

УДК 665.642:547.21: 547.313: 541.64

К.А.КАДИРБЕКОВ

## ПОЛУЧЕНИЕ ДЛИННОЦЕПНЫХ $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ И ПРИМЕНЕНИЕ ИХ В СИНТЕЗЕ КОМПОНЕНТОВ БАЗОВЫХ МАСЕЛ

Проведены целенаправленные работы по созданию всей технологической цепочки синтеза компонентов базовых смазочных масел: крекингом технического парафина получены различные фракции длинноцепных  $\alpha$ -олефинов, которые были использованы для синтеза поли- $\alpha$ -олефиновых и алкилароматических соединений.

Несмотря на то, что ведущие нефтехимические фирмы производят смазочные масла различных марок, Казахстану, как одному из лидеров по запасам высокопарафинистой нефти в мире, необходимо создавать собственное производство по смазочным маслам. В настоящее время производства смазочных масел в стране нет, а все масла завозятся из-за рубежа. Некоторые предприятия, созданные в последнее время по производству смазочных масел, ограничиваются фасовкой уже готовой консистенции, привозимой из-за рубежа.

Синтетические смазочные масла состоят на две трети из алкилнаftenовых углеводородов, на одну треть из поли-б-олефинов, а также различных присадок и специальных добавок [1-3]. Алкилнаftenовые углеводороды получают гидрированием алкилароматических соединений. В свою очередь, алкилароматические углеводороды получают алкилированием ароматических соединений длинноцепными б-олефинами, а поли-б-олеиновые углеводороды олигомеризацией этилена или длинноцепных б-олефинов в присутствии катализаторных комплексов [1,2,4]. Длинноцепные б-олефины благодаря высокой реакционной способности находят широкое применение в различных процессах нефтехимии [5].

В настоящей работе необходимые количества длинноцепных б-олефинов сначала наработаны термическим крекингом парафина, затем они применены в последующих синтезах компонентов базовых масел – алкилароматических и полиолеиновых соединений.

Синтезы длинноцепных б-олефинов проводили в усовершенствованной лабораторной установке термического крекинга со специально раз-

работанным реактором в присутствии модифицирующей добавки, позволяющие регулировать направление радикального процесса и повышающие выход длинноцепных б-олефинов [6,7].

Алкилароматические соединения получены алкилированием бензола фракциями длинноцепных б-олефинов, а поли-б-олеиновые соединения олигомеризацией длинноцепных б-олефинов в присутствии катализатора. В качестве катализатора в терmostатированном высушенном реакторе и атмосфере сухого аргона в выше названных процессах применили хлорид алюминия ( $AlCl_3$ ) в растворе катализаторного комплекса, который является наиболее эффективным катализатором алкилирования и олигомеризации [5]. Галогениды алюминия, названные катализаторами Фриделя-Крафтса, являются льюисовскими кислотами и активируют непредельные соединения путем образования карбониевого иона.

Методами ГЖХ и ИКС идентифицированы все компоненты продуктов термического крекинга, алкилирования и олигомеризации, в частности, длинноцепные б-олефины, алкилароматические соединения и поли-б-олефины.

В качестве исходного сырья для синтеза высших олефинов термическим крекингом взят твердый технический парафин с температурой плавления 52,7°C, представляющий собой смесь н-алканов с числом углеродных атомов  $C_{20}$ - $C_{40}$ . В результате его переработки получается жидкая углеводородная фракция с высокими содержаниями линейных длинноцепных б-олефинов. Жидкая углеводородная фракция была разделена на три фракции по температурам кипения. К первой фракции были отнесены продукты, собранные в интервале температур кипения 77–139°C,

с бромным числом 104,9. Ко второй фракции были отнесены продукты, выкипающие от 139 до 171°C, с бромным числом 69,6 и к третьей продукты, выкипающие выше 171°C с бромным числом 59,2. Основная доля продуктов крекинга приходится на первые две фракции, где их содержание достигает до 90 %, в то время доля третьей фракции не превышает 10 %.

Фракции 1 и 2 содержат 55,05 и 60,53 % длинноцепных олефинов соответственно. В третьей фракции сумма линейных олефинов невысокое, их общее содержание составляет 9,94 %. Если в первой фракции больше содержится тридецена (18,97 %), то во второй идентифицирован максимум пентадецена (21,01 %), в третьей фракции максимум октена – 2,93 %. Кроме того, во всех фракциях содержатся продукты вторичных реакций крекинга, обнаружаются ароматические, алкилароматические и другие углеводороды.

Далее, полученные термическим крекингом парафинов вышеназванные фракции длинноцепных олефинов подвергнуты олигомеризацию и применены для алкилирования бензола.

Олигомеризацию длинноцепных б-олефинов на  $\text{AlCl}_3$  проводили в среде гептана, циклогексана, гептана+толуола, 1,2-дихлорэтана и диэтилового эфира в интервале температур от -10 до +100°C. Проведение реакции олигомеризации с добавлением дополнительно толуола связано с тем, что толуол вступает в реакцию алкилирования с исходными олефинами, прекращая реакцию

олигомеризации, приводит к снижению молекулярной массы продукта, при этом происходит и снижение ненасыщенности образующегося продукта.

ИК – спектры олигомеров содержат группу полос, характеризующих строение основной цепи олигомеров. К ним относятся полосы 1460  $\text{cm}^{-1}$ , 1380  $\text{cm}^{-1}$ , а также полоса при 720  $\text{cm}^{-1}$  (определенная деформационными маятниковыми колебаниями метиленовых групп в последовательности  $(\text{CH}_2)_n$ ). Отсутствие в ИК спектрах полос поглощения двойных связей (910, 995 и 1640  $\text{cm}^{-1}$ ) и весьма низкая интенсивность полос поглощения винилиденовых (890  $\text{cm}^{-1}$ ) и транс-винилиденовых (970  $\text{cm}^{-1}$ ) двойных связей указывают на то, что ненасыщенность олигомерных молекул определяется в основном ди- и тетрамерами.

Об этом свидетельствуют хроматограммы продуктов олигомеризации, которые показывают, что в результате химической реакции образуется целая гамма продуктов, где основными продуктами реакции являются ди-, три- и тетрамеры. Причем димеров больше, а тетрамеров меньше.

Наибольшие выходы олигомеров (около 50 - 70%) отмечаются в среде углеводородов (гептан и циклогексан, гептан+толуол) при 40°C. Максимальный выход синтезированного поли-б-олефинового соединения олигомеризацией длинноцепных б-олефинов в присутствии на  $\text{AlCl}_3$  получен в среде гептана и составляет 76,0%. В среде эфира и галогенсодержащих растворите-

Таблица 1. Алкилирование бензола длинноцепными б-олефинами. Т = 20°C,  
продолжительность опыта 60 мин

№	Вещество	Относительное содержание вещества в реакционной массе, %			
			Фракция №1	Фракция №2	Фракция №3
1	Толуол	3,26		5,92	-
2	Ксиолы	-		2,50	-
3	Этил-бензол	-		1,89	-
4	Бутил-бензолы	2,86		-	-
5	Пентил-бензолы	-		6,15	-
6	Гексил-бензолы	16,48		2,60	-
7	Гептил-бензолы	-		2,65	-
8	Октил-бензолы	20,99		26,64	3,42
9	Октенил-бензолы	-		0,78	-
10	Нонил-бензолы	2,49		15,79	6,84
11	Децил-бензолы	7,72		2,87	15,49
12	Ундецил-бензолы	-		3,12	6,68
13	Додекил-бензолы	-		10,24	8,36
14	Тридекил-бензолы	-		-	1,95
	Сумма алкилбензолов	53,80		81,15	42,74

лях выход целевых продуктов гораздо ниже и составляет 16 – 22 %. Вероятно маленький выход продукта связан, с тем, что эти гетероатомы в молекулах растворителей могут образовывать с алюминием комплексы, которые, видимо, дезактивируют катализатор.

Алкилирование бензола фракциями длинноцепных олефинов, полученным крекингом парафинов, проводили в интервале температур -10 - 50°C в присутствии  $\text{AlCl}_3$ , при продолжительности опытов от 10 до 180 мин. В таблице 1 представлены результаты алкилирования бензола наработанными длинноцепными б-олефинами при оптимальных условиях процесса. Для компактного размещения изомеры веществ были объединены в одну графу по молекулярной массе.

Данные, полученные на хроматомасс-спектрометре, по количественному и качественному составу продукта реакции алкилирования бензола олефиновыми фракциями показывают об образовании смеси алкилбензолов. В составе смеси обнаружены алкилбензолы линейного и изостроения, а также олефинзамещенные и дизамещенные соединения.

Данные таблицы 1 показывают, что содержание продуктов алкилирования не всегда соответствуют содержанию олефинов во фракциях. Видимо, в процессе алкилирования могут принять участие не только олефины, но и диены, а также другие соединения, которые имеют функциональные группы. Так, хотя во фракции №3 содержится только 9,9 % длинноцепных олефинов, в продуктах реакции обнаруживается 42,74 % продуктов алкилирования. Наибольший суммарный выход смеси алкилароматических соединений, которые являются компонентами базовых смазочных масел, достигает до 81,15 %. Образование алкилароматических соединений наблюдается также органолептически.

Для качественного анализа реакционных масс использовали метод ИК-спектроскопии, который подтвердил наличие алкилбензолов. Сравнение ИК-спектров исходных реагентов и продуктов алкилирования показывает, что в спектрах продуктов алкилирования с олефиновыми

фракциями 1, 2, 3 наблюдаем полосы поглощения, характерные для исходных реагентов и моно- и дизамещенных  $\text{CH}$ -связей в бензольном кольце, что доказывает наличие алкилбензолов в реакционных массах.

Таким образом, не претендуя на создание новых катализаторов алкилирования и олигомеризации, показана возможность получения компонентов базовых масел из синтезированных длинноцепных б-олефинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков О.Н. Поли-б-олефиновые масла: химия, технология и применение. - Москва: Техника, 2006.- 197с.
2. Филин В.Н., Котов С.В. Производство и применение высших алкилароматических углеводородов: Обзор. ЦНИИТЭнефтехим, 1991. С.48.
3. Ахмедов А.И. Олигомеры на основе б-олефинов  $\text{C}_6$  как сырье для присадок и масел. ХТМ. 2002. №3. С.35
4. Котов С.В., Мусеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел (Обзор) //Нефтехимия, 2003, Т.43. №5. С.323.
5. Кадирбеков К.А. Синтезы на базе олефинов (Обзор) //Химический журнал Казахстана – 2008. №3. – С.231.
6. Предпатент 15170 РК. Реактор для осуществления термического крекинга /Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р., Нурбаева Р.К. и др; опубл. 15.09.2005, бюл. № 9.
7. Предпатент 17560 РК. Способ получения  $\alpha$ -олефинов из твердого парафина/ Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К. и др; опубл. 14.07.2006, бюл. № 7.

## Резюме

Базалық жағар майлар компоненттерін синтездеудің барлық технологиялық тізбегін жасау бағытында мақсатты жұмыстар жүргізілді: техникалық парафиндерді крекинглеумен, поли- $\alpha$ -олефиндерді және алкилароматты қосылыстар синтезінде пайдаланылатын, ұзынтызбекті  $\alpha$ -олефиндердің әртүрлі фракциялары алынды.

## Summary

Purposeful works on creation of whole technological chain of synthesis of components of base lubricant oils are spent: by cracking of technical paraffin various fractions of long-chain  $\alpha$ -olefines used for synthesis of poly- $\alpha$ -olefinic and alkylaromatic compounds are produced.

АО «Институт химических наук им. А.Б.Бектурова»

Поступила 27.04.10 г.