

Р. А. Ахмедьянова, К. Е. Буркин, М. С. Ахмедьянов,
Д. Г. Милославский, А. Р. Якупова, Д. В. Сагитова

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИ- α -ОЛЕФИНОВЫХ МАСЕЛ НА ОСНОВЕ ОКТЕНА-1

Ключевые слова: олигомеризация, ионная жидкость, олигооктен, хлорид алюминия, тетраметиламмоний хлорид, триметиламмоний гидрохлорид.

Изучено влияние концентрации каталитического комплекса ВАКХАТ на кинематическую вязкость получаемого олигооктена-1. Проведена олигомеризация октена-1 в присутствии ионных жидкостей состава тетраметиламмоний хлорида и хлорида алюминия и триметиламмоний гидрохлорида и хлорида алюминия. Показано, что кинематическая вязкость получаемого олигооктена выше при использовании свежеприготовленной ионной жидкости.

Kew words: oligomerization, ionic liquid, oligooctene, aluminum chloride, tetramethylammonium chloride, trimethylammonium hydrochloride.

The influence of concentration catalyst vinyl acetate complex of aluminum chloride with toluene was studied on kinematic viscosity of synthesise oligooctene. Oligomerization of octene-1 is carried out in the presence ionic liquids of composition tetramethylammonium chloride: aluminum chloride and trimethylammonium hydrochloride:aluminum chloride. It has been shown that viscosity of synthesise oligooctene above when using freshly prepared ionic liquid.

Введение

В ряду синтетических жидкостей, используемых в качестве компонентов смазочных материалов для авиационной и наземной техники полиальфаолефиновые масла (ПАОМ) занимают важное место. Их роль в улучшении эксплуатационных свойств смазочных материалов с каждым годом возрастает, расширяются области их применения в наиболее ответственных и напряженных узлах и механизмах.

Олигомеры высших линейных α -олефинов широко используются в качестве основы для получения синтетических смазочных масел различного назначения, поскольку поли- α -олефиновые масла обладают лучшим сочетанием физико-химических свойств по сравнению с нефтяными смазочными маслами [1].

Традиционным сырьем для производства синтетических масел является децен-1 или октен-1. Основным способом получения олигооктена, а в дальнейшем на его основе ПАОМ, является каталитическая олигомеризация октена-1.

В последние годы в качестве альтернативы традиционным катализаторам во многих процессах активно применяют ионные жидкости (ИЖ). Совершенно иная, ионная, природа ИЖ обуславливает их каталитическую активность, что приводит к повышению скорости и селективности многих органических реакций, в частности процессов олигомеризации, позволяет проводить реакции при более низких температурах, облегчает выделение продуктов реакции и увеличивает их выход [2].

В этой связи, целью настоящего исследования явилось исследование процесса олигомеризации октена-1 в присутствии таких катализаторов, как каталитический комплекс ВАКХАТ и ионные жидкости.

Экспериментальная часть

В качестве сырья использовали октен-1, полученный термокаталитической олигомеризацией

этилена (ТУ 2411-057-05766801-96) на заводе олигомеров ОАО «Нижнекамскнефтехим». В процессе очистки фракции октена-1 возможно многократное использование сульфокатионита lewatit к-245 [3].

Синтез каталитического комплекса ВАКХАТ заключается во взаимодействии: винилового эфира уксусной кислоты, хлорида алюминия и толуола в массовом соотношении:4,8:27,5:67,7.

Процесс олигомеризации проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой, на водяной бане. Сначала осуществлялась дозировка каталитического комплекса в октен-1 при постоянном перемешивании и с использованием обратного холодильника, а затем поддерживалась постоянная температура в пределах 70-75 °С в течение 1 часа.

Процесс нейтрализации проводили в капельной воронке, путем добавления в олигомеризат 1 л нагретой до 75 °С дистиллированной воды, с последующим отстаиванием реакционной массы и удалением воды. Для полной осушки олигомеризата использовали цеолиты.

Синтез ионной жидкости проводили в трехгорлой колбе, снабженной обратным холодильником, термометром и мешалкой, на водяной бане. В колбу загружали ТМАХ (тетраметиламмоний хлорид) или ТМАГХ (триметиламмоний гидрохлорид), а затем хлорид алюминия, при определенном мольном соотношении. Процесс проводили при постоянном перемешивании, поддерживая постоянную температуру до полного превращения содержимого в гомогенную массу.

После проведения синтеза олигомеризат отделяли от катализатора фильтрованием на воронке Бюхнера.

Измерение кинематической вязкости проводили при температуре 100 °С с помощью вискозиметра капиллярного типа ВПЖ-1 ГОСТ 10028-67 №1022 с висязим уровнем и с диаметром капилляра 0,86 мм.

Результаты и их обсуждение

Основным требованием предъявляемым к олигомерам высших линейных α -олефинов, используемым в качестве основы смазочных масел, является заданное значение кинематической вязкости, которая в значительной степени зависит от природы и концентрации катализатора, а также температуры олигомеризации. Задачей данного этапа работы было получение олигооктена с кинематической вязкостью $\nu=16 \text{ мм}^2/\text{с}$.

Первоначально олигомеризацию октена-1 проводили в присутствии каталитического комплекса ВАКХАТ, используемого в промышленном процессе получения олигодецена.

Олигомеризация октена-1 протекает по катионному механизму и сопровождается выделением большого количества тепла.

При введении в октен-1 каталитического комплекса ВАКХАТ при комнатной температуре наблюдается повышение температуры. В процессе олигомеризации в присутствии 6 % масс. каталитического комплекса ВАКХАТ температура повышается до 116°C в течение 170 сек (рис.1. кривая 1).

Кинематическая вязкость олигооктена-1 после нейтрализации и промывки составила $\nu=6,34 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=100^\circ\text{C}$ (табл.1).

Поскольку молекулярная масса, а значит и вязкость полимера при катионной полимеризации увеличиваются со снижением концентрации катализатора была проведена олигомеризация с использованием меньшей концентрации (3% масс.) каталитического комплекса. Было установлено, что скорость повышения температуры (которая отражает скорость процесса олигомеризации) зависит не только от концентрации каталитического комплекса, но и от скорости ввода его в реакционную массу (рис.1, кривые 2, 3).

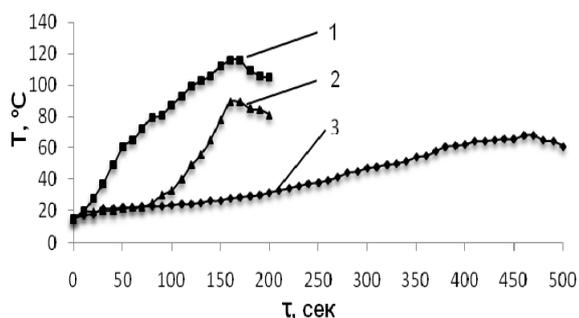


Рис. 1 – Изменение температуры реакционной массы в процессе дозирования каталитического комплекса ВАКХАТ в октен-1. [ВАКХАТ], %масс. = 6(1), 3(2,3)

Значения кинематической вязкости полученных олигомеров октена-1 приведены в табл. 1, из которой следует что при использовании каталитического комплекса ВАКХАТ в концентрации 3% масс. и медленном дозировании в течение 470 сек. при температуре не выше 70°C был получен олигооктен с кинематической вязкостью $\nu=16,12 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=100^\circ\text{C}$, что соответствует требованиям к олигооктену, используемому в качестве основы смазочных масел.

Таблица 1 - Показатели олигомеризации октена-1 с использованием каталитического комплекса ВАКХАТ

Концентрация [ВАКХАТ], % мас.	$T_{0(\text{олиг-ии})}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{max}(\text{олиг-ии})}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{олиг-ии}}, \text{МИН}$	$\nu, \text{мм}^2/\text{с}$
6	15	116	60	6,34
3	19	89	60	8,49
3	15	68	60	16,12

Применение каталитического комплекса ВАКХАТ требует последующего его разложения, нейтрализации и промывки. В результате образуется большое количество загрязненных сточных вод. Поэтому актуальным является поиск новых экологических катализаторов олигомеризации октена-1, в этом плане перспективны ионные жидкости [2]. Альтернативным способом повышения экологической чистоты процесса является использование новых способов дезактивации каталитической системы [4].

При использовании заранее приготовленных ионных жидкостей ТМАГХ: хлорид алюминия и ТМАХ: хлорид алюминия олигомеризация октена-1 не происходила: не наблюдался рост температуры реакционной массы и увеличение ее вязкости.

При проведении олигомеризации октена-1 со свежеприготовленной ионной жидкостью ТМАХ:хлорид алюминия при концентрации ионной жидкости 2 % масс. наблюдался резкий подъем температуры с 90 до 110°C (рис. 2, кривая 1) и кинематическая вязкость олигооктена-1 составила $5,58 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=100^\circ\text{C}$.

При использовании ионной жидкости, приготовленной 48 часов назад, активность ее в процессе олигомеризации октена-1 ниже и получается олигооктен с меньшей вязкостью.

Скорость олигомеризации зависит от концентрации каталитического комплекса. При снижении концентрации ИЖ до [ИЖ]=1% масс. не наблюдалось резкого скачка температуры и вязкость равнялась $\nu=0,734 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=100^\circ\text{C}$. При увеличении концентрации ИЖ до 4% масс., наблюдалось повышение температуры с 85 до 135°C и вязкость полученного олигомера составила $\nu=5,47 \text{ мм}^2/\text{с}$ при $T=100^\circ\text{C}$ (рис.2, кривая 2).

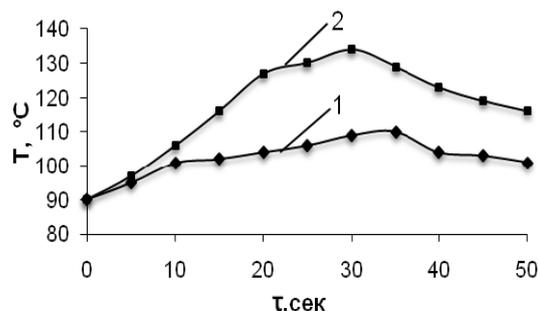


Рис. 2 – Изменение температуры в процессе олигомеризации октена-1 в присутствии ИЖ ТМАХ:хлорид алюминия. [ИЖ], % масс.=2 (1); 4 (2)

При проведении процесса олигомеризации октена-1 в присутствии 2% мас. ИЖ ТМАГХ:хлорид алюминия температура реакционной массы увеличилась до 104 °С и вязкость олигооктена составила 2,57 мм²/с при T=100⁰С, что значительно меньше вязкости олигооктена, полученного олигомеризацией октена-1 в присутствии ИЖ на основе тетраметиламмоний хлорида с концентрацией при той же концентрации (табл. 2).

Таблица 2 - Показатели олигомеризации октена-1 в присутствии ИЖ. [ИЖ]=2 % мас.

ИЖ	T _{0(олиг-ии)} , °С	T _{max(олиг-ии)} , °С	T _{олиг-ии} , мин	v, мм ² /с
ТМАХ: хлорид алюминия	90	110	120	5,58
ТМАГХ: хлорид алюминия	90	104	120	2,57

Таким образом подобраны условия олигомеризации октена-1 в присутствии винилацетатного комплекса хлорида алюминия с толуолом позволяющие достичь кинематическую вязкость олигооктена v=16,12 мм²/с при T=100⁰С, что соответствует требованиям к олигооктену, используемому в качестве основы смазочных масел.

Показано, что ионные жидкости тетраметиламмоний хлорид: хлорид алюминия и триметилам-

моний гидрохлорид: хлорид алюминия являются катализаторами процесса олигомеризации октена-1. При этом более активной является ионная жидкость ТМАХ: хлорид алюминия. Подобраны условия олигомеризации октена-1 в присутствии ИЖ ТМАХ: хлорид алюминия: T_{0(олиг-ии)}=90 °С, T_{max(олиг-ии)}=110 °С, τ_{олиг-ии}=120 мин, позволившие получить олигооктен с кинематической вязкостью v=5,58 мм²/с.

Литература

1. Цветков, О.Н. Полиальфаолефиновые масла: химия, технология, применение. – М: «Техника», ТУМА ГРУПП, 2006. – 192с.
2. Кустов Л. Ионные жидкости как каталитические среды / Л.Кустов, Т.Васина, В.Ксенофонов// Рос. хим. ж. (Ж Рос. хим. об- ва им. Д.И. Менделеева).- 2004.- т. XLVIII , № 6.- с. 27-36.
3. Ахмедьянов М.С. Многократное использование сульфокатионита lewatit к-245 в процессе очистки фракции октена-1 от винилдиеновых олефинов/Ахмедьянов М.С., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г., Гнездилов О.И.//Вестник Казанского технологического университета.-2012.-Т. 15.-№20.- С. 123-125.
4. Милославский Д.Г. Деактивация каталитической системы на основе хлорида алюминия в синтезе нефтеполимерных смол эпоксицированными растительными маслами/Милославский Д.Г., Ахмедьянова Р.А., Ликумович А.Г., Плаксин А.С., Портная А.Ц.//Вестник Казанского технологического университета.- 2011.-№ 18.- С. 254-259.

© Р. А. Ахмедьянова – д.т.н., проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, achra108@rambler.ru; К. Е. Буркин – к.т.н, мл. н. сотр. той же кафедры, konstantinburkin@yandex.ru; М. С. Ахмедьянов мл. н. сотр. той же кафедры, хур36@mail.ru; Д. Г. Милославский – к.т.н, мл. н. сотр. той же кафедры, basdimg@mail.ru; А. Р. Якупова – магистрант той же кафедры; Д. В. Сагитова – магистрант той же кафедры.

© R. A. Akhmedyanova – prof. of department of technology of synthetic rubber KNRTU, achra108@rambler.ru; K. E. Burkin – PhD, junior research scientist of department of technology of synthetic rubber KNRTU, konstantinburkin@yandex.ru; M. S. Akhmedyanov – junior research scientist of department of technology of synthetic rubber KNRTU, хур36@mail.ru; D. G. Miloslavsky – PhD, junior research scientist of department of synthetic rubber KNRTU, basdimg@mail.ru; A. R. Yakupova – master student of department of technology of synthetic rubber KNRTU; D. V. Sagitova – master student of department of technology of synthetic rubber KNRTU.