

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 «Нижекамскнефтехим». В процессе очистки фракции октена-1 возможно многократное использование сульфокатионита Iewatit K-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 °C в течение 1 часа. Процесс нейтрализации проводили в капельной воронке, путем добавления в олигомеризат 1 л нагретой до 75 °C 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 °C 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 $\nu=16$ мм²/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 $\nu=6,34$ мм²/с при T=100°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 $\nu=16,12$ мм²/с при T=100°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], % масс.	T ₀ (олиг-ии), °C	T _{max} (олиг-ии), °C	Т _{олиг-ии} , мин	ν , мм ² /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 экологичных 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 110⁰С (рис. 2, кривая 1) и кинематическая вязкость олигооктена-1 составила 5,58 мм²/с при Т=1000⁰С. 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 $\nu=0,734$ мм²/с при Т=1000⁰С. При увеличении концентрации ИЖ до 4% масс., наблюдалось повышение температуры с 85 до 135⁰С и вязкость полученного олигомера составила $\nu=5,47$ мм²/с при Т=1000⁰С (рис.2, кривая 2).

Рис. 2 - Изменение температуры в процессе олигомеризации октена-1 в присутствии ИЖ ТМАХ:хлорид алюминия. [ИЖ], % мас.=2 (1); 4 (2) При проведении процесса олигомеризации октена-1 в присутствии 2% мас. ИЖ ТМАГХ:хлорид алюминия температура реакционной массы увеличилась до 104 ⁰С и вязкость олигооктена составила 2,57 мм²/с при Т=1000⁰С, что значительно меньше вязкости олигооктена, полученного олигомеризацией октена-1 в присутствии ИЖ на основе тетраметиламмоний хлорида с концентрацией при той же концентрации (табл. 2).

T ₀ (олиг-ии), ⁰ С	T _{max} (олиг-ии), ⁰ С	Т _{олиг-ии} ,мин	ν ,мм ² /с	ТМАХ: хлорид алюминия	ТМАГХ: хлорид алюминия
90	110	120	5,58	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 $\nu=16,12$ мм²/с при Т=1000⁰С, что соответствует требованиям к олигооктену, используемому в качестве основы смазочных масел. Показано, что ионные жидкости тетраметиламмоний хлорид: хлорид алюминия и триметиламмоний 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: T₀(олиг-ии)=90 ⁰С, T_{max}(олиг-ии)=110 ⁰С, толиг-ии=120 мин, позволившие получить олигооктен с кинематической вязкостью $\nu=5,58$ мм²/с.