Шамиль
кызы, Багирова Шафаг Рза кызы
(AZ)**

(57) Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно к получению синтетической масляной фракции из этилена олигомеризацией этилена в присутствии новой тетранафтенат цирконийсодержащей каталитической системы. Задача изобретения решается синтезом нового тетранафтенат циркониевого катализатора, обеспечивающего олигомеризацию этилена в синтетическую масляную фракцию, в присутствии совместно с ним сокатализатора - этилалюминийсесквихлорида, в качестве модификатора - дуrola, при температуре реакции 70-130°C, давлении 2-3 МПа, концентрации циркония 3-6 моль/л, мольном соотношении компонентов катализатора цирконий/алюминий/ модификатор = 1/10÷25/(1÷5) моль, в течение 0,3-2 ч для получения высококачественной синтетической масляной фракции из этилена с высоким выходом. В зависимости от условий проведения реакции активность катализатора составляет 1902-6109 г олигомера/г Zr ч⁻¹, выход синтетической масляной фракции из этилена - 50,2-90,1%, индекс вязкости - 112-146 единиц.

A2

202491049

202491049

A2

Объект-способ
BPT⁵-C08F2/04;2/30
C08F4/16
C07C61/00;61/40

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ МАСЛЯНОЙ ФРАКЦИИ ИЗ ЭТИЛЕНА

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изобретение относится к области нефтехимии, конкретно, к получению синтетической масляной фракции из этилена олигомеризацией этилена в присутствии новой тетраафтенат цирконий содержащей каталитической системы.

Известно, что полиальфаолефиновые масляные фракции, полученные на основе α -олефинов, являющихся продуктами олигомеризации этилена, обладают хорошей текучестью при низких температурах, высокой термической и окислительной стабильностью, низкой испаряемостью при высоких температурах, высоким индексом вязкости и коррозионной стойкостью, в основном используются при производстве в трансмиссионных, вакуумных, компрессорных и т.др. масел. Производство полиальфаолефиновых масел проходит такие стадии, как получение α -олефинов путем олигомеризации этилена, их повторная олигомеризация, разделение и гидрирование полученной масляной фракции. С этой точки зрения получения полиальфаолефиновых масел с индексом вязкости ≥ 125 , кинематической вязкостью при 100°C , $6-8 \text{ мм}^2/\text{C}$, температурой воспламенения выше 210°C путем прямой олигомеризации этилена экономически очень выгодно.

В литературных источниках известны исследования в направлении олигомеризации и соолигомеризации этилена в присутствии AlCl_3 при высоких температурах и металлоорганических каталитических систем

(МОКС) при низких температурах. Известно получение синтетической масляной фракции с индексом вязкости 95-110, температурой замерзания в диапазоне минус 22-32⁰С, с выходом 80-85% при температуре 110-120⁰С, давлении этилена 4 МПа, с каталитическим действием $AlCl_3$. Недостатком процесса олигомеризации этилена в присутствии этого катализатора является получение синтетических масляных фракций с низким индексом вязкости в результате сильного разветвления полученных продуктов, обусловленного изомеризационной природой активных центров [1].

В другой работе [2] процесс соолигомеризации этилена с гексеном-1 проводился с участием МОКС ($TiCl_4+(C_2H_5)AlCl$ и $Al+RCl+C_2H_4$, где R — изопропил, Al-металлический алюминий). В присутствии каталитической системы $TiCl_4+(C_2H_5)AlCl$, при температуре 20-30⁰С, давлении этилена 2-3 МПа, мольном соотношении $Al/Ti=18,5$ с выходом 65-70%, получены масляные фракции с индексом вязкости 105-110, температурой воспламенения и замерзания соответственно 210-220⁰С, минус 45⁰С.

В присутствии каталитической системы $Al+RCl+C_2H_4$, в условиях концентрации этилена в реакционной среде 40% по массе, при температуре 100⁰С, полученные в результате соолигомеризации масляные фракции с относительно удовлетворительными температурными характеристиками имели низкие показатели индекса вязкости (<95) и выход (54%). Недостающим моментом процесса олигомеризации этилена с участием указанных МОКС являются низкие качественные показатели и индекс вязкости полученных в их присутствии масляных фракций.

В другом известном источнике [3] процесс олигомеризации этилена проводят в присутствии фенолятов циркония с амингидрохлоридными лигандами в качестве металлокомплексного компонента (МК) гетерогенизированных МОКС с использованием $(C_2H_5)AlCl_2$ в качестве

сокатализатора. В присутствии этих каталитических систем проведена реакция в среде алифатических и ароматических растворителей и различных электронодонорных модификаторов (дурола и мезитилена) и получена синтетическая масляная фракция с выходом 75%.

В вышеуказанном процессе использовались катализаторы, полученные относительно простым методом "in situ". Недостатком процесса является то, что используемые катализаторы обладают низкой активностью (150-250 г олигомера/г Zr ч⁻¹) и в их присутствии получают масляные фракции, характеризующиеся низким индексом вязкости (51-86).

Другой источник показал, что карбоксилаты циркония, синтезированные на основе алифатических карбоновых кислот, проявляют высокую каталитическую активность в процессе олигомеризации этилена в линейные α -олефины [4]. Так, в присутствии этих карбоксилатов циркония, синтезированных на основе алифатических карбоновых кислот (R - C₄H₉ и C₈H₁₇), количество фракции (C₂₀₊), кипящей при температуре выше 350⁰C, составляет 10-20%.

В источнике, более близком к предлагаемому изобретению [5] в присутствии ацетилацетонатов циркония (IV) (Zr(C₅H₇O₂)₄) в среде ароматического и галогенароматического растворителя, с использованием (C₂H₅)AlCl₂ в качестве сокатализатора при температуре реакции 50⁰C-100⁰C, давление этилена 1-5 МПа, в течение реакции 5 ч. проведен процесс олигомеризации этилена во фракции синтетического смазочного масла, где с использованием алкилароматических соединений общей формулой C₆H_n(CH₃)_m (здесь n=2-4, m=2-4) в качестве модификатора при мольном соотношении цирконий/модификатор=1/7+50, были получены масляные фракции (C₂₄-C₁₅₀) с

выходом 76-87,5%, кинематической вязкостью 2-48 мм²/С при 100⁰С и индексом вязкости 125 -138 единиц.

Недостатком вышеуказанного процесса является использование катализатора со сравнительно высокой концентрацией (концентрация циркония 10 ммоль/л), однако при этом активность катализатора (428-686 г олигомера/г Zr ч⁻¹) намного ниже.

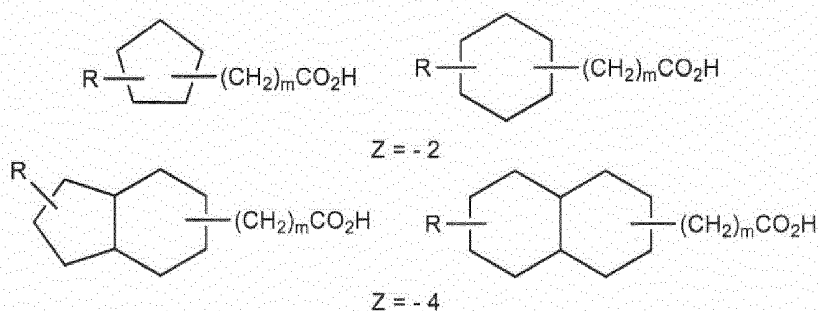
Задача, поставленная в данном изобретении, заключается в получении высококачественных синтетических масляных фракций в мягких условиях с высоким выходом в присутствии каталитической системы, состоящей из тетранафтената циркония и в качестве сокатализатора этилалюминийсесквихлорида ((C₂H₅)₃Al₂Cl₃), для обеспечения олигомеризации этилена в синтетические масляные фракции.

Задача изобретения решается синтезом нового тетранафтенат циркониевого катализатора, обеспечивающего олигомеризацию этилена в синтетическую масляную фракцию, в присутствии совместно с ним сокатализатора - этилалюминийсесквихлорида, в качестве модификатора - дурола, при температуре реакции 70-130⁰С, давлении 2-3 МПа, концентрации циркония 3-6 моль/л, мольном соотношении компонентов катализатора цирконий/алюминий/ модификатор = 1/10÷25/(1÷5) моль, в течении 0.3-2 часов для получения высококачественной синтетической масляной фракции из этилена с высоким выходом. В зависимости от условий проведения реакции активность катализатора составляет 1902-6109 г олигомера/г Zr ч⁻¹, выход синтетической масляной фракции из этилена 50,2- 90,1%, индекс вязкости 112-146 единиц.

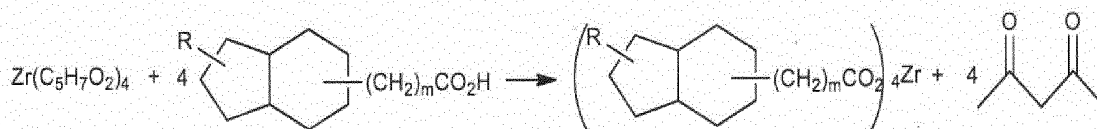
В отличие от прототипа в предлагаемом изобретении использование тетранафтената циркония в качестве МК каталитической системы и (C₂H₅)₃Al₂Cl₃ в качестве сокатализатора позволяет повысить активность катализатора и получить синтетические масляные фракции с

высоким выходом. Таким образом, поскольку тетранафтенаты циркония содержат 5- или 6-членные нафтеновые кольца в составе, дурол, используемый в качестве модификатора, имеет электронодонорную природу, он создает пространственное затруднение в координационной сфере центрального атома металла и увеличивает электронную плотность, что приводит к увеличению выхода синтетической масляной фракции в получаемом олигомерном продукте. Также, в отличие от прототипа, использование в этом процессе в качестве сокатализатора $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ вместо $(C_2H_5)AlCl_2$, который обычно используют для получения синтетических масляных фракций, приводит к иной природе образующихся активных центров и в результате катализатор, проявляет высокую каталитическую активность в процессе.

Тетранафтенат циркония, используемый в качестве компонента каталитической системы в предлагаемом изобретении синтезирован взаимодействием фракции нефтяных кислот имеющих общую формулу - $C_nH_{2n+z}O_2H$ (где n – число углеводородных атомов, Z – показывает число недостающих в молекуле атомов водорода), выкипающих при 200-205⁰C при 10 мм рт. ст. с тетраацетилацетонатом цирконий (IV) (ГОСТ 6-09-09-511-78). Ниже приведены наиболее типичные моно- и бициклические структуры природных нефтяных кислот используемых при получении катализатора.



Предлагаемый катализатор олигомеризации этилена - тетраафтенат циркония ($Zr(THT)_4$) синтезирован взаимодействием ацетилацетоната циркония (IV) с выделенной узкой фракцией природной нефтяной кислоты. $Zr(C_5H_7O_2)_4$ растворяют в бензоле (ГОСТ 5955-75) и добавляют при мольном соотношении 1:4,2 моль, к нему фракцию нефтяной кислоты кипящую при 200-205°C, 10 мм рт. ст. Полученную смесь кипятят 1 ч. в атмосфере азота в колбе, снабженной обратным холодильником. После завершения процесса непрореагировавшую природную нефтяную кислоту и полученный ацетилацетон удаляют в вакууме и нормальной атмосфере соответственно. Полученный тетраафтенат циркония с выходом 84,6% представляет собой вязкую жидкость. Схема реакции приведена ниже на примере бициклической карбоновой кислоты.



ИК-спектральный анализ синтезированного тетраафтената циркония проводился на кристаллах ZnSe на Alfa-Furuer-спектрометре фирмы Bruker (Германия) с волновым числом 600-4000 cm^{-1} , спектр показан на фиг.1. В ИК спектре тетраафтената циркония наблюдаются соответствующие деформационные колебания Н-связи - 2950 cm^{-1} , 1376 cm^{-1} полосы С-Н в CH_3 , 2922 cm^{-1} , 2855 cm^{-1} полосы С-Н в CH_2 , 723 cm^{-1} полосы $(CH_2)_x$. Кроме того, в ИК-спектре отсутствуют пики, соответствующие полосе поглощения карбоксильной группы при 1705 cm^{-1} . Напротив, полосы поглощения, соответствующие карбоксилат-аниону (COO^-) при 1376 cm^{-1} , 1440 cm^{-1} и 1548 cm^{-1} , наблюдаются с высокой интенсивностью, что доказывает получение карбоксилатного комплекса.

Процесс олигомеризации этилена непосредственно в синтетическую масляную фракцию проводят в автоклаве, оснащенном магнитной мешалкой, объемом 200 см³, при температуре 70-130⁰С, давлении этилена 2-3 МПа, концентрации катализатора 3-6 ммоль, при мольном соотношении компонентов катализатора - $Zr(THF)_4/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/M = 1/(10\div 25)/(1\div 5)$. Автоклав подключают к вакууму и сушат нагреванием кипящей водой или глицерином в течение 1-1,5 часов. После сушки реактора под вакуумом, в атмосфере инертного газа (азота), в него в соответствующем мольном соотношении помещают раствор тетраафтената циркония в толуоле, который является компонентом катализатора, и $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, который используется в качестве сокатализатора. Реактор нагревают до температуры реакции, компоненты катализатора смешивают магнитной мешалкой и затем в реактор подают этилен. Давление этилена в реакторе контролируют с помощью типового манометра. Полученный продукт промывают раствором NaOH в воде для удаления остатков компонентов катализатора и фракционируют сушкой над Al_2O_3 .

В предлагаемом изобретении получение синтетических масляных фракций в различных условиях путем олигомеризации этилена (ГОСТ 25070-87) в присутствии тетраафтената циркония и в качестве сокатализатора $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ (ТУ 2436-017-48107635-2000) отражается в следующих примерах.

Пример 1. В осушенный при вакууме автоклав с объемом 200 мл под азотом добавляют 50 мл толуола (ГОСТ 5789-78), 0.33 г $Zr(THF)_4$ (0.7 мл раствора в бензоле) и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. При этом мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет $Zr:Al=1/25$. Компоненты катализатора смешивают в инертной среде в течение 30 минут, затем в систему добавляют этилен. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90⁰С, давлении этилена 3

МПа и продолжительности 30 минут. После завершения реакции к полученному продукту добавляют спирт и фракционируют. Выход фракции синтетического масла, выкипающей при температуре выше 350⁰С, в полученном олигомерном продукте, свойства и активность катализатора приведены в таблице 1.

Структуру полученной синтетической масляной фракции изучали методом ИК-спектроскопического анализа, спектр масляной фракции, полученной по примеру 1, показан на фиг. 2. В ИК спектре синтетической масляной фракции наблюдаются полосы поглощения в областях - 2922 см⁻¹, 2853 см⁻¹ и 1459 см⁻¹ соответствующие валентным и деформационным колебаниям связи С–Н в СН₂, 2956 см⁻¹ и 1377 см⁻¹ асимметричные и симметричные валентным колебаниям связи С–Н в СН₃ и 723 см⁻¹ соответствующие деформационным колебаниям связи С–Н в (СН₂)_x. Кроме того, как видно из спектра, интенсивность полос поглощения, соответствующих колебаниям двойной связи С=С в RCH=CH₂ при 1640 см⁻¹ и деформационным колебаниям связи С–Н при 990 см⁻¹ и 909 см⁻¹ очень незначительна. Неинтенсивные полосы поглощения, соответствующие винилиден и внутренним двойным связям при 816 см⁻¹ и 966 см⁻¹, указывают на незначительное протекание изомеризационных процессов наряду с интенсивной олигомеризации.

Пример 2. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90⁰С, давлении этилена 3 МПа, продолжительности 30 минут в 50 мл растворителе толуол. В качестве компонентов катализатора добавляют 0,66 г Zr(ТНТ)₄ (1,4 мл) и 2 мл (С₂Н₅)₃Al₂Cl₃. Мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет Zr:Al=1/25. Олигомерный продукт после промывания спиртом фракционируют. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1. Структуру

изучали методом ИК-спектроскопического анализа и подтвердили что соответствует спектру масляной фракции, полученной в примере 1.

Пример 3. Способ получения синтетической масляной фракции проводят аналогично примеру №1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 70°C, давлении этилена 3 МПа, в течение 1 ч. и в 50 мл растворителе толуол. В качестве компонента катализатора добавляют 0,33 г $Zr(THT)_4$ и $C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет $Zr:Al=1/25$. При этой температуре снижается активность катализатора и выход синтетической масляной фракции, и несколько увеличивается количество низкомолекулярных олигомеров, особенно бутенов. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1. Структуру изучали методом ИК-спектроскопического анализа и подтвердили что соответствует спектру масляной фракции, полученной в примере 1.

Пример 4. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 130°C, в течение 30 минут, при давлении этилена 3 МПа и в 50 мл растворителе толуол. В качестве компонентов катализатора добавляют 0,33 г $Zr(THT)_4$ и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет $Zr:Al=1/25$. Проведение процесса при высокой температуре приводит к существенному увеличению активности катализатора. Вязкостно-температурные свойства полученной масляной фракции практически не изменяются. В то же время полученный олигомерный продукт практически не содержит в составе бутены. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1. Структуру изучали методом ИК-спектроскопического анализа и подтвердили что соответствует спектру масляной фракции, полученной в примере 1.

Пример 5. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс проводят при температуре 90°C, в течение 1 ч., давлении этилена 3 МПа и в 50 мл растворителе толуол. В качестве компонентов катализатора использовали 0,33 г $Zr(THT)_4$, а количество $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, используемого в качестве сокатализатора, уменьшали до 0,4 мл. В этом случае мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет $Zr:Al=1/10$. Уменьшение количества сокатализатора в процессе приводит к снижению активности катализатора и количества получаемой масляной фракции. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1. Структуру изучали методом ИК-спектроскопического анализа и подтвердили что соответствует спектру масляной фракции, полученной в примере 1.

Пример 6. Способ получения синтетической масляной фракции проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90°C, давлении этилена 3 МПа и 50 мл растворителе толуол. Тетранафтенат циркония, используемый в качестве компонента катализатора, изготавливается в низкой концентрации (1,5 ммоль). Несмотря на стабильность других параметров, реакция не проходит. Отсюда можно сделать вывод, что процесс не протекает при концентрации катализатора менее 3 ммоль.

Пример 7. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90°C, давлении этилена 3 МПа, в течение 2 ч. и в 50 мл растворителе гептан (ГОСТ 25828-83). В качестве компонентов катализатора взяты 0,33 г $Zr(THT)_4$ и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, при этом мольное соотношение компонентов каталитической системы $Zr:Al=1/25$. В этих условиях снижается как активность катализатора, так и выход масляной фракции, ухудшаются вязкостно-температурные свойства. Тем не менее

подтверждено, что ИК-спектр, отражающий структуру, соответствует спектру фракции синтетической масляной фракции, полученной по примеру 1. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1.

Пример 8. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90°C, давлении этилена 2 МПа, в течение 30 минут и в 50 мл растворителе хлорбензол (ГОСТ 646-84). В качестве компонентов катализатора взято 0,33 г $Zr(THT)_4$ и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, при этом мольное соотношение компонентов каталитической системы $Zr:Al=25$. По сравнению с экспериментом, проведенным в тех же условиях, активность катализатора в среде хлорбензола возрастает, что обусловлено его относительно высокой полярностью по сравнению с толуолом. Подтверждено, что ИК-спектр синтетической нефтяной фракции, полученной в растворителе хлорбензоле, соответствует спектру масляной фракции, полученной по примеру 1.

Пример 9. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 90°C, давлении этилена 3 МПа, в течение 1 ч. и в 50 мл растворителе хлорбензол. В качестве компонентов катализатора взято 0,33 г $Zr(THT)_4$, 0,4 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, при этом мольное соотношение компонентов каталитической системы $Zr:Al=10$. По сравнению с экспериментом, проведенным при том же мольном соотношении компонентов катализатора, активность катализатора в хлорбензольной среде и выход масляной фракции незначительно увеличиваются. Однако активность катализатора и выход масляной фракции невысоки по сравнению с условиями, когда мольное соотношение компонентов каталитической системы - $Zr:Al=1/25$. Подтверждено, что ИК-спектр фракции

синтетического масла, полученной в этих условиях, соответствует спектру масляной фракции, полученной по примеру 1.

Пример 10. Способ получения синтетической масляной фракции осуществляют по примеру 1. Процесс олигомеризации проводят при температуре 130°C, в течение 30 минут, при давлении этилена 2 МПа и в 50 мл растворителе хлорбензол. В качестве компонента катализатора добавляют 0,33 г $Zr(THF)_4$ и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов каталитической системы составляет $Zr:Al=1/25$. Проведение процесса при высокой температуре и в хлорбензольной среде приводит к увеличению активности катализатора. Однако выход полученной масляной фракции снижается с повышением температуры в тех же условиях. Выход и свойства полученной синтетической масляной фракции и каталитическая активность в системе приведены в таблице 1, а ИК-спектр подтвержден соответствием спектру масляной фракции, полученной по примеру 1.

Пример 11. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Изучено влияние дуrolа как π-электронодородового модификатора на процесс олигомеризации этилена в присутствии $Zr(THF)_4$. Процесс проводят в хлорбензольной среде в течение 1 ч. Сначала в автоклав добавляют 0,33 г $Zr(THF)_4$, затем 0,0446 г дуrolа (ТУ 6-09-06-377-74) и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов каталитической системы составляло: $Zr/Al/M=1/25/1$, давление этилена – 2 МПа, температура реакции – 90°C. Добавление дуrolа в качестве модификатора приводит как к выходу синтетической масляной фракции, так и к улучшению свойств полученного продукта. Выход, свойства и активность катализатора приведены в табл. 1, подтверждено соответствие ИК-спектра спектру масляной фракции, полученной по примеру 1.

Пример 12. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс проводят в хлорбензоле в течение 1 ч. В автоклав добавляют 0,33 г $Zr(THT)_4$, 0,1338 г дуrolа и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов катализатора: $Zr(THT)_4/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/дуrol=1/25/3$, давление этилена – 2 МПа, температура реакции – 90°C. Увеличение мольного соотношения модификатора приводит к некоторому снижению активности катализатора, но при этом увеличивается выход синтетической масляной фракции. Активность катализатора и свойства синтетической масляной фракции приведены в таблице 1, а ИК-спектр был определен как аналогичный спектру масляной фракции, полученной по примеру 1.

Пример 13. Процесс олигомеризации этилена проводят аналогично примеру 1. Процесс проводят в хлорбензольной среде в течение 2 ч. В автоклав добавляют 0,33 г $Zr(THT)_4$, 0,223 г дуrolа и 1 мл $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$. Мольное соотношение компонентов катализатора: $Zr(THT)_4/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/дуrol=1/25/5$, давление этилена – 2 МПа, температура реакции – 90°C. Как видно из полученных результатов, последующее увеличение количества модификатора оказывает существенное влияние на выход масляной фракции и вязкостно-температурные свойства, но приводит к увеличению количества высокомолекулярных парафинов (полиэтиленового воска) в составе синтетической масляной фракции. Выход, свойства полученной синтетической масляной фракции и активность каталитической системы приведены в таблице 1. Структуру изучали методом ИК-спектроскопического анализа и подтвердили что соответствует спектру масляной фракции, полученной в примере 1.

Все остальные процессы олигомеризации этилена также проведены аналогично примеру 1, в рамках защищаемого объекта известного способа, результаты также отражены в примерах 14-35 в таблице 1.

Как видно из таблицы 1, в которой сравниваются результаты данного изобретения с известным способом, предлагаемая каталитическая система проявляет высокую каталитическую активность при низкой концентрации по сравнению с известным катализатором, используемым при производстве синтетических масляных фракций - цирконий ацетилацетонатом. Так, концентрация $Zr(THT)_4$ в составе каталитической системы составляет 3-6 ммоль/л (концентрации ацетилацетоната циркония при этом составляет 10 ммоль/л), а выход в зависимости от условий реакции - 1902-6109 г олигомера/г Zr ч⁻¹ (в 4,4-8,9 раза по сравнению с многократным количеством ацетилацетоната циркония). Также при изменении концентрации катализатора кардинально меняется его активность. Олигомеризация этилена не происходит при концентрации циркония в среде менее 3 ммоль/л. При увеличении концентрации катализатора в 2 раза (с 3 ммоль/л до 6 ммоль/л) его активность увеличивается примерно в 1,5 раза.

Изменение температуры процесса (70-130°C) существенно влияет на активность катализатора. Наибольшая активность катализатора составляет 6109 г олигомера/г Zr ч⁻¹ при температуре 130°C. Выход полученной фракции синтетического масла составляет 60,8%, индекс вязкости - 118,9 единиц. Проведение процесса олигомеризации при температуре ниже 90°C приводит к увеличению количества низкомолекулярных олигомеров в получаемом олигомерном продукте и снижению активности катализатора.

Использование дуrolа в качестве модификатора улучшает текучесть и вязкостно-температурные свойства получаемых синтетических масляных фракций. При мольном соотношении компонентов катализатора $Zr(THT)_4/(C_2H_5)Al_2Cl_3/M=1/25/5$ (M-дуrol) выход масляной фракции увеличивается до 90,1%, а индекс вязкости равен 146 единиц.

Добавление модификатора в систему влияет на выход и показатели масляной фракции в процессе олигомеризации этилена, а также влияет на молекулярно-массовое распределение полученного олигомерного продукта. Поскольку масляная фракция, полученная при соотношении компонентов катализатора $Zr(THT)_4/(C_2H_5)Al_2Cl_3/M=1/25/5$, содержит определенное количество высокомолекулярных парафинов, эти компоненты выпадают в осадок при хранении этой фракции. Поэтому соотношение $Zr(THT)_4/(C_2H_5)Al_2Cl_3/M = 1/25/3$ более подходит как оптимальное условие получения высококачественной масляной фракции. Выход фракции синтетического масла, полученной в этих условиях, составляет 81,6%, а индекс вязкости равен 143 единиц.

Известно, что олигомерные и полимерные продукты, в том числе масляные фракции, имеют улучшенные термические свойства при низких показателях степени полидисперсности. Синтетические масляные фракции, полученные в присутствии $Zr(THT)_4$, имеют узкое молекулярно-массовое распределение, степень полидисперсности составляет 1,17-1,24 в зависимости от условий реакции, имеют показатели средневесовой (M_w) - 520+680 и средней численной молекулярной массы (M_n) - в интервалах 430+550 (таблица 2).

Таблица 2.

Примеры №	M_w	M_n	M_w/ M_n
1	550	470	1,17
4	520	430	1,21
9	620	520	1,19
11	680	550	1,24

В процессе олигомеризации этилена в присутствии синтезированного катализатора наблюдалось образование очень небольшого количества (<0,3%) полимера. Это связано с очень низкой

скоростью процессов восстановления в активных центрах катализатора, приводящих к полимеризации. Также не смотря, на то что процесс олигомеризации осуществляется в толуольной среде, в присутствии каталитической системы $Zr(TNT)_4-(C_2H_5)Al_2Cl_3$ практически не происходят такие процессы, как алкилирование (алкилирование толуола), изомеризация полученных олефинов и димеризация этилена, обычно протекающие в активных катионных центрах. Каталитическая система $(TNT)_4-(C_2H_5)Al_2Cl_3$. Это связано с тем, что этот катализатор не обладает сильными кислотными свойствами Льюиса.

Таким образом, в присутствии синтезированного тетранафтената циркония получены фракции синтетического масла с высоким выходом (50,2-90,1%) и индексом вязкости (116-146 единиц).

Генеральный директор Института

Нефтехимических Процессов

имени акад.Ю.Г.Мамедалиева

МНОАР, академик



В.М. Аббасов

Таблица 1

№	Температура, °С	Давление, МПа	Zr, ммоль/л	Растворитель, мл	Zr/Al/M моль. соотн.	Активность катализатора*, г олигомер/ г Zr ч ⁻¹	Олигомерный продукт, %		ИВ	Кинематическая вязкость	
							<350°С	>350°С		40°С	100°С
1	90	3	3	толуол	1/25	2909	36.8	63.2	117.1	11.980	3.0797
2	90	3	6	толуол	1/25	4253	39.8	60.2	116.3	21.865	4.4641
3	70	3	3	толуол	1/25	1302	49.8	50.2	112	36.012	6.098
4	130	3	3	толуол	1/25	6109	39.2	60.8	118.9	27.211	5.1324
5	90	3	3	толуол	1/10	1902	41.8	58.2	115	25,216	4,8520
6	90	3	1.5	толуол	1/25	реакция	не идет				
7	90	3	3	гептан	1/25	466	57.7	42.5	97.6	58.063	7.7850
8	90	2	3	хлорбензол	1/25	3248	34.6	65.4	121	11.980	3.1021
9	90	3	3	хлорбензол	1/10	2346	48.3	51.7	117.6	21.316	4.4015
10	130	2	3	хлорбензол	1/25	6080	38.2	61.8	113	23.512	4.6251
11	90	2	3	хлорбензол	1/25/1	2666	24.4	75.6	135	22.32	4.732
12	90	2	3	хлорбензол	1/25/3	1876	18.4	81.6	143	28.45	5.647
13	90	2	3	хлорбензол	1/25/5	1532	9.9	90.1	146	24.16	5.107
прото-тип	50-100	1-5	10	хлорбензол	1/20÷50/ 7÷50	428-686	13-24	76-87	125-140	-	2-48.2
14	90	3	6	толуол	1/10/5	2365	37.6	62.4	119	22.340	4,5510
15	90	3	3	толуол	1/25/1	2582	35.2	64.8	127.5	15.210	3.6465
16	90	3	3	толуол	1/25/5	2104	34.3	65.7	134.6	17.281	4.0265
17	130	3	3	толуол	1/10	4130	45.4	54.6	-	-	-
18	130	3	6	толуол	1/10	5106	51.8	48.2	-	-	-

таблица 1 (продолжение)

19	130	3	6	толуол	1/25/5	5285	38.3	61.7	126	17.360	3.9610
20	90	3	3	гептан	1/10	215	64.2	35.8	103.4	62.475	8.3625
21	90	3	6	гептан	1/10/5	418	61.6	38.4	-	-	-
22	90	3	3	гептан	1/25/1	381	54.9	45.1	115.6	21.347	4.4010
23	90	3	3	гептан	1/25/5	285	51.6	48.4	119.8	26.314	5.0298
24	90	3	6	гептан	1/25/5	613	63.3	36.7	92.6	71.825	8.7610
25	130	3	3	гептан	1/10	843	66.2	33.8	98	65.254	8.3986
26	130	3	6	гептан	1/10/5	430	67.4	32.6	-	-	-
27	130	3	3	гептан	1/25	960	69.9	30.1	-	-	-
28	130	3	6	гептан	1/25	1180	61.4	38.6	-	-	-
29	130	3	6	гептан	1/25/5	560	62.8	37.2	-	-	-
30	90	3	6	хлорбензол	1/10/5	2610	46.6	53.4	128	30.240	5.6400
31	90	2	6	хлорбензол	1/25	5210	37.9	62.1	120	22.316	4.5632
32	90	2	6	хлорбензол	1/25/5	3810	20.2	79.8	128	13.450	3.3820
33	130	2	6	хлорбензол	1/10/5	4160	32.7	67.3	131	18.270	4.1320
34	130	3	3	хлорбензол	1/25/5	4780	27.4	72.6	120	21.350	4.4340
35	130	3	6	хлорбензол	1/25/5	5620	29.6	70.4	115	25.640	4.8940

* - эксперименты проводились в течении 0,3-2 ч., каталитическая активность которая при этом оставалась постоянной рассчитана на 1 ч..

Литература

1. Азингер Ф. Химия и технология моноолефинов М., Гостоптехиздат, 1960, с.587
2. Г.А.Мамедалиев Н.М.Сеидов, Ф.Д.Сафаралиев, Р.А.Полчаев. Соолигомеризации этилена с целью получения низкозастывающих синтетических смазочных масел. // Вопросы химии и химической технологии, 2009, №4, ст. 38-41.
3. A.N.Azizov, M.J.Khamiyev, A.A.Khanmetov, R.V.Aliyeva, B.M.Aliyev, S.F.Ahmedbekova. Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems. // European Chemical Bulletin, 2015, 4(10-12), P.503-511.
4. А.А.Ханметов, А.Г.Азизов, М.Д.Ибрагимова, Б.В.Кулиев, Р.В.Алиева, Э.С.Калбалиева, Ш.Р.Багирова, Р.З.Мамедова. Полицентровая природа катализаторов олигомеризации этилена на основе карбоксилатов цирконии. // Нефтехимия, 2007, т. 47, №3, с.198-203.
5. Р.Ш.Кулиев, В.М.Ахмедов, Т.М.Абасова, Р.З.Гасанова, А.А.Ханметов, Г.Пирмедов, Г.Ф.Самедова. Патент SU 1073279 A1 //Способ получения синтетического смазочного масла. 1984.

Формула изобретения

Способ получения синтетической масляной фракции из этилена заключается непосредственно в олигомеризации этилена в присутствии каталитической системы, состоящей из катализатора модифицированного дуролом, сокатализатора, в среде растворителя-хлорбензола, при температуре, давлении 2-3 МПа, отличающийся тем, что в составе каталитической системы тетранафтената циркония с концентрацией 3-6 ммоль/л, сокатализатор $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ и модификатор взятые в мольном соотношении 1:(10-25):(1-5) соответственно, в качестве растворителя используют дополнительно толуол или гептан, и реакцию проводят при температуре 90-130°C в инертной среде в течении 0.3-2 часов.

Генеральный директор Института

Нефтехимических Процессов

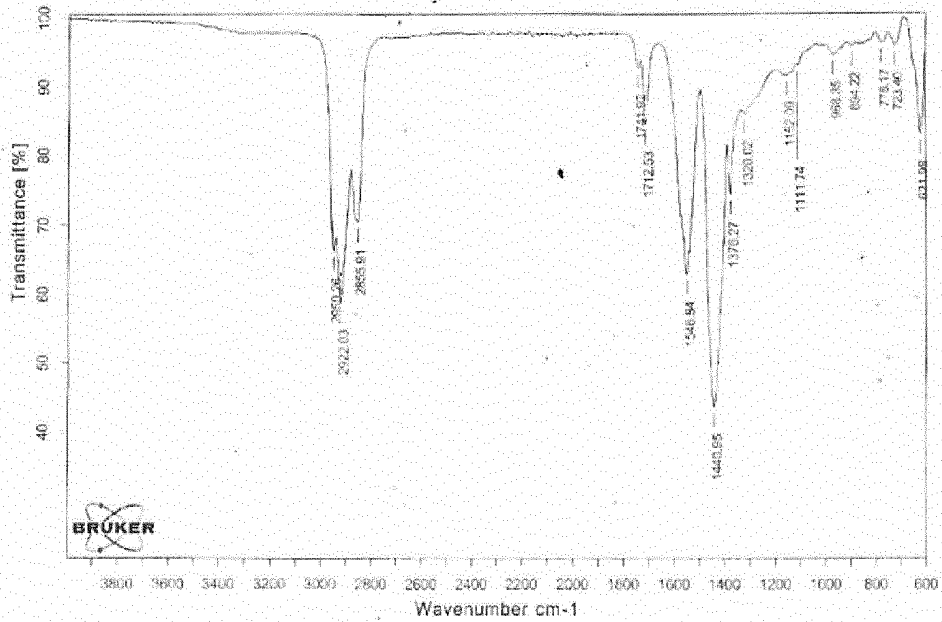
имени акад.Ю.Г.Мамедалиева

МНОАР, академик



В.М. Аббасов

Способ получения синтетической масляной фракции из этилена



Фиг. 1. ИК-спектр тетрафтората циркония.

Хамиев Матлаб Джахангир оглы

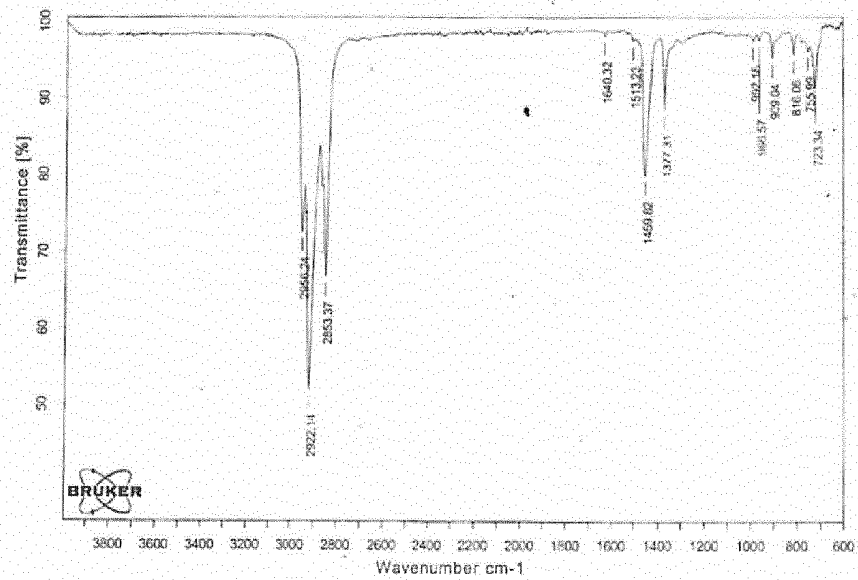
Ибрагимова Минавер Джафар кызы

Алиева Рейхан Вели кызы

Гаджиева- Атаи Камаля Шамиль кызы

Багирова Шафаг Рза кызы

Способ получения синтетической масляной фракции из этилена



Фиг. 2. ИК-спектр полученной синтетической масляной фракции.

Хамиев Матлаб Джахангир оглы

Ибрагимова Минавер Джафар кызы

Алиева Рейхан Вели кызы

Гаджиева- Атаи Камаля Шамиль кызы

Багирова Шафаг Рза кызы