

**BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN**

ISSN 1991-3494

Volume 4, Number 362 (2016), 67 – 77

**TRIGGERS AND TECHNOLOGY OF OLEFIN OLIGOMERIZATION
IN THE PREPARATION OF POLYOLEFIN LUBRICANTS.
(Overview-2)**

S. R. Konuspayev¹, R. K. Nurbayeva², A. A. Zhurtbaeva¹

¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

²Scientific Technology Park of Al-Farabi National Univetsity, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: srkonuspayev@mail.ru; nurbaeva_rk@mail.ru; zhurtbaeva@inbox.ru

Key words: oligomerization, olefin, zeolite, catalyst, long chain α -olefin, base oil.

Abstract. Overview includes the current state of operations in the oligomerization of olefins, the oligomerization processes which take place in the preparation of polyolefin oils and long chain α -olefins. The first part is devoted use as catalysts: natural minerals and clays; aluminum chloride and organoaluminum compounds; complex compounds in homogeneous and heterogeneous phases; ionic liquids. In the second part of the review areas use as catalysts are considered: zeolites; heteropolyacids and superacids; various technologies on the known catalysts; synthesis of oils and oily connections.

УДК 665.642:547.21:547.313:541.64

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ В ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ
СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ. (Обзор-2)**

С. Р. Конуспаев¹, Р. К. Нурбаева², А. А. Журтбаева¹

¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

²Научно-технологический парк КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: олигомеризация, олефин, цеолит, катализатор, длинноцепочный α -олефин, базовая масла.

Аннотация. В обзоре рассмотрено нынешнее состояние работ в области олигомеризации олефинов, на которых проводятся процессы олигомеризации при получении полиолефиновых масел и длинноцепных α -олефинов. Первая часть посвящена использованию в качестве катализаторов: природных минералов и глин; хлористого алюминия и алюмоорганических соединений; комплексных соединений в гомогенной и гетерогенной фазах; ионных жидкостей. Во второй части обзора рассмотрены области использование в качестве катализаторов: цеолитов; гетерополикислот и суперкислот; различные технологии на известных катализаторах; синтез масел и маслянистых соединений.

Процесс олигомеризации олефинов является кислотно-основным катализом и катализаторами этих процессов могут выступать кислоты Брестеда и Льюиса. Под эти определения входят практически все известные химические соединения, поэтому сделать анализ всего объема сведений по этому вопросу трудно. Отправной точкой анализа является катализаторы, на которых проводятся процессы олигомеризации при получении полиолефиновых масел и длинноцепных α -олефинов. Имеющиеся в литературе сведения можно условно разделить по следующим группам. Использование в качестве катализаторов: цеолитов [1-16]; гетерополикислот и суперкислот [17-22]; различные технологии на известных катализаторах [23-45]; синтез масел и маслянистых соединений [46-56].

Использование в качестве катализаторов: цеолиты. Цеолиты в последние годы, благодаря их высокой термостабильности, высокой кислотной активности стали широко применяться в различных областях химической промышленности и олигомеризация олефинов не стала исключением. В серии работ [1-16] для олигомеризации этилена и других олефинов используются цеолиты. Авторы [1] исследовали превращения легких олефинов на цеолитах ZSM-5. В работе [2] изложены результаты термодинамического анализа процесса олигомеризации бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга на цеолитах семейства пентасилов в высокооктановые компоненты бензина.

Авторы [3] приводят сведения о изомеризации и олигомеризации гексена-1 в присутствии катализатора типа ZSM-5 в суб- и сверхкритических условиях при температуре 220–250°C и давлении 10–70 бар. Активность катализатора и селективность процесса зависят от технических условий. Конверсия гексена-1 в присутствии слоя катализатора массой 10 г составляет 83–99 %, повышение температуры и давления приводят к повышению селективности олигомеризации. Количество кокса, образующегося на катализаторе при 235°C и давлении 40 бар, составляет 18,8–10,4 %. Кокс образуется в основном на наружной поверхности кристаллов цеолита и накапливается по мере его эксплуатации, снижая активность катализатора.

В обзорной статье [4] представлены данные по олигомеризации изобутилена на твердых кислотных катализаторах шести типов: твердая фосфорная кислота, оксиды и смешанные оксиды, цеолиты, смолы, сульфаты на носителе и твердый кислый катализатор. Проанализированы особенности различных катализаторов при олигомеризации изобутилена. Проведено сравнение преимуществ и существующих проблем в их использовании, указаны следующие проблемы: установление корреляции между кислотными свойствами катализатора и селективностью, продление времени жизни катализатора и разработка способов его регенерации. В работе [5] проведено теоретическое изучение реакции олигомеризации этилена влияние ограничения внутренней структуры. Показано, что активность и селективность находящиеся в ограниченном пространстве титанового катализатора в процессе олигомеризации этилена может быть существенно повышена.

Авторы [6-8, 57] провели серию исследований олигомеризации на цеолитах. Так олигомеризация α -олефинов $C_8 - C_{12}$ в [6] установлено, что конверсия α -олефинов $C_8 - C_{12}$ в присутствии 10–20 % массовых широкопористых цеолитов при 150–180°C достигает 96–100%. Активность катализаторов определяется структурным типом цеолита, природой и концентрацией обменного катиона, условиями термообработки и реакционными условиями. Наиболее активны в олигомеризации цеолитные катализаторы, обладающие высокой концентрацией сильных кислотных центров. Изменение параметров пористой структуры позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение образующихся олигомеров. В присутствии микропористых цеолитов основными продуктами являются олигомеры с числом мономерных звеньев 2–3, микропористых число мономеров 2–5. В работе [8] проведена олигомеризация линейных α -олефинов $C_8 - C_{12}$ на цеолитах с получением поли- α -олефинов, являющихся синтетическими базовыми маслами. В работе [57] проведена олигомеризация стирола на различных цеолитах. На цеолите ZSM-12 олигомеризация стирола как в растворителе хлорбензоле, так и без него, протекает с высокой конверсией 98–100 % и селективностью образования димеров 82 %. Основные продуктами олигомеризации на цеолите Beta – димеры 70–80 %, преимущественно линейный изомер транс-1,3-дифенилбутен-1. Под действием менее активного цеолита Y из стирола образуется смесь олигомеров с преобладанием димеров 53–60 %, в хлорбензоле димеров и триммеров 60–80 % в массе. Авторы работы [57] олигомеризацию проводили в периодическом изотермическом реакторе при 80–120°C в присутствии 5–30 % цеолитного катализатора в среде хлорбензола, концентрация стирола от 0,88 до 8,8 моль/л. В работе [57] показано, что концентрация бренстедовских кислотных центров максимальна в цеолите Y. В цеолитах Beta и ZSM концентрация кислотных центров меньше, но они сильнее. Концентрация льюсовских кислотных центров в цеолите Beta выше. В работе [12] проведена олигомеризация циклогексана, на тех же цеолитах, что в работе [57]. Реакцию проводили в автоклаве при 80 – 200°C, в присутствии цеолитов основным продуктом являются димеры 87,4–100 %. Наиболее селективным в образовании димера является HZSM-12, где активность образования димера достигает 100 % при 120°C, в тех же условиях селективность на HY 75 – 82 % и на HBeta 93–95 %.

Авторы [8] приводят сведения об олигомеризации бутена-1 на цеолите HZSM-5. В работе [9, 11] приведены сведения об отравлении азотом и серой в процессе олигомеризации алканов на мезоструктурированных алюмосиликатах (Al – MTS, Al – MCM-41) и нанокристаллите H – HZSM-5. Олигомеризация этилена на никельсодержащих деалюминированных цеолите Y проведена в работе [10].

В работе [13] проведена селективная олигомеризация изобутена на мезопористом катализаторе. Изучена олигомеризация изобутана на мезоструктурированном алюмосиликате, полученном из протоцеолитных прекурсоров имеющими высокую стойкость к гидролизу. Степень конверсии составляет 80 % при температуре 60°C и зависит от исходного соотношения изобутен:бутан и объемной скорости подачи. Селективность выхода димера (C_8) и тримера (C_{12}) олефина легко регулируется изменением состава исходной смеси. Высокомолекулярные олигомеры не образуются во всех случаях, проведено сравнение использованных цеолитов.

Авторами [14] проведена конверсия гептена на килотных цеолитах при температурах 300, 400 и 450°C в реакторе со стационарным псевдоожженным слоем. На кислотных катализаторах протекают реакции олигомеризации, крекинга, изомеризации и переноса водорода. В работе [15] предлагается способ приготовления катализатора на основе модифицированного цеолита с порами малых размеров с диаметром отверстий меньше 7 ангстрем для использования его в олигомеризации легких олефиновых фракций. Этот катализатор повышает выход дизельных фракций при олигомеризации олефиновых фракций с 2–12 атомов углерода. Приведены примеры его использования, механизма действия активного центра авторы [15] не обсуждают. В работе [16] патентуется процесс получения смеси линейных олефиновых углеводородов, включающий стадию контактирования низшего олефинового сырья, содержащего C_3 – C_6 низших олефинов, в присутствии воды и в условиях олигомеризации с катализатором, содержащим дезактивированную поверхность цеолита ZSM-23. Полученная смесь линейных олефиновых фракций характеризуется наличием метильных и 4 пропильных разветвлений, что показано методом ^{13}C – ЯМР.

Подводя итог публикациям по использованию цеолитных катализаторов для олигомеризации низших олефинов и получению длинноцепных α -олефинов хотелось бы отметить, что температуры олигомеризации на цеолитных катализаторах слишком высокие для получения нужных олигомеров с одной стороны, с другой стороны для активации цеолитов, как твердых кислот, температуры олигомеризации слишком низкие и сила твердой кислоты не может полностью проявиться. Очевидно, что успешного применения нужны новые исследования на стыке цеолитных катализаторов с металлокомплексными катализаторами.

Использование в качестве катализаторов: гетерополикислот и суперкислот. В серии работ [17–22] в качестве катализаторов олигомеризации олефинов использованы новые классы соединений, синтезированных в последние десятилетия, как гетерополикислоты и суперкислоты.

Авторы [17, 18] для олигомеризации олефинов использовали суперкислоты. На твердых суперкислотах исследованы олигомеризации гексена-1, циклогексена и изобутилена. Гексен-1 под действием сульфатированного оксида олова (SO_4/SnO_2) и фторированного оксида алюминия (F/Al_2O_3) уже при комнатной температуре количественно превращается в смесь изомеров C_6 , димеров C_{12} и тримеров C_{18} . Фторированный оксид олова (F/SnO_2) в данной реакции проявил незначительную активность, а катализаторы F/ZrO_2 и F/TiO_2 оказались неактивными. Циклогексен представляет собой труднодимеризующийся олефин. Тем не менее он на катализаторе SO_4/SnO_2 превращается в димер (1-циклогексилциклогексен) с выходом 43 %, а в случае применения F/Al_2O_3 выход димера 29 %. Димеризация изобутилена может вызывать промышленный интерес, поскольку образуются изооктены, который легко гидрируется в изооктан – основной углеводород бензина. Конверсия изобутилена достигает 93 % при 50°C в течение первых двух часов.

В работе [19] исследована олигомеризация бутан-бутиленовой фракции на суперкислотных катализаторах на основе сульфатированного оксида циркония, смешанных гетерополикислот и наноразмерного порошка никеля на кислотно-активированный монтмориллонит.

В работах [20–22] для олигомеризации олефинов использованы различные гетерополикислоты. Авторы [20] оценили катализическое действие $H_3SiW_{12}O_{40}/SiO_2$ в преимущественной олигомеризации изобутена в смеси с бутена-1 (1:1) и показали его превосходство перед типичными твердыми кислотами. Исследовано влияние количества $H_4SiW_{12}O_{40}$ на активность и селективность олигоме-

ризации, а также влияние температуры и распределение продуктов. Обсуждается влияние температуры на активность и селективность. Авторы [21] провели олигомеризацию децена-1 с помощью вольфрамированного оксида циркония и показали, что катализаторы на основе вольфрамированного оксида циркония при олигомеризации децена-1 образуют димеры и тримеры. Авторы отмечают, что в последнее время большое внимание привлекают к себе каталитические системы на основе твердых суперкислот. Благодаря высокой активности в сравнении с существующими промышленными катализаторами, а также простоте отделения от реакционной смеси, каталитические системы на основе твердых суперкислот являются перспективными для дальнейших исследований. Катализаторы на основе вольфрамированного оксида циркония показали высокую активность в процессах олигомеризации олефинов и гидроизомеризации линейных углеводородов. Авторы [21] утверждают, что они разработали новый метод получения вольфрамированного оксида циркония.

В патенте [22] защищена каталитическая композиция, состоящая из гетерополикислоты, галогенида цинка и носителя. Композиция позволяет изомеризовать и олигомеризовать C₅ – олефины доля промежуточных продуктов, содержащих больше 10 углеродных атомов.

Несмотря на ограниченное число работ по использованию гетерополикислот и суперкислот для олигомеризации олефинов, это направление является очень перспективным и надо внимательно следить за публикациями.

Использование в качестве катализаторов: различные технологии на известных катализаторах. В цикле работ [23-45] группированы данные по олигомеризации олефинов с упором на технологические особенности проведения процессов. Так авторы [23] получение линейных α-олефинов олигомеризацией этилена разделили на несколько стадий: олигомеризация этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора; перенос выходящего из реактора жидкого органического потока, содержащего растворитель, Катализатор, растворенный этилен и линейный α-олефин в секцию деактивации катализатора; деактивации катализатора промыванием выходящего потока водно-щелочным раствором с образованием водной фазы; разделение водной и органической со стадии промывки; подачу насыщенной органической фазы в дистилляционную колонну; дистилляцию насыщенной водой органической фазы с направлением воды в верхнюю часть дистилляционной колонны и конденсацией ф\воды вместе с легкими линейными олефинами; разделение дистиллированных органической и водной фаз в разделителе. Использование настоящей технологии позволяет снизить затраты и уменьшить количество производственных отходов.

Авторы [24] предлагают комплексные технологические схемы переработки нефтезаводских газов, содержащих в своем составе фракции углеводородов C₃ – C₄, в высокооктановые компоненты бензинов комбинацией процессов этерификации, олигомеризации, алкилирования, изомеризации и дегидрирования в составе НПЗ и нефтехимических комплексов. Для процессов алкилирования и олигомеризации предлагаются твердокислотные катализаторы на основе модифицированных цеолитов типа Y и ZSM. В патенте [25] предлагается способ получения линейных α-олефинов олигомеризацией этилена в присутствии органического растворителя и катализатора. Фракцию C₁₀₊ α-олефина, загрязненную ароматическими C₉₊-соединениями, выделяют из главного потока продукта и переводят в конверсионный реактор, где C₁₀₊-α-олефины и ароматические C₉₊ компоненты реагируют в присутствии катализатора алкилирования Фриделя-Крафтса с образованием ароматических C₁₃₊-соединений, и полученные ароматические C₁₉-соединения отделяют от непрореагировавших C₁₀₊-α-олефинов в конверсионном реакторе или после него. Предлагаемый способ позволяет легко удалять побочные продукты.

В патенте [26] олигомеризация этилена включает несколько стадий: олигомеризацию этилена в реакторе в присутствии растворителя композицию катализатора; выпуск из реактора потока продукта, содержащего композицию катализатора; дезактивацию и экстрагирование композицию катализатора полярной фазой в динамическом смесителе, содержащем ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны или вы сверлены в радиальном направлении, причем кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм. Приводятся преимущества данного способа. В работе [27] предлагается реакторная система с устройством охлаждения для олигомеризации этилена, где также приводятся технологические особенности проведения процесса. Авторы [28] приводят комбинированные результаты моделирование для разработки катализаторов эпоксидирования олефинов с длинной цепью в жирные эфиры.

В работе [30] предлагается метод получения линейных α -олефинов олигомеризацией этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора, в которой продукт реакции, содержащий непрореагировавший этилен и легкие линейные олефины выгружают из реактора и подают в устройство прямого охлаждения для разделения продукта реакции на газовую и жидкую фазы, где накапливаются α -олефины. В работе [31] предлагаются методы удаления олигомеров с высокой молекулярной массой, и реакторная система для проведения олигомеризации этилена. Подробно описана технологическая процедура проведения процесса и отделения олигомеров с высоким молекулярным весом.

В работе [32] предлагается способ олигомеризации н-бутенов, состоящий из следующих стадий: подача водорода и потока смеси C_4 , содержащего диметиловый эфир, бутадиен, н-бутены и органические соединения серы в первый реактор с дистилляционной колонной, содержащей слой катализатора гидрирования; контактированием потока с указанным катализатором гидрирования и селективное гидрирование части указанных бутадиенов и фракционированием полученной смеси диметилового эфира и смеси C_4 в указанном слое катализатора гидрирования; удаление части указанного диметилового эфира из реактора с дистилляционной колонной как головного продукта; удаление смеси C_4 из реактора с дистилляционной колонной, как кубового продукта, причем кубовый продукт имеет более низкое содержание диметилового эфира и бутадиена; подачу кубового продукта в реактор с неподвижным слоем, содержащим хемосорбированный катализатор, который селективно адсорбирует органические соединения серы, тем самым удаляя часть органического соединения серы; извлечение потока, выходящего из реактора с неподвижным слоем, качестве потока C_4 , содержащих в нем олигомеров.

Авторы [33, 34] провели математическое моделирование реакторной системы для проведения реакции олигомеризации фракции CS пиролиза бензина. Пиролиз бензина в толуоле под давлением на каталитической системе $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$. По результатам моделирования установлено, что высокая степень превращения будет достигаться в реакторе с большим диаметром. В работе [34] проведено моделирование олигомеризации фракции C_9 пиролиза прямогонного бензина.

В работе авторов [35] проведен синтез олигомеров и соолигомеров регулируемой массы, проведенное методом радикальной и ионно-жидкостной олигомеризации. Авторы [36] приводят сведения о влиянии сокатализаторов в избирательной олигомеризации. Изучено влияние на тримеризацию, тетрамеризацию и теломеризацию этилена состава катализаторной системы. В работе [37] приведена установка для получения линейных α -олефинов, приведены особенности технологического оформления процесса. Авторами [38] разработан способ олигомеризации $C_2 - C_6$ олефинов путем подачи в реакционную систему, состоящую из одного или нескольких реакторов, олефинсодержащего сырья и проведение олигомеризации в присутствии гетерогенного катализатора. Отвод из реактора потока, содержащего олигомеры (33–65%), непревращенные олефины и насыщенные углеводороды, дальнейшее разделение потока на 2 части: первую часть, содержащую олигомеры, используют как целевой продукт; вторую часть, содержащую непрореагировавший олефин и предельные углеводороды, возвращают на олигомеризацию. В работе [39] однокомпонентный катализатор тримеризации и полимеризации этилена. Олигомеризацией этилена авторы [40] предлагают получать линейные α -олефины в несколько стадий: олигомеризация этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора; выделение паров органической жидкости из реактора, содержащего растворитель, катализатор, растворенный этилен и линейный α -олефин для отделения дезактивированного катализатора; деактивация катализатора промывкой выходящего потока водой; разделение органического и водного слоя; подача органического слоя на дистилляцию; разгонка органического слоя на фракции.

В работе [41] предложен метод деактивации и удаления каталитических композиций в олигомеризации этилена, суть которого сводится к разложению катализаторного комплекса после реакции и отделению от олигомеров сочетанием различных технологических приемов с выявлением наиболее оптимального пути. Аналогично в патенте [42] защищены технологические приемы олигомеризации олефинов $C_2 - C_{12}$, также после реакции катализаторный комплекс гидратируется и отделяется в водном слое от олигомеров, которые остаются в органической фазе.

Авторы [43] исследовали олигомеризацию пропилена и пропиленовой фракции с целью получения основ белых масел, катализатор на базе хлористого алюминия. Авторы [44] предлагают

октена-1 высокой чистоты из промышленных фракций α -олефинов методами олигомеризации и этерификации. Содержание винилиденовых изомеров в октене-1 снижено до 0,09 %. Авторы [45] предлагают очистку бутена-1 полимеризационной чистоты. Селективная олигомеризация 1,3-бутадиена в присутствии н-бутиллития или гидрированием на алюмопалладиевом катализаторе дает возможность очистить бутен-1 от следов диенов, приведены закономерности этого процесса и его зависимость от различных факторов.

Резюмируя данные [23-45] следует заметить, что основе многих технологий лежать каталитические системы на основе комплексных соединений, которые представлены в разделе комплексные катализаторы. Особенность их заключается в том, что они находятся в сочетании с хлористым алюминием и его производными. При взаимодействии с водой и водными щелочами, они разлагаются и переходят в водную фазу и легко отделяются от олигомеров, которые не растворяются в воде и остаются в органической фазе. Слабым местом этих катализаторов является то, что они одноразовые, поэтому для создания блочно-модульных технологий необходимы катализаторы, которые могли бы работать длительное время в режиме реакция – регенерация.

Использование в качестве катализаторов: синтез масел и маслянистых соединений. В следующей группе работ [46-56] подобрана по близости к смазочным маслам, точнее поли- α -олефиновым базовым маслам. Авторы [46] приводят сведения о каталитических процессах димеризации этилена в бутен-1, тримеризации этилена в гексен-1 и тетрамеризации этилена в октен-1, применяемые в этих процессах металлокомплексные гомогенные и гетерогенные катализаторы на основе алюминия, титана, циркония, хрома, олова, молибдена, родия, tantalа, палладия, лантаноидных металлов. Обсуждается механизм реакции селективной димеризации, тримеризации и терамеризации этилена, приводится технологическая схема существующих процессов, основные характеристики (рабочая температура и давление, конверсия, селективность).

Авторы [47] провели обзоры по технологии получения высших линейных α -олефинов и получения олигомеров, используемых в качестве компонентов топлив и масел [47]. Наибольшая часть исследований в этом направлении запатентованы в США 57 % [47], основное направление олигомеризация этилена и пропилена. Из α -олефинов получают полиальфаолефиновые масла (ПАОМ) – высокоиндексные низкозастывающие синтетические углеводородные масла, применяемые для производства высококачественных смазочных материалов различного назначения. Схему получения их можно представить следующим образом:

Олигомеризация олефинов → Выделение олигомеров → Гидрирование олигомеров → → Получение товарных масел.

Сырьем служат α -олефины $C_6 - C_{20}$, которые можно получить олигомеризацией низших олефинов. После олигомеризации α -олефинов в молекуле олигомера остается непредельная связь, поэтому насыщение этой связи гидрированием является обязательным условием. Наличие непредельной связи масел способствует его нестабильности, быстрой окисляемости, взаимодействию с водой и другими веществами окружающей среды. Многие результаты обзора [48-50] дублируются с данными монографии [51].

В работах [52-57] приведены результаты по олигомеризации этилена для получения линейных длинноцепных α -олефинов, из которых получают полиальфаолефиновые масла. Авторы [52] приводят сведения о селективной димеризации и олигомеризации этилена. По данным [55] процесс олигомеризации и полимеризации этилена и α -олефинов включает стадии полимеризации (олигомеризации), разложения и удаления катализатора и разделение продукта на товарный и нетоварные фракции. Нетоварная фракция направляется в колонну для разгонки с паром, этилен после разделения и очистки возвращают на стадию олигомеризации. Авторы [56] предлагают метод получения линейных α -олефинов посредством олигомеризации этилена в присутствии органического растворителя и катализатора олигомеризации. Фракция продукта C_{10+} α -олефины и ароматика C_{9+} реагирует в присутствии катализатора алкилирования Фриделя-Крафтса с образованием ароматических соединений C_{19+} . В работе [57] исследованы теоретические спектры ЯМР возможных продуктов олигомеризации децена-1. Совокупное рассмотрение результатов двухмерных HSQC ЯМР экспериментов, наблюдаемых и рассчитанных величин химических сдвигов ^{13}C метильных групп, а также изменение интенсивностей сигналов в исследованных образцах позволили определ-

лить как экспериментальные значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C метильных групп химических соединений, так и количественный состав исследованных образцов.

Авторы [58] предлагают получать смазку, имеющую низкую летучесть 4–12 % и температуру текучести от -40 до -65°C, олигомеризацией смеси децена-1 (50–80 %) и додецина-1 (20–50 %) в присутствии BF_3 и разных сокатализаторов (спирты, алкилацетаты) с последующим частичным или полным гидрированием ненасыщенных связей в полученных олигомерах.

Резюмируя литературные и патентные данные относительно олигомеризации олефинов можно констатировать следующее. Несмотря на то, что ведущие нефтехимические фирмы обладают передовыми технологиями, как катализаторы два в одном и три в одном, исследователи продолжают искать новые катализаторы олигомеризации низших олефинов для получения полиальфаолеиновых масел и линейных длинноцепочных α -олефинов. Сведения, имеющиеся в литературе можно условно разделить на следующие группы.

Использование традиционных катализаторов, как хлористый алюминий и алкиалюминаты, проводящие процесс при комнатных и даже отрицательных температурах. Это типичные кислоты Льюиса и обойти их по активности в ближайшее время вряд ли удастся. Типичным недостатком этих катализаторов, широко используемых в промышленности, является чувствительность к воде и его следам в воздухе и взаимодействующих реактивах. Другая трудность отделение от продуктов реакции, что часто делает их одноразовыми катализаторами.

Вторая группа, которая все больше начинает занимать в практике твердые кислоты, как цеолиты, гетерополикислоты и суперкислоты. Наиболее предпочтительными среди них являются гетерополикислоты и суперкислоты, которые по своей активности сравнимы с хлористым алюминием и его производными. Исследователи активно начинают использовать для олигомеризации цеолита различной модификации. Сила твердых кислот, каковыми являются цеолиты, проявляется при высоких температурах. Для олигомеров высокие температуры нежелательны, а при низких температурах кислотные свойства цеолиты проявляются слабо.

Самой многочисленной группой катализаторов, используемых для олигомеризации олефинов, являются комплексные соединения переходных металлов. Причем каталитические свойства зачастую зависят от природы лигантов в металлорганических комплексах. Однозначно прокомментировать их практически невозможно. Даже простое использование катализаторов Циглера-Натто может дать хороший результат. Вариантов использования комплексных катализаторов очень много и их невозможно однозначно отнести к кислотно-основному катализу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Borges P., Ramos Pinto R., Jemos A.A., Lemos F., Vedrine J.C., Derouane E. J., Ramoa Ribeiro F. Light olefin transformation over ZSU – 5 Zeolites A kinetic model for olefin consumption // App. Catal. A. – 2007. – N 324. – P. 20-29.
- [2] Шириязданов Р. Р., Рысаев У. Ш., Ахметов С. А., Морозов Ю. В., Турнов А. П., Никорев Е. А., Мансиров И. С., Рахимов М. Н., Баев Е. В. Термодинамический анализ процесса получения высокостановых компонентов бензина из бутан-бутиленовой фракции на цеолитных катализаторах // Технология нефти и газа. – 2010. – № 1. – С. 21-24.
- [3] Wang Jiawei, Hassan Faiza, Chigada Peter I., Rigby Sean P., Al-Duri Bushra., Wood Jeseph. H-ZSM-5 coke formation and characteri zation during 1-hexene isomerization and oligomerization over H-ZSM-5 catalyst under supercritical conditions // Ind and Eng. Chem Res. – 2009. – Vol. 48, № 17. – P. 7899-7909.
- [4] Su Dexiang, Tian Fuping, He Min, Zi Min, Cai Tianxi. Олигомеризация изобутилена на твердых катализаторах // Shiyu huagong = Petrochem. Technol. – 2008. – Vol. 37, N 11. – С. 1211-1217.
- [5] Toulhoat Herve, Fomena Mireille Lontsi, De Bruijn Theodours J. Computation study of the effect of confinement within microporous structures on the activity and selectiviy of metallocene catalysts for ethylene oligomerization // J. Amer. Chem. Soc. – 2011. – Vol. 133, N 8. – P. 2481-2491.
- [6] Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Гетерогенно-катализическое олигомеризация α -олефинов C_8 – C_{12} на цеолитах // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград: ВолгГПТУ, 2011. – С. 193.
- [7] Liu Shu, Li Shunlin, Lin Guangyu, Zhang Dazhi, Zhang Yangyang, Sun Xinde, Liu Zhangmin. Олигомеризация бутена-2 на цеолите HZSM-5 // J. Catal. – 2008. – Vol. 29, N 4. – P. 319-324.
- [8] Григорьева Н. Г., Бубеннов С. В., Кутепов Б. И. Гетерогенно-катализическая олигомеризация линейных альфа-олефино // 19 Менделеевский съезд по общей химии. Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 11.
- [9] Van Grieken R., Escola J. M., Moreno J., Rodriguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (AL-MTS, AL-MCM-41) and with nanokristallena n-HZSM-5 // Appl. Catal. A. – 2008. – Vol. 337, N 2. – P. 173-183.
- [10] Lallemand Michall, Finiels Annie, Fajula Franqas, Hullas Vasile. Catalytic Oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites // App. Catal. A. – 2006. – Vol. 301, № 2. – P. 196 -201.

- [11] Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodriguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (AL-MTS, AL-MCM-41) and with nanokristallena n-HZSM-5 // Appl. Catal. A. – 2008. – Vol. 337, N 2. – P. 173-183.
- [12] Бубенинов С.В., Низаметдинова Э.Р., Григорьева Н.Г. Синтез димеров циклогексена в присутствии цеолитов // Современные проблемы химической науки и образования: Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию со дня рождения В. В. Кормачева. – Чебоксары, 2012. – С. 39-40.
- [13] Park D.H., Kim S-S ., Pinnovaia T.J., Trompatzi F., Prince J., Valente J.S. Selective isobutene oligomerization by mesoporous MSU-S_{BEA} catalysts Park // Phys. Chem. C. – 2011. – N 13. – P. 5809-5816.
- [14] Xu You-hao, Zhang Jiu-shua, Long Jun, Shiyou Xuebao. Изучение реакции гептена на кислотных катализаторах // Petrol Process. Ses. – 2006. – Vol. 22, N 1. – P. 27-32.
- [15] Заявка 2894850 Франция. Способ приготовления катализатора, содержащего модифицированный цеолит и его использование в олигомеризации легких олефинов / Simon Laurent. – Опубл. 22.06.2007.
- [16] Пат. 7345212 США. Process for olefin oligomerization // Beadle Stephen W., Mathys Georges M., Chen – Guajardo Cesar M. – Опубл. 18.03.2008.
- [17] Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Юрков Л.Л., Малкова А.Н., Лермонтов С.А. Твердые суперкислоты как катализаторы олигомеризации олефинов // 14 Международная научно-техническая конференция «Наукомекие химические технологии – 2012 с элементами научной школы для молодежи»: Тезисы докладов. – М., 2012. – С. 310.
- [18] Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Ибрагимов А.А., Хасанов Т.А. Исследование закономерности процесса олигомеризации нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах // Бутлеров сообщ. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 35-43.
- [19] Максимов А.Л., Решетников Д.М. Олигомеризация децена-1 с помощью вольфрамированного оксида циркония // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 211.
- [20] Zhang Jin, Ohnishi Ryuichiro, Okuhara Toshio, Kamiya Yuichi. Preferential oligomerization of isobutene in mixtures and 1-butene over 12-tungstosilicic acid supported on silica // Appl. Catal. A. – 2009. – Vol. 353, N 1. – P. 68-73.
- [21] Юрков Л.Л., Лермонтов С.А., Лермонтов А. С. Синтез олефинов на суперкислотных катализаторах // Тезисы докладов 10 международной конференции по химии и физхимии олигомеров. – Волгоград, 2009. – С. 107.
- [22] Пат. 7405339 США. Catalyst composition comprising a heteropoly acid, zinc , and a support component and processes therefor and therewith // Randolph Bruce B. – Опубл. 29.07.2009.
- [23] Пат. 2427562 Россия. Улучшенный способ сушки альфа-олефинов // Фриц Петер, Бельт Хайнц, Моза Фуад, Али Талал. – Опубл. 13.06.2006.
- [24] Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 1. – С. 32-35.
- [25] Пат. 24275663 Россия. Способ получения линейных альфа-олефинов с удалением ароматических побочных продуктов и реакторная система для его осуществление // Фриц Петер М., Мюллер Вольфганг, Винклер Флорион Бельт Хайнц. – Опубл. 27.08.2011.
- [26] Пат. 2458031 Россия. Способ олигомеризации этилена и реакторная система для него // Мюллер Вольфганг, Фриц Петер М., Бельт Хайнц, Велленхофер Антон, Майсвинкель Андреас, Таубе Корстен, Шнайдер Рихард, Винклер Флорион, Фриц Хельмут, Хорманы Карл-Хайнц, Зандер Ганс-Иогр, Ульбрих Петер, Сегатц Ян, Моза Фуад, Аль-Хазим Махаммед, Аль-Тайяун Абдула, Аль-Муснед Махаммед. – Опубл. 10.08.2012.
- [27] Пат. 2397971 Россия. Способ олигомеризации этилена и соответствующая реакторная система с устройством охлаждения // Шнайдер Рихард, Фриц Петер М., Мушелькнаутц Себастьян, Бельт Хайнц, Али Талал, Моза Фуад. – Опубл. 05.09.2006.
- [28] Serna Pedro, Bannes Laurent A., Moliner Manuel, Corma Avelino. Combining higt -throughput experimentation, advanced data modeling and fundamental knowledge to develop catalysis for the epoxidation of large olefins and fatty estersng // J. Catal. – 2008. – Vol. 258, N 1. – P. 25-34.
- [29] Lloyd-Jones Guy C., Robinson Alan J., Lefort Laurent, de Vries Johannes G. A simple and effective co-catalyst for ring-clasinc enyne metathesis using grubbs I type catalysts. A practival alternative to "Moris conditions " // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16, N 31. – P. 9449-9452.
- [30] Пат. 2397971 Россия. Способ олигомеризации этилена и соответствующая реакторная система с устройством охлаждения // Фриц Петер М., Мушелькнаутц Себастьян, Бельт Хайнц, Али Талал, Моза Фуад. – Опубл. 27.08.2010.
- [31] Пат. 2406716 Россия. Способ получения линейных альфа-олефинов с улучшенным удалением олигомеров высокого молекулярного веса и реакторная система для его осуществления // Линде А.Г., Фриц Петер, Бельт Хайнц , Гланц Стефан, Шнайдер Рихард, Али Талал, Ал-Отанби Султан, Моза Фуад. – Опубл. 20.12.2010.
- [32] Пат. 2405763 Россия. Способ олигомеризации алканов // Лошер Митчелл Е., Вудс Дэвид Г., Кинан майкл Дж., Сильверберг Стивен Е., Аллен Пол В. – Опубл. 10.12.2010.
- [33] Бондалетов В.Г., Ляпков А.А. Математическое моделирование реакторной системы для проведения реакции олигомеризации фракции С.9 пиролиза бензина // Изв. Томск. политехн. ун-та, 2012. – Т. 321, № 3. – С. 321-147.
- [34] Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И. Моделирование реакции олигомеризации фракции С9 пиролиза прямогонного бензина // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 137-141.
- [35] Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Таджиева Т.А. Синтез олигомеров и соолигомеров регулируемой молекулярной массы и структуры методами радикальной и ионно-жидкостной олигомеризации // Докл. НАН Азербайджана. – 2009. – Т. 65, № 6. – С. 70-78.
- [36] Mc Guinness David S., Rucklidge Adam J., Tooze Robert P., Slawin Alexandra M.Z. Influence in selective oligomerization: effect on activity, catalyst stability, and 1-hexene/1-octene selectivity in the ethylene trimerization and tetramerization reaction // Organometallics. – 2007. – Vol. 26, № 10. – P. 2561-2569.

- [37] Заявка 1947075 ЕПВ. Method for preparation of linear alpha-olefins and system therefore // Fritz Peter M., Bolt Heinz, Winkler Florion, Muller Wolfgang, Schneider Richard, Wellenhofer Anton, Mousa Fuad. – Опубл. 23.07.2008.
- [38] Заявка 102005018606 Германия. Способ олигомеризации C₂-C₆-олефинов // Heidemann Thomas, Stack Bianca, Eggemann Markus, Ulonska Armin, Gack Statter Rainer. – Опубл. 09.11.2006.
- [39] Jabri Amir, Mason Chris B., Sim Yan, Gambarotta Sandro, Burchell Tara J., Duchateau Robbert. Isolation of single-component trimerization and polymerization chromium catalysts: the role of the metal oxidation state // Angew. Chem. Int. Ed. – 2008. – Vol. 47, N 50. – P. 9717-9712.
- [40] Заявка 1752433 ЕПВ. Improved drying process for linear alpha-olefins // Bolt Heinz, Fritz Peter., Mousa Fuad, Ali Talal. – Опубл. 14.02.2007.
- [41] Заявка 1754694 ЕПВ. Method for deactivation and removal of catalytic components in the oligomerization of ethylene // Bolt Heinz, Weuenhofer Antor, Hackner Holger, Tiede Heiko, Mousa Fuad, Ali Talal, Al-Otaibi Sultan. – Опубл. 21.02.2007.
- [42] Пат. 7238844 США. Olefin oligomerization // Mathys Glorges M.K., Brown Stephen H., Beckers Hubertus Joseph, Caers Raphael Frans, Godsmark John, Stephen, Martens Luc R.M., Shutt John Richard, Van Driessche Eddy T. – Опубл. 03.07.2007.
- [43] Гусейнова Г.А. Исследование процесса олигомеризации пропилена с целью получения ослов белых масел // Наука и технол. в промышленности. – 2007. – № 1-2. – С. 104-109.
- [44] Ахмедъянов М.С., Мубаракшин Р.Р., Казаков Ю.М., Ахьмездъянова Р.А., Лиакумович А.Г. Получение октена-1 высокой чистоты из промышленных фракций альфа-олефинов, методами олигомеризации и этерификации // 14-Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии -2012 с элементами научной школы для молодежи»: Тезис докладов. – М., 2012. – С. 127.
- [45] Сафина Ф.Ф. Технология получения бутена-1 полимеризационной чистоты: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2012. – С. 19.
- [46] Белов Г.Т. Каталитические процессы для синтеза линейных высших α-олефинов и их применение в нефтехимии // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – М., 2007. – С. 246.
- [47] Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел // Нефтехимия. – 2003. – Т. 43, № 5. – С. 323-333.
- [48] Гусейнова Г.А. Получение авиационных масел на основе высших α-олефинов // Химия и технология топлив и масел. – 2003. – № 5. – С. 11-12.
- [49] Song Xianseng, Bi Siyong, Mao Guoliang, Ning Yingnan, Jiang Tao. Достижения в области каталитической тримеризации и тетрамеризации этилена / Petrochem. Technol. – 2008. – Т. 37, № 8. – С. 858-862.
- [50] Zhang Guo-li, Zhang Jun-tao, Liang Sheng-rong, Ding Li-gin. Исследование гетерогенно-катализитической олигомеризации этилена в α-олефины // Appl. Chem. Ind. – 2007. – Т. 36, № 12. – С. 1237-1241.
- [51] Цветков О.Н. Поли-α-олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника, 2006. – 197 с.
- [52] Белов Г.П. Селективная ди- и олигомеризация этилена // Тезисы докладов Российской конференции посвященной 100-летию со дня рождения проф. Н. М. Чиркова. – Черноголовка, 2008. – С. 46.
- [53] Гусейнова Г.А., Самедов Ф.И., Шабалин Т.Н. Получение основ белых масел гидрированием олигомеров олефинов // Химия и технология топлив и масел. – 2010. – С. 21-26.
- [54] Пат. 6949688 США. Поли-α-олефины, обладающие пониженной летучестью // Gore Maria Caridad B., Xang Norman. – Опубл. 27.09.2005.
- [55] Заявка 1886985 ЕПВ. Process and plant for oligomerization /polymerization of ethylene and/or alpha olefins // Fritz Peter M., Bolt Heinz, Kerzinger Anton, Muller Wolfgang, Winkler Florion. – Опубл. 13.02.2008.
- [56] Заявка 1837321 ЕПВ. Method for preparing linear α-olefins with removal of aromatic by-products and the reactor system therefor // Fritz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florion, Bolt Heinz. – Опубл. 26.09.2007.
- [57] Ключков В.В., Ефимов С.В., Ключков А.В., Юльментов А.Р., Аганов А.В. Качественный и количественный состав продуктов олигомеризации децена-1 на данным одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии // Учен. зап. казан. гос. ун-та. Сер. Естеств. – 2009. – Т. 151, № 3. – С. 46-52.
- [58] Григорьева Н.Г., Талирова Р.Р., Коржова Л.Ф., Бубеннов С.В., Кутепов И.Б., Джемилев У.М. Олигомеризация стирола на цеолитах различных структурных типов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 141-145.

REFERENCES

- [1] Borges P., Ramos Pinto R., Jemos A.A., Lemos F., Vedrine J.C., Derouane E. J., Ramoa Ribeiro F. *Appe. Catal. A*, 2007, 324, 20-29. (in Eng.).
- [2] Shiryazdanov R.R., Rysaev U.S., Ahmetov S.A., Morozov Ju. V., Turanov A.P., Nikoray E.A., Mansirov I.S., Rahimov M. N., Baev E.V. *Tehnologija nefti i ga*. 2010, 1, 21-24. (in Russ.).
- [3] Wang Jiawei, Hassan Faiza, Chigada Peter I, Rigby Sean P., Al-Duri Bushra., Wood Jeseph. *Ind and Eng. Chem Res*, 2009, 48, 17, 7899-7909. (in Eng.).
- [4] Su Dexiang, Tian Fuping, He Min, Zi Min, Cai Tianxi. *Shiyou huagong = Petrochem. Technol*, 2008, 37, 11, 1211-1217. (in China.).
- [5] Toulhoat Herve, Fomena Mireille Lontsi, De Bruijn Theodours J. J. *Amer. Chem. Soc*, 2011, 133, 8, 2481-2491. (in Eng.).
- [6] Bubennov S.V., Kutepov B.I. 19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Votograd.-VolgPTU, 2011. S.193. (in Russ.).

- [7] Liu Shu, Li Shunlin, Lin Guangyu, Zhang Dazhi Zhang Yangyang, Sun Xinde, Liu Zhangmin. *J. Catal.*, **2008**, 29, 4, 319-324. (in China.).
- [8] Grigorieva, N.G., Tambourine S.V., Kutepov B.I. *19 Mendeleev Congress on General Chemistry Abstracts*, Volgograd, **2011**, 4, P.11 (in Russ.).
- [9] Van Grieken R., Escola J. M., Moreno J., Rodriguez R. *Appl. Catal. A*, **2008**, 337, 2, 173-183. (in Eng.).
- [10] Lallemand Michall, Finiels Annie, Fajula Franqas, Hulla Vasile. *Appl. Catal. A*, **2006**, 301, 2, 196 -201. (in Eng.).
- [11] Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodriguez R. *Appl. Catal. A*, **2008**, 337, 2, 173-183. (in Eng.).
- [12] Bubennov S.V., Nizametdinova E.R., Grigorieva N.G. *Modern problems of chemical science and education: Collected materials of All-Russian conference with international participation, dedicated to the 75th anniversary of the birth of V.Kormacheva*, Cheboksary, 2012, 39-40. (in Russ.).
- [13] Park D.H., Kim S.S., Pinnovaia T.J., Trompatzi F., Prince J., Valente J.S. *Phys. Chem. C*, **2011**, 13, 5809-5816. (in Eng.).
- [14] Xu You-hao, Zhang Jiu-shua, Long Jun, Shiyou Xuebao. *Petrol Process. Ses*, **2006**, 22, 1, 27-32 (in China.).
- [15] Zajavka 2894850 Frence. Simon Laurent.; opubl. 22.06.2007. (in Frence.).
- [16] Pat. 7345212 USA. Beadle Stephen W., Mathys Georges M.; opubl. 18.03.2008. (in Eng.).
- [17] Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Jurkov L.L., Malkova A.N., Lermontov S.A. *14 International scientific-technical conference "High Chemical Technologies -2012 with elements of scientific school for youth" Abstracts*, M, **2012**, P.310. (in Russ.).
- [18] Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rahimov M.N., Ibragimov A.A., Khasanov T.A. *Butlerov message*, **2012**, 29, 2, 35-43. (in Russ.).
- [19] Maksimov A.L., Reshetnikov D.M. *19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: Abstracts*, Volgograd, **2011**, P.211. (in Russ.).
- [20] Zhang Jin, Ohnishi Ryuichiro, Okuhara Toshio, Kamiya Yuichi. *Appl. Catal.A*, **2009**, 353, 1, 68-73. (in Eng.).
- [21] Jurkov L.L., Lermontov S.A., Lermontov A.S. *Abstracts 10 International Conference on Chemistry and Physchemistry oligomers*. Volgograd, **2009**, P.107. (in Russ.).
- [22] Pat. 7405339 USA. Randolph Bruce B.; opubl. 29.07.2009. (in Eng.).
- [23] Pat. 2427562 Russia. Fritz Peter, Belt Heinz, Moza Fuad, Ali Talal.; opubl. 13.06.2006. (in Russ.).
- [24] Shiriyazdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2010**, 1, 32-35.(in Russ.).
- [25] Pat. 24275663 Russia. Friz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florion, Heinz Winkler Florion.; opubl. 27.08.2011.(in Russ.).
- [26] Pat. 2458031 Russia. Muller Wolfgang, Fric Peter M., Belt Heinz, Vellenhofer Anton, Maysvinkel Andreas, Taube Corsten, Schneider Richard, Winkler Florion, Fritz Helmut, Hormann Karl-Heinz, Zander Hanz-Jorgen, Ulbrich Peter, Segatts Yang, Moza Euad, Al-Hazim Mohammed, Al-Tayuyan Abdul, Al-Musned Mohammed.; opubl. 10.08.2012. (in Russ.).
- [27] Pat. 2397971 Russia. Schneider Richard, Fritz Peter M., Mushelknautts Sebastian, Belt Heinz, Ali Talal, Moza Fuad.; opubl. 05.09.2006. (in Russ.).
- [28] Serna Pedro, Bammes Laurent A., Moliner Manuel, Corma Avelino. *J. Catal.*, **2008**, 258, 1, 25-34. (in Eng.).
- [29] Lloyd-Jones Guy C., Robinson Alan J., Lefort Laurent, de Vries Johannes G. *Chem. Eur. J.*, **2010**, 16, 31, 9449-9452. (in Eng.).
- [30] Pat. 2397971 Russia. Peter M., Mushelknautts Sebastian, Belt Heinz, Ali Talal, Moza Fuad.; opubl. 27.08.2010. (in Russ.).
- [31] Pat. 2406716 Russia. Linde A.G., Fritz Peter, Belt Heinz , Glantz Stephen, Shneider Richard, Ali Talal, Al-Otanbi Sultan, Moza Fuad.; opubl. 20.12.2010. (in Russ.).
- [32] Pat. 2405763 Russia. Loesher Mitchell E., Woods David G., Keenan Michael J., Silverberg Stephen E., Allen Paul V.; opubl. 10.12.2010. (in Russ.).
- [33] Bondaleto V.G., Lyapkov A.A. *Izv. Tomsk. Politehn. Un-ta*, **2012**, 321, 3, 321-147. (in Russ.).
- [34] Bondaleto V.G., Lyapkov A.A., Ionova E.I. *Izv. Tomsk. Politehn. Un-ta*, **2012**, 321, 3, 137-141. (in Russ.).
- [35] Ibragimova M.D., Azizov A.G., Tadjieva T.A. *Dokl. NAN Azerbajdzhana*, **2009**, 65, 6, 70-78. (in Russ.).
- [36] Mc Guinness David S., Rucklidge Adam J., Tooze Robert P., Slawin Alexandra M.Z. *Organometallics*, **2007**, 26, 10, 2561-2569. (in Eng.).
- [37] Zajavka 1947075 EPV. Fritz Peter M., Bolt Heinz, Winkler Florion., Muller Wolfgang, Schneider Richard., Wellenhofer Anton, Mousa Fuad. opubl.; 23.07.2008. (in Eng.).
- [38] Zajavka 102005018606 Germany. Heidemann Thomas, Stack Bianca, Eggermann Markus, Ulonska Armin, Gack Statter Rainer.; olubl. 09.11.2006. (in Germany.).
- [39] Jabri Amir, Mason Chris B., Sim Yan, Gambarotta Sandro, Burchell Tara J., Duchateau Robbert. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2008**, 47, 50, 9717-9712. (in Eng.).
- [40] Zajavka 1752433 EPV. Bolt Heinz, Fritz Peter., Mousa Fuad, Ali Talal.opubl.;14.02.2007. (in Eng.).
- [41] Zajavka 1754694 EPV. Bolt Heinz, Weuenhofer Antor, Hackner Holger, Tiede Heiko, Mousa Fuad, Ali Talal, Al-Otaibi Sultan.; opubl.21.02.2007. (in Eng.).
- [42] Pat. 7238844 USA. Mathys Georges M.K., Brown Stephen H., Beckers Hubertus Joseph, Caers Raphael Frans, Godsmark John, Stephen, Martens Luc R.M., Shutt John Richard, Van Driessche Eddy T.; opubl. 03.07.2007. (in Eng.).
- [43] Huseynova G.A. *Nauka i tehnol. v promyshlennosti*, **2007**, 1-2, 104-109. (in Russ.).
- [44] Akhmedyanov M.S., Mubarakshin R.R., Kazakov Yu.M., Ahmedyanova R.A., Liakumovich A.G. *14th International scientific-technical conference "High Chemical Technologies -2012 with elements of scientific school for youth" Abstract*, M, **2012**. P. 127. (in Russ.).
- [45] Safina F.F. Abstract dis on soisk. Ouch. Article. kand. those. Science. Kazan, **2012**, P.19. (in Russ.).

- [46] Belov G.T. *18 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts*, Moscow, **2007**, P.246. (in Russ.).
- [47] Kotov S.V., Moiseev I.K., Shabanova A.V. *Neftehimija*, **2003**, 43, 5, 323-333. (in Russ.).
- [48] Huseynov G.A. *Himija i tehnologija topliv i masel*, **2003**, 5, 11-12. (in Russ.).
- [49] Song Xianfeng, Bi Siyong, Mao Guoliang, Ning Yingnan, Jiang Tao. *Petrochem. Technol.*, **2008**, 37, 8, 858-862. (in Eng.).
- [50] Zhang Guo-li, Zhang Jun-tao, Liang Sheng-rong, Ding Li-gin. *Appl. Chem. Ind.*, **2007**, 36, 12, 1237-1241. (in China.).
- [51] Tsvetkov O.N. *Poli- α -olefine oil: chemistry, technology and application*. M.: *Tehnika*, **2006**, 197p. (in Russ.).
- [52] Belov G.P. *Abstracts Russian conference devoted to the 100th anniversary of the birth of prof. NM Chirkov*. Chernogolovka, **2008**, P. 46. (in Russ.).
- [53] Huseynova G.A., Samedov F.I., Shabalina T.N. *Himija i tehnologija topliv i masel*, **2010**, P.21-26. (in Russ.).
- [54] Pat. 6949688 USA. Gore Maria Caridad B., Xang Norman.; opubl. 27.09.2005. (in Eng.).
- [55] Zajavka 1886985 EPV. Fritz Peter M., Bolt Heinz, Kerzinger Anton, Muller Wolfgang, Winkler Florion.; opubl. 13.02.2008. (in Eng.).
- [56] Zajavka 1837321 EPV. Fritz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florion. Bolt Heinz.; opubl. 26.09.2007. (in Eng.).
- [57] Klotchkov V.V., Efimov S.V., Klotchkov A.V., Julmentov A.R., Aganov A.V. Uchen.zap. cauldron. state. Univ. Ser. Nature, **2009**, 151, 3. 46-52p. (in Russ.).
- [58] Grigorieva N.G., Talipova R.R., Corjova L.F., Bubennov S.V., Kutepov I.B., Dzhemilev U.M. *Neftehimija*, **2010**, 50, 2. 141-145. (in Russ.).

**ПОЛИОЛЕФИНДІ ЖАГАР МАЙЛАРДЫ АЛУДА ОЛЕФИНДЕРДІ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯЛАУ
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯСЫ.
(Шолу-2)**

С. Р. Конуспаев¹, Р. К. Нурбаева², А. А. Журтбаева¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазак ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Ғылыми технологиялық паркі, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: олигомеризациялау, олефин, цеолит, катализатор, ұзын тізбекті α -олефин, базалық май.

Аннотация. Шолуда қазіргі кездегі полиолефинді майлар мен ұзын тізбекті α -олефиндер алу үдерістеріндегі жүретін олефиндерді олигомеризациялау жағдайлары қарастырылған. Бірінші бөлімінде катализатор қатысында табиғи минералдар, саздар, алюминий хлориді, алюмоорганикалық қосылыстары, гомогенді және гетерогенді фазадағы комплексті қосылыстары мен ионды ерітінділері қарастыруға арналды. Шолудың екінші бөлімінде катализатор ретінде қолдану аймағы ретінде цеолиттер, гетерополиқышқылдар мен суперқышқылдар, белгілі технологиялармен жасалған әр түрлі катализаторлар, майдың синтезі және майлар қосылыстар қарастырылды.

Поступила 21.06.2016 г.