

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 сельскохозяйств. 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 сельскохозяйств. 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 **Моход 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

**TRIGGERS AND TECHNOLOGY OF OLEFIN OLIGOMERIZATION
IN THE PREPARATION OF POLYOLEFIN LUBRICANTS.
(Overview-2)****S. R. Konuspayev¹, R. K. Nurbayeva², A. A. Zhurtbaeva¹**¹Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,²Scientific Technology Park of Al-Farabi National University, Almaty, Kazakhstan.

E-mail: srkonuspayev@mail.ru; nurbaeva_rk@mail.ru; zhurtbaeva@inbox.ru

Key words: oligomerization, olefin, zeolite, catalyst, long chain α -olefin, base oil.

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 α -olefins. The first part is devoted use as catalysts: natural minerals and clays; aluminum chloride and organoaluminum compounds; complex compounds in homogeneous and heterogeneous phases; ionic liquids. In the second part of the review areas use as catalysts are considered: zeolites; heteropolyacids and superacids; various technologies on the known catalysts; synthesis of oils and oily connections.

УДК 665.642:547.21:547.313:541.64

**КАТАЛИЗАТОРЫ И ТЕХНОЛОГИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ
ОЛЕФИНОВ В ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИОЛЕФИНОВЫХ
СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ. (Обзор-2)****С. Р. Конуспаев¹, Р. К. Нурбаева², А. А. Журтбаева¹**¹Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан,²Научно-технологический парк КазНУ им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан

Ключевые слова: олигомеризация, олефин, цеолит, катализатор, длинноцепный α -олефин, базовая масла.

Аннотация. В обзоре рассмотрено нынешнее состояние работ в области олигомеризации олефинов, на которых проводятся процессы олигомеризации при получении полиолефиновых масел и длинноцепных α -олефинов. Первая часть посвящена использованию в качестве катализаторов: природных минералов и глин; хлористого алюминия и алюмоорганических соединений; комплексных соединений в гомогенной и гетерогенной фазах; ионных жидкостей. Во второй части обзора рассмотрены области использования в качестве катализаторов: цеолитов; гетерополикислот и суперкислот; различные технологии на известных катализаторах; синтез масел и маслянистых соединений.

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 α -олефинов. Имеющиеся в литературе сведения можно условно разделить по следующим группам. Использование в качестве катализаторов: цеолитов [1-16]; гетерополикислот и суперкислот [17-22]; различные технологии на известных катализаторах [23-45]; синтез масел и маслянистых соединений [46-56].

Использование в качестве катализаторов: цеолитов. Цеолиты в последние годы, благодаря их высокой термостабильности, высокой кислотной активности стали широко применяться в различных областях химической промышленности и олигомеризация олефинов не стала исключением. В серии работ [1-16] для олигомеризации этилена и других олефинов используются цеолиты. Авторы [1] исследовали превращения легких олефинов на цеолитах ZSM-5. В работе [2] изложены результаты термодинамического анализа процесса олигомеризации бутан-бутиленовой фракции каталитического крекинга на цеолитах семейства пентасилов в высокооктановые компоненты бензина.

Авторы [3] приводят сведения о изомеризации и олигомеризации гексена-1 в присутствии катализатора типа ZSM-5 в суб- и сверхкритических условиях при температуре 220–250°C и давлении 10–70 бар. Активность катализатора и селективность процесса зависят от технических условий. Конверсия гексена-1 в присутствии слоя катализатора массой 10 г составляет 83–99 %, повышение температуры и давления приводят к повышению селективности олигомеризации. Количество кокса, образующегося на катализаторе при 235°C и давлении 40 бар, составляет 18,8–10,4 %. Кокс образуется в основном на наружной поверхности кристаллов цеолита и накапливается по мере его эксплуатации, снижая активность катализатора.

В обзорной статье [4] представлены данные по олигомеризации изобутилена на твердых кислотных катализаторах шести типов: твердая фосфорная кислота, оксиды и смешанные оксиды, цеолиты, смолы, сульфаты на носителе и твердый кислый катализатор. Проанализированы особенности различных катализаторов при олигомеризации изобутилена. Проведено сравнение преимуществ и существующих проблем в их использовании, указаны следующие проблемы: установление корреляции между кислотными свойствами катализатора и селективностью, продление времени жизни катализатора и разработка способов его регенерации. В работе [5] проведено теоретическое изучение реакции олигомеризации этилена влияние ограничения внутренней структуры. Показано, что активность и селективность находящиеся в ограниченном пространстве титанового катализатора в процессе олигомеризации этилена может быть существенно повышена.

Авторы [6-8, 57] провели серию исследований олигомеризации на цеолитах. Так олигомеризация α -олефинов $C_8 - C_{12}$ в [6] установлено, что конверсия α -олефинов $C_8 - C_{12}$ в присутствии 10–20 % массовых широкопористых цеолитов при 150–180°C достигает 96–100%. Активность катализаторов определяется структурным типом цеолита, природой и концентрацией обменного катиона, условиями термообработки и реакционными условиями. Наиболее активны в олигомеризации цеолитные катализаторы, обладающие высокой концентрацией сильных кислотных центров. Изменение параметров пористой структуры позволяет регулировать молекулярно-массовое распределение образующихся олигомеров. В присутствии микропористых цеолитов основными продуктами являются олигомеры с числом мономерных звеньев 2–3, микропористых число мономеров 2–5. В работе [8] проведена олигомеризация линейных α -олефинов $C_8 - C_{12}$ на цеолитах с получением поли- α -олефинов, являющихся синтетическими базовыми маслами. В работе [57] проведена олигомеризация стирола на различных цеолитах. На цеолите ZSM-12 олигомеризация стирола как в растворителе хлорбензоле, так и без него, протекает с высокой конверсией 98–100 % и селективностью образования димеров 82 %. Основные продукты олигомеризации на цеолите Beta – димеры 70–80 %, преимущественно линейный изомер транс-1,3-дифенилбутен-1. Под действием менее активного цеолита Y из стирола образуется смесь олигомеров с преобладанием димеров 53–60 %, в хлорбензоле димеров и тримеров 60–80 % в массе. Авторы работы [57] олигомеризацию проводили в периодическом изотермическом реакторе при 80–120°C в присутствии 5–30 % цеолитного катализатора в среде хлорбензола, концентрация стирола от 0,88 до 8,8 моль/л. В работе [57] показано, что концентрация брэнстедовских кислотных центров максимальна в цеолите Y. В цеолитах Beta и ZSM концентрация кислых центров меньше, но они сильнее. Концентрация люсовских кислотных центров в цеолите Beta выше. В работе [12] проведена олигомеризация циклогексена, на тех же цеолитах, что в работе [57]. Реакцию проводили в автоклаве при 80 – 200°C, в присутствии цеолитов основным продуктом являются димеры 87,4–100 %. Наиболее селективным в образовании димера является HZSM-12, где активность образования димера достигает 100 % при 120°C, в тех же условиях селективность на HY 75 – 82 % и на HBeta 93–95 %.

Авторы [8] приводят сведения об олигомеризации бутена-1 на цеолите HZSM-5. В работе [9, 11] приведены сведения об отравлении азотом и серой в процессе олигомеризации алкенолов на мезоструктурированных алюмосиликатах (Al – MTS, Al – MCM-41) и нанокристаллите H – HZSM-5. Олигомеризация этилена на никельсодержащих dealюминированных цеолите Y проведена в работе [10].

В работе [13] проведена селективная олигомеризация изобутена на мезопористом катализаторе. Изучена олигомеризация изобутана на мезоструктурированном алюмосиликате, полученном из протоцеолитных прекурсоров имеющими высокую стойкость к гидролизу. Степень конверсии составляет 80 % при температуре 60°C и зависит от исходного соотношения изобутен:бутан и объемной скорости подачи. Селективность выхода димера (C₈) и тримера (C₁₂) олефина легко регулируется изменением состава исходной смеси. Высокомолекулярные олигомеры не образуются во всех случаях, проведено сравнение использованных цеолитов.

Авторами [14] проведена конверсия гептена на кислотных цеолитах при температурах 300, 400 и 450°C в реакторе со стационарным псевдоожиженным слоем. На кислотных катализаторах протекают реакции олигомеризации, крекинга, изомеризации и переноса водорода. В работе [15] предлагается способ приготовления катализатора на основе модифицированного цеолита с порами малых размеров с диаметром отверстий меньше 7 ангстрем для использования его в олигомеризации легких олефиновых фракций. Этот катализатор повышает выход дизельных фракций при олигомеризации олефиновых фракций с 2–12 атомов углерода. Приведены примеры его использования, механизма действия активного центра авторы [15] не обсуждают. В работе [16] патентуется процесс получения смеси линейных олефиновых углеводородов, включающий стадию контактирования низшего олефинового сырья, содержащего C₃ – C₆ низших олефинов, в присутствии воды и в условиях олигомеризации с катализатором, содержащим дезактивированную поверхность цеолита ZSM-23. Полученная смесь линейных олефиновых фракций характеризуется наличием метильных и 4 пропильных разветвлений, что показано методом ¹³C – ЯМР.

Подводя итог публикациям по использованию цеолитных катализаторов для олигомеризации низших олефинов и получению длинноцепных α-олефинов хотелось бы отметить, что температуры олигомеризации на цеолитных катализаторах слишком высокие для получения нужных олигомеров с одной стороны, с другой стороны для активации цеолитов, как твердых кислот, температуры олигомеризации слишком низкие и сила твердой кислоты не может полностью проявиться. Очевидно, что успешного применения нужны новые исследования на стыке цеолитных катализаторов с металлокомплексными катализаторами.

Использование в качестве катализаторов: гетерополиоксид и супероксид. В серии работ [17-22] в качестве катализаторов олигомеризации олефинов использованы новые классы соединений, синтезированных в последние десятилетия, как гетерополиоксиды и супероксиды.

Авторы [17, 18] для олигомеризации олефинов использовали супероксиды. На твердых супероксидных катализаторах исследованы олигомеризации гексена-1, циклогексена и изобутилена. Гексен-1 под действием сульфатированного оксида олова (SO₄/SnO₂) и фторированного оксида алюминия (F/Al₂O₃) уже при комнатной температуре количественно превращается в смесь изомеров C₆, димеров C₁₂ и тримеров C₁₈. Фторированный оксид олова (F/SnO₂) в данной реакции проявил незначительную активность, а катализаторы F/ZrO₂ и F/TiO₂ оказались неактивными. Циклогексен представляет собой труднодимеризующийся олефин. Тем не менее он на катализаторе SO₄/SnO₂ превращается в димер (1-циклогексилциклогексен) с выходом 43 %, а в случае применения F/Al₂O₃ выход димера 29 %. Димеризация изобутилена может вызывать промышленный интерес, поскольку образуются изооктены, который легко гидрируется в изооктан – основной углеводород бензина. Конверсия изобутилена достигает 93 % при 50°C в течение первых двух часов.

В работе [19] исследована олигомеризация бутан-бутиленовой фракции на супероксидных катализаторах на основе сульфатированного оксида циркония, смешанных гетерополиоксидов и наноразмерного порошка никеля на кислотно-активированный монтмориллонит.

В работах [20-22] для олигомеризации олефинов использованы различные гетерополиоксиды. Авторы [20] оценили каталитическое действие H₃SiW₁₂O₄₀/SiO₂ в преимущественной олигомеризации изобутена в смеси с бутена-1 (1:1) и показали его превосходство перед типичными твердыми кислотами. Исследовано влияние количества H₄SiW₁₂O₄₀ на активность и селективность олигоме-

ризации, а также влияние температуры и распределение продуктов. Обсуждается влияние температуры на активность и селективность. Авторы [21] провели олигомеризацию децена-1 с помощью вольфрамированного оксида циркония и показали, что катализаторы на основе вольфрамированного оксида циркония при олигомеризации децена-1 образуют димеры и тримеры. Авторы отмечают, что в последнее время большое внимание привлекают к себе каталитические системы на основе твердых суперкислот. Благодаря высокой активности в сравнении с существующими промышленными катализаторами, а также простоте отделения от реакционной смеси, каталитические системы на основе твердых суперкислот являются перспективными для дальнейших исследований. Катализаторы на основе вольфрамированного оксида циркония показали высокую активность в процессах олигомеризации олефинов и гидроизомеризации линейных углеводородов. Авторы [21] утверждают, что они разработали новый метод получения вольфрамированного оксида циркония.

В патенте [22] защищена каталитическая композиция, состоящая из гетерополикислоты, галогенида цинка и носителя. Композиция позволяет изомеризовать и олигомеризовать C_5 – олефины доля промежуточных продуктов, содержащих больше 10 углеродных атомов.

Несмотря на ограниченное число работ по использованию гетерополикислот и суперкислот для олигомеризации олефинов, это направление является очень перспективным и надо внимательно следить за публикациями.

Использование в качестве катализаторов: различные технологии на известных катализаторах. В цикле работ [23–45] группированы данные по олигомеризации олефинов с упором на технологические особенности проведения процессов. Так авторы [23] получение линейных α -олефинов олигомеризацией этилена разделили на несколько стадий: олигомеризация этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора; перенос выходящего из реактора жидкого органического потока, содержащего растворитель, Катализатор, растворенный этилен и линейный α -олефин в секцию деактивации катализатора; деактивации катализатора промыванием выходящего потока водно-щелочным раствором с образованием водной фазы; разделение водной и органической со стадии промывки; подачу насыщенной органической фазы в дистилляционную колонну; дистилляцию насыщенной водой органической фазы с направлением воды в верхнюю часть дистилляционной колонны и конденсацией ф\`воды вместе с легкими линейными олефинами; разделение дистиллированной органической и водной фаз в разделителе. Использование настоящей технологии позволяет снизить затраты и уменьшить количество производственных отходов.

Авторы [24] предлагают комплексные технологические схемы переработки нефтезаводских газов, содержащих в своем составе фракции углеводородов $C_3 - C_4$, в высокооктановые компоненты бензинов комбинацией процессов этерификации, олигомеризации, алкилирования, изомеризации и дегидрирования в составе НПЗ и нефтехимических комплексов. Для процессов алкилирования и олигомеризации предлагаются твердокислотные катализаторы на основе модифицированных цеолитов типа Y и ZSM. В патенте [25] предлагается способ получения линейных α -олефинов олигомеризацией этилена в присутствии органического растворителя и катализатора. Фракцию C_{10+} α -олефина, загрязненную ароматическими C_{9+} -соединениями, выделяют из главного потока продукта и переводят в конверсионный реактор, где C_{10+} α -олефины и ароматические C_{9+} компоненты реагируют в присутствии катализатора алкилирования Фриделя-Крафтса с образованием ароматических C_{13+} -соединений, и полученные ароматические C_{19} -соединения отделяют от непрореагировавших C_{10+} - α -олефинов в конверсионном реакторе или после него. Предлагаемый способ позволяет легко удалять побочные продукты.

В патенте [26] олигомеризация этилена включает несколько стадий: олигомеризацию этилена в реакторе в присутствии растворителя композицию катализатора; выпуск из реактора потока продукта, содержащего композицию катализатора; дезактивацию и экстрагирование композицию катализатора полярной фазой в динамическом смесителе, содержащем ротор и статор, включающие концентрические рабочие кольца, которые прорезаны или высверлены в радиальном направлении, причем кольцевой зазор находится в диапазоне от 0,1 до 5 мм. Приводятся преимущества данного способа. В работе [27] предлагается реакторная система с устройством охлаждения для олигомеризации этилена, где также приводятся технологические особенности проведения процесса. Авторы [28] приводят комбинированные результаты моделирование для разработки катализаторов эпоксидирования олефинов с длинной цепью в жирные эфиры.

В работе [30] предлагается метод получения линейных α -олефинов олигомеризацией этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора, в которой продукт реакции, содержащий непрореагировавший этилен и легкие линейные олефины выгружают из реактора и подают в устройство прямого охлаждения для разделения продукта реакции на газовую и жидкую фазы, где накапливаются α -олефины. В работе [31] предлагаются методы удаления олигомеров с высокой молекулярной массой, и реакторная система для проведения олигомеризации этилена. Подробно описана технологическая процедура проведения процесса и отделения олигомеров с высоким молекулярным весом.

В работе [32] предлагается способ олигомеризации *n*-бутенов, состоящий из следующих стадий: подача водорода и потока смеси C_4 , содержащего диметиловый эфир, бутadiен, *n*-бутены и органические соединения серы в первый реактор с дистилляционной колонной, содержащей слой катализатора гидрирования; контактированием потока с указанным катализатором гидрирования и селективное гидрирование части указанных бутadiенов и фракционированием полученной смеси диметилового эфира и смеси C_4 в указанном слое катализатора гидрирования; удаление части указанного диметилового эфира из реактора с дистилляционной колонной как головного продукта; удаление смеси C_4 из реактора с дистилляционной колонной, как кубового продукта, причем кубовый продукт имеет более низкое содержание диметилового эфира и бутadiена; подачу кубового продукта в реактор с неподвижным слоем, содержащий хемосорбированный катализатор, который селективно адсорбирует органические соединения серы, тем самым удаляя часть органического соединения серы; извлечение потока, выходящего из реактора с неподвижным слоем, в качестве потока C_4 , содержащих в нем олигомеров.

Авторы [33, 34] провели математическое моделирование реакторной системы для проведения реакции олигомеризации фракции CS пиролиза бензина. Пиролиз бензина в толуоле под давлением на каталитической системе $Al(C_2H_5)_2Cl:TiCl_4$. По результатам моделирования установлено, что высокая степень превращения будет достигаться в реакторе с большим диаметром. В работе [34] проведено моделирование олигомеризации фракции C_9 пиролиза прямогонного бензина.

В работе авторов [35] проведен синтез олигомеров и соолигомеров регулируемой массы, проведенное методом радикальной и ионно-жидкостной олигомеризации. Авторы [36] приводят сведения о влиянии сокатализаторов в избирательной олигомеризации. Изучено влияние на тримеризацию, тетрамеризацию и теломеризацию этилена состава катализаторной системы. В работе [37] приведена установка для получения линейных α -олефинов, приведены особенности технологического оформления процесса. Авторами [38] разработан способ олигомеризации $C_2 - C_6$ олефинов путем подачи в реакционную систему, состоящую из одного или нескольких реакторов, олефинсодержащего сырья и проведение олигомеризации в присутствии гетерогенного катализатора. Отвод из реактора потока, содержащего олигомеры (33–65%), непревращенные олефины и насыщенные углеводороды, дальнейшее разделение потока на 2 части: первую часть, содержащую олигомеры, используют как целевой продукт; вторую часть, содержащую непрореагировавший олефин и предельные углеводороды, возвращают на олигомеризацию. В работе [39] однокомпонентный катализатор тримеризации и полимеризации этилена. Олигомеризацией этилена авторы [40] предлагают получать линейные α -олефины в несколько стадий: олигомеризация этилена в реакторе в присутствии растворителя и катализатора; выделение паров органической жидкости из реактора, содержащего растворитель, катализатор, растворенный этилен и линейный α -олефин для отделения дезактивированного катализатора; дезактивация катализатора промывкой выходящего потока водой; разделение органического и водного слоя; подача органического слоя на дистилляцию; разгонка органического слоя на фракции.

В работе [41] предложен метод дезактивации и удаления каталитических композиций в олигомеризации этилена, суть которого сводится к разложению катализаторного комплекса после реакции и отделению от олигомеров сочетанием различных технологических приемов с выявлением наиболее оптимального пути. Аналогично в патенте [42] защищены технологические приемы олигомеризации олефинов $C_2 - C_{12}$, также после реакции катализаторный комплекс гидратируется и отделяется в водном слое от олигомеров, которые остаются в органической фазе.

Авторы [43] исследовали олигомеризацию пропилена и пропиленовой фракции с целью получения основ белых масел, катализатор на базе хлористого алюминия. Авторы [44] предлагают

октена-1 высокой чистоты из промышленных фракций α -олефинов методами олигомеризации и этерификации. Содержание винилиденовых изомеров в октене-1 снижено до 0,09 %. Авторы [45] предлагают очистку бутена-1 полимеризационной чистоты. Селективная олигомеризация 1,3-бутадиена в присутствии *n*-бутиллития или гидрированием на алюмопалладиевом катализаторе дает возможность очистить бутен-1 от следов диенов, приведены закономерности этого процесса и его зависимость от различных факторов.

Резюмируя данные [23-45] следует заметить, что основе многих технологий лежат каталитические системы на основе комплексных соединений, которые представлены в разделе комплексные катализаторы. Особенность их заключается в том, что они находятся в сочетании с хлористым алюминием и его производными. При взаимодействии с водой и водными щелочами, они разлагаются и переходят в водную фазу и легко отделяются от олигомеров, которые не растворяются в воде и остаются в органической фазе. Слабым местом этих катализаторов является то, что они одноразовые, поэтому для создания блочно-модульных технологий необходимы катализаторы, которые могли бы работать длительное время в режиме реакция – регенерация.

Использование в качестве катализаторов: синтез масел и маслянистых соединений. В следующей группе работ [46-56] подобрана по близости к смазочным маслам, точнее поли- α -олефиновым базовым маслам. Авторы [46] приводят сведения о каталитических процессах димеризации этилена в бутен-1, тримеризации этилена в гексен-1 и тетрамеризации этилена в октен-1, применяемые в этих процессах металлокомплексные гомогенный и гетерогенные катализаторы на основе алюминия, титана, циркония, хрома, олова, молибдена, родия, тантала, палладия, лантаноидных металлов. Обсуждается механизм реакции селективной димеризации, тримеризации и тетрамеризации этилена, приводится технологическая схема существующих процессов, основные характеристики (рабочая температура и давление, конверсия, селективность).

Авторы [47] провели обзоры по технологии получения высших линейных α -олефинов и получения олигомеров, используемых в качестве компонентов топлив и масел [47]. Наибольшая часть исследований в этом направлении запатентованы в США 57 % [47], основное направление олигомеризация этилена и пропилена. Из α -олефинов получают полиальфаолефиновые масла (ПАОМ) – высокоиндексные низкозастывающие синтетические углеводородные масла, применяемые для производства высококачественных смазочных материалов различного назначения. Схему получения их можно представить следующим образом:

Олигомеризация олефинов → Выделение олигомеров → Гидрирование олигомеров → Получение товарных масел.

Сырьем служат α -олефины $C_6 - C_{20}$, которые можно получить олигомеризацией низших олефинов. После олигомеризации α -олефинов в молекуле олигомера остается непредельная связь, поэтому насыщение этой связи гидрированием является обязательным условием. Наличие непредельной связи масел способствует его нестабильности, быстрой окисляемости, взаимодействию с водой и другими веществами окружающей среды. Многие результаты обзора [48-50] дублируются с данными монографии [51].

В работах [52-57] приведены результаты по олигомеризации этилена для получения линейных длинноцепных α -олефинов, из которых получают полиальфаолефиновые масла. Авторы [52] приводят сведения о селективной димеризации и олигомеризации этилена. По данным [55] процесс олигомеризации и полимеризации этилена и α -олефинов включает стадии полимеризации (олигомеризации), разложения и удаления катализатора и разделение продукта на товарный и нетоварные фракции. Нетоварная фракция направляется в колонну для разгонки с паром, этилен после разделения и очистки возвращают на стадию олигомеризации. Авторы [56] предлагают метод получения линейных α -олефинов посредством олигомеризации этилена в присутствии органического растворителя и катализатора олигомеризации. Фракция продукта C_{10+} α -олефины и ароматика C_{9+} реагирует в присутствии катализатора алкилирования Фриделя-Крафтса с образованием ароматических соединений C_{19+} . В работе [57] исследованы теоретические спектры ЯМР возможных продуктов олигомеризации децена-1. Совокупное рассмотрение результатов двухмерных HSQC ЯМР экспериментов, наблюдаемых и рассчитанных величин химических сдвигов ^{13}C метильных групп, а также изменение интенсивностей сигналов в исследованных образцах позволили опреде-

лить как экспериментальные значения химических сдвигов ЯМР ^{13}C метильных групп химических соединений, так и количественный состав исследованных образцов.

Авторы [58] предлагают получать смазку, имеющую низкую летучесть 4–12 % и температуру текучести от -40 до -65°C , олигомеризацией смеси децена-1 (50–80 %) и додецена-1 (20–50 %) в присутствии BF_3 и разных сокатализаторов (спирты, алкилацетаты) с последующим частичным или полным гидрированием ненасыщенных связей в полученных олигомерах.

Резюмируя литературные и патентные данные относительно олигомеризации олефинов можно констатировать следующее. Несмотря на то, что ведущие нефтехимические фирмы обладают передовыми технологиями, как катализаторы два в одном и три в одном, исследователи продолжают искать новые катализаторы олигомеризации низших олефинов для получения полиальфаолефиновых масел и линейных длинноцепных α -олефинов. Сведения, имеющиеся в литературе можно условно разделить на следующие группы.

Использование традиционных катализаторов, как хлористый алюминий и алкилалюминаты, проводящие процесс при комнатных и даже отрицательных температурах. Это типичные кислоты Льюиса и обойти их по активности в ближайшее время вряд ли удастся. Типичным недостатком этих катализаторов, широко используемых в промышленности, является чувствительность к воде и его следам в воздухе и взаимодействующих реактивах. Другая трудность отделение от продуктов реакции, что часто делает их одноразовыми катализаторами.

Вторая группа, которая все больше начинает занимать в практике твердые кислоты, как цеолиты, гетерополикислоты и суперкислоты. Наиболее предпочтительными среди них являются гетерополикислоты и суперкислоты, которые по своей активности сравнимы с хлористым алюминием и его производными. Исследователи активно начинают использовать для олигомеризации цеолита различной модификации. Сила твердых кислот, каковыми являются цеолиты, проявляется при высоких температурах. Для олигомеров высокие температуры нежелательны, а при низких температурах кислотные свойства цеолиты проявляются слабо.

Самой многочисленной группой катализаторов, используемых для олигомеризации олефинов, являются комплексные соединения переходных металлов. Причем каталитические свойства зачастую зависят от природы лигандов в металлорганических комплексах. Однозначно прокомментировать их практически невозможно. Даже простое использование катализаторов Циглера-Натто может дать хороший результат. Вариантов использования комплексных катализаторов очень много и их невозможно однозначно отнести к кислотно-основному катализу.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Borges P., Ramos Pinto R., Jemos A.A., Lemos F., Vedrine J.C., Derouane E. J., Ramoa Ribeiro F. Light olefin transformation over ZSU – 5 Zeolites A kinetic model for olefin consumption // *Appe. Catal. A.* – 2007. – N 324. – P. 20-29.
- [2] Ширияжданов Р. Р., Рысаев У. Ш., Ахметов С. А., Морозов Ю. В., Туранов А. П., Никораев Е. А., Мансиров И. С., Рахимов М. Н., Баяв Е. В. Термодинамически анализ процесса получения высокоситановых компонентов бензина из бутан-бутиленовой фракции на цеолитных катализаторах // *Технология нефти и газа.* – 2010. – № 1. – С. 21-24.
- [3] Wang Jiawei, Hassan Faiza, Chigada Peter I, Rigby Sean P., Al-Duri Bushra., Wood Jeseoph. H-ZSM-5 coke formation and characteri zation during 1-hexene isomerization and oligomerization over H-ZSM-5 catalyst under supercritical conditions // *Ind and Eng. Chem Res.* – 2009. – Vol. 48, № 17. – P. 7899-7909.
- [4] Su Dexiang, Tian Fuping, He Min, Zi Min, Cai Tianxi. Олигомеризация изобутилена на твердых катализаторах // *Shiyou huagong = Petrochem. Technol.* – 2008. – Vol. 37, N 11. – С. 1211-1217.
- [5] Toulhoat Herve, Fomena Mireille Lontsi, De Brjuin Theodours J. Computation study of the effect of confinement within microporous structures on the activity and selectivy of metallocene catalysts for ethylene oligomerization // *J. Amer. Chem. Soc.* – 2011. – Vol. 133, N 8. – P. 2481-2491.
- [6] Бубеннов С.В., Кутепов Б.И. Гетерогенно-каталитическое олигомеризация α -олефинов $\text{C}_8 - \text{C}_{12}$ на цеолитах // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. – Волгоград: ВолгИТУ, 2011. – С. 193.
- [7] Liu Shu, Li Shunlin, Lin Guangyu, Zhang Dazhi Zhang Yangyang, Sun Xinde, Liu Zhangmin. Олигомеризация бутена-2 на цеолите HZSM-5 // *J. Catal.* – 2008. – Vol. 29, N 4. – P. 319-324.
- [8] Григорьева Н. Г., Бубеннов С. В., Кутепов Б. И. Гетерогенно каталитическая олигомеризация линейных альфа-олефино // 19 Менделеевский съезд по общей химии. Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – Т. 4. – С. 11.
- [9] Van Grieken R., Escola J. M., Moreno. J., Rodiguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (AL-MTS, AL-MCM-41) and with nanokristallena n-HZSM-5 // *Appl. Catal. A.* – 2008. – Vol. 337, N 2. – P. 173-183.
- [10] Lallemand Michall, Finiels Annie, Fajula Franqas, Hulla Vasile. Catalytic Oligomerization of ethylene over Ni-containing dealuminated Y zeolites // *Appe. Catal. A.* – 2006. – Vol. 301, № 2. – P. 196 -201.

- [11] Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodriguez R. Nitrogen and sulphur poisoning in alkene oligomerization over mesostructured aluminosilicates (AL-MTS, AL-MCM-41) and with nanokristallena n-HZSM-5 // Appl. Catal. A. – 2008. – Vol. 337, N 2. – P. 173-183.
- [12] Бубеннов С.В., Низаметдинова Э.Р., Григорьева Н.Г. Синтез димеров циклогексена в присутствии цеолитов // Современные проблемы химической науки и образования: Сборник материалов Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-летию со дня рождения В. В. Кормачева. – Чебоксары, 2012. – С. 39-40.
- [13] Park D.H., Kim S-S., Pinnovaia T.J., Trompatzi F., Prince J., Valente J.S. Selective isobutene oligomerization by mesoporous MSU-S_{BEA} catalysts Park // Phys. Chem. C. – 2011. – N 13. – P. 5809-5816.
- [14] Xu You-hao, Zhang Jiu-shua, Long Jun, Shiyou Xuebao. Изучение реакции гептена на кислотных катализаторах // Petrol Process. Ses. – 2006. – Vol. 22, N 1. – P. 27-32.
- [15] Заявка 2894850 Франция. Способ приготовления катализатора, содержащего модифицированный цеолит и его использование в олигомеризации легких олефинов / Simon Laurent. – Оpubл. 22.06.2007.
- [16] Пат. 7345212 США. Process for olefin oligomerization // Beadle Stephen W., Mathys Georges M., Chen – Guajardo Cesar M. – Оpubл. 18.03.2008.
- [17] Иванов В.К., Баранчиков А.Е., Юрков Л.Л., Малкова А.Н., Лермонтов С.А. Твердые суперкислоты как катализаторы олигомеризации олефинов // 14 Международная научно-техническая конференция «Наукоемкие химические технологии – 2012 с элементами научной школы для молодежи»: Тезисы доклады. – М., 2012. – С. 310.
- [18] Шириязданов Р.Р., Давлегшин А.Р., Рахимов М.Н., Ибрагимов А.А., Хасанов Т.А. Исследование закономерности процесса олигомеризации нефтезаводских газов на суперкислотных катализаторах // Бутлеров сообщ. – 2012. – Т. 29, № 2. – С. 35-43.
- [19] Максимов А.Л., Решетников Д.М. Олигомеризация децена-1 с помощью вольфрамированного оксида циркония // 19 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – Волгоград, 2011. – С. 211.
- [20] Zhang Jin, Ohnishi Ryuichiro, Okuhara Toshio, Kamiya Yuichi. Preferential oligomerization of isobutene in mixtures and 1-butene over 12-tungstosilicic acid supported on silica // Appl. Catal. A. – 2009. – Vol. 353, N 1. – P. 68-73.
- [21] Юрков Л.Л., Лермонтов С.А., Лермонтов А. С. Синтез олефинов на суперкислотных катализаторах // Тезисы докладов 10 международной конференции по химии и физхимии олигомеров. – Волгоград, 2009. – С. 107.
- [22] Пат. 7405339 США. Catalyst composition comprising a heteropoly acid, zinc, and a support component and processes therefor and therewith // Randolph Bruce B. – Оpubл. 29.07.2009.
- [23] Пат. 2427562 Россия. Улучшенный способ сушки альфа-олефинов // Фриц Петер, Бельт Хайнц, Моза Фуад, Али Талал. – Оpubл. 13.06.2006.
- [24] Шириязданов Р.Р., Рахимов М.Н., Мансуров И.С. Основные проблемы, особенности и перспективы переработки нефтезаводских газов // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2010. – № 1. – С. 32-35.
- [25] Пат. 24275663 Россия. Способ получения линейных альфа-олефинов с удалением ароматических побочных продуктов и реакторная система для его осуществление // Фриц Петер М., Мюллер Вольфганг, Винклер Флорион Бельт Хайнц. – Оpubл. 27.08.2011.
- [26] Пат. 2458031 Россия. Способ олигомеризации этилена и реакторная система для него // Мюллер Вольфганг, Фриц Петер М., Бельт Хайнц, Велленхофер Антон, Майсвинкель Андреас, Таубе Корстен, Шнайдер Рихард, Винклер Флорион, Фритц Хельмут, Хорманы Карл-Хайнц, Зандер Ганс-Иорг, Ульбрих Петер, Сегатц Ян, Моза Фуад, Аль-Хазим Махаммед, Аль-Тайуян Абдула, Аль-Муснед Махаммед. – Оpubл. 10.08.2012.
- [27] Пат. 2397971 Россия. Способ олигомеризации этилена и соответствующая реакторная система с устройством охлаждения // Шнайдер Рихард, Фриц Петер М., Мюшелькнаутц Себастьян, Бельт Хайнц, Али Талал, Моза Фуад. – Оpubл. 05.09.2006.
- [28] Serna Pedro, Banmes Laurent A., Moliner Manuel, Corma Avelino. Combining high-throughput experimentation, advanced data modeling and fundamental knowledge to develop catalysis for the epoxidation of large olefins and fatty esters // J. Catal. – 2008. – Vol. 258, N 1. – P. 25-34.
- [29] Lloyd-Jones Guy C., Robinson Alan J., Lefort Laurent, de Vries Johannes G. A simple and effective co-catalyst for ring-closing enyne metathesis using Grubbs I type catalysts. A practical alternative to "Moris conditions" // Chem. Eur. J. – 2010. – Vol. 16, N 31. – P. 9449-9452.
- [30] Пат. 2397971 Россия. Способ олигомеризации этилена и соответствующая реакторная система с устройством охлаждения // Фриц Петер М., Мюшелькнаутц Себастьян, Бельт Хайнц, Али Талал, Моза Фуад. – Оpubл. 27.08.2010.
- [31] Пат. 2406716 Россия. Способ получения линейных альфа-олефинов с улучшенным удалением олигомеров высокого молекулярного веса и реакторная система для его осуществления // Линде А.Г., Фриц Петер, Бельт Хайнц, Гланц Стефан, Шнайдер Рихард, Али Талал, Ал-Отанби Султан, Моза Фуад. – Оpubл. 20.12.2010.
- [32] Пат. 2405763 Россия. Способ олигомеризации алкенов // Лоешер Митчелл Е., Вудс Дэвид Г., Кинан Майкл Дж., Сильверберг Стивен Е., Аллен Пол В. – Оpubл. 10.12.2010.
- [33] Бондалетов В.Г., Ляпков А.А. Математическое моделирование реакторной системы для проведения реакции олигомеризации фракции С9 пиролиза бензина // Изв. Томск. политехн. ун-та, 2012. – Т. 321, № 3. – С. 321-147.
- [34] Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Ионова Е.И. Моделирование реакции олигомеризации фракции С9 пиролиза прямогонного бензина // Изв. Томск. политехн. ун-та. – 2012. – Т. 321, № 3. – С. 137-141.
- [35] Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Таджиева Т.А. Синтез олигомеров и соолигомеров регулируемой молекулярной массы и структуры методами радикальной и ионно-жидкостной олигомеризации // Докл. НАН Азербайджана. – 2009. – Т. 65, № 6. – С. 70-78.
- [36] Mc Guinness David S., Rucklidge Adam J., Tooze Robert P., Slawin Alexandra M.Z. Influence in selective oligomerization: effect on activity, catalyst stability, and 1-hexen/1-octene selectivity in the ethylene trimerization and tetramerization reaction // Organometallics. – 2007. – Vol. 26, № 10. – P. 2561-2569.

- [37] Заявка 1947075 ЕПВ. Method for preparation of linear alpha-olefins and system therefore // Fritz Peter M., Bolt Heinz, Winkler Florian., Muller Wolfgang, Schneider Richard., Wellenhofer Anton, Mousa Fuad. – Оpubл. 23.07.2008.
- [38] Заявка 102005018606 Германия. Способ олигомеризации C₂-C₆-олефинов // Heidemann Thomas, Stack Bianca, Eggermann Markus, Ulonska Armin, Gack Statter Rainer. – Оpubл. 09.11.2006.
- [39] Jabri Amir, Mason Chris B., Sim Yan, Gambarotta Sandro, Burchell Tara J., Duchateau Robbert. Isolation of single-component trimerization and polymerization chromium catalysts: the role of the metal oxidation state // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – Vol. 47, N 50. – P. 9717-9712.
- [40] Заявка 1752433 ЕПВ. Improved drying process for linear alpha-olefins // Bolt Heinz, Fritz Peter., Mousa Fuad, Ali Talal. – Оpubл. 14.02.2007.
- [41] Заявка 1754694 ЕПВ. Method for deactivation and removal of catalytic components in the oligomerization of ethylene // Bolt Heinz, Weuenhofer Antor, Hackner Holger, Tiede Heiko, Mousa Fuad, Ali Talal, Al-Otaibi Sultan. – Оpubл. 21.02.2007.
- [42] Пат. 7238844 США. Olefin oligomerization // Mathys Glorges M.K., Brown Stephen H., Beckers Hubertus Joseph, Caers Raphael Frans, Godsmark John, Stephen, Martens Luc R.M., Shutt John Richard, Van Driessche Eddy T. – Оpubл. 03.07.2007.
- [43] Гусейнова Г.А. Исследование процесса олигомеризации пропилена с целью получения ослов белых масел // *Наука и технол. в промышленности.* – 2007. – № 1-2. – С. 104-109.
- [44] Ахмедьянов М.С., Мубаракшин Р.Р., Казаков Ю.М., Ахмедьянова Р.А., Лиакумович А.Г. Получение октена-1 высокой чистоты из промышленных фракций альфа-олефинов, методами олигомеризации и этерификации // 14-Международная научная-техническая конференция «Наукоёмкие химические технологии -2012 с элементами научной школы для молодежи»: Тезис докладов. – М., 2012. – С. 127.
- [45] Сафина Ф.Ф. Технология получения бутена-1 полимеризационной чистоты: Автореф. дис. ... канд. тех. наук. – Казань, 2012. – С. 19.
- [46] Белов Г.Т. Каталитические процессы для синтеза линейных высших α-олефинов и их применение в нефтехимии // 18 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Тезисы докладов. – М., 2007. – С. 246.
- [47] Котов С.В., Моисеев И.К., Шабанова А.В. Олигомеры олефинов: способы получения и применение в качестве компонентов топлив и масел // *Нефтехимия.* – 2003. – Т. 43, № 5. – С. 323-333.
- [48] Гусейнова Г.А. Получение авиационных масел на основе высших α-олефинов // *Химия и технология топлив и масел.* – 2003. – № 5. – С. 11-12.
- [49] Song Xianfeng, Bi Siyong, Mao Guoliang, Ning Yingnan, Jiang Tao. Достижения в области каталитической тримеризации и тетрамеризации этилена / *Petrochem. Technol.* – 2008. – Т. 37, № 8. – С. 858-862.
- [50] Zhang Guo-li, Zhang Jun-tao, Liang Sheng-rong, Ding Li-gin. Исследование гетерогенно-каталитической олигомеризации этилена в α-олефины // *Appl. Chem. Ind.* – 2007. – Т. 36, № 12. – С. 1237-1241.
- [51] Цветков О.Н. Поли-α-олефиновые масла: химия, технология и применение. – М.: Техника, 2006. – 197 с.
- [52] Белов Г.П. Селективная ди- и олигомеризация этилена // Тезисы докладов Российской конференции посвященной 100-летию со дня рождения проф. Н. М. Чиркова. – Черногловка, 2008. – С. 46.
- [53] Гусейнова Г.А., Самедов Ф.И., Шабалин Т.Н. Получение ослов белых масел гидрированием олигомеров олефинов // *Химия и технология топлив и масел.* – 2010. – С. 21-26.
- [54] Пат. 6949688 США. Поли-α-олефины, обладающие пониженной летучестью // Gore Maria Caridad B., Xang Norman. – Оpubл. 27.09.2005.
- [55] Заявка 1886985 ЕПВ. Process and plant for oligomerization /polymerization of ethylene and/or alpha olefins // Fritz Peter M., Bolt Heinz, Kerzinger Anton, Muller Wolfgang, Winkler Florian. – Оpubл. 13.02.2008.
- [56] Заявка 1837321 ЕПВ. Method for preparing linear α-olefins with removal of aromatic by-products and the reactor system therefor // Fritz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florian. Bolt Heinz. – Оpubл. 26.09.2007.
- [57] Клочков В.В., Ефимов С.В., Клочков А.В., Юльментов А.Р., Аганов А.В. Качественный и коичественный состав продуктов олигомеризации децена-1 на данным одно- и двумерной ЯМР-спектроскопии // *Учен. зап. казан. гос. ун-та. Сер. Естеств.* – 2009. – Т. 151, № 3. – С. 46-52.
- [58] Григорьева Н.Г., Талипова Р.Р., Коржова Л.Ф., Бубеннов С.В., Кутепов И.Б., Джемилев У.М. Олигомеризация стирола на цеолитах различных структурных типов // *Нефтехимия.* – 2010. – Т. 50, № 2. – С. 141-145.

REFERENCES

- [1] Borges P., Ramos Pinto R., Jemos A.A., Lemos F., Vedrine J.C., Derouane E. J., Ramoa Ribeiro F. *Appe. Catal. A*, **2007**, 324, 20-29. (in Eng.).
- [2] Shiryayzdanov R.R., Rysaev U.S., Ahmetov S.A., Morozov Ju. V., Turanov A.P., Nikoray E.A., Mansirov I.S., Rahimov M. N., Baev E.V. *Tehnologija nefiti i ga*. **2010**, 1, 21-24. (in Russ.).
- [3] Wang Jiawei, Hassan Faiza, Chigada Peter I, Rigby Sean P., Al-Duri Bushra., Wood Jeseeph. *Ind and Eng. Chem Res*, **2009**, 48, 17, 7899-7909. (in Eng.).
- [4] Su Dexiang, Tian Fuping, He Min, Zi Min, Cai Tianxi. *Shiyou huagong = Petrochem. Technol*, 2008, 37, 11, 1211-1217. (in China.).
- [5] Toulhoat Herve, Fomena Mireille Lontsi, De Brjuin Theodours J. *J. Amer. Chem. Soc*, **2011**, 133, 8, 2481-2491. (in Eng.).
- [6] Bubenov S.V., Kutepov B.I. *19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*. Votograd.–VolgPTU, 2011. S.193. (in Russ.).

- [7] Liu Shu, Li Shunlin, Lin Guangyu, Zhang Dazhi Zhang Yangyang, Sun Xinde, Liu Zhangmin. *J. Catal*, **2008**, 29, 4, 319-324. (in China).
- [8] Grigorieva, N.G., Tambourine S.V., Kutepov B.I. *19 Mendeleev Congress on General Chemistry Abstracts*, Volgograd, **2011**, 4, P.11 (in Russ.).
- [9] Van Grieken R., Escola J. M., Moreno. J., Rodriguez R. *Appl. Catal. A*, **2008**, 337, 2, 173-183. (in Eng.).
- [10] Lallemand Michall, Finiels Annie, Fajula Franqas, Hulla Vasile. *Appl. Catal. A*, **2006**, 301, 2, 196-201. (in Eng.).
- [11] Van Grieken R., Escola J.M., Moreno J., Rodriguez R. *Appl. Catal. A*, **2008**, 337, 2, 173-183. (in Eng.).
- [12] Bubennov S.V., Nizametdinova E.R., Grigorieva N.G. *Modern problems of chemical science and education: Collected materials of All-Russian conference with international participation, dedicated to the 75th anniversary of the birth of V.Kormacheva*, Cheboksary, 2012, 39-40. (in Russ.).
- [13] Park D.H., Kim S.S., Pinnovaia T.J., Trompatzi F., Prince J., Valente J.S. *Phys. Chem. C*, **2011**, 13, 5809-5816. (in Eng.).
- [14] Xu You-hao, Zhang Jiu-shua, Long Jun, Shiyu Xuebao. *Petrol Process. Ses*, **2006**, 22, 1, 27-32 (in China).
- [15] Zajavka 2894850 France. Simon Laurent.; opubl. 22.06.2007. (in France.).
- [16] Pat. 7345212 USA. Beadle Stephen W., Mathys Georges M.; opubl. 18.03.2008. (in Eng.).
- [17] Ivanov V.K., Baranchikov A.E., Jurkov L.L., Malkova A.N., Lermontov S.A. *14 International scientific-technical conference "High Chemical Technologies -2012 with elements of scientific school for youth" Abstracts*, M, **2012**, P.310. (in Russ.).
- [18] Shiriyazdanov R.R., Davletshin A.R., Rahimov M.N., Ibragimov A.A., Khasanov T.A. *Butlerov message*, **2012**, 29, 2, 35-43. (in Russ.).
- [19] Maksimov A.L., Reshetnikov D.M. *19 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry: Abstracts*, Volgograd, **2011**, P.211. (in Russ.).
- [20] Zhang Jin, Ohnishi Ryuichiro, Okuhara Toshio, Kamiya Yuichi. *Appl. Catal.A*, **2009**, 353, 1, 68-73. (in Eng.).
- [21] Jurkov L.L., Lermontov S.A., Lermontov A.S. *Abstracts 10 International Conference on Chemistry and Physchemistry oligomers*. Volgograd, **2009**, P.107. (in Russ.).
- [22] Pat. 7405339 USA. Randolph Bruce B.; opubl. 29.07.2009. (in Eng.).
- [23] Pat. 2427562 Russia. Fritz Peter, Belt Heinz, Moza Fuad, Ali Talal.; opubl. 13.06.2006. (in Russ.).
- [24] Shiriyazdanov R.R., Rakhimov M.N., Mansurov I.S. *Neftepererabotka i neftehimija*, **2010**, 1, 32-35. (in Russ.).
- [25] Pat. 24275663 Russia. Friz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florian, Heinz Winkler Florian.; opubl. 27.08.2011. (in Russ.).
- [26] Pat. 2458031 Russia. Muller Wolfgang, Fric Peter M., Belt Heinz, Vellenhofer Anton, Mayswinkel Andreas, Taube Corsten, Schneider Richard, Winkler Florian, Fritz Helmut, Horman Karl-Heinz, Zander Hanz-Jorgen, Ulbrich Peter, Segatts Yang, Moza Euad, Al-Hazim Mohammed, Al-Tayuyan Abdul, Al-Musned Mohammed.; opubl. 10.08.2012. (in Russ.).
- [27] Pat. 2397971 Russia. Schneider Richard, Fritz Peter M., Mushelknauts Sebastian, Belt Heinz, Ali Talal, Moza Fuad.; opubl. 05.09.2006. (in Russ.).
- [28] Serna Pedro, Banmes Laurent A., Moliner Manuel, Corma Avelino. *J. Catal*, **2008**, 258, 1, 25-34. (in Eng.).
- [29] Lloyd-Jones Guy C., Robinson Alan J., Lefort Laurent, de Vries Johannes G. *Chem. Eur. J*, **2010**, 16, 31, 9449-9452. (in Eng.).
- [30] Pat. 2397971 Russia. Peter M., Mushelknauts Sebastian, Belt Heinz, Ali Talal, Moza Fuad.; opubl. 27.08.2010. (in Russ.).
- [31] Pat. 2406716 Russia. Linde A.G., Fritz Peter, Belt Heinz, Glantz Stephen, Shneider Richard, Ali Talal, Al-Otambi Sultan, Moza Fuad.; opubl. 20.12.2010. (in Russ.).
- [32] Pat. 2405763 Russia. Loesher Mitchell E., Woods David G., Keenan Michael J., Silverberg Stephen E., Allen Paul V.; opubl. 10.12.2010. (in Russ.).
- [33] Bondaletov V.G., Lyapkov A.A. *Izv. Tomsk. Politehn. Un-ta*, **2012**, 321, 3, 321-147. (in Russ.).
- [34] Bondaletov V.G., Lyapkov A.A., Ionova E.I. *Izv. Tomsk. Politehn. Un-ta*, **2012**, 321, 3, 137-141. (in Russ.).
- [35] Ibragimova M.D., Azizov A.G., Tadjieva T.A. *Dokl. NAN Azerbajdzhana*, **2009**, 65, 6, 70-78. (in Russ.).
- [36] Mc Guinness David S., Rucklidge Adam J., Tooze Robert P., Slawin Alexandra M.Z. *Organometallics*, **2007**, 26, 10, 2561-2569. (in Eng.).
- [37] Zajavka 1947075 EPV. Fritz Peter M., Bolt Heinz, Winkler Florian., Muller Wolfgang, Schneider Richard., Wellenhofer Anton, Mousa Fuad. opubl.; 23.07.2008. (in Eng.).
- [38] Zajavka 102005018606 Germany. Heidemann Thomas, Stack Bianca, Eggermann Markus, Ulonska Armin, Gack Statter Rainer.; olubl. 09.11.2006. (in Germany.).
- [39] Jabri Amir, Mason Chris B., Sim Yan, Gambarotta Sandro, Burchell Tara J., Duchateau Robbert. *Angew. Chem. Int. Ed*, **2008**, 47, 50, 9717-9712. (in Eng.).
- [40] Zajavka 1752433 EPV. Bolt Heinz, Fritz Peter., Mousa Fuad, Ali Talal.opubl.; 14.02.2007. (in Eng.).
- [41] Zajavka 1754694 EPV. Bolt Heinz, Weuenhofer Antor, Hackner Holger, Tiede Heiko, Mousa Fuad, Ali Talal, Al-Otaibi Sultan.; opubl.21.02.2007. (in Eng.).
- [42] Pat. 7238844 USA. Mathys Glorges M.K., Brown Stephen H., Beckers Hubertus Joseph, Caers Raphael Frans, Godsmark John, Stephen, Martens Luc R.M., Shutt John Richard, Van Driessche Eddy T.; opubl. 03.07.2007. (in Eng.).
- [43] Huseynova G.A. *Nauka i tehnol. v promyshlennosti*, **2007**, 1-2, 104-109. (in Russ.).
- [44] Akhmedyanov M.S., Mubarakshin R.R., Kazakov Yu.M., Ahmedyanova R.A., Liakumovich A.G. *14th International scientific-technical conference "High Chemical Technologies -2012 with elements of scientific school for youth" Abstract*, M, **2012**, P. 127. (in Russ.).
- [45] Safina F.F. Abstract dis on soisk. Ouch. Article. kand. those. Science. Kazan, **2012**, P.19. (in Russ.).

- [46] Belov G.T. *18 Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Abstracts*, Moscow, **2007**, P.246. (in Russ.).
- [47] Kotov S.V., Moiseev I.K., Shabanova A.V. *Neftehimija*, **2003**, 43, 5, 323-333. (in Russ.).
- [48] Huseynov G.A. *Himija i tehnologija topliv i masel*, **2003**, 5, 11-12. (in Russ.).
- [49] Song Xianfeng, Bi Siyong, Mao Guoliang, Ning Yingnan, Jiang Tao. *Petrochem. Technol*, **2008**, 37, 8, 858-862. (in Eng.).
- [50] Zhang Guo-li, Zhang Jun-tao, Liang Sheng-rong, Ding Li-gin. *Appl. Chem. Ind*, **2007**, 36,12, 1237-1241. (in China.).
- [51] Tsvetkov O.N. *Poli- α -olefine oil: chemistry, technology and application*. M.:*Tehnika*, **2006**, 197p. (in Russ.).
- [52] Belov G.P. *Abstracts Russian conference devoted to the 100th anniversary of the birth of prof.NM Chirkov*. Chernogolovka, **2008**, P. 46. (in Russ.).
- [53] Huseynova G.A., Samedov F.I., Shabalin T.N. *Himija i tehnologija topliv i masel*, **2010**, P.21-26. (in Russ.).
- [54] Pat. 6949688 USA. Gore Maria Caridad B., Xang Norman.; opubl. 27.09.2005. (in Eng.).
- [55] Zajavka 1886985 EPV. Fritz Peter M., Bolt Heinz, Kerzinger Anton, Muller Wolfgang, Winkler Florian.; opubl. 13.02.2008. (in Eng.).
- [56] Zajavka 1837321 EPV. Fritz Peter M., Muller Wolfgang, Winkler Florian. Bolt Heinz.; opubl. 26.09.2007. (in Eng.).
- [57] Klotchkov V.V., Efimov S.V., Klotchkov A.V., Julmentov A.R., Aganov A.V. *Uchen.zap. cauldron. state. Univ. Ser. Nature*, **2009**, 151,3. 46-52p. (in Russ.).
- [58] Grigorieva N.G., Talipova R.R., Corjova L.F., Bubennov S.V., Kutepov I.B., Dzhemilev U.M. *Neftehimija*, **2010**, 50, 2. 141-145. (in Russ.).

**ПОЛИОЛЕФИНДІ ЖАҒАР МАЙЛАРДЫ АЛУДА ОЛЕФИНДЕРДІ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯЛАУ
КАТАЛИЗАТОРЛАРЫ МЕН ТЕХНОЛОГИЯСЫ.
(Шолу-2)**

С. Р. Конуспаев¹, Р. К. Нурбаева², А. А. Журтбаева¹

¹Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан,

²Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Ғылыми технологиялық паркі, Алматы, Қазақстан

Тірек сөздер: олигомеризациялау, олефин, цеолит, катализатор, ұзын тізбекті α -олефин, базалық май.

Аннотация. Шолуда қазіргі кездегі полиолефинді майлар мен ұзын тізбекті α -олефиндер алу үдерістерінде жүретін олефиндерді олигомеризациялау жағдайлары қарастырылған. Бірінші бөлімінде катализатор қатысында табиғи минералдар, саздар, алюминий хлориді, алюмоорганикалық қосылыстары, гомогенді және гетерогенді фазадағы комплексті қосылыстары мен ионды ерітінділері қарастыруға арналды. Шолудың екінші бөлімінде катализатор ретінде қолдану аймағы ретінде цеолиттер, гетерополиқышқылдар мен суперқышқылдар, белгілі технологиялармен жасалған әр түрлі катализаторлар, майдың синтезі және майлы қосылыстар қарастырылды.

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). 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.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.