

**ПОЛУЧЕНИЕ ОСНОВ ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ ИЗ СО И Н₂
ПО МЕТОДУ ФИШЕРА-ТРОПША.
ЧАСТЬ 1. ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКОЙ БЕНЗИНОВОЙ ФРАКЦИИ,
ОБОГАЩЕННОЙ АЛКЕНАМИ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ**

Я.В. Катария, В.П. Кашпарова, В.А. Клушин, М.А. Зубкова, Р.Е. Яковенко, И.Н. Зубков

Яш Виджай Катария (ORCID 0000-0002-1913-7547), Вера Павловна Кашпарова (ORCID 0000-0002-1089-3119)*, Виктор Александрович Клушин (ORCID 0000-0001-8549-4238), Мария Алексеевна Зубкова (ORCID 0009-0004-2852-0750), Роман Евгеньевич Яковенко (ORCID 0000-0001-9137-7265), Иван Николаевич Зубков (ORCID 0000-0003-0828-3159)

Южно-Российский государственный политехнический университет им. М.И. Платова, ул. Просвещения, 132, Новочеркасск, Российская Федерация, 346428

E-mail: katariayash1603@gmail.com, kashparova2013@mail.ru*, victorXTF@yandex.ru, timoxmasha14@mail.ru, jakovenko39@gmail.com, 71650021.qwe@mail.ru

В настоящей работе исследован процесс олигомеризации синтетической бензиновой фракции углеводородов, обогащенной ненасыщенными углеводородами, содержащими β - и γ -олефины наряду с α -олефинами, которые образуются в значительном количестве в процессе синтеза Фишера-Тропша, для получения основы масел с использованием азо-бисизобутиронитрила в качестве радикального инициатора олигомеризации. Синтетическая бензиновая фракция получена на бифункциональном кобальтовом катализаторе при давлении 2,0 МПа, температуре 250 °С, соотношении Н₂/СО на входе в реактор 1,85 и 1,70, объемной скорости газа 1000 ч⁻¹ и диапазоне кратности циркуляции 0-16. Определено, что при температуре 200 °С, содержании инициатора 0,5 масс. % и продолжительности процесса олигомеризации 12 ч выход целевой фракции составляет ~ 24%. В составе продуктов олигомеризации исходных синтетических бензиновых фракций углеводородов присутствуют разветвленные углеводороды C₁₉₊, содержание которых составляет ~ 70 масс. %. Отношение изомерных соединений к нормальным углеводородам для продуктов олигомеризации при использовании в качестве исходного сырья фракции углеводородов C₅-C₁₀ с содержанием алкенов равным 76,0 (образец G-01) масс. % и 79,3 (образец G-02) масс. % равны 1,2 и 2,7 соответственно, что, вероятно, обусловлено различием в составе исходного сырья. В работе проведено сравнение свойств синтезированных масел из фракций синтетических углеводородов со свойствами масел ПАО-2 (кинематическая вязкость, температура застывания, плотность), производимых на территории РФ ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и TATF lubricants. Установлено, что образец G-02М имеет кинематическую вязкость при температуре 100 °С равную 1,6 сСт и температуру застывания минус 50 °С, что приближается к значениям кинематической вязкости и температуры застывания производимых ПАО-2 из α -олефинов, получаемых, как правило, олигомеризацией этилена.

Ключевые слова: синтез Фишера-Тропша, олефины, полиальфаолефиновые масла, радикальная полимеризация

Для цитирования:

Катария Я.В., Кашпарова В.П., Клушин В.А., Зубкова М.А., Яковенко Р.Е., Зубков И.Н. Получение основ полиальфаолефиновых масел из СО И Н₂ по методу Фишера-Тропша. Часть 1. Олигомеризация синтетической бензиновой фракции, обогащенной алкенами по радикальному механизму. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 4. С. 73–82. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7084.

For citation:

Kataria Y.V., Kashparova V.P., Klushin V.A., Zubkova M.A., Yakovenko R.E., Zubkov I.N. Synthesis of polyalphaolefin base oils using the fischer-tropsch method. Part 1. Oligomerization by a radical mechanism of a synthetic gasoline fraction enriched in alkenes. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 4. P. 73–82. DOI: 10.6060/ivkkt.20256804.7084.

SYNTHESIS OF POLYALPHAOLEFIN BASE OILS USING THE FISCHER-TROPSCH METHOD. PART 1. OLIGOMERIZATION BY A RADICAL MECHANISM OF A SYNTHETIC GASOLINE FRACTION ENRICHED IN ALKENES

Y.V. Kataria, V.P. Kashparova, V.A. Klushin, M.A. Zubkova, R.E. Yakovenko, I.N. Zubkov

Yash V. Kataria (ORCID 0000-0002-1913-7547), Vera P. Kashparova (ORCID 0000-0002-1089-3119)*, Victor A. Klushin (ORCID 0000-0001-8549-4238), Maria A. Zubkova (ORCID 0009-0004-2852-0750), Roman E. Yakovenko (ORCID 0000-0001-9137-7265), Ivan N. Zubkov (ORCID 0000-0003-0828-3159)

South Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov, Prosveshcheniya st., 132, Novocherkassk, 346428, Russia

E-mail: katariayash1603@gmail.com, kashparova2013@mail.ru*, victorXTF@yandex.ru, timoxmasha14@mail.ru, yakovenko39@gmail.com, 71650021.qwe@mail.ru

In the present work, we have investigated the oligomerization process of synthetic gasoline fraction, enriched with α - as well as β - and γ -olefins, which are formed in significant quantities during the Fischer-Tropsch synthesis, to obtain base oils using azobisisobutyronitrile as a radical initiator for the oligomerization process. The synthetic gasoline fractions were obtained on a bi-functional cobalt catalyst with various H_2/CO ratios at the reactor inlet (1.85 and 1.70) and a pressure of 2.0 MPa, a temperature of 250 °C, gas space velocity of 1000 h⁻¹ and a circulation range of 0–16. It was determined that at a temperature of 200 °C, with the initiator content of 0.5 wt. % and the reaction duration of 12 h, the yield of the oligomerization product is ~ 25%. The content of branched C₁₉₊ hydrocarbons in the obtained products is ~ 70 wt. %. The ratio of isomeric hydrocarbons to normal hydrocarbons in the oligomerization products of samples G-01M and G-02M is 1.2 and 2.7, respectively. A comparison has also been made between the properties (kinematic viscosity, pour point, density) of polyalphaolefin oils obtained from the synthetic hydrocarbon fractions and commercially available PAO-2 oils produced in the Russian Federation by Tatneft-Nizhnekamskneftekhim-Oil JSC and TAIIF lubricants. It was found that sample G-02M has a kinematic viscosity at a temperature of 100 °C equal to 1.6 cSt and a pour point of minus 50 °C, which is close to the values of kinematic viscosity (1.7 cSt) and pour point (minus 60 °C) of commercial PAO-2, produced from α -olefins, usually obtained by oligomerization of ethylene.

Keywords: Fischer-Tropsch synthesis, alkenes, polyalphaolefin oils, radical polymerization

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы активно развивается направление получения масел III и IV групп по классификации Американского института нефти (API), которые представлены маслами на основе изопарафинов и полиальфаолефинов (ПАО). Отличительными их особенностями является отсутствие в них ароматических и сернистых соединений, более высокие показатели индекса вязкости, трения и испаряемости. Важнейшим свойством ПАО масел является их биоразлагаемость [1-3].

В настоящее время децен-1 является самым используемым мономером для получения ПАО масел, ведутся исследования возможности использования ряда других мономеров – от гексена-1 до тетрадецена-1 [4, 5]. На сегодняшний день основным способом получения α -олефинов является химическая олигомеризация этилена. Мировыми лидерами являются компании Chevron Phillips (процесс Chevron Phillips Chemical Company, LLC), INEOS

(процесс INEOS), Shell (процесс Shell Higher Olefin Process (SHOP)) [6]. В настоящее время существует только одна технология, не использующая олигомеризацию этилена – процесс PACOL (UOP), основанный на дегидрировании парафинов C₁₀–C₁₄ в присутствии платинового катализатора [7]. К менее распространенным промышленным способам получения линейных α -олефинов относятся термический крекинг n -парафинов и дегидратация спиртов [8]. На территории РФ единственным производителем линейных алкенов C₅₊ является ПАО «Нижнекамскнефтехим» по технологии a-Sablin, приобретенной у совместного предприятия компаний Linde (Германия) и SABIC (Саудовская Аравия), основанной на термокаталитической олигомеризации этилена. Расширение спектра мономеров для получения ПАО масел позволит контролировать свойства конечных масляных продуктов, прежде всего вязкостные, и производить ПАО масла для использования в различных областях техники [6, 9, 10].

Синтез Фишера-Тропша – реакция поликонденсации CO и H₂ с образованием широкого спектра продуктов, рассматривается как альтернативный способ получения сырья для различных отраслей промышленности из углеродсодержащих материалов, в том числе ненасыщенных алкенов с различной длиной углеводородной цепи [11-15]. Нами разработана технология получения легкой синтетической нефти из природных и попутных нефтяных газов с использованием бифункционального кобальтового катализатора [16-18]. Получаемая при этом бензиновая фракция углеводородов (C₅-C₁₀) в зависимости от условий процесса может содержать 40-50 масс. % ненасыщенных углеводородов (смесь интернальных и терминальных алкенов) в своем составе [17]. Для получения бензинового топлива, удовлетворяющего требованиям действующих стандартов, необходимо большое количество дополнительных стадий, что не всегда привлекательно с экономической точки зрения. При этом изменение организации потоков в реакторе (проточный и циркуляционный), состава исходного синтез-газа позволяет регулировать фракционный и групповой состав продуктов [19, 20]. В связи с этим, как научный, так и практический интерес, представляет возможность использования данной фракции для получения базы для ПАО масел. В научной литературе ограничены сведения о возможности получения базы ПАО масел на основе продуктов синтеза Фишера-Тропша – смеси углеводородов, содержащей β- и γ-олефины наряду с α-олефинами, которые также образуются в значительном количестве в процессе синтеза, свойствах получаемых масел и возможных областях их применения.

Традиционными катализаторами получения ПАО масел из непредельных углеводородов C₅-C₂₀ (преимущественно фракции C₁₀) с положением двойной связи у первого атома углерода являются комплексы BF₃, AlCl₃, алкилалюминийхлориды, ионно-координационные системы Al(C₂H₅)₃/TiCl₄ и др. [10, 21, 22]. Комплексы BF₃ являются основными катализаторами для получения ПАО масел с низкой вязкостью, в то время как катализаторы на основе Al используют для производства более вязких масел [10, 22]. BF₃ – токсичный газ, использование которого требует дополнительных затрат на обеспечение безопасного ведения технологического процесса. Применение катализаторов на основе Al требует промывки реакционной массы для удаления остатков каталитической системы. Таким образом, важной задачей является поиск способа олигомеризации алкенов для

получения продуктов, не уступающих по своим эксплуатационным характеристикам маслам, синтезированным на основе традиционных катализаторов.

Радикальная полимеризация широко используется в производствах полимеров винилового ряда [23]. Она позволяет получать полимеры и сополимеры на основе мономеров винилового ряда нестереорегулярного строения, олигомеры с более низкими плотностью и температурой застывания [24]. Использование азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве инициатора снижает концентрацию первичных радикалов по сравнению с другими инициаторами радикальной полимеризации и увеличивает молекулярную массу конечного продукта.

Цель работы – исследование процесса олигомеризации синтетической бензиновой фракции углеводородов, обогащенной алкенами, для получения базы масел с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве радикального инициатора олигомеризации.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методы исследования исходного сырья и продуктов полимеризации

Состав синтетической бензиновой фракции углеводородов, а также продуктов олигомеризации определяли методом капиллярной газожидкостной хромато-масс-спектрометрии (ГХМС) на газовом хроматографе Agilent GC 7890A с масс-детектором MSD 5975C («Agilent Technologies», США) и колонкой HP-5MS (капиллярная колонка длиной 30 м, неподвижная фаза – полисилоксан) с использованием гелия в качестве газа-носителя (расход – 240 мл/мин). Анализ бензиновой фракции проводили путем ввода 1 мкл пробы с разбавлением газом-носителем в соотношении 1:400, продуктов олигомеризации – ввода 1 мкл пробы с разбавлением газом-носителем в соотношении 1:400. Температурно-программируемый режим: (начальная температура – 30 °C, выдержка – 5 мин; скорость нагрева – 5 °C/мин до температуры 60 °C, выдержка – 1 мин; скорость нагрева – 10 °C/мин до температуры 70 °C, выдержка – 1 мин, скорость нагрева 50 °C/мин до температуры 270 °C, выдержка – 5 мин; продолжительность анализа – 23 мин). Для количественного расчета использовали внешний стандарт. Качественное определение компонентов масс-спектрометрическим методом согласуется с результатами работ [25, 26].

Для определения низкотемпературных свойств использовали автоматический аппарат ТПЗ-ЛАБ-12, предназначенный для определения

температуры застывания в малом объеме пробы в соответствии со стандартом ASTM D6749-02 «Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products (Automatic Air Pressure Method)».

Определение кинематической вязкости при температуре 100 °С осуществляли согласно ГОСТ 33-2016 [27].

Катализаторы

Для получения синтетической бензиновой фракции углеводородов, обогащенной алкенами, использовали бифункциональный кобальтовый катализатор (ТУ 20.59.56.15-001-02069125-2018), приготовленный экструзией смеси порошков катализатора $\text{Co-Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ и цеолита HZSM-5 (мольное соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40,5$, ООО «Ишимбайский специализированный химический завод катализаторов») со связующим веществом – бемитом («Sasol», Pural TH 80), по методике, описанной в [16-18]. В качестве катализатора радикальной полимеризации синтетической фракции углеводородов применяли азобисизобутиронитрил (AIBN) (Sigma Aldrich).

Реагенты

В работе использовали децен-1 (Sigma Aldrich, 94%) и синтетическую бензиновую фракцию углеводородов, представляющую собой продукт перегонки широкой фракции синтетических углеводородов, состоящую из углеводородов преимущественно метанового ряда нормального и изостроения с температурными пределами кипения н.к. (начало кипения)–180 °С.

Получение синтетической бензиновой фракции углеводородов проводили в трубчатом реакторе

(внутренний диаметр 16 мм) со стационарным слоем катализатора (объем катализатора 10 см³, размер гранул 1,0-2,0 мм) при давлении 2,0 МПа, температуре 250 °С, соотношении H_2/CO на входе в реактор 1,85 и 1,70, объемной скорости газа (ОСГ) 1000 ч⁻¹ и диапазоне кратности циркуляции 0-16. Предварительное восстановление катализатора проводили в течение 1 ч в токе H_2 при давлении 0,1 МПа, температуре 400 °С и ОСГ 3000 ч⁻¹. В процессе синтеза получали легкую синтетическую нефть, которую разделяли дистилляцией при атмосферном давлении, выделяя фракцию с температурой кипения н.к.–180 °С. Нарботанные бензиновые фракции обозначали как G-01 и G-02 в зависимости от того, при каком соотношении H_2/CO на входе в реактор они были получены – 1,85 и 1,70 соответственно.

Были получены две фракции синтетических углеводородов с плотностями 730 г/см³ и 714 г/см³ соответственно (табл. 1). Состав обеих фракций представлен *n*- и *изо*-алканами, алкенами и разв.-алкенами. При этом общее содержание алкенов в составе фракций составляет 76,0 и 79,3 масс. %, преобладающее количество из которых составляют алкены с разветвленной углеводородной цепью («разв.-алкены»). В свою очередь, содержание линейных ненасыщенных углеводородов (алкены), включающих изменение положения двойной связи, в структуре углеводородной цепи почти в ~2,6 раза меньше. Содержание алкенов с нечетным числом атомов углерода (C_5 , C_7 , C_9 , C_{11} , C_{13}) в цепи составляет 38,1 и 39,8 масс. % в образцах G-01 и G-02 соответственно.

Таблица 1

Групповой состав и свойства синтетической бензиновой фракции углеводородов
Table 1. Group composition and properties of synthetic gasoline fraction of hydrocarbons

Образец	Группа	Содержание, масс. %	ρ , кг/м ³	отношение разв.-алкены/алкены*	Отношение о/п**
G-01	<i>n</i> -алканы	15,4	730	2,60	3,17
	<i>изо</i> -алканы	8,6			
	алкены	21,1			
	разв.-алкены	54,9			
	Сумма	100			
G-02	<i>n</i> -алканы	13,6	714	2,57	3,83
	<i>изо</i> -алканы	7,1			
	алкены	22,2			
	разв.-алкены	57,1			
	Сумма	100			

Примечание: * – отношение массового содержания алкенов, характеризующихся наличием двойной связи между углеродными атомами и разветвленной формой углеродного скелета к массовому содержанию алкенов, включающих только изменение положения двойной связи; ** – отношение массового содержания алкенов к массовому содержанию алканов
Note: * – ratio of the mass content of alkenes characterized by the presence of a double bond between carbon atoms and a branched form of the carbon skeleton to the mass content of alkenes that include only a change in the position of the double bond; ** – ratio of the mass content of alkenes to the mass content of alkanes

Образцы G-01 и G-02 состоят преимущественно из фракции углеводородов с длиной цепи C_5 - C_{10} (~ 89 масс. %) и небольшого количества фракции C_{11} - C_{15} (рис. 1).

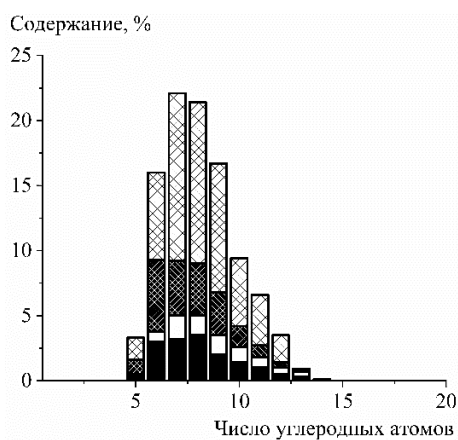


Рис. 1. Молекулярно-массовое распределение синтетической бензиновой фракции углеводородов G-01 (а) и G-02 (б) ■ n -алканы; □ $изо$ -алканы; ▨ алкены; ▤ разв.-алкены
Fig. 1. Molecular weight distribution of synthetic gasoline fractions of hydrocarbons G-01 (a) and G-02 (b) ■ n -alkanes; □ iso -alkanes; ▨ alkenes; ▤ branched alkenes

Отличие от общепринятых интервалов кипения фракций (в настоящей работе 200 °С против 180 °С) обусловлено методикой их получения. В промышленности получение фракций углеводородов с заданной длиной углеводородной цепи осуществляют в ректификационных аппаратах, а в лабораторных условиях использовали простую перегонку при атмосферном давлении.

Олигомеризация

Олигомеризацию децена-1 проводили в автоклаве (автоклав-ПТФЭ-0300) при постоянном перемешивании при частоте оборотов мешалки 550 об/мин для обеспечения эффективного массопереноса в системе при температуре 90-200 °С в течение 2-24 ч. Массовое содержание инициатора в

расчете на децен-1 составляло 0,1-0,5%. Олигомеризацию образцов G-01 и G-02 проводили при частоте оборотов 550 об/мин, температуре 200 °С в течение 12 ч. Массовое содержание инициатора в расчете на алкены составляло 0,5%. Олигомеризацию вели в инертной среде – предварительно автоклав вакуумировали и продували аргоном. Полученную смесь подвергали разделению методом фракционирования при атмосферном давлении. При использовании в качестве исходного сырья децена-1 температура отгона составляла 170 °С, синтетических бензиновых фракций углеводородов – 220 °С. Выход определяли, как отношение остатка после отгона к массе исходного загруженного сырья.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные исследования по определению оптимальных условий проведения процесса олигомеризации синтетической бензиновой фракции углеводородов проведены при использовании в качестве исходного сырья децена-1 (табл. 2).

Таблица 2
Показатели процесса олигомеризации децена-1
Table 2. Indicators of decene-1 oligomerization process

№	Температура, °С	Время, ч.	Инициатор, масс. %	Выход, масс. %
1	90	2	0,5	2,5
2	90	6	0,5	3,6
3	90	12	0,5	4,9
4	90	24	0,5	5,3
5	120	2	0,5	4,8
6	120	6	0,5	6,9
7	120	12	0,5	9,2
8	120	24	0,5	9,7
9	150	2	0,5	8,2
10	150	6	0,5	10,0
11	150	12	0,5	13,7
12	150	24	0,5	14,0
13	200	2	0,5	14,7
14	200	6	0,5	18,6
15	200	12	0,5	25,3
16	200	24	0,5	25,9
17	200	12	0,1	6,6
18	200	24	0,1	6,8
19	200	12	1,0	22,1
20	200	24	1,0	20,0

Установлено, что повышение температуры при содержании инициатора 0,5 масс. % при одинаковой продолжительности процесса олигомеризации ведет к росту выхода целевого продукта. При увеличении температуры процесса олигомеризации до 220 и 250 °С выход продукта существенно не растет, более того, при 250 °С наблюдается даже неко-

торое снижение выхода продукта, что, по-видимому, связано с термической деструкцией образующегося продукта. Определено, что увеличение продолжительности процесса от 2 до 24 ч при неизменных содержании инициатора и температуре способствует интенсификации процесса олигомеризации децена-1. Максимальные значения выхода целевых продуктов получены при температуре 200 °С и продолжительности 12 и 24 ч.

Также количество инициатора может оказывать существенное влияние на выход продуктов. В работе изучено влияние содержания инициатора в количестве 0,1 и 1,0 масс. % при температуре 200 °С и продолжительности 12 и 24 ч. Обнаружено, что уменьшение содержания инициатора от 0,5 до 0,1 масс. % ведет к снижению выхода в ~ 3,8 раза, а увеличение содержания инициатора от 0,5 до 1,0 масс. % – к снижению выхода в ~ 1,3 раза. Наблюдаемые изменения выхода при уменьшении содержания инициатора вызваны тем, что снижается скорость олигомеризации. В свою очередь, при увеличении содержания инициатора образуется большое количество короткоцепочечных молекул (C_{20}), которые отделяются в процессе дистилляции, что, в свою очередь, снижает выход продукта.

Совокупность полученных экспериментальных данных по олигомеризации децена-1 позволяет заключить, что олигомеризацию синтетической бензиновой фракции углеводородов целесообразно проводить при температуре 200 °С в течение 12 ч с содержанием инициатора 0,5 масс. %.

Так, авторами [28] при изучении радикальной олигомеризации октена-1, как типичного продукта синтеза Фишера-Тропша, с использованием ди-трет-бутилпероксида (ДТБФ) в качестве инициатора (массовое содержание 0,04%) при температуре 150 °С в течение 16 ч достигнут максимальный выход 12,1% (на основании данных ГХМС). В свою очередь, применение азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве радикального инициатора олигомеризации децена-1 в сопоставимых условиях проведения процесса позволило увеличить выход до 25,3%.

Установлено, что при выбранных значениях технологических параметров выход целевых продуктов составил 23,4 и 24,5% для образцов G-01 и G-02 соответственно. Продукты олигомеризации образца G-01M (рис. 2 а) представлены в основном углеводородами C_{19+} нормального и разветвленного строения, содержание которых составляет ~ 85 масс. %, остальное – углеводороды C_{14} - C_{18} . Отметим, что содержание углеводородов

C_{25+} составляет ~ 55%, что свидетельствует об образовании тримеров и тетрамеров в результате радикальной олигомеризации ненасыщенных углеводородов, находящихся во фракции G-01. Наличие в составе продуктов олигомеризации фракции углеводородов C_{14} - C_{18} обусловлено неполным отгоном легкокипящей фракции вследствие близких температур кипения фракций. Отметим, что содержание разветвленных углеводородов C_{19+} составляет ~ 70%, что, вероятно, является следствием наличия в составе исходного сырья значительных количеств разветвленных алкенов.

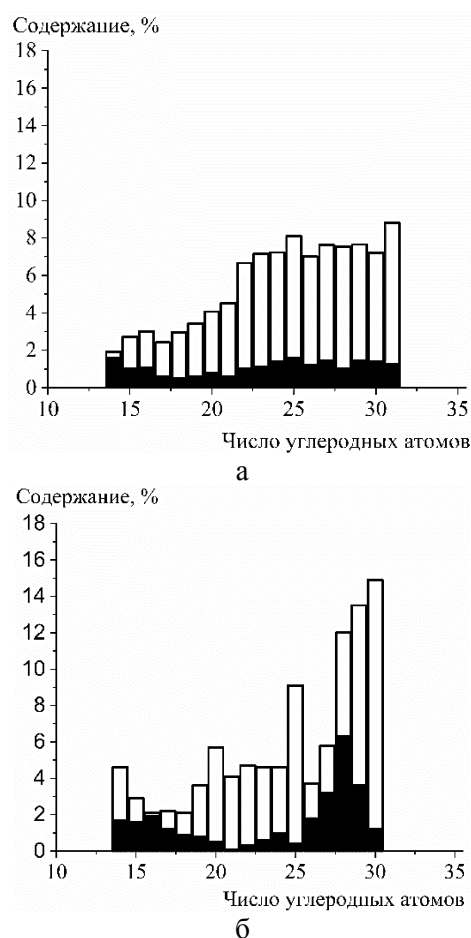


Рис. 2. Молекулярно-массовое распределение продуктов олигомеризации образцов G-01 (а) и G-02 (б) ■ n -алканы; □ разветвленные углеводороды

Fig. 2. Molecular mass distribution of oligomerization products of samples G-01M (a) and G-02M (b) ■ n -alkanes; □ branched hydrocarbons

В составе продуктов олигомеризации образца G-02M (рис. 2 б) также присутствуют углеводороды C_{19+} (~ 86 масс. %) и C_{14} - C_{18} нормального и разветвленного строения. При этом содержание разветвленных углеводородов C_{19+} составляет ~ 66%. Отметим, что содержание углеводородов C_{25+} со-

ставляет ~ 55%, что свидетельствует об образовании тримеров и тетрамеров в результате радикальной олигомеризации ненасыщенных углеводородов, находящихся во фракции G-02. Содержание углеводородов C_{25+} составляет 59%, что связано с образованием тримеров и тетрамеров в процессе радикальной олигомеризации. При этом содержание разветвленных углеводородов C_{19+} составляет ~ 70%. Отношение изомерных соединений к нормальным углеводородам (показатель *изо/н*) для продуктов олигомеризации образцов G-01 и G-02 равны 1,2 и 2,7 соответственно.

Одним из основных критериев при классификации масел является значение кинематической вязкости при температуре 100 °C и индекс вязкости. Кинематическая вязкость при температуре 100 °C для полученных образцов олигомеров имеет близкие значения и составляет 1,4-1,6 сСт (табл. 3). При этом плотность практически не изменяется. Температура застывания масла, полученного на основе образца G-02 на 4 °C ниже в сравнении с образцом G-01M и составляют -50 °C и -46 °C соответственно. В работе проведено сравнение свойств синтезированных масел из фракции синтетических углеводородов со свойствами масел ПАО-2 (табл. 3), производимых на территории РФ ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и TAIF lubricants [29, 30]. Основными областями применения масел ПАО-2 являются их использование как основы гидравлических жидкостей и буровых растворов, а также применение в качестве компонентов косметических средств.

Таблица 3

Свойства синтезированных и коммерчески доступных ПАО-2

Table 3. Properties of synthesized and commercially available PAO-2

Образец	ν_{100} , сСт	ρ , кг/м ³	$T_{заст.}$, °C
G-01M	1,4	746	-46
G-02M	1,6	743	-50
Татнефть-НКНХ-Ойл [29]	1,7-2,0	780-815	-60
TAIF lubricants [30]*	1,75	797	-75

Примечание: ν_{100} , сСт – кинематическая вязкость при температуре 100 °C; ρ , кг/м³ – плотность; $T_{заст.}$, °C – температура застывания; * – олигомеры децена-1, получаемые каталитической полимеризацией

Note: ν_{100} , cSt – kinematic viscosity at a temperature of 100 °C; ρ , kg/m³ – density; $T_{sol.}$, °C – pour point; * – decene-1 oligomers obtained by catalytic polymerization

Плотность полученных фракций олигомеров алкенов C_5 - C_{10} несколько ниже в сравнении с плотностями промышленных ПАО-2. Значения кинематической вязкости и температуры застывания продуктов олигомеризации образца G-02M также

несколько ниже. Более низкая температура застывания промышленно-выпускаемых масел обусловлена преобладанием в их составе углеводородов разветвленного строения. В то же время относительно высокая плотность и вязкость этих материалов связана не столько с их углеводородным составом, сколько с присутствием различных функциональных добавок (присадок), наличие которых отражено в каталогах производителей. Олигомеры, синтезированные из образца G-01, имеют более низкие эксплуатационные характеристики (табл. 3). Физико-химические характеристики олигомеров на основе алкенов C_5 - C_{10} (кинематическую вязкость, плотность и температуру застывания) можно улучшить за счет их компаундирования с углеводородами C_{19+} , образующимися при получении исходных фракций. Действительно [31], вязкость масел повышается по мере увеличения длины цепи углеводородов. Аналогичная зависимость наблюдается и для температуры застывания. При этом более низкие температуры застывания показали масла, имеющие разветвления в середине цепи, а длинные боковые цепи, в свою очередь, улучшают вязкостно-температурные характеристики.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования процесса олигомеризации бензиновой фракции углеводородов, обогащенной алкенами, полученной путем каталитической конверсии синтез-газа. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- показана принципиальная возможность олигомеризации бензиновой фракции углеводородов, содержащей значительные количества интернальных и терминальных алкенов, для получения базы масел с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве радикального инициатора олигомеризации;

- определены оптимальные технологические параметры проведения процесса олигомеризации: температура – 200 °C, содержание инициатора – 0,5 масс. %, продолжительность – 12 ч. При этом выход целевой фракции составляет ~ 24%;

- определены вязкостные характеристики продуктов олигомеризации и установлено, что образец G-02M имеет ν_{100} равную 1,6 сСт и температуру застывания минус 50 °C, что очень близко к промышленному ПАО-2.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ № 23-23-00466 с использованием оборудования ЦКП «Нанотехнологии» ЮРГПУ (НПИ) им. М.И. Платова.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The research has been carried out with the financial support of the Russian Science Foundation Grant No. 23-23-00466 using the equipment of the

Center for Shared Use "Nanotechnologies" of the Southern Russian State Polytechnic University (NPI) named after M.I. Platov.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hsu C.S., Robinson P.R., Hsu C.S., Robinson P.R. Lubricant Processes and synthetic lubricants. *Petrol. Sci. Technol.* 2019. P. 253-285. DOI: 10.1007/978-3-030-16275-7_13.
2. Wu M.M., Ho S.C., Luo S. Synthetic lubricant base stock Springer Handbook of Petroleum Technology. Springer. 2017. P. 1043-1061. DOI: 10.1007/978-3-319-49347-3_35.
3. Benda R., Bullen J., Plomer A. Synthetics basics: Poly-alphaolefins – base fluids for high-performance lubricants. *J. Synth. Lubr.* 1996. V. 13. N 1. P. 41-57. DOI: 10.1002/jsl.3000130105.
4. Jiang H., Yu K. Catalytic polymerization of 1-decene using a silicon-bridged metallocene system. *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. N 14. P. 1451-1456. DOI: 10.1080/10916466.2017.1344706.
5. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 549. P. 40-50. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.09.016.
6. Белов Г.П. Каталитический синтез высших олефинов из этилена. *Катализ в пром-сти.* 2014. № 3. С. 13-19.
7. Bursian N.R., Kogan S.B. Catalytic conversion of paraffinic hydrocarbons into isoparaffins and olefins. *Russ. Chem. Rev.* 1989. V. 58. N 3. P. 272. DOI: 10.1070/RC1989v058n03ABEH003439.
8. Далин М.А. Высшие олефины. Производство и применение. Л.: Химия. 1984. 264 с.
9. Цветков О.Н., Максимов А.Л., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л. Катионная олигомеризация октеновой фракции в проточных условиях. *Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 6. С. 719-724. DOI: 10.1134/S0028242119060133.
10. Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Mohebbi A., Nekoo-manesh-Haghighi M. Oligomerization of higher α -olefins to poly (α -olefins). *Iranian Polym. J.* 2022. V. 31. P. 107-126. DOI: 10.1007/s13726-021-01011-x.
11. Куликова М.В., Дементьева О.С., Чудакова М.В., Иванцов М.И. Влияние способа формирования наноразмерных суспензий на их физико-химические и каталитические свойства в условиях синтеза Фишера-Тропша. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 70-75. DOI: 10.6060/ivkkt20186109-10.5863a.
12. Jiao F., Li J., Pan X., Xiao J., Li H., Ma H., Wei M., Pan, Zhou Z., Li M., Miao S., Li J., Zhu Y., Xiao D., He T., Yang J., Qi F., Fu Q., Bao X. Selective conversion of syngas to light olefins. *Science.* 2016. V. 351. N 6277. P. 1065-1068. DOI: 10.1126/science.aaf1835.
13. Alsudani F.T., Saeed A.N., Ali N.S., Majdi H.S., Salih H.G., Albayati T.M., Saady N.M.C., Shakor Z.M. Fisher-Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid

REFERENCES

1. Hsu C.S., Robinson P.R., Hsu C.S., Robinson P.R. Lubricant Processes and synthetic lubricants. *Petrol. Sci. Technol.* 2019. P. 253-285. DOI: 10.1007/978-3-030-16275-7_13.
2. Wu M.M., Ho S.C., Luo S. Synthetic lubricant base stock Springer Handbook of Petroleum Technology. Springer. 2017. P. 1043-1061. DOI: 10.1007/978-3-319-49347-3_35.
3. Benda R., Bullen J., Plomer A. Synthetics basics: Poly-alphaolefins – base fluids for high-performance lubricants. *J. Synth. Lubr.* 1996. V. 13. N 1. P. 41-57. DOI: 10.1002/jsl.3000130105.
4. Jiang H., Yu K. Catalytic polymerization of 1-decene using a silicon-bridged metallocene system. *Petrol. Sci. Technol.* 2017. V. 35. N 14. P. 1451-1456. DOI: 10.1080/10916466.2017.1344706.
5. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: Zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks. *Appl. Catal. A: Gen.* 2018. V. 549. P. 40-50. DOI: 10.1016/j.apcata.2017.09.016.
6. Belov G.P. Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene. *Kataliz Prom-sti.* 2014. N 3. P. 13-19 (in Russian).
7. Bursian N.R., Kogan S.B. Catalytic conversion of paraffinic hydrocarbons into isoparaffins and olefins. *Russ. Chem. Rev.* 1989. V. 58. N 3. P. 272. DOI: 10.1070/RC1989v058n03ABEH003439.
8. Dalin M.A. Higher olefins. Production and application. L.: Khimiya. 1984. 264 p. (in Russian)
9. Tsvetkov O.N., Maksimov A.L., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L. Cationic Oligomerization of Octene Fraction under Flow Conditions. *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. P. 1264-1268. DOI: 10.1134/S0965544119110136.
10. Hanifpour A., Bahri-Laleh N., Mohebbi A., Nekoo-manesh-Haghighi M. Oligomerization of higher α -olefins to poly (α -olefins). *Iranian Polym. J.* 2022. V. 31. P. 107-126. DOI: 10.1007/s13726-021-01011-x.
11. Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Chudakova M.V., Ivantsov M.I. Influence of preparing nanoscale suspensions method on its physico-chemical and catalytic properties under the conditions of Fischer-Tropsch synthesis. *Chem-ChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]* 2018. V. 61. N 9-10. P. 70-75 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt20186109-10.5863a.
12. Jiao F., Li J., Pan X., Xiao J., Li H., Ma H., Wei M., Pan, Zhou Z., Li M., Miao S., Li J., Zhu Y., Xiao D., He T., Yang J., Qi F., Fu Q., Bao X. Selective conversion of syngas to light olefins. *Science.* 2016. V. 351. N 6277. P. 1065-1068. DOI: 10.1126/science.aaf1835.
13. Alsudani F.T., Saeed A.N., Ali N.S., Majdi H.S., Salih H.G., Albayati T.M., Saady N.M.C., Shakor Z.M. Fisher-Tropsch Synthesis for Conversion of Methane into Liquid

- Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*. 2023. V. 2. N 1. P. 24-43. DOI: 10.3390/methane2010002.
14. **Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X.** Oxide–zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer–Tropsch synthesis. *Chem. Rev.* 2021. V. 121. N 11. P. 6588-6609. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01012.
 15. **Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.** Кобальт-цеолитные катализаторы синтеза Фишера-Тропша, содержащие металлический алюминий различных типов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2023. Т. 66. Вып. 10. С. 44-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.12y.
 16. **Нарочный Г.Б., Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Аллагузин И.Х., Лавренков С.А., Яковенко Р.Е.** Бифункциональный кобальтовый катализатор для синтеза низкозастивающего дизельного топлива методом Фишера-Тропша – от разработки к внедрению. Часть 3. Опыт промышленной реализации технологии приготовления. *Каталлиз в пром-сти*. 2024. Т. 24. № 1. С. 34-43. DOI: 10.18412/1816-0387-2024-1-34-43.
 17. **Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Bozhenko E.A., Kataria Y.V., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P.** Selective Synthesis of a Gasoline Fraction from CO and H₂ on a Co-SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃. *Catalysts*. 2023. V. 13. N 9. P. 1314. DOI: 10.3390/catal13091314.
 18. **Савостьянов А.П., Яковенко Р.Е., Нарочный Г.Б., Непомнящих Е.В., Митченко С.А.** Бифункциональные катализаторы Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ для синтеза моторных фракций углеводородов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2019. Т. 62. Вып. 8. P. 139-146. DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905.
 19. **Зубков И.Н., Савостьянов А.П., Соромотин В.Н., Денисов О.Д., Демченко С.С., Яковенко Р.Е.** Селективный синтез олефинов на катализаторе Co-Al₂O₃/SiO₂ методом Фишера-Тропша. *Журн. прикл. химии*. 2022. Т. 95. № 11-12. С. 1410-1423. DOI: 10.31857/S0044461822110068.
 20. **Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.** Особенности дезактивации бифункционального кобальтового катализатора синтеза Фишера-Тропша при длительных ресурсных испытаниях. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 11. С. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.
 21. **Цветков О.Н.** Полиальфаолефиновые масла: химия, технология, применение. М.: Техника. 2006. 192 с.
 22. **Ray S., Rao P.V.C., Choudary N.V.** Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. *Lubr. Sci.* 2012. V. 24. N 1. P. 23-44. DOI: 10.1002/lis.166.
 23. **Matyjaszewski K., Davis T.P.** Handbook of radical polymerization. John Wiley & Sons, Inc. Publ. 2002. 922 p. DOI: 10.1002/0471220450.
 24. **Otsu T., Yoshida M.** Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters. *Makromol. Chem. Rapid Communications*. 1982. V. 3. N 2. P. 127-132. DOI: 10.1002/marc.1982.030030208.
 25. **Shafer W.D., Gnanamani M.K., Graham U.M., Yang J., Masuku C.M., Jacobs G., Davis B.H.** Fischer–Tropsch: product selectivity—the fingerprint of synthetic fuels. *Catalysts*. 2019. V. 9. N 3. P. 259. DOI: 10.3390/catal9030259.
 26. **Kasht A., Hussain R., Ghouri M., Blank J., Elbashir N.O.** Product analysis of supercritical Fischer–Tropsch synthesis: Hydrocarbons through Gas-to-Liquids (GTL) Process: A Review. *Methane*. 2023. V. 2. N 1. P. 24-43. DOI: 10.3390/methane2010002.
 14. **Pan X., Jiao F., Miao D., Bao X.** Oxide–zeolite-based composite catalyst concept that enables syngas chemistry beyond Fischer–Tropsch synthesis. *Chem. Rev.* 2021. V. 121. N 11. P. 6588-6609. DOI: 10.1021/acs.chemrev.0c01012.
 15. **Asalieva E.Yu., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.** Cobalt-zeolite Fischer–Tropsch catalysts with different types of aluminum metal powder. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 10. P. 44-51. DOI: 10.6060/ivkkt.20236610.12y.
 16. **Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Savost'yanov A.P., Аллагузин И.Х., Лавренков С.А., Яковенко Р.Е.** Bifunctional Cobalt Catalyst for the Synthesis of Waxy Diesel Fuel by the Fischer–Tropsch Method: From Development to Commercialization. Part 1: Selection of the Industrial Sample of the Zeolite Component HZSM-5. *Catalysis Ind.* 2021. V. 13. P. 230-238. DOI: 10.1134/S2070050421030120.
 17. **Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Zubkov I.N., Bozhenko E.A., Kataria Y.V., Svetogorov R.D., Savost'yanov A.P.** Selective Synthesis of a Gasoline Fraction from CO and H₂ on a Co-SiO₂/ZSM-5/Al₂O₃. *Catalys.* 2023. V. 13. N 9. P. 1314. DOI: 10.3390/catal13091314.
 18. **Savostyanov A.P., Yakovenko R.E., Narochny G.B., Nepomnyashchikh E.V., Mitchenko S.A.** Bifunctional Co/SiO₂-Fe-ZSM-5-Al₂O₃ catalysts for synthesis of hydrocarbons of engine fractions. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2019. V. 62. N 8. P. 139-146 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20196208.5905.
 19. **Zubkov I.N., Savost'yanov A.P., Soromotin V.N., Denisov O.D., Demchenko S.S., Yakovenko R.E.** Selective Synthesis of Olefins on a Co-Al₂O₃/SiO₂ Catalyst by the Fisher-Tropsch Method. *Russ. J. Appl. Chem.* 2022. V. 95. N 12. P. 1776-1789. DOI: 10.1134/S1070427222120047.
 20. **Gorshkov A.S., Sineva L.V., Gryaznov K.O., Mitberg E.B., Mordkovich V.Z.** Deactivation behaviour of bifunctional cobalt fisher–tropsch catalyst in long-run test. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 11. P. 65-70. DOI: 10.6060/ivkkt.20226511.2y.
 21. **Tsvetkov O.N.** Polyalphaolefin oils: chemistry, technology, application. M.: Tekhnologiya. 2006. 192 p. (in Russian).
 22. **Ray S., Rao P.V.C., Choudary N.V.** Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. *Lubr. Sci.* 2012. V. 24. N 1. P. 23-44. DOI: 10.1002/lis.166.
 23. **Matyjaszewski K., Davis T.P.** Handbook of radical polymerization. John Wiley & Sons, Inc. Publ. 2002. 922 p. DOI: 10.1002/0471220450.
 24. **Otsu T., Yoshida M.** Role of initiator-transfer agent-terminator (iniferter) in radical polymerizations: Polymer design by organic disulfides as iniferters. *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982. V. 3. N 2. P. 127-132. DOI: 10.1002/marc.1982.030030208.
 25. **Shafer W.D., Gnanamani M.K., Graham U.M., Yang J., Masuku C.M., Jacobs G., Davis B.H.** Fischer–Tropsch: product selectivity—the fingerprint of synthetic fuels. *Catalysts*. 2019. V. 9. N 3. P. 259. DOI: 10.3390/catal9030259.
 26. **Kasht A., Hussain R., Ghouri M., Blank J., Elbashir N.O.** Product analysis of supercritical Fischer–Tropsch synthesis: utilizing a unique on-line and off-line gas chromatographs setup in a bench-scale reactor unit. *Am. J. Analyt. Chem.* 2019. V. 6. N 8. P. 659-676. DOI: 10.4236/ajac.2015.68064.

- utilizing a unique on-line and off-line gas chromatographs setup in a bench-scale reactor unit. *Am. J. Analyt. Chem.* 2019. V. 6. N 8. P. 659-676. DOI: 10.4236/ajac.2015.68064.
27. ГОСТ 33-2016 Нефть и нефтепродукты. прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической и динамической вязкости. М.: Росс. ин-т стандартиз. 2021. 59 с.
28. **Cowley M.** Oligomerisation of alkenes by radical initiation. *Org. Process Res. Dev.* 2007. V. 11. N 2. P. 286-288. DOI: 10.1021/op060253y.
29. URL: <https://tatneft-maslo.narod.ru/files/production.html> (дата обращения 26.02.2024).
30. URL: <https://taif-lubricants.ru/pao/pao/> (дата обращения 26.02.2024).
31. **Макарян И.А., Седов И.В.** Рыночный потенциал промышленных технологий получения синтетических основ моторных масел. *Росс. хим. журн.* 2020. Т. 64. № 1. С. 93-112. DOI: 10.6060/rcj.2020641.10.
27. GOST 33-2016 Petroleum and petroleum products. Transparent and opaque liquids. Determination of kinematic and dynamic viscosity. M.: Russian Institute of Standardization. 2021. 59 p. (in Russian).
28. **Cowley M.** Oligomerisation of alkenes by radical initiation. *Org. Process Res. Dev.* 2007. V. 11. N 2. P. 286-288. DOI: 10.1021/op060253y.
29. URL: <https://tatneft-maslo.narod.ru/files/production.html> (date of the application 26.02.2024).
30. URL: <https://taif-lubricants.ru/pao/pao/> (date of the application 26.02.2024).
31. **Makaryan I.A., Sedov I.V.** Market Potential of Industrial Technologies for Production of Synthetic Bases of Motor Oils. *Russ. J. Gen. Chem.* 2021. V. 91. P. 1243-1259. DOI: 10.1134/S1070363221060414.

Поступила в редакцию 11.03.2024

Принята к опубликованию 27.11.2024

Received 11.03.2024

Accepted 27.11.2024