

ISSN 1991-3494

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ  
ҰЛТТЫҚ ҒЫЛЫМ АКАДЕМИЯСЫНЫҢ

# Х А Б А Р Ш Ы С Ы

---

---

## ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

## THE BULLETIN

OF THE NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

1944 ЖЫЛДАН ШЫҒА БАСТАҒАН  
ИЗДАЕТСЯ С 1944 ГОДА  
PUBLISHED SINCE 1944

4

---

АЛМАТЫ  
АЛМАТЫ  
ALMATY

2016

ШІЛДЕ  
ИЮЛЬ  
JULY

Б а с р е д а к т о р

ҚР ҰҒА академигі

**М. Ж. Жұрынов**

Р е д а к ц и я а л қ а с ы :

биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Айтхожина Н.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байпақов К.М.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Байтулин И.О.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Берсімбаев Р.И.**; хим. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Газалиев А.М.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Дүйсенбеков З.Д.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Елешев Р.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Қалменов Т.Ш.**; фил. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА академигі **Нысанбаев А.Н.**; экон. ғ. докторы, проф., ҰҒА академигі **Сатубалдин С.С.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбжанов Х.М.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішев М.Е.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Әбішева З.С.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Абсадықов Б.Н.** (бас редактордың орынбасары); а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Баймұқанов Д.А.**; тарих ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Байтанаев Б.А.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Давлетов А.Е.**; физ.-мат. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Қалимолдаев М.Н.**; геогр. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Медеу А.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Мырхалықов Ж.У.**; биол. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Огарь Н.П.**; техн. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Таткеева Г.Г.**; а.-ш. ғ. докторы, проф., ҚР ҰҒА корр. мүшесі **Үмбетаев И.**

Р е д а к ц и я к е ñ е с і :

Ресей ҒА академигі **Велихов Е.П.** (Ресей); Әзірбайжан ҰҒА академигі **Гашимзаде Ф.** (Әзірбайжан); Украинаның ҰҒА академигі **Гончарук В.В.** (Украина); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Джрбашян Р.Т.** (Армения); Ресей ҒА академигі **Лаверов Н.П.** (Ресей); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Москаленко С.** (Молдова); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Рудик В.** (Молдова); Армения Республикасының ҰҒА академигі **Сагян А.С.** (Армения); Молдова Республикасының ҰҒА академигі **Тодераш И.** (Молдова); Тәжікстан Республикасының ҰҒА академигі **Якубова М.М.** (Тәжікстан); Молдова Республикасының ҰҒА корр. мүшесі **Лупашку Ф.** (Молдова); техн. ғ. докторы, профессор **Абиев Р.Ш.** (Ресей); техн. ғ. докторы, профессор **Аврамов К.В.** (Украина); мед. ғ. докторы, профессор **Юрген Аппель** (Германия); мед. ғ. докторы, профессор **Иозеф Банас** (Польша); техн. ғ. докторы, профессор **Гарабаджиу** (Ресей); доктор PhD, профессор **Ивахненко О.П.** (Ұлыбритания); хим. ғ. докторы, профессор **Изабелла Новак** (Польша); хим. ғ. докторы, профессор **Полещук О.Х.** (Ресей); хим. ғ. докторы, профессор **Поняев А.И.** (Ресей); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); техн. ғ. докторы, профессор **Хрипунов Г.С.** (Украина)

Главный редактор

академик НАН РК

**М. Ж. Журинов**

Редакционная коллегия:

доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Н.А. Айтхожина**; доктор ист. наук, проф., академик НАН РК **К.М. Байпаков**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **И.О. Байтулин**; доктор биол. наук, проф., академик НАН РК **Р.И. Берсимбаев**; доктор хим. наук, проф., академик НАН РК **А.М. Газалиев**; доктор с.-х. наук, проф., академик НАН РК **З.Д. Дюсенбеков**; доктор сельскохоз. наук, проф., академик НАН РК **Р.Е. Елешев**; доктор физ.-мат. наук, проф., академик НАН РК **Т.Ш. Кальменов**; доктор фил. наук, проф., академик НАН РК **А.Н. Нысанбаев**; доктор экон. наук, проф., академик НАН РК **С.С. Сатубалдин**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Х.М. Абжанов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Е. Абишев**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **З.С. Абишева**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.Н. Абсадыков** (заместитель главного редактора); доктор с.-х. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Д.А. Баймуканов**; доктор ист. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Б.А. Байтанаев**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А.Е. Давлетов**; доктор физ.-мат. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **М.Н. Калимолдаев**; доктор геогр. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **А. Медеу**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Ж.У. Мырхалыков**; доктор биол. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Н.П. Огарь**; доктор техн. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **Г.Г. Таткеева**; доктор сельскохоз. наук, проф., чл.-корр. НАН РК **И. Умбетаев**

Редакционный совет:

академик РАН **Е.П. Велихов** (Россия); академик НАН Азербайджанской Республики **Ф. Гашимзаде** (Азербайджан); академик НАН Украины **В.В. Гончарук** (Украина); академик НАН Республики Армения **Р.Т. Джрбашян** (Армения); академик РАН **Н.П. Лаверов** (Россия); академик НАН Республики Молдова **С. Москаленко** (Молдова); академик НАН Республики Молдова **В. Рудик** (Молдова); академик НАН Республики Армения **А.С. Сагиян** (Армения); академик НАН Республики Молдова **И. Тодераш** (Молдова); академик НАН Республики Таджикистан **М.М. Якубова** (Таджикистан); член-корреспондент НАН Республики Молдова **Ф. Лупашку** (Молдова); д.т.н., профессор **Р.Ш. Абиев** (Россия); д.т.н., профессор **К.В. Аврамов** (Украина); д.м.н., профессор **Юрген Аппель** (Германия); д.м.н., профессор **Иозеф Банас** (Польша); д.т.н., профессор **А.В. Гарабаджиу** (Россия); доктор PhD, профессор **О.П. Ивахненко** (Великобритания); д.х.н., профессор **Изабелла Новак** (Польша); д.х.н., профессор **О.Х. Полещук** (Россия); д.х.н., профессор **А.И. Поняев** (Россия); профессор **Мохд Хасан Селамат** (Малайзия); д.т.н., профессор **Г.С. Хрипунов** (Украина)

«Вестник Национальной академии наук Республики Казахстан». ISSN 1991-3494

Собственник: РОО «Национальная академия наук Республики Казахстан» (г. Алматы)

Свидетельство о постановке на учет периодического печатного издания в Комитете информации и архивов Министерства культуры и информации Республики Казахстан №5551-Ж, выданное 01.06.2006 г.

Периодичность: 6 раз в год

Тираж: 2000 экземпляров

Адрес редакции: 050010, г. Алматы, ул. Шевченко, 28, ком. 219, 220, тел. 272-13-19, 272-13-18.

www: nauka-nanrk.kz, bulletin-science.kz

---

© Национальная академия наук Республики Казахстан, 2016

Адрес типографии: ИП «Аруна», г. Алматы, ул. Муратбаева, 75

Editor in chief

**M. Zh. Zhurinov**,  
academician of NAS RK

Editorial board:

**N.A. Aitkhozhina**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **K.M. Baipakov**, dr. hist. sc., prof., academician of NAS RK; **I.O. Baitulin**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **R.I. Bersimbayev**, dr. biol. sc., prof., academician of NAS RK; **A.M. Gazaliyev**, dr. chem. sc., prof., academician of NAS RK; **Z.D. Dyusenbekov**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **R.Ye. Yeleshev**, dr. agr. sc., prof., academician of NAS RK; **T.Sh. Kalmenov**, dr. phys. math. sc., prof., academician of NAS RK; **A.N. Nysanbayev**, dr. phil. sc., prof., academician of NAS RK; **S.S. Satubaldin**, dr. econ. sc., prof., academician of NAS RK; **Kh.M. Abzhanov**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.Ye. Abishev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Z.S. Abisheva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.N. Absadykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK (deputy editor); **D.A. Baimukanov**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **B.A. Baytanayev**, dr. hist. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A.Ye. Davletov**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **M.N. Kalimoldayev**, dr. phys. math. sc., prof., corr. member of NAS RK; **A. Medeu**, dr. geogr. sc., prof., corr. member of NAS RK; **Zh.U. Myrkhalykov**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **N.P. Ogar**, dr. biol. sc., prof., corr. member of NAS RK; **G.G. Tatkeeva**, dr. eng. sc., prof., corr. member of NAS RK; **I. Umbetayev**, dr. agr. sc., prof., corr. member of NAS RK

Editorial staff:

**E.P. Velikhov**, RAS academician (Russia); **F. Gashimzade**, NAS Azerbaijan academician (Azerbaijan); **V.V. Goncharuk**, NAS Ukraine academician (Ukraine); **R.T. Dzhrbashian**, NAS Armenia academician (Armenia); **N.P. Laverov**, RAS academician (Russia); **S.Moskalenko**, NAS Moldova academician (Moldova); **V. Rudic**, NAS Moldova academician (Moldova); **A.S. Sagiyan**, NAS Armenia academician (Armenia); **I. Toderas**, NAS Moldova academician (Moldova); **M. Yakubova**, NAS Tajikistan academician (Tajikistan); **F. Lupaşcu**, NAS Moldova corr. member (Moldova); **R.Sh. Abiyev**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **K.V. Avramov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine); **Jürgen Appel**, dr.med.sc., prof. (Germany); **Joseph Banas**, dr.med.sc., prof. (Poland); **A.V. Garabadzhiu**, dr.eng.sc., prof. (Russia); **O.P. Ivakhnenko**, PhD, prof. (UK); **Isabella Nowak**, dr.chem.sc., prof. (Poland); **O.Kh. Poleshchuk**, chem.sc., prof. (Russia); **A.I. Ponyaev**, dr.chem.sc., prof. (Russia); **Mohd Hassan Selamat**, prof. (Malaysia); **G.S. Khripunov**, dr.eng.sc., prof. (Ukraine)

**Bulletin of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.**  
ISSN 1991-3494

Owner: RPA "National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan" (Almaty)

The certificate of registration of a periodic printed publication in the Committee of Information and Archives of the Ministry of Culture and Information of the Republic of Kazakhstan N 5551-Ж, issued 01.06.2006

Periodicity: 6 times a year

Circulation: 2000 copies

Editorial address: 28, Shevchenko str., of. 219, 220, Almaty, 050010, tel. 272-13-19, 272-13-18,  
<http://nauka-nanrk.kz/>, <http://bulletin-science.kz>

---

© National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, 2016

Address of printing house: ST "Aruna", 75, Muratbayev str, Almaty

BULLETIN OF NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
OF THE REPUBLIC OF KAZAKHSTAN

ISSN 1991-3494

Volume 4, Number 362 (2016), 54 – 66

## TRIGGERS AND TECHNOLOGY OF OLEFIN OLIGOMERIZATION IN THE PREPARATION OF POLYOLEFIN LUBRICANTS. (Overview-1)

S. R. Konuspayev<sup>1</sup>, R. K. Nurbayeva<sup>2</sup>, A. A. Zhurtbaeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

<sup>2</sup>Scientific Technology Park of Al-Farabi National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: srkonuspayev@mail.ru; nurbaeva\_rk@mail.ru; zhurtbaeva@inbox.ru

**Key words:** oligomerization, olefins, catalysts, long chain  $\alpha$ -olefin, base oils.

**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  $\alpha$ -olefins. Use as catalysts: natural minerals and clays; aluminum chloride and organoaluminum compounds; complex compounds in homogeneous and heterogeneous phases; ionic liquids.

УДК 665.642:547.21:547.313:541.64

## КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ В ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ. (Обзор-1)

С. Р. Конуспаев<sup>1</sup>, Р. К. Нурбаева<sup>2</sup>, А. А. Журтбаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,

<sup>2</sup>Научно-технологический парк КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

**Ключевые слова:** олигомеризация, олефины, катализаторы, длинноцепных  $\alpha$ -олефины, базовая масла.

**Аннотация.** В обзоре рассмотрено нынешнее состояние работ в области олигомеризации олефинов, на которых проводятся процессы олигомеризации при получении полиолефиновых масел и длинноцепных  $\alpha$ -олефинов. Использование в качестве катализаторов: природных минералов и глин; хлористого алюминия и алюмоорганических соединений; комплексных соединений в гомогенной и гетерогенной фазах; ионных жидкостей.

Основным рычагом интенсификации технологий переработки углеводородного сырья является создание новых активных и селективных катализаторов его переработки, которые позволяли бы снизить температуру и давление применяемых процессов. При этом для катализаторов ставится требование в повышении активности и селективности их действия. Одним из самых актуальных проблем для Казахстана и стран СНГ является получение базовых масел. Несмотря на то, что в ведущих нефтехимических фирмах мира созданы технологии получения синтетических базовых масел, Казахстан и страны СНГ продолжают использование минеральных масел, а в Казахстане вообще отсутствует производство базовых масел. Все масла, используемые в народном хозяйстве Казахстана, завозятся из дальнего или ближнего зарубежья, синтетические завозят ведущие нефтехимические фирмы мира, как Шеврон, Шелл, Мобил, Эксон Мобил и др., а минеральные масла завозятся в основном из России. Надо отметить, что фирмы обладающие новейшими катализаторами переработки углеводородного сырья, как «два в одном» и «три в одном», где на одном катализаторе идут сразу два или три процесса, не спешат делиться своими ноу-хау и продолжают получать высокие прибыли на сбыте готовой продукции.

Химический состав синтетических базовых масел известен и не представляет собой особого секрета. «Ноу-хау» мировых нефтехимических фирм заключается в катализаторах, используемых для переработки углеводородного сырья [1]. Для получения товарных масел к базовым маслам добавляются различные присадки для использования в конкретных областях техники. Базовые масла это смеси углеводородов, который на две трети состоит из замещенных нафтенных углеводородов и на одну треть из полиолефиновых соединений разветвленного строения. Алкилнафтенные углеводороды получают по следующей схеме. Ароматические соединения алкилируют длинноцепными  $\alpha$ -олефинами, полученные алкилароматические соединения подвергают гидрогенизации. При этом образуются алкилнафтенные углеводороды. Полиолефиновые масла состоят из олигомеров длинноцепных  $\alpha$ -олефинов, в основном, предпочтения отдаются тетрамерам. Поли- $\alpha$ -олефины в русскоязычной литературе [2] обозначают ПАО, в английской литературе PAO. После гидрирования, полученный продукт, называют полиальфаолефиновыми маслами ПАОМ.

В литературе описаны механизмы олигомеризации, алкилирования и гидрирования [1-5], известны основные типы катализаторов. Сами длинноцепные  $\alpha$ -олефины получают олигомеризацией простейших олефинов, как этилен, пропилен и бутилен [3, 4]. Полиолефиновые масла, полученные под руководством автора [2] находятся на стадии промышленных испытаний и внедрения в России. Нами с использованием фундаментальных достижений в научной школе катализа [5] созданы катализаторы крекинга парафинов для синтеза длинноцепных  $\alpha$ -олефинов [6]. Получение длинноцепных  $\alpha$ -олефинов крекингом парафинов гораздо дешевле, чем их получение олигомеризацией простейших олефинов.

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  $\alpha$ -олефинов. Имеющиеся в литературе сведения можно условно разделить по следующим группам. Использование в качестве катализаторов: природных минералов и глин [7-13]; хлористого алюминия и алюмоорганических соединений [14-28]; комплексных соединений в гомогенной и гетерогенной фазах [29-70]; ионных жидкостей [71-79].

**Использование в качестве катализаторов: природных минералов и глин.** Процессы олигомеризации олефинов в длинноцепные  $\alpha$ -олефины надо рассматривать вместе с процессами получения полиолефиновых масел, поэтому в дальнейшем они будут рассматриваться вместе.

Авторы [7] приведены результаты по олигомеризации олефинов  $C_3 - C_4$  на каталитических системах на основе кислотно-активированного монтмориллонита модифицированного оксидом циркония. В работе [8,9] олигомеризацию низших олефинов проводят в присутствии никеля на алюмосиликатных катализаторах, приготовленных методом ионного обмена или пропиткой. Для олигомеризации фракции  $C_9$  жидких продуктов пиролиза исследована группа алюмосиликатных материалов активированных кислотой. Определена концентрация активных кислотных центров поверхности использованных катализаторов, найдена их корреляция с выходом олигомеров. В работе [10] для олигомеризации  $\alpha$ -олефинов пористый алюмосиликат с нанесенным на него перфторированным сополимером. Для олигомеризации использовали олефины  $C_8 - C_{14}$ , катализатор представляет собой композит перфторированного сополимера и мезопористого алюмосиликата с массовой долей перфторированного сополимера 5–50 %. Удельная поверхность мезопористого алюмосиликата лежит в пределах 200–1200 м<sup>2</sup>/г с объемом мезопор 0,1–1,5 см<sup>3</sup>/г при среднем размере 2–30 нм. Приводится кратко методика получения катализатора, при этом авторы [10] упоминают, что алюмосиликат представляет собой цеолит типа HMS или MCF с соотношением  $Al_2O_3/SiO_2$  в пределах 0,01–0,3. В результате достигнута высокая конверсия и получение олигомеров в большой молекулярной массой.

В патенте [11] описана олигомеризация  $C_2-C_8$  моноолефинов, катализатор представляет собой сложную смесь соединений, как никель в окисленной форме, также  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$ ,  $In_2O_3$  и смеси их них. Авторы [12] приводят сведения о три- и терамеризации этилена на боратных катализаторах. В работе [13] приводятся сведения об олигомеризации децена-1 с помощью вольфрамирванного оксида циркония с образованием димера и тримера.

**Использование в качестве катализаторов: хлористого алюминия и алюмоорганических соединений.** Большая группа работ [14–28] посвящена использованию в качестве катализаторов олигомеризации хлористого алюминия и его производных. Так авторы [14] для олигомеризации этилена использовали каталитическую систему  $Al_2O_3 - P(Et)_2Zr(C_2H_7O_2)_4 + (Et)_2AlCl$ . Изучено влияние температуры процесса, давления этилена, соотношения компонентов каталитической системы и количества нанесенного соединения циркония на молекулярно-массовое распределения продуктов олигомеризации и другие закономерности. В работе [15] приведены сведения об олигомеризации децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор и  $AlR_2Cl$ ,  $AlRCl_2$ . Авторы [16] изучали кинетику реакции селективной олигомеризации этилена на неионогенной каталитической системе этилгексанат  $Cr_2 - Al(C_2H_5)_3 - 2,5$ диметил пиррол в присутствии  $CCl_4$ . Определены порядок реакции по этилену, энергия активации и селективность по гексену-1. Олигомеризацию гептена-1 в присутствии каталитического комплекса, полученного на основе наноразмерного алюминия и дихлорэтана изучали в работе [17]. Авторы [18] изучили особенности каталитического поведения формазанатов железа (II) в реакции олигомеризации этилена в присутствии различных алюминийорганических соединений. Использование метилалюмоксана способствует образованию  $\alpha$ -олефинов (бутен-1, гексен-1), а в качестве побочных продуктов изомеров гексена, в то время как применение этилалюминийдихлорида ( $AlC_2H_5Cl_2$ ) повышает селективность при получении алкилтолуолов. На основе бензтиазолилформазанов синтезированы комплексные соединения железа (II), которые были охарактеризованы данными элементного анализа, масс-спектрологии и рентгеноструктурного анализа. Авторы [18] показали возможность управления ходом реакции за счет варьирования как структуры использованных формазанатов железа, так и природы Al-органического соединения.

В работе [19] для получения линейного  $\alpha$ -олефина проведена олигомеризация этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора, состав катализатора не приводится, описаны технические особенности проведения процесса, приводящие к получению олигомеров с высоким молекулярным весом. Авторы [20] приводят сведения об олигомеризации гексена-1 на каталитической системе  $TiCl_4 - AlCl_3$ , а в работе [21] проведена олигомеризация децена-1 каталитической системе из хлорида алюминия и бутилового эфира. На каталитическом комплексе  $AlCl_3$  и  $Bu_2O$  с соотношением 2:1, составляющем 5 % от веса децена-1 при 30°C и 4 часах получены смазочные масла низкой вязкости и высокого качества [21]. Авторы [21] приводят сведения об олигомеризации бутан-бутиленовой фракции на углеродсодержащих алюмохлоридных катализаторах.

В патенте [23] катализатор олигомеризации  $\alpha$ -олефинов, который представляет собой двухкомпонентную систему, содержащий алюмоорганические соединения и хлорсодержащий сокатализатор. Алюмоорганическое соединение представляет собой триизобутилалюминий, димизобутилалюминий гидрид или продукты их перееалкилирования деценем-1 тридецилалюминий или децилзобутилалюминий. В работе приводятся соотношения реагирующих веществ и условия взаимодействия, далее разделение продуктов реакции и их отмывку. Олигомеры далее гидрируются с получением полиолефиновых масел. В работе [24] приводятся об олигомеризации циклогексена с помощью катализатора из хлорида алюминия и изопропанола. Стереоселективная олигомеризация циклогексена протекает при 60°C в присутствии 2 % катализаторного комплекса с выходом полиолефинов 80 %. Авторы [25] провели олигомеризацию децена-1 в присутствии каталитической системы хлорид алюминия – циклогексанон, изучено влияние количества катализатора и молярной соотношение между реагирующими веществами на выход и свойства поли- $\alpha$ -олефинов. Показано [25], что при оптимальных условиях реакции молярное соотношение циклогексанон / хлорид алюминия равно 0,5, время 4 часа и температура 25°C, при этом выход поли- $\alpha$ -олефина составляет 92 %, вязкость равна 8,08 мм<sup>2</sup>/с при 100°C. Полученный продукт состоит из тримеров, что установлено гель-проникающей хроматографией. В работе [26] олигомеризация децена в присутствии катализатора AlCl<sub>3</sub>/TiCl<sub>4</sub> для получения синтетического базового масла.

В патенте [27] предложен способ получения олигомеров олефинов в несколько стадий: а) взаимодействие олефинов с Al-органическим соединением и образование продукта (1); б) взаимодействие соединения переходного металла с соединением формулы RR<sup>1</sup>AGSR<sup>2</sup>R<sup>3</sup> (A = N, Sb, P, As; G = двухвалентная металл; RR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>R<sup>3</sup> = остаток углеводорода, который может содержать галоген, O, S, Se, Te) с образованием продукта (2); в) взаимодействие продукта (1), продукта (2), Al-органического соединения с олефином. Авторы [28] провели олигомеризацию децена-1 в присутствии системы алюминий-1-додецилхлорида. При мольном отношениях RCl/Al = 0,5–1,5 образуется смесь низкомолекулярных олигомеров, содержащая 25–40 мольных % димеров и 30–50 % тримеров децена-1. Авторы [28] сделали предположение, что олигомеризация происходит под действием катионных активных центров, которые образуются в ходе реакции 1-хлордодекана с алюминием. Металлический алюминий при температурах 120 – 130°C и мольных отношениях RCl/Al = 0,5–1,5 в среде децена-1 полностью дехлорирует 1-хлордодекан. На основании этих результатов в работе [28] обсуждается механизм действия активного центра в катализаторах Al – RCl.

Резюмируя использование хлористого алюминия и его производных можно отметить, что несмотря на солидный срок его использования в промышленной и лабораторной практике, ресурсы его не исчерпаны и исследователи продолжают изыскивать средства улучшения катализаторного комплекса на основе хлористого алюминия и его производных.

**Использование в качестве катализаторов: комплексных соединений в гомогенной и гетерогенной фазах.** Большая группа публикаций [29-70] посвящена олигомеризации низкомолекулярных олефинов, как этилен, пропилен и бутилены в длинноцепные  $\alpha$ -олефины и полиолефиновые смазочные масла на различных катализаторах из комплексных соединений переходных металлов.

В работах [29-32] предлагаются каталитические системы на основе комплексных соединений хрома. Так авторами [29] комплексы хрома для тримеризации и олигомеризации олефинов, причем предлагается каталитическая система, где гетероатомный лиганд, содержащий более трех гетероатомов, одним из которых является азот. В [30] катализатор готовили взаимодействием соединения Cr (III) (2-этилгесаноата, ацетилацетоната, хлорида) с производным пиррола (2,5-диметилпиррол), затем со смесью Et<sub>3</sub>Al и Et<sub>2</sub>AlCl (при соотношении Cr / пиррол / Al = 1 / (11+8) / 3). Смесью выдерживают 16 часов и отфильтровывают осадок. При олигомеризации гексена-1 на этом катализаторе при 25°C производительность составляет более 40 кг на г хрома. В работе [31] приводятся сведения о три-тетрамеризации этилена на катионных хромовых частицах. Для олигомеризации и полимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов авторы [32] применили одноцентровую трехмерную каталитическую систему.

Для гидроолигомеризации бутенов в изоалканы авторы [33] синтезировали и исследовали палладий содержащие системы на смешанных оксидах Al – Zr – V – O<sub>x</sub> как катализаторов. При олигомеризации и полимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов в работе [34] использовали комплексы

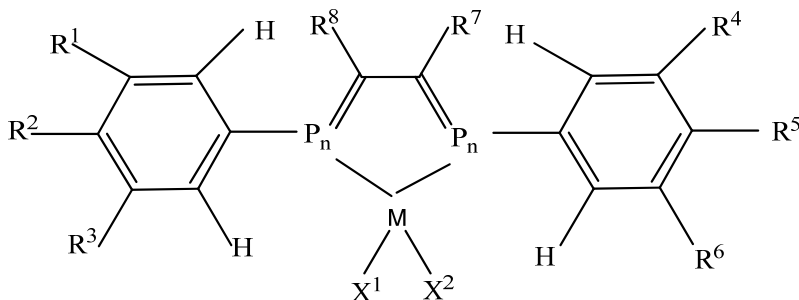


хрома (III) с тридентатными лигандами 2-имно-1,10-фенантралина, где авторы [34] проводили синтез и установили молекулярную структуру вышеназванного комплекса.

В патенте [35] для олигомеризации олефинов используется никельсодержащий катализатор. Никельсодержащий катализатор получают обработкой кислотным водным раствором солей никеля с последующим кальцинированием. Для получения октена-1 авторы [36] использовали комплексы хрома (III) с дифосфиновыми лигандами в качестве катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена. Механизм тримеризации включает семичленный металлоциклический интермедиат, состоящий из атома хрома и трех молекул этилена. В работе [36] для олигомеризации этилена в октен-1 с высокой селективностью предлагается каталитическая система на основе хрома (III).

Авторы [37] для получения  $\alpha$ -олефинов предлагают каталитическую систему, которая включает: а) один или несколько катализаторов на основе производных Fe и Cr и лигандов ( $I X = C, N; m = 0 - 1, R' - R^5, R^7 - R^3, R^{12} - R^{14} = n$ , алкил, инертная функциональная группа, галогенид, простой эфир, амин) или две соседние группы могут входить в цикл; б) первое соединение сокатализатора выбрано из алкилов алюминия, алюмоксанов или их смесей; в) второе соединение сокатализатора замещенный алкил формулы  $MX_n$ : где  $M = Fe, Cr; n = 2,3; X$  – галоген, алкил, амид, гидрид. Предложены общие формулы других комплексных соединений, используемых в качестве катализаторов. Аминофосфин-хромовые комплексы в [47] использованы для тетрамеризации этилена. Хромовые комплексы с тремя новыми лигандами формулы  $Ph_2PN(Me)(CH_2)_2-X$  где  $X = NH_2(PNN); PPh_2(PNP); P_y(PNP_y)$  использованы в качестве катализаторов. В качестве промоторов тетрамеризации этилена использованы соединения формулы  $(PNN)CrCl_3(L), (PNP_y)CrCl_3[L], (PNP_y)CrCl_3[L], (PNP)CrCl_3[L]$ , где  $L = HF, MeCN$ .

В работе [38] запатентованы катализаторы из соединений с общей формулой



где  $M = Ni, Pd; P_n$  – элементы 1б группы;  $R^1 - R^7 = H$ , алкил при условии, что по крайней мере один из группы  $R^1 - R^3$  и из группы  $R^4 - R^6 =$  алкил;  $X^1X^2 =$  радикал гидрида, галогеналкил;  $X^1 + X^2$  вместе с атомом  $M$  могут образовывать циклическую систему;  $R^7, R^8 = H$ , алкил, циклоалкил. Эти растворимые комплексы используются в качестве катализаторов для олигомеризации  $\alpha$ -олефинов.

Для олигомеризации и полимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов в работе [39] используются фторированные алкоксиимино металлические комплексы. Авторы [40] для олигомеризации этилена используют комплекс железа (3+) с аминными  $N,N,N$  – лигандами. В работе [41] олигомеризации этилена использованы комплексы никеля и палладия с новыми фосфинитно-иминовыми лигандами, приведены примеры получения этих комплексов из бромистого никеля и хлористого палладия, установлено строение этих комплексов. В работе [42] для олигомеризации этилена получены и использованы дендритные никелевые комплексы. В патенте [43] предложена каталитическая композиция для олигомеризации этилена, которая содержит: (а) биядерный комплекс хрома (II); (б) лиганд общей структуры  $R^1R^2P-N(R^3)-P(R^4)-N(R^5)-H$ , где  $R^1, R^2, R^3, R^4$  и  $R^5$ , независимо, выбраны из  $C_1 - C_{10}$  алкила, арила- и замещенного арила; (в) активатор или сокатализатор. Полученный катализатор позволяет повысить селективность при олигомеризации этилена.

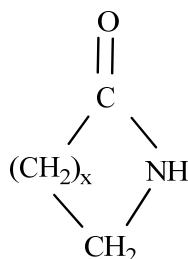
Авторы [44] на катализаторах, полученных из фосфиновых комплексов никеля и эфирата трифторида бора, провели олигомеризацию низших олефинов. Изучена природа модифицирования действия кислот Бренстеда на свойства металлокомплексных катализаторов димеризации пропилена. Обнаружено, что на направление взаимодействия  $Ni(PPh_3)_4$  с  $BF_3 \cdot OEt_2$  влияет вода, в зависимости от концентрации которой реакция может протекать по пути как формального одноэлектронного окисления с образованием катионных комплексов  $Ni(I)$ , так и двухэлектронного

окисления, приводящего к гидридам Ni(II). Каталитически активными в процессах ди- и олигомеризации являются гидридные комплексы Ni(II).

В работе [45] катализаторы NiO/B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использованы для олигомеризации этилена. Катализаторы готовили пропиткой боратсодержащего оксида алюминия (20 масс. % B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), содержание NiO колеблется от 0,48 до 38,30 %. Показано, что в образцах, содержащих до 23,2 % оксид никеля находится в рентгеноаморфном состоянии. Выход жидких олигомеров этилена 90 %, из которых 89 % алкенов.

Авторы [46, 47, 66] рассмотрены вопросы высокотемпературной и низкотемпературной олигомеризации этилена на разных каталитических системах. Показано, что все различия одностадийных процессов низкотемпературной и высокотемпературной олигомеризации этилена состав обоих типов полученных олигомеров весьма близки. Наиболее ценными олигомерами являются фракции C<sub>10</sub> – C<sub>18</sub>. Использование полиметаллических бифункциональных катализаторов резко повышает не только активность, но возможность состава и структуры олигомеров.

В работе [48] для олигомеризации этилена использованы комплексные соединения железа на основе фторированных лигандов. Оптимальные условия процесса: температура 80°C, давление этилена 20 атм, концентрация катализатора 4·10<sup>-5</sup> моль/л. Эти катализаторы сравнены с хлористым алюминием и триалкилалюминием. Авторами [48] проведено сочетание этих комплексов. Авторами [49] представлены сведения об олигомеризации этилена на комплексах немостиковых и мостиковых металлоценах. В работе [50] представлена композиция катализатора для олигомеризации этилена и получения линейных α-олефинов. Композиция катализатора содержит (ii) соединение переходного металла, имеющее общую формулу МК<sub>m</sub>(OR')<sub>4-m</sub> или МК<sub>m</sub>(OOCR')<sub>4-m</sub>, где R' представляет собой алкильную, алкенильную, арильную, арилалкильную, циклоалкильную группу, m равно числу от 0 до 4; (ii) продукт реакции алюминийорганического соединения и циклического амида циклической формулы



где X = 1 – 9. Каталитическая композиция обладает высокой каталитической активностью и селективностью образования фракции гексена-1. В процессе олигомеризации воск или полимер не образуются. В работе [51] для тримеризации этилена применены комплексы Cr<sup>3+</sup> с [NON] и [NSN] содержащими лигандами, полученными из бис(пирозал-1-ил)метана. Эти комплексы являются высокоэффективными катализаторами в процессе тримеризации этилена, приведено обсуждение по действию активного центра катализатора.

Авторы [52] провели олигомеризацию этилена в присутствии комплексных каталитических систем, состоящих из стерически затрудненных бифенольных и бисфенольных соединений циркония, содержащих в ароматическом кольце различные циклоалкильные и третбутильные заместители и алкилалюминийхлорид. Найдено, что в присутствии каталитической системы из дихлор{2,2'-метиленис[6-(1-метилциклогексил) 4-метилфенолят]} циркона и (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl, в при оптимальных условиях выход узкой фракции линейных α-олефинов C<sub>6-10</sub> достигает 80 % масс от превращенного этилена, при этом селективность по октену-1 составляет 50 % [52]. При олигомеризации этилена на каталитической системе из комплексов циркония в [53] приводятся сведения о регулировании молекулярно-веса распределения олигомеров и механизме действия активного центра.

В работе [54] приведены сведения об олигомеризации ненасыщенных углеводородов на комплексах одновалентного никеля. Авторы [55] описали технологию олигомеризации этилена на комплексах никеля, палладия, кобальта, титана, циркония, гафния, ванадия, хрома, молибдена и вольфрама со средней молекулярной массой олигомеров от 50 до 350. Линейный олигомер α-

олефина получают в реакторе, содержащем жидкую и газовую фазу, находящиеся в равновесии через поверхность раздела фаз газ/жидкость, включающий стадии каталитической олигомеризации этилена с выделением и удалением тепла в теплообменнике, который не находится в непосредственном контакте с жидкой фазой, с использованием, по меньшей мере, части газовой фазы в качестве охлаждающей среды. Описана установка для осуществления этого процесса [55]. Авторы [56] приводят сведения о получении узкой фракции линейных  $\alpha$ -олефинов в присутствии металлоорганического катализатора.

В патенте [57] приведены сведения о получении олигомеров олефинов на каталитической системе, состоящей из соединений хрома и пиридиламина или соединений гетероариламина, в частном случае катализатор можно использовать для тримеризации или тетрамеризации этилена до гексена-1, октана-1 или их смеси. Для олигомеризации этилена авторы [58] использовали новые  $\alpha$ -дииминные комплексы металла, в частности комплексы железа, имеющие фенилсульфидильные или замещенные фенилсульфидильные комплексобразующие группы полученные формованием иминных связей  $\alpha$ -дииминных комплексов металла. Авторы [59] провели олигомеризацию децена-1 на катализаторе  $\text{Al}(\text{Et})_2\text{Cl}/\text{TiCl}_4$  при температуре  $50^\circ\text{C}$  и оптимизированы условия получения олигомеров  $\alpha$ -олефинов с высоким выходом и хорошими свойствами для применения в качестве базовых смазочных масел. В патенте [60] для олигомеризации полимеризации олефинов предлагается каталитическая система на основе комплекса переходного металла.

В обзорной статье [61] посвящена комплексам железа и кобальта, как катализаторов олигомеризации и полимеризации этилена, особое внимание уделяется бис(амино)пиридилметаллическим комплексам, их строению действию активного центра и работ по модифицированию. Кроме того, в [61] представлены возможные альтернативные модели с подобными характеристиками. В работе [62] представлен обзор по использованию для олигомеризации и полимеризации алкенов комплексах N-гетероциклических карбенов с переходными металлами и лантаноидами, рассмотрены перспективы развития этого направления. В [63] приведены сведения об использовании для олигомеризации олефинов комплексов хрома, титана и ванадия с дифосфиноамилильными лигандами. В работе [64] предлагаются новые катализаторы с переходными металлами для олигомеризации олефинов, показана высокая активность и селективность при образовании линейных  $\alpha$ -олефинов.

Полиолефины в патенте [65] получают сополимеризацией этилена с  $\alpha$ -олефинами  $\text{C}_{3-20}$  или/и 5-этилиден-2-норборненом в присутствии катализатора на основе соединений переходных металлов и активатора. Авторы [67] показали, что для олигомеризации этилена высокоэффективными катализаторами являются комплексы железа(2+). Синтезирован ряд комплексов 2-(1-арилиминопропил)-1,10-фенантралинов и получены их комплексы с хлоридом железа(2+). Определены структура лиганда 2-[1-(2,6-диизопропилфенилимино)пропил]-1,10-фенантралина и комплекса  $\alpha\text{FeCl}_3$ , где  $\alpha = 2$ -[1-(2,6-диизопропилфенилимино)пропил]-1,10-фенантралина. Все синтезированные комплексы, активированные метилалюмоксаном, имеют высокую каталитическую активность и селективность в процессе олигомеризации этилена. Продукты олигомеризации имеют низкое содержание бутенов и восков [67]. В работе [68] показано, что комплексы железа(3+) с бис(арилоамино)пиридиновыми лигандами предшественники катализатора олигомеризации этилена.

Авторы [69, 70] комплексы наносят на поверхность твердого носителя. Так в [70] для олигомеризации этилена используются в качестве катализаторов пиразолильные комплексы железа, кобальта и палладия. Реакцией соответствующих лигандов L с  $[\text{MePdCl}(\text{cod})]$  (cod = циклоокта-1,5-диен) в эфире или  $\text{MX}_2$  в тетрагидрофуране синтезированы комплексы. Приводится состав и структура комплексов со сложными органическими лигандами. Отмечена их высокая активность в олигомеризации этилена.

Резюмируя цикл работ по использованию комплексных соединений с различными органическими лигандами следует отметить, что несмотря на сложность синтезов этих комплексов, они проявляют высокую активность и селективность при олигомеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов и могут быть успешно применяться в синтезе олигомеров, использующихся как полиолефиновые масла, так в синтезе самих длинноцепных олефинов, которые могут использоваться в различных нефтехимических синтезах.

**Использование в качестве катализаторов: ионных жидкостей.** Современные достижения химической науки быстро входят в различные разделы химии, одним из таких достижений последних десятилетий являются ионные жидкости, которые заняли свое прочное место и в катализе. Ряд работ [71-79] посвящены применению ионных жидкостей при олигомеризации олефинов и получении длинноцепных  $\alpha$ -олефинов.

Авторами [71] исследована реакция олигомеризации децена-1 катализируемая ионными жидкостями для приготовления поли- $\alpha$ -олефинов. Экспериментально выявлены условия получения поли- $\alpha$ - $C_nH_{2n+2}$  синтетического масла с кинематической вязкостью  $\sim 40$  мм<sup>2</sup> (100°C). Мольная доля  $AlCl_3$  в ионной жидкости  $> 57$  и температура реакции меньше 60°C. Выявлено протекание побочных реакций, как изомеризация, значительное ускорение которых отмечено при повышении содержания ионных жидкостей. Масло нерастворимо в ионной жидкости, что позволяет их отделять от продуктов реакции без явной дезактивации катализатора. В работе [72] проведена двухфазная димеризация и олигомеризация олефинов фракции  $C_3 - C_4$  в присутствии никель- и кобальтсодержащих каталитических дитиосистем с использованием ионных жидкостей в качестве растворителя. Ионные жидкости обеспечивают существенное повышение производительности катализаторов в сравнении с известными от 25–100 до 120,0–300,0 кг димеров/г металла. Высокая активность сопровождается высокой селективностью процесса и лучшим изомерным составом  $C_6 - C_8$  фракции. Двухфазный режим работы обеспечивает создание новой технологии с возможностью разделения продуктов реакции от катализатора и его повторного использования. В [73] приводятся об олигомеризации изобутена на хлористом алюминии с ионными жидкостями.

Авторы [74] приводят сведения о получении высоковязких поли- $\alpha$ -олефинов с использованием жидкого катализатора. Они проводят тримеризацию, олигомеризацию или полимеризацию  $\alpha$ -олефинов при одновременном введении в зону реакции ионного жидкого катализатора и одновременном выведении продукта, содержащего полиолефины с кинематической вязкостью больше 8 сантистокса, пригодного для использования в качестве смазки или присадки к смазочным маслам. Катализаторный комплекс состоит из галогенида металла (алюминий и галлий) и алкилсодержащей соли аминокислотного галогенида. В работе [75] проведен селективный синтез олигомеров гексена-1 в присутствии ионных жидкостей, как катализаторов, обсуждается механизм образования олигоалкилнафтяных масел.

Авторы [76] провели олигомеризацию гексена-1 в присутствии каталитических систем на основе ионных жидкостей. Хлоралюминатный ионный жидкий катализатор готовили взаимодействием  $AlCl_3$  и различных N- или N,O-содержащих соединений (гидрохлорид диэтилена, гидрохлорид пиперидина, 2,6-бис(морфолилметил)-4-метилфенол) непосредственно в реакторе олигомеризации. Реактор тренировали в токе аргона, затем после охлаждения до комнатной температуры в него вводили компоненты. Получали желтоватую маслянистую жидкость, к которой добавляли модификатор. Модификатор получали взаимодействием  $TiCl_4$  в толуоле и различных стерически затрудненных замещенных фенолов. Выделявшуюся  $HCl$  оставляли в системе, поскольку он образует комплекс с хлористым титаном. Авторы [75,76] приводят обнаруженные закономерности корреляции состава и молекулярной массы олигомеров со строением соединений катализаторного комплекса в ионной жидкости и условиями проведения процесса. В работе [77] приведены сведения по олигомеризации олефинов  $C_7 - C_{10}$  в присутствии новых ионно-жидкостных каталитических систем хлоралюминатного типа. Показана возможность селективного получения продуктов с олигоалкилнафтяной структурой и узким молекулярновесовым распределением ( $M_w/M_n = 1,14-1,2$ ), характеризующихся отсутствием или очень содержанием двойных связей. Установлена возможность регулирования молекулярного веса олигомерных продуктов изменением мольного соотношения компонентов каталитической системы [77].

В работе [79] приведены результаты исследований по олигомеризации децена в присутствии новых хлоралюминатных ионных жидкостей, отличающихся новым составом аминного компонента, а также условиями олигомеризации, физико-химическими и смазывающими свойствами вязких олигодеценовых масел. Показано [78], что синтезированные олигодеценовые базовые масла по своим свойствам находятся на уровне вязких синтетических и нефтяных трансмиссионных масел.

Кислотные ионные жидкости по [79] синтезированы с помощью безводного хлорида алюминия и хлоргидрата триэтиламина с  $AlCl_4^-$  или/и  $Al_2Cl_7^-$  способными катализировать олигомеризацию изобутена. Селективность образования димера и тримера была низкой. Перемена ка-

тионов или анионов в ионных жидкостях практически не влияет на каталитические свойства. Введение в систему иона одновалентной меди, который содержал лиганд со многими центрами, могло уменьшить побочные реакции, как крекинг и повысить селективность по целевым продуктам. Селективность образования диизобутена вместе с триизобутеном составила 60 % при мольном соотношении  $\text{Cu}^+ / [(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}]\text{Cl} = 0,1$  [79].

Следует отметить, что использование ионных жидкостей в сочетании в традиционными хлор-алюминиевыми системы может значительно повысить активность и селективность олигомеризации олефинов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] Гейтс Б., Кетцир Д.Ж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов. – М.: Мир, 1981. – 551 с.
- [2] Цветков О.Н. Поли- $\alpha$ -олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника, 2006. – 197 с.
- [3] Белов Г.П. Тетрамеризация этилена в октен-1 (обзор) // Нефтехимия. – 2012. – Т. 52. – С. 163-178.
- [4] Белов Г.П., Матковский П.Е. Технологии получения высших линейных  $\alpha$ -олефинов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – С. 296-302.
- [5] Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. – Алматы: «Наука» КазССР, 1979. – 364 с.
- [6] Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. Новые катализаторы на основе системы гетерополикислота – цеолит для крекинга парафинов в синтезе длинноцепных  $\alpha$ -олефинов // Катализ в промышленности. – 2010. – № 6. – С. 23-28.
- [7] Шириязданов Р.Р., Давлетшин А.Р., Рахимов М.Н., Хасанов Т.А., Гильмутдинов А.Т., Николаев Е.А. Олигомеризация олефинов  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$  на нанокompозитном кислотнo-активированном  $\text{ZrO}_2$  // Хим. промышленность сегодня. – 2010. – № 12. – С. 32-36.
- [8] Heveling Josef, Nicolaidis Christakis P. Chain-length distributions obtained over nicel (II) –exchanged or impregnated silica-alumina catalysts for the oligomerization of lower alkenes // Catal Lett. -2006. – Vol. 107, N 1-2. – P. 117-121.
- [9] Никулишина И.Е., Ринка Г.М. Исследование поверхностной кислотности гетерогенных катализаторов олигомеризации олефинсодержащих фракции жидких продуктов пиролиза углеводородного сырья // Вопросы химии и хим. технол. – 2011. – № 5. – С. 151-155.
- [10] Пат. 2462310 Россия. Катализатор для олигомеризации альфа олефинов, способ его получения и способ олигомеризации альфа-олефинов // Максимов А.Л., Куликов А.Б., Вилесов А.С., Галкина Е.В., Решетников Д.М., Караханов Э.А. – Оpubл. 27.09.2019.
- [11] Пат. 102005026213 Германия. Способ олигомеризации олефинов // Heidemann Thomos, Bordnagen Andreas. – Оpubл. 14.12.2006.
- [12] Mc Guinness David S., Overeff Matthew, Tooze Robert P., Blann Kevin, Dixon John, Slawin Alexandra M.Z. Ethylene tri- and tetramerization with borate cocatalysts: effects on activity, selectivity and catalyst degradation pathways // Organometallics. – 2007. – 26. – P. 1000-1013.
- [13] Максимов А.Л., Решетников Д.М. Олигомеризация децена-1 с помощью волфрамирoванного оксида циркония // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тезисы докладов. – Т. 4. Химические аспекты современной энергетики и альтернативные энергоносители. – Волгоград: ВолгГТУ, 2011. – С. 211.
- [14] Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в линейные – олефины в присутствии гетерогенизированного цирконийсодержащего комплексного катализатора // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2007. – № 8. – С. 27-32.
- [15] Матковский П.Е., Старцева Г.И., Васильева Л.П., Яруллин Р.С. Олигомеризация децена-1 под действием каталитических систем Al-активатор алюминия –  $\text{RCl}$ ,  $\text{Al-RCl}$  // Высокомолекулярные соединения. – 2008. – Т. 50, № 11. – С. 2001-2015.
- [16] Хасбиуллин И. И., Белов Г.П., Харлампида Х.Э., Вельмс А.И. Олигомеризация этилена на каталитической системе этилгексоноат  $\text{Cr-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ -2,5диметилпиррол в присутствии  $\text{CCl}_4$  // Нефтехимия. – 2011. – Т. 51, № 6. – С. 450.
- [17] Аскеров Х.Г., Азизов А.Г., Алиев Р.В., Ханметов А.А., Ибрагимов Х.Д. Процессы олигомеризации гептена-1 в присутствии каталитического комплекса полученного на основе наноразмерного алюминия и дихлорэтана // Тезисы докладов 10 международной конференции по химии и физикохимии олигомеров. – Волгоград: ВолгГТУ, 2009. – С. 47.
- [18] Павлов И.Г., Белов Г.П., Хасбиуллин И.И., Степухин П.А. Олигомеризация этилена под действием форманатов железа и алюминийорганических соединений // Нефтехимия. – 2013. – Т. 53, № 2. – С. 144.
- [19] Пат. 2406716 Россия. Способ получения линейных альфа-олефинов с улучшенным удалением олигомеров высокого молекулярного веса и реакторная система для его осуществления // Лидже А.Г., Фритц Петер, Бельт Хайнц, Гланц Стефан, Шнайдер Рихард, Али Толал, Ал-Отаиби Султан. – Оpubл. 20.12.2010.
- [20] Zhang Dong-mei, Ding Hong-sheng, Jin shu-yu, Wang Li, Zhao Chun-ming. Олигомеризация гексена-1, катализируемая системой  $\text{TiCl}_4$  –  $\text{AlCl}_3$  // Appl.Chem.Ind. – 2012. – Vol. 41, N 3. – P. 435-437.
- [21] Yang Xiao-ming, Ding Hong-sheng, Lu Fu-qiang, Liu Xiao-yu. Изучение олигомеризации 1-децена с помощью каталитической системы из комплекса хлорида алюминия и бутилового эфира // Appl. Chem. Ind. – 2011. – Vol. 40, N 11. – P. 1922-1924.
- [22] Сендов Н.И., Абдуллаев Я.Х., Гусейнова Г.А., Мустафаев А.М., Асланов А.Ф., Алиев Н.М. Олигомеризация бутан-бутеновых фракций на углеродсодержащих алюмохлоридных катализаторах // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 11. – С. 21-23.
- [23] Пат. 2452567 Россия. Катализатор и способ олигомеризации альфа-олефинов // Горячев Ю.В., Колокольников А.С., Меджибовский А.С. – Оpubл. 10.06.2012.

- [24] Liu Xiao-yu, Ding Hong-sheng, Yang Xiao-ming, Lu Fuqiang. Олигомеризация циклогексена с помощью комплексного катализатора из хлорида алюминия и изопропанола // *Appl.Chem.Ind.* – 2011. – Vol. 40, N 12. – P. 2141-2143.
- [25] Yang Xiaoming, Ding Hongsheng, Lu Fuqiang, Liu Xiaoyu. Олигомеризация 1-децена в присутствии каталитической системы хлорид алюминия циклогексанон // *Process and Petrochem.* – 2012. – Vol. 43, N 3. – С. 56-59.
- [26] Qu Min, Jiang Shan, Yan Shenggang, Li Gangyue. Олигомеризация децена в присутствии катализаторов  $AlCl_3/TiCl_3$  для производства синтетического основного смазочного масла // *Process and Petrochem.* – 2008. – Vol. 39, N 12. – С. 21-24.
- [27] Пат. 7323611 США. Process for producing olefin oligomer. – Опул. 29.01.2008.
- [28] Матковский П.Е., Старцева Г.П., Чуркина В.Я., Васильева Л.П., Яруллин Р.С. Влияние мольного соотношения алкилхлорид алюминий в катализаторах олигомеризации дец-1-ена на фракционный состав продуктов и содержание в них хлора // *Известия РАН. Сер. хим.* – 2008. – № 3. – С. 661-665.
- [29] Пат. 7361623 США. Trimerisation and an oligomerisation of olefins using a chromium based catalyst // John Tomas, Grove Jacobus, Johannes Cronje, Wasserscheid Peter, Mc Guinness David Shane Hess Fiona Millicent, Maumela Hulisani, Morgan David hedly, Bollman Annette. – Опул. 22.04.2008.
- [30] Пат. 7384886 США. Methods of preparation of olefin oligomerization catalyst // Knudsen Ronald D., Kreischer Bruce E., Abbott Ronald G., Bridges Steven D., Baralt Eduarto J. – Опул. 10.06.2008.
- [31] Jabri Amir, Crewdson Patrick, Jambarotta Sandra, Korobkov Iia, Duchateav Robbert. Isolation of a cationic chromic (II+) species in catalytic system for ethylene Tri- and tetramerization // *Organometallics.* – 2006. – T. 25, № 3. – С. 715-718.
- [32] Заявка 1754723 ЕПВ. Single site catalyst systems having a scorpion-like structure // Hillairet Coroline, Michaud Guillaume, Sirol Sabine. – Опул. 21.02.2007.
- [33] Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Карпова Т.Р., Миссенко М.А. Синтез и исследование палладийсодержащих систем на основе смешанных оксидов Al-Zr-B-O<sub>x</sub> как катализаторов гидроолигомеризации бутенов в изоалканы // *Материалы 5 конференции молодых ученых СО РАН, посвящ. М. А. Лаврентьеву.* – Новосибирск, 2007. – С. 111-113.
- [34] Zhang Shu, Jie Suyun, Shi Qisong, Sun Wenhua. Chromium (III) complexes bearing 2-imino-1, 10-phenanthrolines synthesis, molecular structures and ethylene oligomerization and polymerization // *J. Mol. Catal. A.* – 2007. – Vol. 276, N 1-2. – P. 174-183.
- [35] Заявка 102005060376 Германия. Nickel-haltiger Katalysator und verfahren zur oligomerisierung vom olefin / Ludwig Shafen, Heidemann Thomas. – Опул. 21.06.2007.
- [36] Zhang Baojun, Wang Gang, Wang Sihan, Zhang Deshun, Wang Xanji. Каталитическая система на основе  $Cr^{3+}$  для олигомеризации этилена в октен-1 с высокой селективностью // *J. Catal.* – 2007. – T. 28, № 4. – С. 317-320.
- [37] Пат. 2315658 Россия. Каталитические системы для олигомеризации этилена в линейные альфа-олефины // Маатсхапий Б.В., Де Бур Эрик, Йоханнес Мария, Де Зон Ари. – Опул. 27.01.2008.
- [38] Пат. 7161018 США. Soluble late transition metal catalysts for olefin oligomerization // Zhao Baiyi, Berluche Enock, Kacker Smita. – Опул. 03.01.2007.
- [39] Пат. 7161018 США. Fluorination alkoxy-imino catalyst components. Caprentier Jean-Francois, Kiriller Evgueni, Thomas Christophe, Rozavi Abbas, Marguet Nicoklas. – Опул. 27.09.2011.
- [40] Baudier Adrin R, Magna Lionel, Rangheard Claudine, Ponthus Jeremie, Oliver-Bourbigou Helep, Bourbigou Helepe, Braunstein Pierre. Novel catalytic system for ethylene oligomerization: an iron (III) complex with an oxionic N,N,N-ligand // *Organometallics.* – 2011. – Vol. 30, N 10. – P. 2640-2642.
- [41] Ortiz De La Table L., Motas I., Palma P., Alvarez E., Campora J. nickel and palladium complexes with new phosphinito-imine ligands and their application as ethylene oligomerization catalysts // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31, N 3. – P. 1006-1016.
- [42] Wang Jun, Zhang Peng, Chen Shuai, Li Cuiqin, Li Haiyan, Yang Guang. The preparation of dendritic nickel complex and an performance evaluation in the oligomerization of ethylene // *J. Macromol. Sci. A.* – 2013. – Vol. 50, N 2. – P. 163-167.
- [43] Пат. 2467797 Россия. Каталитическая композиция и способ олигомеризации этилена // Алиев Вугар, Аль-Хазми Муххамад Хассан, Моза Фуад, Фритц Петер М, Бельт Хайнц, Вель Анина Мюллер Вольфгамг, Винклер Флориан, Велленхофер Антон, Розенталь Уве, Мюллер Бернд Х., Хапке Марко, Пайлеке Нормен. – Опул. 27.11.2012.
- [44] Шмидт Ф.К., Белых Л.Б., Мягмарсурэн Гонбоогийн, Титов Ю.Ю. Формирование и природа катализаторов на основе фосфиновых комплексов никеля (0), активных в процессах ди- и олигомеризации низших алкенов // *Кинетика и катализ.* – 2010. – T. 51, № 2. – С. 250-258.
- [45] Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Моисеенко М.А., Дроздов В.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Лихолобов В.А., Дуплякин В.К. Оптимизация химического состава и изучение свойств системы  $NiO/B_2O_3-Al_2O_3$  как катализатора олигомеризации этилена // *Кинетика и катализ.* – 2010. – T. 51, № 3. – С. 423-428.
- [46] Мамедалиев Г.А. Синтез высших  $\alpha$ -олефинолигомеризацией этилена на никель-комплексных каталитических системах // *Вопросы химии и хим.технол.* – 2010. – № 1. – С. 23-31.
- [47] Shaikh Y., Gurnham J., Albahily K., Gambarofa S., Sorobkov I. Aminofosfine-based chromium catalysts for selektiv ethylene tetramerization // *Organometallics.* – 2012. – Vol. 31, N 12. –P. 7427-7433.
- [48] Павлов И.С., Белов Г.П., Хасбиуллин И.И., Первов И.Г., Липунов И.Н. Исследование влияние условий на каталитическую активность формазантов железа в реакции олигомеризации олефинов // *Всероссийская научная конференции «Успехи синтеза и комплексообразования». Секция «Орг. хим.».* – М., 2012. – С. 146.
- [49] Wang Xi, Wang Tao, Yang Min, Shen Guanglu, Liu Bingyuan, Yan Weidong. Oligomerization of ethylene catalyzed by nemostikovy and a mastic metallotsen // *Technol. End.* – 2012. – Vol. 28, N 3. – P. 41-45.
- [50] Пат. 2456076 Россия. Композиция катализатора и способ получения линейных альфа-олефинов // Алиев Вигар, Моза Фуад, Аль-Хазми Мохамедд. – Опул. 20.07.2012.

- [51] Braunstein Pierre, Hor T.S. Andy. Highly selective chromium (III+) ethylene trimerization catalysts with [NON] and [NSN] heteroscorpionate ligands // *Organometallics*. – 2008. – N 17. – P. 4277-4279.
- [52] Азизов А.Г., Ханметов А.А., Алиева Р.В., Расулов Ч.К., Кулев Б.В., Ибрагимова М.Дж. Олигомеризация этилена в присутствии -комплексных каталитических систем на основе стерически затрудненных би- и бисфенолятных соединений циркония // *Хим. пробл.* – 2008. – № 3. – С. 448-456.
- [53] Azizov A.H., Khanmetov F.M., Ibragimova M.J. The regularities and mechanism of regulation of molecular weight distribution of ethylene oligomerization products in the presence of Zr-containing metal complex systems // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. – 2008. – № 2. – С. 43-59, 114-115.
- [54] Сараев В.В., Крайковский П.В., Матвеев Д.А., Вильмс А.И. Комплексы одновалентного никеля – прекурсоры катализаторов олигомеризации ненасыщенных углеводородов // *Тезисы докладов*. – Черноголовка: ИПХФ РАН, 2008. – С. 47.
- [55] Пат. 2339604 Россия. Способ получения линейного альфа-олефинового олигомера с использованием теплообменника // Арнолди Петер, Де Бур Эрик Йоханнес Мария, Муне Роберт, Ван Зон Ари, Ангер Фимин Эдвард. – Оpubл. 27.11.2008.
- [56] Khanmetov A.A. Selective oligomerization of ethylene in the narrow fractions of linear  $\alpha$ -olefins in the presence of complex organometallic catalysts // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. – 2007. – № 4. – С. 37-67.
- [57] Пат. 7425661 США. Methods for oligomerizing olefins // David H., Ackerman Lily, Li Robert T., Bei Xiaohong, Kuchta Matthew C., Baussie Tom, Walzer John F(Jr), Diamond Gary, Rix Francis C., Hall Keith A., La Pointe Anne, Longmire James, Murphy Vince, Sun Pu, Verdugo Dawn, Schofer Susan, Dias Eric. – Оpubл. 16.09.2008.
- [58] Пат. 7977269 США. Diimine metal complexes, methods of synthesis and methods of using oligomerization and polymerization // Small Brooke L., Carney Michael. – Оpubл. 12.07.2011.
- [59] Ma Jian-mei, Li Huiping, Hu Zi-zhao, Wu Hao. Изучение олигомеризации децена-1 и использование олигомера в качестве основы смазочного масла // *Chem. Ind.* – 2011. – Т.40, № 6. – С. 557-559.
- [60] Пат. 7371803 США. Каталитическая система на основе -комплекса переходного металла и ее применение для олигомеризации и полимеризации олефинов // Solan Gregory Adam, Davies Christopher James. – Оpubл. 13.05.2008.
- [61] Sun Wen-Hua, Zhang Shu, Zuo Weiwei. Cim. Our variations on iron and cobalt catalysts toward ethylene oligomerization and polymerization // *Acad. Sci. Paris*. – 2008. – Vol. 11, № 3. – С. 3007-3016.
- [62] Mc. Guinness David. Alkene oligomerisation and polymerisation with metal–NHC based catalysts // *Dalton Trans.* – 2009. – N 35. – P. 6915-6923.
- [63] Пат. 7378537 США. olefin oligomerization catalysts and methods of using same // Small Brooke L., Gee Jeffery C. – Оpubл. 27.05.2008.
- [64] Пат. 7994086 США. Lata transition metal catalysts for olefin oligomerizations // Zhao Baiyi, Kacker Smita, Canich Jo Ann Marie. – Оpubл. 09.08.2011.
- [65] Пат. 7989565 США. Polyolefines // Gibson Vernon Charles, Jones David John, Jacobsen Berent, Long Richard James. – Оpubл. 02.08.2011.
- [66] Мамедалиев Г.А. Синтез высших  $\alpha$ -олефинов олигомеризацией этилена на никель-комплексных каталитических системах / *Вопр. Химии и хим. технол.* – 2010. – № 1. – С. 23-31.
- [67] Zhang Min, Zhang Wenjuan, Xiao Tianpengfei, Xiang Jun-Feng, Hao Xiang, Sun Wen-Hua. 2-Ethyl-ketimino-1, 10-phenanthroline iron (II) complexes as highly active catalysts for ethylene oligomerization // *J. Mol. Catal. A*. – 2010. – Vol. 320, N 1-2. – С. 92-96.
- [68] Gori Christian, Beck Nadine, Kleiber Katharina, Alt Helmut G. Iron (III+) complexes with meta-substituted bis (arylimino) pyridine ligands: catalyst predursors for theselectiv oligomerization of ethylene // *J. Mol. Catal. A*. – 2012. N 352. – С. 110-127.
- [69] Пат. 2403973 Россия. Катализатор, способ его получения и способ гидрирования // Носков А.С., Романенко А.В., Симонов П.А., Чумаченко В.А., Машнин А.С. – Оpubл. 20.11.2010.
- [70] Ainooson Michael K, Ojwach Stephen O, Guzei Iliа A., Spencer Lara C., Darkwa James J. Pyrazolyl iron, cobalt, nickel and palladium complexes : synthesis molecular structures and evaluation as ethylene oligomerization catalytc // *J. Organomet. Chem.* – 2011. – Vol. 696, N 8. – P. 1528-1535.
- [71] Zhang Yao, Qinghua, Liu Yinong, Li Ling. Исследование олигомеризации 1-децена катализируемой ионными жидкостями для приготовления поли- $\alpha$ -олефинов / *Process. and Prtrochem.* – 2011. – Т. 42, № 42. – P. 62-65.
- [72] Насиров Ф.А., Асланбейли А.М., Новрузова Ф.М., Азизов А.Г., Джанибеков Н.Ф. Совместная димеризация и олигомеризация олефинов фракции  $C_3$ - $C_4$  в ионных жидкостях с испльзованием никель- и кобальт – содержащих каталитических дитиосистем // *Процессы нефтехимии и нефтепереработки*. – 2008. – № 3-4. – С. 305-316.
- [73] Yang Shuqing, Liu Zhichang, Xu Chunming. Олигомеризация изобутена, катализируемая  $AlCl_3$  ионными жидкостями // *Process and Petrochem.* – 2012. – Vol. 43, N 5. – P. 14-18.
- [74] Пат. 7351780 США. Method for manufacturing high viscosity polyalphaolefines using ionic liquid catalysts // Stern Donald A., Twomey Donald W., Collins J. Barry. – Оpubл. 04.01.2008.
- [75] Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Ibrahimoа M.J. Selective synthesis and the mechanism of the oligo-alkylnapthenic oils by oligomerization of 1-hexene in the presence of ionic-liquid catalysts // *Appl. Catal. A*. – 2010. – Vol. 375, N 1. – P. 70-77.
- [76] Азизов А.Г., Калбалиева Э.С., Алиева Р.В., Бекташи Н.Р., Алиев Б.М. Олигомеризация гексена-1 в присутствии каталитических систем на основе ионных жидкостей // *Нефтехимия*. – 2010. – Т. 50, № 1. – С. 57-65.
- [77] Аскерова Х.Г., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Аскерова А.С. Олигомеризация  $C_7$  и  $C_{10}$  в олигоалкилнафтеновые масла в присутствии ионно-жидкостных каталитических систем // *Нефтепереработка и нефтехимия*. – 2011. – № 11. – С. 61-66.

[78] Азизов А.Г., Азмамедов Н.Г., Аскерова А.С. Синтетические олигодеценовые основы вязких трансмиссионных масел // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2009. – № 8. – С. 18-20.

[79] Yang Shuqing, Liu Zhichang, Xu Chunming. Олигомеризация изобутена в ингибированных ионных жидкостях хлоралюмината // Eng. and Technol. – 2012. – Vol. 28, № 1. – С. 30-36.

## REFERENCES

- [1] Gates B., Ketsir D.Zh., Shuyt G. Chemistry of catalytic processes. M.: Mir, **1981**, 551 p. (in Russ.).
- [2] Tsvetkov O.N. Poli- $\alpha$ -olefine oil: chemistry, technology and application. M.:Tehnika, **2006**, 197 p. (in Russ.).
- [3] Belov G.P. *Neftehimija*, **2012**, 52, 163-178. (in Russ.).
- [4] Belov G.P., Matkovskiy P.E. *Neftehimija*, **2010**, 50, 296–302. (in Russ.).
- [5] Sokolsky D.V. Hydrogenation in solutions «Nauka» KazSSR.–Almaty, **1979**, 364p. (in Russ.).
- [6] Konuspayev S.R., Kadirbekov K.A., Nurbayeva R.K., Sarsekova A.T. *Kataliz v promyshlennosti*. **2010**, 6, 23–28. (in Russ.).
- [7] Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rahimov M.N., Hasanov T.A., Gilmudtinov A.T., Nikolaev E.A. *Him. Promyshlennost' segodnja*, **2010**, 2, 32-36. (in Russ.).
- [8] Heveling Josef, Nicolaides Christakis P. *Catal Lett*, **2006**, 107, 1-2, 117-121. (in Eng.).
- [9] Nikulishina I.E., Rinka G.M. *Voprosy himii i him. Tehnol*, **2011**, 5, 151-155. (in Russ.).
- [10] Pat. 2462310 Russia. Maksimov A.L., Kulikov A.B., Vilesov A.S., Galkina E.V., Reshetnikov D.M., Karahanov J.A.; opubl. 27.09.2019. (in Russ.).
- [11] Pat. 102005026213 Germany. Heidemann Thomos, Bordnagen Andreas.; opubl.14.12.2006. (in Germany).
- [12] Mc Guinness David S., Overeff Matthew, Tooze Robert P., Blann Kevin, Dixon John, Slawin Alexandra M.Z. *Organometallics*, **2007**, 26, 1000-1013. (in Eng.).
- [13] Maksimov A.L., Reshetnikov D.M. *19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts. T.4. Chemical aspects of modern energy and alternative energy*, Volgograd. VSTU, **2011**, P. 211. (in Russ.).
- [14] Hanmetov A.A. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2007**, 8, 27-32. (in Russ.).
- [15] Matkovskiy P.E., Starseva G.I., Vasilyeva L.P., Jarullin R.S. *Vysokomolekuljarnye soedinenija*, **2008**, 50,11, 2001-2015. (in Russ.).
- [16] Hasbiullin I. I., Belov G.P., Harlampidi H.Je., Velms A.I. *Neftehimija*, **2011**, 51,6, 450. (in Russ.).
- [17] Askerov H.G., Azizov A.G., Aliev R.V. *Abstracts of the 10th International Conference on Chemistry and physical chemistry of oligomers*, Volgograd, VSTU, **2009**, P.47. (in Russ.).
- [18] Pavlov I.G., Belov G.P., Hasbiullin I.I., Stepuhin P.A. *Neftehimija*, **2013**, 53, 2,144. (in Russ.).
- [19] Pat. 2406716 Russia. Lice A.G., Peter Fritz, Heinz Belt, Stephen Glanz, Richard Shnaider, Ali Total, Al-Otaibi Sultan. opubl.; 20.12.2010. (in Russ.).
- [20] Zhang Dong-mei, Ding Hong-sheng, Jin shu-yu, Wang Li, Zhao Chun-ming. *Appl.Chem.Ind*, **2012**, 41, 3, 435-437. (in China.).
- [21] Yang Xiao-ming, Ding Hong-sheng, Lu Fu-qiang, Liu Xiao-yu. *Appl.Chem.Ind*, **2011**, 40, 11. 1922-1924. (in China.).
- [22] Sendov N.I., Abdullayev Ya.H., Huseynov G.A., Mustafayev A.M., Aslanov A.F., Aliev N.M. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2010**, 11,21-23. (in Russ.).
- [23] Pat. 2452567 Russia. Goryachev Y.V., Kolokolnikov A.S., Medzhibovskiy A.S. opubl.; 10.06. 2012. (in Russ.).
- [24] Liu Xiao-yu, Ding Hong-sheng, Yang Xiao-ming, Lu Fuqiang. *Appl.Chem.Ind*, **2011**, 40, 12, 2141-2143. (in China.).
- [25] Yang Xiaoming, Ding Hongsheng, Lu Fuqiang, Liu Xiaoyu. *Process and Petrochem*, **2012**. 43, 3, 56-59. (in China.).
- [26] Qu Min, Jiang Shan, Yan Shenggang, Li Gangyue. *Process and Petrochem*, **2008**, 39, 12, 21-24. (in China.).
- [27] Pat. 7323611 USA. opubl.; 29.01.2008. (in Eng.).
- [28] Matkovskiy P.E., Startseva G.P., Churkina V.Ja., Vasilyeva L.P., Yarullin R.S. *Izvestija RAN. Ser. Him*, **2008**, 3, 661-665. (in Russ.).
- [29] Pat. 7361623 USA. John Tomas, Grove Jacobus, Johannes Cronje, Wasserscheid Peter, Mc Guinness David Shane Hess Fiona Millicent, Maumela Hulisani, Morgan David hedly, Bollman Annette. opubl.; 22.04.2008. (in Eng.).
- [30] Pat. 7384886 USA. Knudsen Ronald D., Kreischer Bruce E., Abbott Ronald G., Bridges Steven D., Baralt Eduardo J. opubl.; 10.06.2008. (in Eng.).
- [31] Jabri Amir, Crewdson Patrick, Jambarotta Sandra, Korobkov Ilia, Duchateav Robbert. *Organometallics*, **2006**, 25, 3, 715-718. (in Eng.).
- [32] Zajavka 1754723 EPV. Hillairet Coroline, Michaud Guillaume, Sirol Sabine.opubl.; 21.02.2007. (in Eng.).
- [33] Lavrenov A.V., Buluchevsky E.A., Karpova T.R., Missenko M.A. *Proceedings 5 Conference of Young Scientists of the SB RAS, is dedicated, MA Lavrentiev*, Novosibirsk, **2007**, 111-113(in Russ.).
- [34] Zhang Shu, Jie Suyun, Shi Qisong, Sun Wenhua. *J. Mol. Catal. A*, **2007**, 276, 1-2. 174-183. (in Eng.).
- [35] Zajavka 102005060376 Germany. Ludwig Shafen, Heidemann Thomas. opubl.; 21.06.2007. (in Germany).
- [36] Zhang Baojun, Wang Gang, Wang Sihan, Zhang Deshun, Wang Xanji. *J.Catal*, **2007**, 28, 4, 317-320. (in Eng.).
- [37] Pat. 2315658 Russia. Maatshappy B.V., De Boer Eric, Johannes Maria, De Zon Ari.; opubl. 27.01.2008. (in Russ.).
- [38] Pat. 7161018 USA. Zhao Baiyi, Berluche Enock, Kacker Smita.; opubl. 03.01.2007. (in Eng.).
- [39] Pat. 7161018 USA. Caprentier Jean-Francios, Kiriller Evgueni, Thomas Christophe, Rozavi Abbas, Marguet Nicoklas.; opubl. 27.09.2011. (in Eng.).
- [40] Baudier Adrin R, Magna Lionel, Rangheard Claudine, Ponthus Jeremie, Oliver-Bourbigou Helep, Bourbigou Helepe, Braunstein Pierre. *Organometallics*, **2011**. 30, 10, 2640-2642. (in Eng.).
- [41] Ortiz De La Table L., Motas I., Palma P., Alvarez E., Campora J. *Organometallics*, **2012**, 31,3, 1006-1016. (in Eng.).
- [42] Wang Jun, Zhang Peng, Chen Shuai, Li Cuiqin, Li Haiyan, Yang Guang. *J. Macromol. Sci. A*, **2013**, 50, 2, 163-167. (in Eng.).



- [43] Pat. 2467797 Russia. Aliyev Vugar, Al-Hazmi Muhammad Hassan, Fuad Moza, Fritz Peter M, Belt Heinz, Vel Anina Muller Volfgang, Florian Winkler, Vellenhofer Anton, Uwe Rosenthal, Bernd H. Müller, Marko Hapke, Payleke.; opubl. 27.11.2012. (in Russ.).
- [44] Shmidt F.K., White L.B., Myagmarsuren Gonboogiyn, Titov Y.Y. *Kinetika i kataliz*, **2010**, 51, 2, 250-258. (in Russ.).
- [45] Lavrenov A.V., Buluchevsky E.A., Moiseenko M.A., Drozdov V.A., Arbuzov A.B., Gulyaev T.I., Likholobov V.A., Duplyakin V.K. *Kinetika i kataliz*, **2010**, 51,3, 423-428. (in Russ.).
- [46] Mammedaliyev G.A. *Voprosy himii i him.tehnol*, **2010**, 1, 23-31. (in Russ.).
- [47] Shaikh Y., Gurnham J., Albahily K., Gambarofta S., Sorobkov I. *Organometallics*, **2012**,31, 12, 7427-7433. (in Eng.).
- [48] Pavlov I.S., Belov G.P., Hasbiullin I.I., Pervov I.G., Lipunov I.N. *All-Russia Scientific Conference "Progress of synthesis and complex." Section "Org. Chem." Moscow.*, **2012**, P.146. (in Russ.).
- [49] Wang Xi, Wang Tao, Yang Min, Shen Guanglu, Liu Bingyuan, Yan Weidong. *Technol. End*, **2012**, 28, 3, 41-45. (in Eng.).
- [50] Pat. 2456076 Russia. Aliyev Vigar, Moza Fuad, Al-Hazmi Mohamedd.; opubl. 20.07.2012. (in Russ.).
- [51] Braunstein Pierre, Hor T.S. Andy. *Organometallics*, **2008**, 17, 4277-4279. (in Eng.).
- [52] Azizov A.G., Hanmetov A.A., Aliyeva R.V., Rasulov Ch.K., Kulev B.V., Ibragimova M.Dzh. *Him. Probl*, **2008**, 3, 448-456. (in Russ.).
- [53] Azizov A.H., Khanmetov F.M., Ibragimova M.J. *Processy neftehimii i neftepererabotki*, **2008**, 2, 43-59, 114-115. (in Eng.).
- [54] Saraev V.V., Kraykovsky P.V., Matveev D.A., Wilms A.I. *Abstracts*, Chernogolovka. IPCP, 2008. P.47. (in Russ.).
- [55] Pat. 2339604 Russia. Arnold Peter, De Boer Eric Johannes Maria, Mune Robert, Van Zon Ari, Unger Fimin Edward.; opubl. 27.11.2008. (in Russ.).
- [56] Khanmetov A.A. *Processy neftehimii i neftepererabotki*. **2007**, 4. 37-67. (in Eng.).
- [57] Pat. 7425661 USA. David H., Ackerman Lily, Li Robert T., Bei Xiaohong, Kuchta Matthew C., Baussie Tom, Walzer John F(Jr), Diamond Gary, Rix Francis C., Hall Keith A., La Pointe Anne, Longmire James, Murphy Vince, Sun Pu, Verdugo Dawn, Schofer Susan, Dias Eric.; opubl. 16.09.2008. (in Eng.).
- [58] Pat. 7977269 USA. Small Brooke L., Carney Michael.; opubl. 12.07.2011. (in Eng.).
- [59] Ma Jian-mei, Li Huiping, Hu Zi-zhao, Wu Hao. *Chem. Ind*, **2011**, 40, 6, 557-559. (in Eng.).
- [60] Pat. 7371803 USA. Solan Gregory Adam, Davies Christopher James.; opubl. 13.05.2008. (in Eng.).
- [61] Sun Wen-Hua, Zhang Shu, Zuo Weiwei. *Cim. Acad. Sci. Paris*, **2008**, 11, 3, 3007-3016. (in Eng.).
- [62] Mc. Guinness David. *Dalton Trans*, **2009**, 35, 6915-6923. (in Eng.).
- [63] Pat. 7378537 USA. Small Brooke L., Gee Jeffery C.; opubl. 27.05.2008. (in Eng.).
- [64] Pat. 7994086 USA. Zhao Baiyi, Kacker Smita, Canich Jo Ann Marie.; opubl. 09.08.2011. (in Eng.).
- [65] Pat. 7989565 USA. Gibson Vernon Charles, Jones David John, Jacobsen Berent, Long Richard James.; opubl. 02.08.2011. (in Eng.).
- [66] Mammedaliyev G.A. *Vopr. Himii i him. Tehnol*, 2010, 1, 23-31. (in Russ.).
- [67] Zhang Min, Zhang Wenjuan, Xiao Tianpengfei, Xiang Jun-Feng, Hao Xiang, Sun Wen-Hua. *J. Mol. Catal. A*. **2010**, 320, 1-2, 92-96. (in Eng.).
- [68] Gorl Christion, Beck Nadine, Kleiber Katharina, Alt Helmut G. *J.Mol.Catal. A*, **2012**, 352, 110-127. (in Eng.).
- [69] Pat. 2403973 Russia. Noskov A.S., Romanenko A.V., Simonov P.A., Chumachenko V.A., Mashnin A.S.; opubl. 20.11.2010. (in Russ.).
- [70] Ainooson Michael K, Ojwach Stephen O, Guzei Ilia A., Spencer Lara C., Darkwa James J. *J. Organomet. Chem*, **2011**. 696, 8, 1528-1535. (in Eng.).
- [71] Zhang Yao, Qinghua, Liu Yinong, Li Ling. *Process. And Prtrochem*, **2011**, 42, 42, 62-65. (in China.).
- [72] Nasirov F.A., Aslanbeyli A.M., Novruzov F.M., Azizov A.G. *Processy neftehimii i neftepererabotki*, **2008**, 3-4, 305-316. (in Russ.).
- [73] Yang Shuqing, Liu Zhichang, Xu Chunming.. *Process and Petrochem*, **2012**, 43, 5, 14-18. (in China.).
- [74] Pat. 7351780 USA. Stern Donald A., Twomey Donald W., Collins J. Barry.; opubl. 04.01.2008. (in Eng.).
- [75] Azizov A.H., Aliyeva R.V., Kalbaliyeva E.S., Ibragimova M.J. *Appl. Catal. A*, **2010**, 375, 1, 70-77 (in Eng.).
- [76] Azizov A.G., Kalbaliyeva E.S., Aliyev R.V., Bektashi N.R., Aliev B.M.. *Neftehimija*, **2010**, 50, 1, 57-65. (in Russ.).
- [77] Askerova H.G., Azizov A.G., Aliyeva R.V., Askerov A.S. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2011**, 11, 61-66. (in Russ.).
- [78] Azizov A.G., Azmamedov N.G., Askerov A.S. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2009**, 8, 18-20. (in Russ.).
- [79] Yang Shuqing, Liu Zhichang, Xu Chunming. *Eng. and Technol*, **2012**, 28, 1, 30-36. (in China.).

## ПОЛИОЛЕФИНДИ ЖАҒАР МАЙЛАРДЫ АЛУДА ОЛЕФИНДЕРДІ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯЛАУ КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯСЫ. (Шолу-1)

С.Р. Конуспаев<sup>1</sup>, Р.К. Нурбаева<sup>2</sup>, А.А.Журтбаева<sup>1</sup>

әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан  
әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Ғылыми технологиялық паркі, Алматы, Қазақстан

**Тірек сөздер:** олигомеризациялау, олефин, катализатор, ұзын тізбекті  $\alpha$ -олефин, базалық май.

**Аннотация.** Шолуда қазіргі кездегі полиолефинді майлар мен ұзын тізбекті  $\alpha$ -олефиндер алу үдерістерінде жүретін олефиндерді олигомеризациялау жағдайлары қарастырылған. Катализатор қатысында табиғи минералдар, саздар, алюминий хлориді, алюмоорганикалық қосылыстары, гомогенді және гетерогенді фазадағы комплексті қосылыстары мен ионды ерітінділері алынды.

Поступила 21.06.2016 г.

## **Publication Ethics and Publication Malpractice in the journals of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan**

For information on Ethics in publishing and Ethical guidelines for journal publication see <http://www.elsevier.com/publishingethics> and <http://www.elsevier.com/journal-authors/ethics>.

Submission of an article to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan implies that the described work has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis or as an electronic preprint, see <http://www.elsevier.com/postingpolicy>), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and tacitly or explicitly by the responsible authorities where the work was carried out, and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, including electronically without the written consent of the copyright-holder. In particular, translations into English of papers already published in another language are not accepted.

No other forms of scientific misconduct are allowed, such as plagiarism, falsification, fraudulent data, incorrect interpretation of other works, incorrect citations, etc. The National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan follows the Code of Conduct of the Committee on Publication Ethics (COPE), and follows the COPE Flowcharts for Resolving Cases of Suspected Misconduct ([http://publicationethics.org/files/u2/New\\_Code.pdf](http://publicationethics.org/files/u2/New_Code.pdf)). To verify originality, your article may be checked by the Cross Check originality detection service <http://www.elsevier.com/editors/plagdetect>.

The authors are obliged to participate in peer review process and be ready to provide corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. All authors of a paper should have significantly contributed to the research.

The reviewers should provide objective judgments and should point out relevant published works which are not yet cited. Reviewed articles should be treated confidentially. The reviewers will be chosen in such a way that there is no conflict of interests with respect to the research, the authors and/or the research funders.

The editors have complete responsibility and authority to reject or accept a paper, and they will only accept a paper when reasonably certain. They will preserve anonymity of reviewers and promote publication of corrections, clarifications, retractions and apologies when needed. The acceptance of a paper automatically implies the copyright transfer to the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan.

The Editorial Board of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan will monitor and safeguard publishing ethics.

Правила оформления статьи для публикации в журнале смотреть на сайте:

[www.nauka-nanrk.kz](http://www.nauka-nanrk.kz)

<http://www.bulletin-science.kz/index.php/ru/>

Редакторы *М. С. Ахметова, Д. С. Аленов*  
Верстка на компьютере *Д. Н. Калкабековой*

Подписано в печать 07.07.2016.  
Формат 60x881/8. Бумага офсетная. Печать – ризограф.  
17,4 п.л. Тираж 2000. Заказ 4.