

ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЙ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ МОТОРНЫХ МАСЕЛ (ОБЗОР)

© 2021 г. С. И. Сулима^{1,*}, В. Г. Бакун¹, Н. С. Чистякова¹, М. В. Ларина¹,
Р. Е. Яковенко¹, А. П. Савостьянов¹

¹ Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)
им. М.И. Платова, Новочеркасск, Ростовской обл., 346428 Россия
*E-mail: s_sulima@mail.ru

Поступила в редакцию 2 декабря 2020 г.
После доработки 9 июля 2021 г.
Принята к публикации 10 сентября 2021 г.

Представлен обзор современных промышленных и конкурентных экспериментальных подходов к технологиям «газ-жидкость (gas-to-liquid, GTL)» и «полиальфаолефиное масло, ПАОМ» синтетических базовых масел. Рассмотрены ключевые аспекты получения экологически безопасных изопарафиновых и полиальфаолефиновых базовых масел: исходное сырье, процессы, катализаторы. На основе анализа научных и технологических разработок показаны актуальные направления развития технологии синтетических базовых масел, включая создание новых типов высокопроизводительных гомогенных и гетерогенных катализаторов; а также перспективность процесса Фишера–Тропша и GTL-технологии в целом для производства изопарафиновых масел (в том числе с улучшенными низкотемпературными свойствами) и получения компонентов полиальфаолефиновых синтетических масел.

Ключевые слова: синтетические базовые масла, изопарафиновые и полиальфаолефиновые масла, технология, катализаторы

DOI: 10.31857/S0028242121060022

Необходимость обеспечения надежной эксплуатации машин и механизмов, развития существующей и создания новой техники, использующей механическую энергию, актуализирует разработку научно-практических основ конкурентных технологий получения высококачественных синтетических базовых масел. В условиях современной экономики использование синтетических масел, потребность в которых с каждым годом растет [1, 2], во многом обусловлено: постоянным ужесточением эксплуатационных требований к основам смазочных масел; стремлением ограничить рост потребления масел путем улучшения их характеристик [3]; повышением экологических требований к нефтепродуктам; необходимостью эксплуатации специальной техники в северных и арктических климатических условиях территории Российской Федерации.

Основой для получения минеральных базовых масел в отечественной и зарубежной практике преимущественно являются каталитические процессы гидрогенизации [4]. Синтетические полиолефиновые моторные масла по разным промышленным технологиям производят, например, такие компании, как «Ineos Oligomers», «Exxon Mobil Chemical», «Chevron Phillips Chemical», ООО «Татнефть-НКНХ-Ойл» и др. [2]. В качестве перспективного способа получения различных нефтяных продуктов, в том числе синтетических масел, в последнее время все чаще рассматривается комплекс GTL-технологий. Масла этого типа, в сравнении с продуктами нефтепереработки, не содержат канцерогенных веществ, сернистых и азотистых соединений, ароматических углеводородов и оказывают минимальное экотоксическое воздействие на окружающую среду [5].

Ключевым процессом GTL-технологий, как известно [6–9], является синтез углеводородов по методу Фишера–Тропша (ФТ) с использованием катализаторов на основе железа и кобальта [10]. В настоящее время наблюдается значительный интерес к синтезу, увеличению доли в составе и при переработке нетопливных продуктов процесса, рассматриваемых как компоненты или сырье для получения базовых масел, включая изопарафиновые и полиальфаолефиновые масла, в том числе таких весьма дорогостоящих, в сравнении с другими продуктами синтеза, как высококачественные α -олефины [11]. Последние могут быть получены при переработке фракции C_5 – C_8 и увеличении длины углеводородной цепи олефинов путем метатезиса с участием низших β -олефинов [12, 13].

В целом, технологии GTL пока не приобрели широкого распространения и, ввиду необходимости значительных инвестиционных вложений имеют коммерческие перспективы только в странах с низкой ценой на природный газ. Мировой лидер переработки природного газа в синтетические углеводороды – компания «Shell» – на своих заводах в Катаре (Pearl GTL) и в Малайзии (Shell MDS) в процессе синтеза ФТ на кобальтовых катализаторах при давлении до 4.0 МПа, наряду с получением моторных топлив [14, 15], единственная осуществляет производство масел GTL гидрокрекингом высокомолекулярных углеводородов. По данным на 2018 г., мощность предприятий компании по выпуску базовых масел составила соответственно 28000 и 1150 баррелей в сутки [16].

В то же время, по всему миру рассматривается целый ряд проектов GTL, находящихся в стадии разработки [17–19]. Технологически и экономически перспективным вариантом производства углеводородов, в том числе высококачественных базовых масел, являются комплексы GTL, включающие стадию гидроизомеризационной депарафинизации. Высокий уровень затрат на производство изопарафинов стимулирует исследования по повышению конкурентоспособности процесса и поиску технологических схем с высокой энергоэффективностью и сокращением выбросов диоксида углерода [20, 21]. Как современная альтернатива классическому синтезу ФТ, все чаще рассматриваются технологии одностадийного производства топливных продуктов и компонентов базовых масел в присутствии гибридных катализаторов [22–25].

Оценка структуры сложившегося мирового и отечественного рынков моторных масел, современного состояния производства базовых масел в России, направлений научных исследований, в том числе для синтеза базовых синтетических основ моторных масел, обобщена в работах [2, 17]. В сегменте синтетических базовых масел на мировом рынке нефтепродуктов на долю изопарафиновых и полиальфаолефиновых масел (ПАОМ) сегодня приходится в среднем по 35% объема производства [2]. Производство моторных масел в России растет, значительно превышает импорт и, поскольку объем ввозимой эффективной и экономичной продукции на рынке стабильно увеличивается, вместе с импортом превосходит их потребление. При этом более 95% производимых базовых масел имеют невысокие потребительские свойства [1], в то время как качественные синтетические масла, например полиальфаолефиновые масла, ввиду высокой стоимости не находят широкого применения. Можно ожидать, что появление на рынке значительных объемов синтетических масел, полученных в рамках GTL-технологии, будет способствовать стабилизации рыночной ситуации и снижению цен на эти масла [11]. Проблема создания такого отечественного производства базовых масел, имеющиеся возможности и технологические аспекты его практической реализации с учетом современного зарубежного опыта рассматривались в последнее время, например, авторами [17, 26].

Конкретный выбор марки базового масла и дополнительных компонентов (масла могут включать добавки и до 15% присадок различного назначения) связан с функциональными свойствами масла и экономической эффективностью его применения. В настоящее время наблюдается переход потребления на масла с более низкой вязкостью, которые уменьшают трение двигателя и обеспечивают экономии топлива [27, 28]. Снижение летучести масел ведет к ограничению расхода масел и выбросов их в атмосферу в результате испарения. Использование более стабильных масел с повышенным интервалом между сливами в значительной мере помогает решать проблемы снижения уровня их потребления и уменьшения количества накапливаемых отходов отработанных масел.

В дополнение следует отметить, что на российском рынке сформирована постоянно растущая

потребность в экологически безопасных высококачественных смазочных маслах с улучшенными низкотемпературными свойствами для применения в Арктике, районах Крайнего Севера и на Дальнем Востоке. В жестких условиях эксплуатации в этих регионах современные синтетические масла гарантировано могли бы решить проблему как замены традиционных минеральных масел, так и производства базовых компонентов для получения низкозастывающих сортов смазочных масел.

Цель настоящего обзора – систематизация актуальных сведений о современных аспектах технологии получения синтетических базовых масел (изопарафиновых и полиальфаолефиновых), используемом сырье, основных процессах, разрабатываемых катализаторах, перспективах применения GTL-технологий.

ИЗОПАРАФИНОВЫЕ МАСЛА

Базовые масла, входящие в интенсивно развивающиеся в последнее время группы базовых масел III и IV, являются синтетическими и большей частью представлены маслами на основе изопарафинов и полиальфаолефинов. Масла GTL-технологии, в отличие от современных минеральных масел группы III, которые в результате изодепарафинизации характеризуются улучшенной молекулярной структурой, наличием нафтеновых и алкилароматических углеводородов и изопарафинов, полученных изомеризацией нормальных парафинов, являются продуктами изомеризации линейных парафинов синтеза ФТ. Масла не содержат нафтенов, азотистых, сернистых и полиароматических соединений [5], что по свойствам делает их аналогами синтетических масел группы IV, которые представляют собой ПАО (высокоразветвленные изопарафины с фиксированной структурой, имеющие очень низкую температуру потери текучести) [29].

В качестве сырья для производства синтетических изопарафиновых масел используют многие виды углеродсодержащих материалов. Основные из них – различные углеводородные газы [30], уголь (способ прямого ожижения угля для получения базовых масел [31]), биомасса [32–34]. Ведутся исследования по вовлечению в переработку тяжелых нефтяных остатков [35], органических отходов [36] и др. Некоторые из видов углеродсодер-

жащего сырья имеют значительные и постоянно возобновляемые объемы, например попутные нефтяные газы, близкие по составу природному газу [22, 37, 38], и лигнин, газификация которого дает синтез-газ, пригодный для получения компонентов синтетических базовых масел [39].

При производстве синтетических масел путем изомеризации для переработки в большинстве случаев используют твердые парафины (смесь углеводородов, в основном из парафинов C_{16+} по преимуществу неразветвленного строения), включая так называемые биопарафины (главным образом изопарафины). Востребованы продукты переработки природных триглицеридов (непищевые растительные масла разного происхождения; «коричневый жир» сточных вод; жир, полученный при переработке белков; масла из водорослей и т.д.), лигноцеллюлозы и др. [40]. Биопарафины способны частично или полностью замещать синтетические парафины ФТ.

Возможно применение различных видов растительных масел. Благодаря высокой биоразлагаемости, диэлектрическим свойствам и хорошей термической стабильности, они рассматриваются в качестве альтернативы традиционным изоляционным маслам на нефтяной основе (например, трансформаторным для оборудования энергосистем). Синтетическое масло получают в результате гидроизомеризации при превращении насыщенных и ненасыщенных жирных кислот с длинной цепью в разветвленные изомеры на бифункциональных катализаторах [41].

В качестве сырья, имеющего значительные и непрерывно накапливающиеся запасы, могут быть использованы отходы пластика. Для их превращения в базовое масло создана технология [42], позволяющая перерабатывать отходы пластика и их смеси с твердыми продуктами ФТ. Масляная фракция формируется в процессе пиролиза при атмосферном давлении, а в результате гидроизомеризации получают масло с индексом вязкости в диапазоне 150–160 и низкой температурой потери текучести (от -13 до -37°C). Как показано в работе [7], качественные смазочные масла можно получать путем пиролиза и таких широко распространенных отработанных полимеров, как полиэтилен, с последующей гидроизомеризацией воскообразных продуктов процесса. Очевидно, что со време-

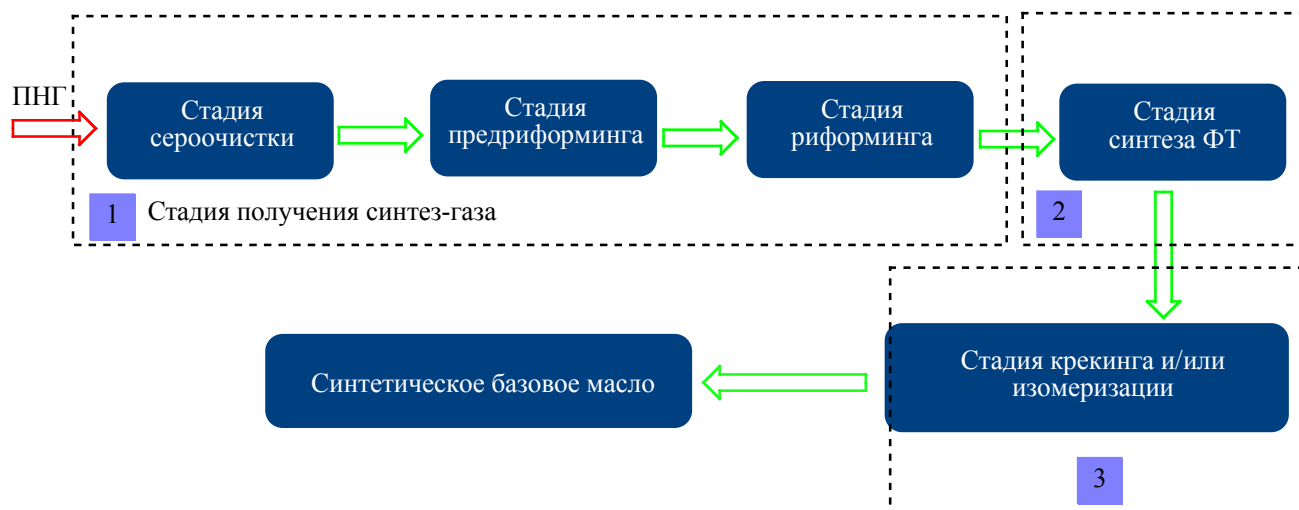


Рис. 1. Схема GTL-технологии при использовании попутных нефтяных газов [38].

нем такого рода технологии, характеризующиеся высокой себестоимостью синтетического масла, могут стать востребованным способом утилизации пластиковых отходов.

Тем не менее, в современных условиях, даже при появлении новых видов сырья и необходимости комплексного решения экологических проблем (утилизация попутных нефтяных газов, переработка биомассы, полимеров и т.д.), синтетические изопарафиновые масла получают преимущественно из природного газа по GTL-технологии [16]. Общая схема подобного технологического процесса, как показано на примере переработки попутного нефтяного газа (рис. 1), включает основные этапы [16, 43]: 1 – подготовка сырья (очистка, предриформинг); 2 – получение синтез-газа (риформинг метана); 3 – синтез ФТ (образование углеводородов, в том числе высокомолекулярных парафинов); 4 – гидроизомеризация/гидрокрекинг (получение компонентов топлив, синтетических базовых масел).

Регулирование состава продуктов синтеза ФТ, в том числе синтез высокомолекулярных парафинов, во многом достигается за счет применения селективных катализаторов и обеспечения оптимальных условий проведения процесса. В последние несколько лет ряд публикаций [44–48] был посвящен решению проблем получения на гетерогенных кобальтовых катализаторах востребованного вида сырья – длинноцепочечных углеводородов синтеза

ФТ. Как было показано в [44], при использовании промотированного катализатора на силикагелевом носителе и проведении процесса под давлением 2 МПа (стационарный слой), содержание углеводородов линейного строения C_{19+} в продуктах синтеза может достигать порядка 45 мас. %, под давлением 6 МПа при температуре 225°C в циркуляционном режиме – превышать 50 мас. % [45]. Синтезированные парафиновые фракции могут быть переработаны в жидкое топливо (средние дистилляты) в процессе гидрокрекинга либо в изопарафиновые смазочные базовые масла высокого качества путем селективной гидроизомеризации [16].

Полученные синтетические масла GTL являются аналогами масел гидрокрекинга и гидроизомеризации нефтяных масляных погонов и парафинов [49] и также классифицируются как масла группы III (индекс вязкости выше 130). Свойства масел GTL близки к свойствам маловязких ПАОМ, за исключением температуры потери текучести, которая находится на уровне -15°C (процесс изомеризации ведет к улучшению низкотемпературных характеристик, но ухудшает вязкостные свойства масел).

В структуре молекул углеводородов изопарафиновых базовых масел, полученных изомеризацией/гидрокрекингом парафинов по ФТ, положение и длина ветвей молекулярных цепей определяются плотностью ветвления. Поэтому такие показатели, как среднее число разветвлений и среднее ко-

личество атомов углерода в цепи, могут являться основой для прогнозирования и характеристики вязкостных свойств масел (кинематическая вязкость, индекс вязкости) [50]. Даже однократное метильное разветвление линейных парафинов оказывает благоприятное влияние на свойства масел и ведет к снижению температуры потери текучести. Расположение метильной группы в середине парафиновой цепи вызывает максимальное снижение температуры потери текучести. Однако, в случае необходимости дальнейшего понижения температуры потери текучести, требуется более высокая степень изомеризации [17].

Катализаторы процессов переработки высокомолекулярных парафинов ФТ являются бифункциональными, сочетают функции гидрирования/дегидрирования и кислотную функцию, которая в случае селективной гидроизомеризации должна способствовать изомеризации длинноцепочечных парафинов нормального строения и минимизировать реакции крекинга [51]. В гидрокаталитических процессах GTL-технологии, согласно данным [52], на практике для процесса гидрокрекинга парафинов чаще всего используют катализаторы Pt(Pd) на основе аморфных или кристаллических алюмосиликатов и Ni(Co)–W(Mo) на Al_2O_3 или алюмосиликатных носителях, для процесса гидроизомеризации – Pt/цеолиты, сульфатированный ZrO_2 и Pt/ Al_2O_3 /Cl. При проведении экспериментальных исследований процессов гидроизомеризации парафинов используют цеолиты, мезопористые материалы, оксидные системы на основе молибдена, вольфрама и циркония и др. [53–56].

В работах последнего времени активно рассматриваются вопросы, связанные с изучением механизма процесса селективной гидроизомеризации, прежде всего на цеолитных катализаторах. Стабильный научный интерес к исследованию и использованию цеолитов в процессах гетерогенного катализа определяет высокая каталитическая активность цеолитов, пористая структура с развитой внутренней поверхностью и регулярной системой пор, повторяющейся в трехмерном и двумерном пространстве, способность к ионному обмену и др. [57–59]. В определенной ионообменной форме (например, H-форме) эти кристаллические алюмосиликаты по активности и селективности во многих реакциях оказываются значительно бо-

лее эффективными катализаторами, чем аморфные алюмосиликаты [60, 61].

Топология структуры цеолитного материала, как установлено в [57], является ключевым фактором, определяющим селективность катализаторов в отношении гидроизомеризации. Отмечена высокая избирательность моноразмерных 10-ти кольцевых цеолитов в этом процессе. Сравнительные исследования образцов ZSM-48, ZBM-30, EU-2 и EU-11 и литературные данные показали основное влияние такого параметра структуры, как топология устья пор цеолита.

Использование для получения базовых масел цеолитов и катализаторов на основе их смесей, в том числе при грануляции со связующим, изучение особенностей кристаллического строения и пористой структуры катализаторов обеспечивают повышение эффективности процесса гидроизомеризации. Базовые масла с низкой температурой потери текучести были получены, например, в присутствии катализаторов с повышенным межрегенерационным пробегом на основе цеолитов ZSM-5, ZSM-11, обработанных растворами органических или неорганических кислот, и их смеси с оксидом алюминия в качестве связующего [61].

Результаты исследований по модифицированию структуры цеолита типа ZSM-5 стали основой для появления катализаторов селективного гидрокрекинга. Применение этих катализаторов в сочетании с катализаторами гидроочистки позволяет производить низкосаistyвающие топлива и масла с повышенным выходом продуктов при более низких температурах процесса и соблюдении необходимых экологических требований [62].

Остаются востребованными бифункциональные каталитические системы с цеолитным носителем. Так, нанесенный платиновый катализатор на основе цеолита ZSM-23 с высокой степенью кристалличности структуры и отношением SiO_2/Al_2O_3 , равным 200, показал повышенную селективность в процессе гидроизомеризации по изогексадекану [63].

В сравнении с катализаторами на основе цеолитов и аморфных алюмосиликатов, высокой активностью в реакциях гидрирования–дегидрирования и селективностью по отношению к реакциям гидроизомеризации длинноцепочечных парафинов

характеризуются бифункциональные катализаторы с использованием алюмофосфатных цеолитов [64, 65]. Цеолиты этой группы типов AEL, ATO и AFO (например, SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41 и др.) отличаются химическим составом, одномерной системой пор, геометрией и полостей и каналов.

В присутствии бифункциональных катализаторов на основе алюмофосфатных цеолитов со структурой типа AFO при переработке высокопарафинистого сырья возможно совместное получение низкокзастывающих дизельных или реактивных топлив и изопарафиновых масел [66]. Разработанные для процесса катализаторы, включающие цеолит SAPO-41 или MgSAPO-41 с кислотностью 0.30–0.75 ммоль/г и 0.1–0.5 мас. % платины, а также оксид алюминия, обеспечивают повышение выхода и качества низкокзастывающего топлива и изопарафинового масла. Подобные технологические процессы и схемы для совместного получения жидкого моторного топлива и изомерных фракций базового масла рассматриваются, например, в работе [67] и являются востребованным приемом оптимизации в технологии масел, а также в процессе GTL в целом.

Реакции в процессе гидрокрекинга/изомеризации с использованием катализаторов, как установлено в [68] на примере биопарафинов, целевым образом могут быть направлены на получение преимущественно моноразветвленных или полиразветвленных парафинов. Модифицирование технологии приготовления катализатора позволило разработать для этого процесса новый состав композиции Pt/SAPO-11 с повышенной активностью и селективностью. Кроме того, свойства и качество получаемых продуктов можно контролировать и регулировать в широком диапазоне параметров процесса.

Катализаторы с алюмофосфатными цеолитами были апробированы для получения изопарафинового масла из биомассы. Синтезированные высокомолекулярные воски по ФТ из синтез-газа на основе лигноцеллюлозы, отходящие жирные кислоты и различные триглицериды превращались в дизельное топливо и базовые масла на катализаторах Pt/SAPO-11 и NiMoP/Al₂O₃ [69].

На протекание изомеризации смесей парафиновых углеводородов могут оказывать влияние и кислородсодержащие соединения [70]. При про-

ведении экспериментов на катализаторе 0.5 мас. % Pt/SAPO-11 к исходной смеси добавляли 0.25–5 мас. % олеиновой кислоты. Максимальная концентрация изопарафинов в продуктах была получена при содержании олеиновой кислоты в сырье менее 0.5 мас. % и снижалась по мере увеличения содержания кислоты в сырье.

Одной из групп катализаторов процесса изомеризации являются мезопористые материалы, ставшие предметом многочисленных исследований в катализе и адсорбционных технологиях. Материалы могут быть синтезированы на основе большого числа оксидов, таких как SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Fe₂O₃, WO₃, MgO и др. Структурированные мезопористые материалы, прежде всего на основе диоксида кремния, представляют собой аморфные вещества на микроуровне, но обладают строгой упорядоченностью на уровне мезопор. Диаметры пор этих материалов превосходят таковые для цеолитов, что позволяет с их помощью осуществлять превращения крупных молекул. К наиболее изученным структурированным мезопористым материалам относят MCM-41, SBA-15, TUD-1 [54, 55].

Новой областью применения катализаторов на основе мезопористых материалов может стать селективная изомеризация восков, полученных синтезом ФТ. При исследовании катализаторов Pt/AlSBA-15 с различным содержанием платины, обнаружено, что образцы, включающие 0.5 мас. % металла, отличаются высокой селективностью в отношении образования газойля и базовых масел с высоким содержанием изопарафинов [71]. Как правило, для иллюстрации преимущества разработанных образцов, катализаторы на основе мезопористых материалов рассматриваются в сравнении с другими известными и востребованными каталитическими системами, например сравнением опытного образца Pt/AlSBA-15 с содержанием 0.5 мас. % Pt и отношением Si/Al = 17.8 с катализатором Pt/SAPO-11, который рекомендован для практического применения в селективной изомеризации восков по ФТ [72].

Катализаторы с носителями разной природы (NiMo/Al₂O₃, Pt/SAPO-11, Pt/AlSBA-15, Pt/ β -цеолит) были изучены в процессах получения биопарафинов из природных триглицеридов (масел и жиров) и высокомолекулярных углеводородов по ФТ (C₂₂₊), синтезированных из газа, сырьем

для которого стала биомасса [40]. После предварительной обработки триглицеридного сырья было предложено использовать двухступенчатую технологию, сочетающую процессы дезоксигенации и изомеризации. В итоге выход *n*- и *изо*-парафинов составил порядка 93–99 мас. % от теоретического возможного значения. Кроме того, было установлено, что в результате одновременной изомеризации и гидрокрекинга тяжелых парафинов ФТ в присутствии катализаторов могут быть получены синтетические дизельные топлива и базовые масла с содержанием изопарафиновых углеводородов в количестве не менее 70 мас. %.

Ведутся исследования и других типов катализаторов. Так, при изучении влияния металлических промоторов (Pt, Ni и Pd) [73] на активность и селективность WO_3/ZrO_2 (8 мас. % W) при изомеризации *n*-гексадекана в реакторе непрерывного действия было установлено, что лучшим промотором катализатора является платина. Среди промотированных катализаторов образец $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, в сравнении с композицией $\text{Pt}/\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, оказался более эффективным в процессе гидроизомеризации и синтеза разветвленных изомеров как компонентов дизельного топлива или смазочного базового масла.

ПОЛИАЛЬФАОЛЕФИНОВЫЕ МАСЛА

ПАОМ являются одним из наиболее востребованных типов синтетических базовых масел [27, 74, 75]. В зависимости от области применения масла обладают: совместимостью с минеральными маслами и эфирами без фазового разделения, большим сроком эксплуатации (в 2–3 раза выше, чем у минеральных масел), повышенной устойчивостью к гидролизу [75]. Вследствие ряда исключительных эксплуатационных свойств – высокой термоокислительной стабильности, малой испаряемости, слабой зависимости вязкости от температуры (эксплуатация в интервале от -50°C до $+250^\circ\text{C}$), низкой температуры потери текучести (возможность использовать масла в северных и арктических климатических условиях) – масла имеют значительное преимущество перед минеральными смазочными материалами и удовлетворяют требованиям как гражданской, так и военной техники. Важнейшим отличием маловязких ПАОМ является, например, практически полная, в сравнении с минеральны-

ми маслами, биоразлагаемость [76]. Отметим, что ПАОМ также являются экологически чистым продуктом.

В качестве сырья для производства синтетических ПАОМ используются α -олефины и олигомеры на их основе – преимущественно α -олефины фракции $\text{C}_6\text{--C}_{14}$, в основном децен-1 [77]; существующая возможность регулирования степеней разветвления децена-1 обеспечивает получение базового масла с различным спектром свойств [4, 78]. Характеристики полученных масел могут зависеть и от длины исходных линейных α -олефинов, определяющих разветвленность конечных олигомеров [79].

Для получения сырьевых фракций α -олефинов находят применение каталитические процессы [80] превращения парафинов нормального строения (парофазный терморекинг и высокотемпературное дегидрирование) и олигомеризации этилена (высокотемпературной и низкотемпературной – неселективной и селективной, при $30\text{--}120^\circ\text{C}$). Два последних варианта процесса олигомеризации этилена на сегодняшний день получили наибольшее распространение. Для их реализации используют три группы гетерогенных катализаторов – твердые кислоты, оксид никеля, нанесенный на неорганические пористые носители, и комплексы никеля, иммобилизованные на оксидах и полимерах [81].

Для олигомеризации этилена в мягких условиях реакции (1.5 МПа, 50°C) применяют, например, гетерогенные катализаторы на основе NiBr_2 . Катализаторы проявляют активность, сравнимую с активностью гомогенного аналога, и в пять раз большую селективность в отношении образования олефинов C_{6+} . В высокотемпературном процессе при давлении 4–7 МПа в присутствии катализатора $\text{NiO}/\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ (табл. 1) выход жидких продуктов олигомеризации может достигать 90 мас. % [82, 83].

Ведутся исследования по совершенствованию фосфорнокислотных катализаторов [84]. В присутствии подобного катализатора в процессе олигомеризации пропилена в интервале температур $160\text{--}185^\circ\text{C}$ при давлении порядка 5 МПа могут быть получены фракции углеводородов с высокой концентрацией олефинов $\text{C}_9\text{--C}_{12}$. Для систем на основе фосфида никеля (Ni_2P) в процессе олигомеризации этилена и превращения в высшие олефины

Таблица 1. Показатели процесса олигомеризации этилена на катализаторе $\text{NiO/B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ [82]

Температура процесса, °C	Степень превращения, %	Состав продуктов, мас. %			
		$\text{C}_1\text{--C}_4$	$\text{C}_5\text{--C}_7$	C_8	C_{9+}
150	99.9	16.5	11.1	25.3	47.1
180	99.9	10.4	10.0	26.4	53.2
200	99.9	10.0	9.9	25.6	54.1

в качестве носителей рассматриваются наиболее изученные SiO_2 , Al_2O_3 и $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ в форме аморфного алюмосиликата [49].

Процесс получения базовых ПАОМ включает пять основных технологических стадий [27]: каталитическую олигомеризацию α -олефинов; нейтрализацию олигомеризата; ректификацию олигомеризата; каталитическое гидрирование ПАО; ректификацию полученных насыщенных олигомеров для выделения целевой фракции продуктов.

Традиционными высокоэффективными катализаторами процессов олигомеризации считаются гомогенные каталитические системы. В качестве катализаторов олигомеризации α -олефинов используют комплексы BF_3 , AlCl_3 , алкилалюминийхлориды, ионно-координационные системы $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3/\text{TiCl}_4$ и др. [4, 27, 85]. За счет обеспечения оптимального баланса линейных и разветвленных углеводородов в составе фракций продуктов, катализаторы позволяют получить ПАОМ с повышенными вязкостно-температурными свойствами. К числу наиболее значимых недостатков катализаторов относятся токсичность и агрессивность используемых соединений, сложность их отделения от продуктов реакции.

На стадии гидрирования или алкилирования ненасыщенных олефинов в производстве ПАОМ применяют известные катализаторы на основе металлов платиновой группы (Pt , Pd), катализаторы типа Ni /кизельгур и т.п. [78, 86]), как показано на примере $\text{Pd/Al}_2\text{O}_3$ с содержанием палладия 0.5 мас. % [87], с расположением гидрирующих центров преимущественно на внешней поверхности катализатора.

Современные исследования в области производства ПАОМ направлены как на изучение возможностей для расширения сырьевой базы производства масел, так и на разработку новых способов синтеза и эффективных катализаторов [81, 88, 89].

Решается проблема регулирования физико-химических свойств ПАОМ выбором фракции α -олефинов и катализатора, введением сокатализатора реакции, оптимизацией технологических параметров процесса (температура, время и др.).

В настоящее время децен-1 является самым используемым мономером при получении полиальфаолефинов, ведутся исследования ряда других мономеров – от 1-гексена до 1-тетрадецена и, в некоторых случаях, внутренних олефинов [90, 91]. Появление перспективных каталитических процессов и расширение спектра мономеров для получения полиальфаолефинов позволит контролировать свойства конечных масляных продуктов, прежде всего вязкостные, и производить ПАОМ для использования в различных областях техники, в частности, в автотранспортной для эксплуатации в экстремальных условиях северных районов.

Один из способов получения синтетических низкозастывающих маловязких ПАОМ [92] предусматривает, например, проведение реакции соолигомеризации этилена с октенем-1 или деценом-1 при давлении этилена 4–6 МПа в интервале температур 150–180°C в реакторе периодического действия. В качестве катализатора используется сульфатированный оксид алюминия. Полученная целевая масляная фракция при атмосферном давлении имеет температуру кипения паров выше 250°C. Выход фракции с кинематической вязкостью до 2.0–3.5 мм²/с (при температуре 100°C) и температурой застывания ниже –65°C составляет более 90 мас. %. Базовые масла могут использоваться в качестве основы гидравлических масел для ракетно-космической техники, эксплуатируемой при низких температурах.

В работе [93] базовые масла (вязкость 40–100 мм²/с) предлагается получать путем соолигомеризации мономеров пропилена и октена-1 в присутствии растворителя и катализатора, который

представляет собой смесь модифицированного метилалюмоксана ММАО-12 и бис (изопропилциклопентадиенил) цирконий дихлорида (мольное отношение Al/Zr находится в интервале 500–1000), количество Zr составляет от 9 до 36 мкмоль. Последующее гидрирование выделенной масляной фракции проводят на катализаторе 5 мас. % Re/ γ -Al₂O₃.

Авторами [94] предложена технология для получения компонентов высококачественных синтетических базовых масел при давлении этилена 3–5 МПа и температуре в интервале 90–110°C, включающая сополимеризацию углеводорода (этилен) с α -олефинами (октен-1 и/или децен-1). Процесс проводят в присутствии катионной каталитической системы, содержащей алюминий в виде порошка с размерами частиц в пределах 1–100 мкм, активатор и сокатализатор. Активатором является сесквиэтилалюминийхлорид (СЭАХ) или диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), а в качестве сокатализатора используют изопропилхлорид (ИПХ).

Исследования влияния технологических параметров на процесс олигомеризации промышленной октеновой фракции α -олефинов проведены отечественными авторами [88]. В лабораторных условиях была рассмотрена возможность получения полиальфаолефинового масла марки ПАО-20 с использованием винилацетатного комплекса хлорида алюминия в толуоле. Особенности катионной олигомеризации изучали при изменении концентрации катализатора и температуры реакции, определены оптимальные параметры ведения процесса.

Наряду с разработками традиционных катализаторов, появляются сообщения об исследованиях каталитических систем на основе металлоценов, ионных жидкостей (отличающихся рядом преимуществ, среди которых высокая кислотность и малая токсичность), мезопористых алюмосиликатов [95], цеолитов [40, 87, 90], в том числе для олигомеризации олефинов с разной длиной углеводородной цепи – C₃–C₉ [96] и C₁₀–C₂₀ [97], и др. Ведутся разработки гетерогенных катализаторов синтеза [86, 88], в ряду которых выделяют группы: содержащие нанесенные кислоты Льюиса; катализаторы кислотной природы, имеющие одновременно льюисовские и брэнстедовские центры; катализаторы на основе переходных металлов, активных в катионной олигомеризации (Cr, Ni).

Например, металлоценовая каталитическая система $\text{rac-Me}_2\text{Si}(1\text{-indenyl})_2\text{ZrCl}_2/\text{Al}i\text{Bu}_3/[\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}(\text{CH}_3)_2][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ исследована в реакции полимеризации 1-децена [96]. Отмечена высокая активность катализатора, особенно при добавлении водорода. Показана потенциальная возможность применения системы в промышленном производстве смазочного базового масла.

Гетерогенный катализатор для получения синтетических базовых масел в процессе сополимеризации этилена с α -олефинами C₆–C₁₀ разработан на основе оксида вольфрама, промотора (Pd или Re или их оксидов) и носителя, включающего оксидную составляющую (гранулированный оксид циркония и/или церия), и связующее (бемит) [97]. Предложенный катализатор отличается повышенной активностью, изомеризирующей способностью и механической прочностью.

Для получения синтетических базовых масел в процессе олигомеризации в качестве активного компонента катализаторов исследуют соединения хрома. Например, катализатор на основе оксида хрома (1–3 мас. %) и носителя (силикат циркония или силикат церия с мольным отношением Si/Me = 1.5–2.5) обладает высокой каталитической стабильностью и активностью в процессе олигомеризации децена-1 (степень конверсии выше 75 мас. %) и существенно повышает качество базового масла (индекс вязкости 164–190, температура потери текучести порядка –50°C) [98]. Мезопористый катализатор Cr-SBA (удельная поверхность на уровне 700 м²/г, объем пор – 2 см³/г) позволяет получать синтетическое деценовое базовое масло (степень конверсии выше 85 мас. %) с высокими индексами вязкости (168–186) и низкой температурой застывания –(58–60)°C [99]. Масло может использоваться как компонент моторных, вакуумных, компрессорных масел, эксплуатируемых в холодных климатических условиях. Путем олигомеризации α -олефинов C₆–C₁₀ синтетические базовые масла с высокими вязкостно-температурными свойствами получают на катализаторе Cr/SiO₂ [68], а дополнительная окислительно-восстановительная активация позволяет обеспечить стабильные показатели работы катализатора в течение не менее 4000 ч при длительности межрегенерационного пробега не менее 70 ч.

Исследования процесса олигомеризации олефинов – октена-1, децена-1, а также фракции олефинов C_{12} – C_{14} , были проведены в присутствии микропористых цеолитов типа H-Beta и HZSM-12. Более активный катализатор H-Beta отличался повышенной селективностью в отношении образования димеров, имеющих ограниченное применение [100]. Использование катализаторов с микромезопористой структурой типа HY увеличивало долю образующихся тримеров и тетрамеров. Продукты олигомеризации, полученные в присутствии мезопористого алюмосиликата ASM-40, в сравнении с олигомерами, синтезированными на цеолите H-Beta, отличало более широкое молекулярно-массовое распределение [101].

Определение влияния кислотности и состава образцов (смеси основного катализатора и катализаторов, содержащих цеолит HZSM-5 с различной кислотностью) на каталитический крекинг полиолефиновых пиролизных восков в стандартных условиях нефтеперерабатывающего предприятия в кипящем слое катализатора [17, 68] позволило установить, что выход и состав полученных продуктов соответствуют уровню аналогичных производств. Введение цеолита HZSM-5 способствует увеличению выхода бензина, полученные бензин и сжиженный газ содержат большее количество олефинов. Использование катализатора на практике не требует корректировки технологического процесса.

Кроме того, следует отметить, что для получения компонентов ПАОМ может быть успешно использован синтез ФТ. Как отмечено в обзоре [23], других прямых путей получения олефинов при трансформации синтез-газа не существует. Рассматривая комплекс ключевых вопросов, связанных с технологией синтеза короткоцепочечных олефинов, авторы указывают на особую перспективность прямого или одностадийного процесса (ФТО-процесс) при использовании гибридных вариантов синтеза, например, с послойной загрузкой катализаторов, и гибридных катализаторов. Синтезированные α -олефины могут быть олигомеризованы и использованы для получения ПАОМ. Основным ограничением для промышленного применения технологии является необходимость подавления отложения углерода и увеличения срока службы катализаторов. Во многом эти проблемы решаются при снижении температуры и проведении синтеза

в присутствии кобальтовых катализаторов. В случае выбора для получения α -олефинов из синтез-газа, например, кобальт-марганцевых катализаторов [102], активные образцы демонстрируют незначительное метанирование и высокую селективность по олефинам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтетические базовые масла на основе изопарафинов и полиальфаолефинов отличают высокие функциональные свойства. Спрос на эти продукты с высокой степенью экологической безопасности и значительной долей добавленной стоимости, постоянно растет. Вместе с тем, развитие российских мощностей по производству синтетических базовых масел идет невысокими темпами и потребности рынка практически полностью удовлетворяются за счет импорта. Изменение ситуации возможно при переориентации производителей на внедрение современных отечественных технологий получения новых качественных продуктов, активно конкурирующих с эффективными и экономичными импортными маслами известных промышленных марок. При этом перспективными представляются технологии, встраиваемые в функционирующие производственные комплексы, включающие многостадийную переработку исходного сырья в продукты нефтехимии, в том числе с использованием синтеза Фишера–Тропша.

В то же время растет интерес к новым инновационным технологиям, использующим возобновляемое сырье, полученное из различных производных биомассы, отходы полимерных материалов и т.п., пока не получившим широкого распространения ввиду отсутствия стабильного рынка такого рода сырья. Модернизация известных и внедрение вновь создаваемых технологий в свою очередь потребует разработки новых эффективных высокопроизводительных гомогенных и гетерогенных катализаторов с заданной селективностью. Это должны быть прежде всего полифункциональные каталитические системы, позволяющие интегрировать стадии в технологической цепочке получения продуктов и минимизировать затраты при сооружении всего производственного комплекса.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания на проведение НИОКР, номер заявки 2019-0990, полученного при поддержке Минобрнауки РФ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Сулима Сергей Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6099-6098>,

Бакун Вера Григорьевна, к.т.н., ст.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0971-8145>

Чистякова Наталья Сергеевна, студент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1303-5515>

Ларина Мария Владимировна, аспирант, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7205-1734>

Яковенко Роман Евгеньевич, к.т.н. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9137-7265>

Савостьянов Александр Петрович, д.т.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5319-2443>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ангели Е.А., Ханов А.Р., Азнабаев Ш.Т., Фасхутдинов Р.Р. Улучшение низкотемпературных свойств рафинатов с целью получения промышленных масел // Башкирский химический журн. 2018. Т. 25. № 2. С. 114–119. <https://doi.org/10.17122/bcj-2018-2-114-119>
2. Макарян И.А., Седов И.В. Рыночный потенциал промышленных технологий получения синтетических основ моторных масел // Российский химический журн. 2020. Т. 64. № 1. С. 93–112. <https://doi.org/10.6060/rcj.2020641.10>
3. Тонконогов Б.П., Багдасаров Л.Н., Серафин Т.С. Исследование качества базовых масел, полученных на основе остатков гидрокрекинга // Химия и технология топлив и масел. 2019. № 5. С. 16–18. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-01062-0>
4. Hsu C.S., Robinson P.R. Practical Advances in Petroleum Processing. New York, USA: Springer Science_Business Media, 2006. 894 p. ISBN:978-0387-25811-9
5. Whale G.F., Dawick J., Hughes C.B., Lyon D., Boogaard P.J. Toxicological and ecotoxicological properties of gas-

- to-liquid (GTL) products. 2. Ecotoxicology // Critical Reviews in Toxicology. 2018. V. 48. № 4. P. 273–296. <https://doi.org/10.1080/10408444.2017.1408567>
6. Крылова А.Ю. Продукты синтеза Фишера–Тропша (обзор) // Химия твердого топлива. 2014. № 1. С. 23–36. <https://doi.org/10.7868/S0023117714010046>
7. Arutyunov V.S., Savchenko V.I., Sedov I.V., Nikitin A.V., Troshin K.Ya., Borisov A.A., Fokin I.G., Makaryan I.A., Strekova L.N. New potentialities for utilization of associated petroleum gases in power generation and chemicals production // Eurasian Chemico-technological J. 2017. V. 19. № 3. P. 265–271. <https://doi.org/10.18321/ectj662>
8. Dry M.E., Hoogendoorn J.C. Technology of the Fischer–Tropsch process // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 1981. V. 23. P. 265–278. <https://doi.org/10.1080/03602458108068078>
9. Dry M.E. The Fischer–Tropsch process: 1950–2000 // Catalysis Today. 2002. V. 71. № 3–4. P. 227–241. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00453-9](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00453-9)
10. Wood D.A., Nwaoha C., Towler B.F. Gas-to-liquids (GTL): A review of an industry offering several routes for monetizing natural gas // J. of Natural Gas Science and Engineering. 2012. № 9. P. 196–208. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.07.001>
11. Zhao Z., Jiang J., Wang F. An economic analysis of twenty light olefin production pathways // J. of Energy Chemistry. 2020. V. 56. P. 193–202. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.04.021>
12. Botha J.M., De Wet H., Kindermans S., Mbatha M.M.J., Morgan D.H., Nash R.J., Nkosi B.S., Spamer A. Use of metathesis products of Fischer–Tropsch process products // Patent EP № 1198442A1. European Patent Office. 2002.
13. Botha J.M., Reynhardt J.P.K., Hermanus C. Metathesis process for converting short chain olefins to longer chain olefins // Patent EP № EP1240122A1. European Patent Office. 2002.
14. Verma A., Jaso S., Lopez A., Chen J., Bracht M. Multiscale simulation and optimization; natural gas to products // ISC 2018: 16th Annual Industrial Simulation Conference, Ponta Delgada, Portugal, 6–8 June 2018. P. 13–15.
15. Overtom R., Fabricius N., Leenhouts W. Shell GTL, from Bench scale to world scale // Proceedings of the 1st Annual Gas Processing Symposium, Doha, Qatar, 10–12 January 2009. P. 378–386
16. Lee S.K., Rosenbaum J.M., Hao Y., Lei G.-D. Premium lubricant base stocks by hydroprocessing // Springer Handbook of Petroleum Technology. 2017. P. 1015–1042. https://doi.org/10.1007/978-3-319-49347-3_34
17. Sosna M.H., Golubeva I.A., Kononenko A.A., Zaichenko V.A., Grishina I.N., Korolev E.V. Prospects of base oil production by GTL technology in Russia // Chemistry

- and technology of fuels and oils. 2019. V. 54. № 6. P. 751–758. <https://doi.org/10.1007/s10553-019-00983-0>
18. Glasser D., Hildebrandt D., Liu X., Lu X., Masuku C.M. Recent advances in understanding the Fischer–Tropsch synthesis (FTS) reaction // *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2012. № 1. P. 296–302. <https://doi.org/10.1016/j.coche.2012.02.001>
19. Ramberg D.J., Chen Y.H.H., Paltsev S., Parsons J.E. The economic viability of gas-to-liquids technology and the crude oil-natural gas price relationship // *Energy Economics*. 2017. V. 63. P. 13–21. <https://doi.org/10.1016/j.eneco.2017.01.017>
20. Zhang C., Jun K.-W., Gao R., Kwak G., Kang S.C. Efficient utilization of associated natural gas in a modular gas-to-liquids process: Technical and economic analysis // *Fuel*. 2016. V. 176. P. 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.02.060>
21. Киффер Э.Ф., Ренкема Д., Ситсма Е.Р.А. Способ получения фракции газойля и остаточного базового масла // Патент РФ № 2662825 С2. 2018.
22. Yakovenko R.E., Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Soromotin V.N., Zubkov I.N., Papeta O.P., Svetogorov R.D., Mitchenko S.A. Preliminary evaluation of a commercially viable Co-based hybrid catalyst system in Fischer–Tropsch synthesis combined with hydroprocessing // *Catalysis Science and Technology*. 2020. V. 10. № 22. P. 7613–7629. <https://doi.org/10.1039/D0CY00975J>
23. Torres Galvis H.M., de Jong K.P. Catalysts for production of lower olefins from synthesis gas: A review // *ACS Catalysis*. 2013. V. 3. № 9. P. 2130–2149. <https://doi.org/10.1021/cs4003436>
24. Вержичинская С.В., Дигуров Н.Г., Сеницин С.А. Химия и технология нефти и газа. М.: Форум. 2007. 400 с. ISBN: 978-5-91134-025-4
25. Яковенко Р.Е., Аглиуллин М.Р., Зубков И.Н., Панета О.П., Хлиян Г.Т., Савостьянов А.П. Бифункциональные кобальтсодержащие каталитические системы на основе молекулярных сит SAPO-11 в синтезе топлив по методу Фишера–Тропша // *Современные молекулярные сита*. 2021. Т. 3. № 1. С. 133–142. [Yakovenko R.E., Agliullin M.R., Zubkov I.N., Papeta O.P., Khliyan G.T., Savostyanov A.P. Bifunctional cobalt-containing catalytic systems based on SAPO-11 molecular sieves in Fischer–Tropsch synthesis of fuels // *Petrol. Chemistry*. 2021. V. 61. P. 378–387. <https://doi.org/10.1134/S0965544121030063>]
26. Кононенко А.А., Сосна М.Х. Особенности осуществления процесса синтеза Фишера–Тропша в радиальных реакторах // *Нефтегазохимия*. 2019. № 3–4. С. 31–34. <https://doi.org/10.24411/2310-8266-2019-10405>
27. Цветков О.Н. Полиальфаолефиновые масла: химия, технология, применение. М.: Техника. 2006. 192 с. ISBN: 5-93969-028-9
28. Miller S.J., Shah N., Huffman G.P. Production of premium oil products from waste plastic by pyrolysis and hydroprocessing. Feedstock recycling and pyrolysis of waste plastics: converting waste plastics into diesel and other fuels. West Sussex : UK John Wiley & Sons, Ltd. 2006. 345 p. ISBN:0-470-02152-7
29. Knifton J.F., Sanderson J.R. Olefin oligomerization via zeolite catalysis // *Catalysis Letters*. 1994. V. 28. № 2. P. 223–230. <https://doi.org/10.1007/BF00806051>
30. Clark R.H., Wedlock D.J., Cherrillo R.A. Future fuels and lubricant base oils from Shell Gas to Liquids (GTL) technology. SAE Technical Papers. 2005. <https://doi.org/10.4271/2005-01-2191>
31. Fujimoto K. Synthesis of liquid hydrocarbons from synthesis gas // *J. of Synthetic Organic Chemistry. Japan*. 1983. V. 41. № 6. P. 532–544. <https://doi.org/10.5059/yukigoseikyokaishi.41.532>
32. Wang W.-C., Tao L. Bio-jet fuel conversion technologies // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 53. P. 801–822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
33. Ail S.S., Dasappa S. Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis – Technology review and current scenario // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016. V. 58. P. 267–286. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.143>
34. Тарасов А.Л., Кустов Л.М. Способ переработки биомассы в синтез-газ // Патент РФ № 2590565 С1. 2016.
35. Горлов Е.Г., Шумовский А.В., Крылова А.Ю. Получение синтез-газа газификацией смесей гудрона и биомассы и синтез из него метанола // *Химия твердого топлива*. 2019. № 6. С. 4754. <https://doi.org/10.1134/S0023117719060033>
36. Indrawan N., Kumar A., Molire M., Sallam K.A., Huhnke R.L. Distributed power generation via gasification of biomass and municipal solid waste: A review // *J. of the Energy Institute*. 2020. V. 93. № 6. P. 2293–2313. <https://doi.org/10.3390/en13143703>
37. Ильин В.Б., Яковенко Р.Е., Белашов Д.М., Земляков Н.Д., Савостьянов А.П. Термодинамическое исследование конверсии попутных нефтяных газов в метан // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 7. С. 815–824. <https://doi.org/10.1134/S0028242119070098> [Ilyin V.B., Yakovenko R.E., Belashov D.M., Zemlyakov N.D., Savost'yanov A.P. Thermodynamic study of associated petroleum gas reforming to methane // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 6. P. 641–649. <https://doi.org/10.1134/S0965544119060100>]
38. Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Astakhov A.V., Zemlyakov N.D., Merkin A.A., Komarov A.A. Developing a pilot industrial plant for the

- production of synthetic hydrocarbons from natural gas // *Catalysis in Industry*. 2014. V. 6. № 3. P. 212–217. <https://doi.org/10.1134/S2070050414030118>
39. Арапова О.В., Чистяков А.В., Цодиков М.В., Моисеев И.И. Лигнин – возобновляемый ресурс углеводородных продуктов и энергоносителей (обзор) // *Нефтехимия*. 2020. Т. 60. № 3. С. 251–269. <https://doi.org/10.31857/S0028242120030041> [Arapova O.V., Chistyakov A.V., Tsodikov M.V., Moiseev I.I. Lignin as a renewable resource of hydrocarbon products and energy carriers (a review) // *Petrol. Chemistry*. 2020. V. 60. № 3. P. 227–243. <https://doi.org/10.1134/S0965544120030044>]
 40. Hancsok J., Eller Z., Polczmann G., Varga Z., Hollo A., Varga G. Sustainable production of bioparaffins in a crude oil refinery // *Clean Technologies and Environmental Policy*. 2014. V. 7. № 16. P. 1445–1454. <https://doi.org/10.1007/s10098-014-0743-6>
 41. Phan D.-P., Lee E.Y. Catalytic hydroisomerization upgrading of vegetable oil-based insulating oil // *Catalysts*. 2018. № 8. P. 131–146. <https://doi.org/10.3390/catal8040131>
 42. Miller S.J., Shah N., Huffman G.P. Conversion of waste plastic to lubricating base oil // *Energy & Fuels*. 2005. V. 19. № 4. P. 1580–1586. <https://doi.org/10.1021/ef049696y>
 43. Morenov V., Leusheva E., Buslaev G., Gudmestad O.T. System of comprehensive energy-efficient utilization of associated petroleum gas with reduced carbon footprint in the field conditions // *Energies*. 2020. V. 13. № 18. P. 4921–4934. <https://doi.org/10.3390/en13184921>
 44. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Sulima S.I., Bakun V.G., Narochnyi G.B., Chernyshev V.M., Mitchenko S.A. The impact of Al₂O₃ promoter on an efficiency of C₅₊ hydrocarbons formation over Co/SiO₂ catalysts via Fischer–Tropsch synthesis // *Catalysis Today*. 2017. V. 279. P. 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.037>
 45. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Sulima S.I., Bakun V.G., Soromotin V.N., Mitchenko S.A. Unexpected increase in C₅₊ selectivity at temperature rise in high pressure Fischer–Tropsch synthesis over Co–Al₂O₃/SiO₂ catalyst // *Catalysis Communications*. 2017. V. 99. P. 25–29. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.05.021>
 46. Savost'yanov A.P., Yakovenko R.E., Narochnyi G.B., Bakun V.G., Sulima S.I., Yakuba E.S., Mitchenko S.A. Industrial catalyst for the selective Fischer–Tropsch synthesis of long-chain hydrocarbons // *Kinetics and Catalysis*. 2017. V. 58. P. 81–91. <https://doi.org/10.1134/S0023158417010062>
 47. Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Mitchenko S.A., Zubkov I.N. Enhancement of the Fischer–Tropsch process for producing long-chain hydrocarbons on a cobalt-alumina-silica gel catalyst // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 76–84. <https://doi.org/10.1134/S0965544118010139>
 48. Савостьянов А.П., Нарочный Г.Б., Яковенко Р.Е., Митченко С.А., Зубков И.Н. Интенсификация процесса получения длинноцепочечных углеводородов по методу Фишера–Тропша на кобальталоумосиликагелевом катализаторе // *Нефтехимия*. 2018. Т. 58. № 1. С. 80–86. [Savost'yanov A.P., Narochnyi G.B., Yakovenko R.E., Bakun V.G., Zemlyakov N.D. Synthesis of high-molecular-weight hydrocarbons from CO and H₂ over a cobalt catalyst // *Catalysis in Industry*. 2014. № 6. P. 292–297. <https://doi.org/10.1134/S2070050414040151>]
 49. Shin M., Jeong H., Park M.-J., Suh Y.-W. Benefits of the SiO₂-supported nickel phosphide catalyst on ethylene oligomerization // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 591. P. 117376–117384. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117376>
 50. Kobayashi M., Saitoh M., Togawa S., Ishida K. Branching structure of diesel and lubricant base oils prepared by isomerization/hydrocracking of Fischer–Tropsch waxes and α -olefins // *Energy & Fuels*. 2009. № 23. P. 513–518. <https://doi.org/10.1021/ef800530p>
 51. Bouchy C., Hastoy G., Guillon E., Martens J.A. Fischer–Tropsch waxes upgrading via hydrocracking and selective hydroisomerization // *Oil & Gas Science and Technology*. 2009. V. 64. № 1. P. 91–112. <https://doi.org/10.2516/ogst/2008047>
 52. Мордкович В.З., Синева Л.В., Кульчаковская Е.В., Асалиева Е.Ю. Четыре поколения технологии получения синтетического жидкого топлива на основе синтеза Фишера–Тропша. Исторический обзор // *Катализ в промышленности*. 2015. Т. 15. № 5. С. 23–45. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2015-5-23-45>
 53. Liu L., Zhang M., Wang L., Zhang X., Li G. Construction of ordered mesopores outside MTT zeolite for efficient hydroisomerization // *Applied Catalysis A: General*. 2020. V. 602. P. 117664–117676. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117664>
 54. Gerasimov D.N., Fadeev V.V., Loginova A.N., Lysenko S.V. Hydroisomerization of long-chain paraffins: mechanism and catalysts. Part II // *Catalysis in Industry*. 2015. V. 7. № 3. P. 198–213. <https://doi.org/10.1134/S2070050415030058>
 55. Лысенко С.В., Крюков И.О., Саркисов О.А., Абикинова А.Б., Баранова С.В., Остроумова В.А., Кардашев С.В., Куликов А.Б., Караханов Э.А. Мезопористые алюмосиликаты – компоненты катализаторов крекинга газойля и гидроизомеризации высших алканов // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 3. С. 163–168. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091> [Lysenko S.V., Kryukov I.O., Sarkisov O.A., Abikenova A.B., Baranova S.V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karahanov E.A. Mesoporous aluminosilicates – components of catalysts for gasoil cracking and hydroisomerization of higher alkanes // *Нефтехимия*. 2011. Т. 51. № 3. С. 163–168. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091>]

- va S.V., Ostroumova V.A., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Karakhanov E.A. // Mesoporous aluminosilicates as components of gas oil cracking and higher-alkane hydroisomerization catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2011. V. 51. № 3. P. 151–156. <https://doi.org/10.1134/S0965544111030091>
56. Ivanova I.I., Knyazeva E.E., Maerle A.A., Kasyanov I.A. Design of micro/mesoporous zeolite-based catalysts for petrochemical and organic syntheses // *Kinetics and Catalysis*. 2015. V. 56. P. 549–561. <https://doi.org/10.1134/S0023158415030088>
57. Kubů M., Millini R., Žilková N. 10-ring zeolites: synthesis, characterization and catalytic applications // *Catalysis Today*. 2019. V. 324. P. 3–14. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.06.011>
58. Karakoulia S.A., Heracleous E., Lappas A.A. Mild hydroisomerization of heavy naphtha on mono- and bimetallic Pt and Ni catalysts supported on Beta zeolite // *Catalysis Today*. 2020. V. 355. P. 746–756. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.04.072>
59. Mendes P.S.F., Silva J.M., Ribeiro M.F., Daudin A., Bouchy C. From powder to extrudate zeolite-based bifunctional hydroisomerization catalysts: on preserving zeolite integrity and optimizing Pt location // *J. of Industrial and Engineering Chemistry*. 2018. V. 62. P. 72–83. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.12.046>
60. Degnan T.F. Applications of zeolites in petroleum refining // *Topics in Catalysis*. 2000. № 13. P. 349–356. <https://doi.org/10.1023/A:1009054905137>
61. Ечевский Г.В., Аксенов Д.Г., Васьков А.Н. Способ приготовления катализатора и способ получения низкосаistyающих базовых масел из прямогонного вакуумного газойля с использованием этого катализатора // Патент РФ № 2686311 С1. 2019.
62. Kiseleva T.P., Tselyutina M.I., Aliev R.R., Skornikova S.A. Manufacturing of low-pour-point fuels using high-silica zeolite catalysts // *Petrol. Chemistry*. 2015. V. 55. № 7. P. 557–562. <https://doi.org/10.1134/S0965544115070075>
63. Chen Y., Li C., Chen X., Liu Y., Liang C. Synthesis of ZSM-23 zeolite with dual structure directing agents for hydroisomerization of *n*-hexadecane // *Microporous Mesoporous Materials*. 2018. V. 268. P. 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.033>
64. Deldari H. Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins // *Applied Catalysis A: General*. 2005. V. 293. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008>
65. Akhmedov V.M., Al-Khowaiter S.H. Recent advances and future aspects in the selective isomerization of high *n*-alkanes // *Catalysis Reviews*. 2007. V. 49. P. 33–139. <https://doi.org/10.1080/01614940601128427>
66. Фадеев В.В., Герасимов Д.Н., Абрамова А.В., Логина А.Н., Уварова Н.Ю., Смолин Р.А. Способ получения катализатора изодепарафинизации дизельных фракций для использования в каталитической системе, состоящей из катализаторов гидроочистки и изодепарафинизации и катализатор, полученный этим способом // Патент РФ № 2575172 С1. 2016.
67. Ступнич К.Д., Тхаккар В.П., Петри Д.А. Способы установки для изомеризации углеводородов // Патент РФ № 2687960 С2. 2019.
68. Arandes J.M., Azkoiti M.J., Torre I., Olazar M., Castano P. Effect of HZSM-5 catalyst addition on the cracking of polyolefin pyrolysis waxes under FCC conditions // *Chemical Engineering J.* 2007. V. 132. P. 17–26. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.01.012>
69. Holló A., Wollmann A., Lónyi F., Valyon J., Hancsók J. Alternative Non-Food-Based diesel fuels and base oils // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2018. V. 57. P. 11843–11851. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b02295>
70. Hancsók J., Kovacs S., Polczmann Gy., Kasza T. Investigation the effect of oxygenic compounds on the isomerization of bioparaffins over Pt/SAPO-11 // *Topics in catalysis*. 2011. V. 54. № 16–18. P. 1094–1101. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9730-x>
71. Pölczmann G., Valyon J., Szegedi A., Mihályi R.M., Hancsók J. Hydroisomerization of Fischer-Tropsch wax on Pt/AlSBA-15 and Pt/SAPO-11 catalysts // *Topics in catalysis*. 2011. V. 54. № 16–18. P. 1079–1083. <https://doi.org/10.1007/s11244-011-9728-4>
72. Pölczmann G., Szegedi Á., Valyon J., Wollmann A., Hancsók J. Catalytic conversion of Fischer-Tropsch waxes // *Chem. Engineering Transactions*. 2010. № 21. P. 1315–1320. <https://doi.org/10.3303/CET1021220>
73. Zhang S., Zhang Y., Tierney J.W., Wender I. Anion-modified zirconia: effect of metal promotion and hydrogen reduction on hydroisomerization of *n*-hexadecane and Fischer-Tropsch waxes // *Fuel Processing Technology*. 2001. V. 69. P. 59–71. [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00133-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00133-8)
74. Ramachandrarao B., Naresh K., Panday A., Choudary N.V. A dual functional Tuneable-Lewis acid/sulfur scavenging catalyst system for alpha olefin oligomerization // *ChemistrySelect*. 2019. V. 4. № 36. P. 10688–10693. <https://doi.org/10.1002/slct.201902008>
75. Cerny J., Pospisil M., Sebor G. Composition and oxidative stability of hydro-cracked base oils and comparison with a PAO // *J. of Synthetic Lubrication*. 2001. V. 18. № 3. P. 199–213. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000180303>
76. Benda R., Bullen J., Plomer A. Synthetics basics: Polyalphaolefins – base fluids for high-performance

- lubricants // J. of Synthetic Lubricants. 1996. V. 13. № 1. P. 41–57. <https://doi.org/10.1002/jsl.3000130105>
77. Данилов А.М. Развитие исследований в области присадок к топливам (обзор) // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 179–190. <https://doi.org/10.7868/S0028242115030028> [Danilov A.M. Progress in research on fuel additives (review) // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 3. P. 169–179. <https://doi.org/10.1134/S0965544115030020>]
 78. Taguchi A., Schuth F. Ordered mesoporous materials in catalysis // Microporous and Mesoporous Materials. 2005. V. 77. № 1. P. 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2004.06.030>
 79. Huang Q., Chen L., Ma L., Fu Z., Yang W. Synthesis and characterization of oligomer from 1-decene catalyzed by supported Ziegler-Natta catalysts // European Polymer J. 2005. V. 41. P. 2909–2915. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.040>
 80. Kuhlmann S., Paetz C., Wasserscheid P., Blann K., Dixon J.T., Walsh R. Continuous production of 1-hexene and 1-octene in a plug flow tubular reactor // Chemie Ingenieur Technik. 2008. V. 80. № 9. P. 1274–1275. <https://doi.org/10.1002/cite.200750634>
 81. Белов Г.П. Каталитический синтез высших олефинов из этилена // Катализ в промышленности. 2014. № 3. С. 13–19 [Belov G.P. Catalytic synthesis of higher olefins from ethylene // Catalysis in Industry. 2014. № 4. P. 266–272].
 82. Лавренов А.В., Карпова Т.Р., Булучевский Е.А., Богданец Е.Н. Гетерогенная олигомеризация легких алкенов: 80 лет в нефтепереработке. Обзор // Катализ в промышленности. 2016. № 4. С. 28–41. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2016-4-28-41>
 83. Карпова Т.Р. Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. Омск, Ин-т проблем переработки углеводородов СО РАН. 2014. 160 с.
 84. Зиятдинов А.Ш., Назмиева И.Ф., Галимов Р.Х., Софронова О.В., Амирова Н.Т., Габделахатов Ф.Р., Садриева Ф.М., Софронова Н.А. Способ получения тримеров и тетрамеров пропилена // Патент РФ № 2161600 С1. 2001.
 85. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия. 2013. 496 с. ISBN: 978-5-98109-105-6
 86. Пугачева А.А. Дис. ... канд. хим. наук: 05.17.01. М., Ин-т нефтехимического синтеза РАН. 2015. 156 с.
 87. Ray S., Rao P.V.C., Choudary N.V. Poly α -olefin based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes // Lubrication Science. 2012. V. 24. P. 23–44. <https://doi.org/10.1002/lis.166>
 88. Цветков О.Н., Максимов А.Л., Топорищева Р.И., Колесова Г.Е., Черемискин А.Л. Катионная олигомеризация октеновой фракции в проточных условиях // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 6. С. 719–724. <https://doi.org/10.1134/S0028242119060133> [Tsvetkov O.N., Maksimov A.L., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L. Cationic oligomerization of octene fraction under flow conditions // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 11. P. 1264–1268. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110136>]
 89. Алферов К.А., Бабенко И.А., Белов Г.П. Новые каталитические системы на основе соединений хрома для селективного синтеза гексена-1 и октена-1 // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 1. С. 3–32. <https://doi.org/10.7868/S0028242117010026> [Alferov K.A., Babenko I.A., Belov G.P. New catalytic systems on the basis of chromium compounds for selective synthesis of 1-hexene and 1-octene. // Petrol. Chemistry. 2017. V. 59. № 1. P. 1–30. <https://doi.org/10.1134/S0965544117010029>]
 90. Hongbo J., Kaijian Y. Catalytic polymerization of 1-decene using a silicon-bridged metallocene system // Petroleum science and technology. 2017. V. 35. № 14. P. 1451–1456. <https://doi.org/10.1080/10916466.2017.1344706>
 91. Nifant'ev I.E., Vinogradov A.A., Vinogradov A.A., Sedov I.V., Dorokhov V.G., Lyadov A.S., Ivchenko P.V. Structurally uniform 1-hexene, 1-octene, and 1-decene oligomers: zirconocene/MAO-catalyzed preparation, characterization, and prospects of their use as low-viscosity low-temperature oil base stocks // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 549. P. 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.09.016>
 92. Светиков Д.В., Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Королёв Е.В. Способ получения маловязких низкодзастывающих синтетических полиальфаолефиновых базовых масел // Патент РФ № 2615776 С1. 2010.
 93. Кулик А.В., Арутюнов И.А., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В., Пантюх О.А. Способ получения синтетических высоковязких полиальфаолефиновых базовых масел // Патент РФ № 2666736 С1. 2018.
 94. Арутюнов И.А., Потапова С.Н., Светиков Д.В. Способ получения основы синтетических базовых масел // Патент РФ № 2480512 С1. 2013.
 95. Shantz D.F., Wang Q. Ordered mesoporous silica-based inorganic nanocomposites // J. of Solid State Chemistry. 2008. V. 181. № 7. P. 1659–1669. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.06.015>
 96. Blain D., Page N., Young L. // Патент US № 5026933. 1991.
 97. Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В. Катализатор получения синтетических базовых масел // Патент РФ № 2523015 С1. 2014.

98. Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В. Катализатор для получения синтетических базовых масел в процессе олигомеризации децена-1 и способ его получения // Патент РФ № 2540324 С1. 2015.
99. Арутюнов И.А., Кулик А.В., Потапова С.Н., Светиков Д.В., Королёв Е.В. Способ приготовления мезопористого катализатора для получения высокоиндексных синтетических деценовых базовых масел // Патент РФ № 2565770 С1. 2015.
100. Григорьева Н.Г. Автореф. дис. ... докт. хим. наук. Уфа, Ин-т нефтехимии и катализа РАН, 2012. 47 с.
101. Бубеннов С.В., Григорьева Н.Г., Серебренников Д.В., Аглиуллин М.Р., Кутепов Б.И. Олигомеризация непредельных соединений в присутствии аморфных мезопористых алюмосиликатов // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 4. С. 396404. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040038> [Bubennov S.V., Grigor'eva N.G., Serebrennikov D.V., Agliullin M.R., Kutepov B.I. Oligomerization of unsaturated compounds in the presence of amorphous mesoporous aluminosilicates. // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 7. P. 682–690. <https://doi.org/10.1134/S096554411907003X>]
102. Gong K., Lin T., An Y., Wang X., Yu F., Wu B., Li X., Li S., Lu Y., Zhong L., Sun Y. Fischer-Tropsch to olefins over CoMn-based catalysts: Effect of preparation methods // Applied Catalysis A: General. 2020. V. 592. P. 117414–117422. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117414>