

УДК 544.473; 66.095.261.4:661.715.3

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ СМЕСЕЙ ИЗОПЕНТЕНОВ:
АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ
РАЗВИТИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ**

**OLIGOMERIZATION OF ISOPENTENE MIXTURES:
ANALYSIS OF THE CURRENT STATE AND PROSPECTS
FOR THE DEVELOPMENT OF HETEROGENEOUS
OLIGOMERIZATION CATALYSTS**

С.В. Бубеннов

**Институт нефтехимии и катализа Российской академии наук,
г. Уфа, Российская Федерация**

И.И. Зайнуллин, В.С. Байтеряков, Г.М. Баширова

**Уфимский государственный нефтяной технический университет,
г. Уфа, Российская Федерация**

Sergey V. Bubenov

**Institute of Petrochemical and Catalysis of Russian Academy of Sciences,
Ufa, Russian Federation**

Ilsur I. Zainullin, Vladimir S. Bayteriakov, Gulnaz M. Bashirova

Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Russian Federation

e-mail: bubenov@list.ru

Аннотация. Благодаря развитию промышленности органического синтеза на базе нефти и газа, продукты, вырабатываемые из олигомеров, становятся все более разнообразными. Олигомеры легких олефинов

широко применяются в нефтехимии, в частности при производстве спиртов, присадок к маслам, поверхностно-активных веществ и т.д. Однако одним из перспективных направлений использования многотоннажных ресурсов алкенов C_3-C_5 является синтез жидких углеводородов, используемых в качестве экологически чистых синтетических топлив (бензин, реактивное и дизельное топливо), которые не содержат серы и ароматических соединений. Спрос на них возрастает. Преимуществом рассматриваемого процесса является возможность использования в качестве сырья углеводородных фракций с относительно низким содержанием олефинов.

Наиболее распространенными промышленными катализаторами олигомеризации низших олефинов являются силикофосфатные катализаторы. Фосфорнокислотные катализаторы имеют ряд серьезных недостатков: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из реактора и его утилизации.

Широкие возможности для проведения реакций, протекающих по кислотно-основному механизму, предоставляют цеолиты. Среди цеолитных катализаторов в олигомеризации низших олефинов наиболее изучены пентасилы. Известно их промышленное применение в следующих процессах: MOGD (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate), COD (Catalytic Conversion of Olefins to Distillates), EMOGAS (Exxon Mobil Olefins to GASoline), Фишера-Тропша. Получаемая смесь изоолефинов после перегонки и гидрирования олефиновых связей используется в производстве экологически чистого бензина, авиатоплив и дизельных топлив.

Актуальными в настоящее время являются работы, направленные на создание новых гетерогенных катализаторов олигомеризации (на основе ионообменных смол, природных и синтетических цеолитов и алюмосиликатов) низших олефинов, обладающих высокой активностью и селективностью действия. Среди низкомолекулярных олефинов мало

изучены и наиболее перспективны для переработки изопентены. Их воздействие на экологическую ситуацию, избыточные объемы производства, а также появление новых источников требуют нахождения новых путей его использования, состоящих в синтезе продуктов с повышенной добавленной стоимостью.

Целью данной работы является краткое описание последних исследований по каталитическим способам олигомеризации изопентенов в присутствии кислотных катализаторов, включая цеолиты.

Abstract. Thanks to the development of the oil and gas-based organic synthesis industry, products derived from oligomers are becoming more diverse. Oligomers of light olefins are widely used in petrochemistry, in particular in the production of alcohols, oil additives, surfactants, etc. However, one of the promising areas for the use of large-tonnage resources of C₃-C₅ alkenes is the synthesis of liquid hydrocarbons used in as environmentally friendly synthetic fuels (gasoline, jet and diesel fuels) that do not contain sulfur and aromatic compounds. Demand for them is increasing. The advantage of this process is the possibility of using hydrocarbon fractions with a relatively low olefin content as raw materials.

The most common industrial catalysts for the oligomerization of lower olefins are silicophosphate catalysts. Phosphoric acid catalysts have a number of serious drawbacks: short service life, equipment corrosion, difficulties in removing the catalyst from the reactor and its disposal.

Wide opportunities for carrying out reactions proceeding according to the acid-base mechanism are provided by zeolites. Among zeolite catalysts in the oligomerization of lower olefins, pentasils are the most studied. Their industrial application in the following processes is known – MOGD (Mobil Olefin to Gasoline and Distillate), COD (Catalytic Conversion of Olefins to Distillates), EMOGAS (Exxon Mobil Olefins to GASoline), Fischer-Tropsch. The resulting mixture of isoolefins after distillation and hydrogenation of olefin bonds is used

in the production of environmentally friendly gasoline, aviation fuels and diesel fuels.

Currently relevant are works aimed at creating new heterogeneous oligomerization catalysts (based on ion exchange resins, natural and synthetic zeolites and aluminosilicates) of lower olefins with high activity and selectivity. Among low molecular weight olefins, isopentenes are poorly studied and the most promising for processing. Their impact on the environmental situation, excess production volumes, as well as the emergence of new sources require finding new ways to use it, consisting in the synthesis of products with high added value.

The aim of this work is a brief description of recent studies on the catalytic methods of oligomerization of isopentenes in the presence of acid catalysts, including zeolites.

Ключевые слова: изопентены; пент-1-ен; олигомеризация; димеризация; изомеризация; крекинг; кислотные катализаторы; ионообменные смолы; цеолиты

Key words: isopentenes; pent-1-ene; oligomerization; dimerization; isomerization; cracking; acid catalysts; ion exchange resins; zeolites

Введение

В настоящее время источниками олефинсодержащих углеводородных фракций являются продукты пиролиза, дегидрирования парафинов, жидкофазного термического и каталитического крекинга, процесса Фишера-Тропша и некоторых других процессов нефтепереработки, а также возрастающие объемы крекинга биомассы и различных полимерных отходов, в том числе пластика [1–3].

Кроме того, следует отметить, что содержащиеся в бензиновых фракциях смеси изопентенов при температурах окружающей среды

характеризуются высокой реакционной способностью и высокой упругостью паров, быстро вступают в фотохимические реакции с тропосферным озоном с образованием основных компонентов химического смога. Таким образом, повышение требований к компонентам топлив, экологическая составляющая в переработке самих изопентенов и их возрастающие объемы производства, гибкость технологии олигомеризации вместе делают переработку смесей изопентенов в более ценные высокомолекулярные нефтехимические продукты актуальной задачей. Помимо этого, данный способ является одним из вариантов решения задачи по увеличению глубины переработки нефти в российской нефтеперерабатывающей промышленности, в результате которого повышаются качество и экологичность отечественных видов топлив.

Разработаны различные варианты использования фракции олефинов C_5 : эпоксидирование, алкилирование, ацилирование, получение трет-амилового эфира, изомеризация, гидрирование [4], димеризация [5] и гидроформилирование [6].

Олигомеры пентенов после гидрирования используются в качестве компонентов бензинового (димеры) либо дизельного топлива (тримеры и более высокомолекулярные) [7], присадок, растворителей [8]. Кроме того, децены являются промежуточными продуктами в производстве эпоксидов, аминов, синтетических смазочных материалов, алкилированных ароматических соединений и синтетических жирных кислот [9]. Разветвленные димеры изоамиленов находят применение в парфюмерной и пищевой промышленности [10].

Гетерогенно-каталитическую олигомеризация легких олефинов продолжают изучать, используя в качестве катализаторов: кислотные глины, цеолиты [11, 12], катионообменные смолы [13], аморфные алюмосиликаты [14, 15], а также нанесенные кислотные катализаторы,

такие как сульфатированные оксиды циркония [16, 17], титана [18, 19] и нанесенные гетерополикислоты [20].

Широкие возможности олигомеризации олефиновых компонентов фракции C_5 в изоолефины большей молекулярной массы, которые затем могут быть преобразованы в изопарафины, изучены в обзоре Кристофера Николаса [21].

Гомогенные способы олигомеризации изопентенов

Одной из первых работ по олигомеризации изопентенов была работа D.E. Murphy и P.C. Lane [22] в присутствии гомогенной смеси серной и фосфорной кислот.

В данной статье авторы изучили скорости олигомеризации 2-метил-2-бутена в $H_2SO_4-H_2O$ (60-40) и $H_2SO_4-H_3PO_4-H_2O$ (59, 4:7, 2:33, 4 до 58, 5:13, 7:27, 8) смесях. Димеры третичного амилена являются основными продуктами (> 75 %) реакции с незначительными количествами соединений C_7 , C_9 и др. высококипящих углеводородов. В доказательстве структуры авторы ссылаются на работу [23]. Скорость олигомеризации описана кинетической зависимостью первого порядка в температурном интервале 25-50 °C и для концентрации 2-метил-2-бутена 6,7–16 %. Скорость олигомеризации возрастает с увеличением концентрации кислоты. Энергия активации и частотный фактор для смесей $H_2SO_4-H_2O$ коррелируется с функцией кислотности Гаммета.

В присутствии металлокомплексных катализаторов [24] Cp_2ZrCl_2 , Cp_2HfCl_2 , $[(CH_3)_5C_5]_2ZrCl_2$, $rac-[C_2H_4(Ind)_2]ZrCl_2$, $[(CH_3)_2Si(Ind)_2]ZrCl_2$, $(CH_3)_2Si(2\text{-метилбензинденил})_2ZrCl_2$, $Cp_2ZrCl-\{O(Me)CW(CO)_5\}$, $Cp_2ZrCl(OMe)$ и метилалюмоксана (MAO) изучена олигомеризация и полимеризация пентена-1. Степень полимеризации очень сильно зависела от выбора катализатора. Образуются олигомеры пентена-1 в диапазоне от димера до полимеров поли-1-пентена с $M_w = 149000$ г/моль. $Cp_2ZrCl-\{O(Me)CW(CO)_5\}$ – новый высокоактивный катализатор для

олигомеризации пентена-1 в низкомолекулярные продукты. Активность снижалась в ряду $\text{Cp}_2\text{ZrCl}-\{\text{O}(\text{Me})\text{C}(\text{W}(\text{CO})_5)\} > \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2 > \text{Cp}_2\text{ZrCl}(\text{OMe})$. Помимо этого, синтезированы и другие полимеры олефинов в присутствии $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{2-метилбензинденила})_2\text{ZrCl}_2$ и метилалюмоксана, от полипентена-1 до полиоктадецена-1 при различных температурах.

Гетерогенные способы олигомеризации изопентенов

Одним из новых способов олигомеризации следует отметить реакцию в присутствии нанесенных ионных жидкостей (SILP) [25]. В данной статье проведено исследование реакции олигомеризации легких олефинов в продукты с более высоким диапазоном температур кипения, которые после гидрирования могут быть использованы в качестве компонентов бензина, реактивного топлива или дизельного топлива. В последние годы нанесенные ионные жидкости нашли применение в качестве катализаторов во многих органических реакциях. В данной работе Бренстедовская кислотная ионная жидкость, нанесенная физической адсорбцией 1-(4-сульфобутил)-3-метилимидазолия трифторметансульфоната на подложку из диоксида кремния, применена в олигомеризации 1-бутена и 1-пентена при температурах 100–150 °С, времени реакции 5–10 ч. Конверсия изобутена соответствует 100 %, конверсия бутена-1 за 5 ч при 100 °С около 29 %, пентена-1 – 10 %. При 150 °С 10 ч эксперимента конверсия бутена-1 и пентена-1 соответственно равна 98 % и 94 %. Молекулярно-массовое распределение находится в диапазоне от димеров до пентемеров, количество более высокомолекулярных соединений не превышает 7 % и 11 % соответственно. Активность образцов катализаторов снижается после их повторного использования. Кроме того, исследована возможность превращения продуктов крекинга фракции полипропилена с низкой температурой кипения в компоненты реактивных или дизельных топлив. В данном процессе катализатор не терял своей активности в течение 7 циклов.

Известно об использовании в качестве катализаторов данной реакции модифицированных оксидов алюминия (5 % $\text{NH}_4\text{F}/\text{Al}_2\text{O}_3$), катионных ионообменных смол Amberlyst, Pyrolite, Nafion [26, 27]. Недостатками использования ионообменных смол являются их температурные ограничения использования, необратимая деактивация при повышенных температурах, и, как следствие, невозможность реактивации, быстрая дезактивация из-за наличия примесей в реакционной массе (например NaOH). Кроме того, частое использование в качестве растворителя метилового или этилового спирта приводит к добавлению стадии отделения растворителя, а также добавления стадии гидрирования в случае наличия в сырье диенов (бутадиена) для того, чтобы избежать дезактивации [28].

Среди различных гетерогенных катализаторов олигомеризации пент-1-ена известно применение смектитовых глин, а именно столбчатого монтмориллонита (APM) и сапонита (APS), отличающихся кислотными свойствами и структурными характеристиками [29]. Реакционную смесь пент-1ен/изопентан в соотношении 30/70 подавали в реактор проточного типа с неподвижным слоем катализатора (4 см^3). Давление в реакторе изменяли от 1,0 до 4,9 МПа, скорость подачи сырья – от 2 до 3 ч^{-1} . Время в потоке составляло 100 мин. Наиболее оптимальной выбрана температура 200-250 °С. Продуктами олигомеризации в присутствии вышеописанных глин были следующие фракции: C_{1-9} (9,4-37,7 %), C_{10} (44,5-71,7 %) и C_{11-20} (10,8–47,2 %). Суммарно селективность образования дизельной фракции $\text{C}_{10}\text{--}\text{C}_{20}$ достигала 62,3–94,2 %, конверсия мономера не превышала 34–63 %. Наиболее активный и селективный образец APM не восстанавливал свои свойства после регенерации, а образец APS был более стабилен, но характеризовался меньшей селективностью по олигомерам C_{10-20} . Низкая конверсия данного метода и стабильность работы приведенных образцов катализаторов являются их недостатками. Высокие выходы по дизельной фракции достигаются лишь при проведении

процесса при высоких давлениях (4,9 МПа) и низких объемных скоростях (2 ч^{-1}).

В патенте фирмы UOP [30] предложен способ олигомеризации фракции олефинов C_4 – C_5 с установки каталитического крекинга. Олигомеризацию алкенов проводят в две стадии: исходную смесь C_4 – C_5 подвергают олигомеризации, затем фракционируют и возвращают C_4 и C_{5+} на вторую стадию олигомеризации. Катализатором первой ступени является твердая фосфорная кислота. Катализатором второй стадии процесса являются одномерные цеолиты с 10-членной пористой структурой (MTT, MTW, MFI). Процесс проводят при давлении 2,1–10,5 МПа и температуре 150–300 °С. Скорость подачи сырья варьируется от 0,5 до 5 ч^{-1} . Суммарная конверсия олефинов по данному методу составляет 95 %. Содержание бензиновой фракции в продукте может быть около 40 %, выход дизельной фракции достигает 56–78 % в зависимости от состава сырья. Недостатками указанного выше способа являются многостадийность, использование на первой стадии фосфорнокислотного катализатора.

Способы олигомеризации в присутствии цеолитных катализаторов

В работе [31] изучали олигомеризацию модельной смеси пентана и пентенов (содержание последних не превышало 10 %) и фракции C_5 с установки крекинга в присутствии цеолитных катализаторов MOR, MFI, BEA в H-форме. Скорость подачи сырья варьировали от 1,4 до 2,2 ч^{-1} . Температуру реакции изменяли от 75 °С до 125 °С. Показано, что при олигомеризации смеси олефинов в присутствии кислотных цеолитных катализаторов следующих структурных типов: BEA (Si/Al = 25), Ni-BEA (Si/Al = 25, 17,6 % мас. Ni), MFI (Si/Al = 50 и 90), MOR (Si/Al = 14, 40, 90 и 130), в качестве связующего в которых использовали бентонит, конверсия в расчете на пент-1-ен изменялась от 7 % до 55 % в зависимости от типа цеолита и выбранных условий процесса. Селективность по продуктам составляла: C_9 – 1–3 %, C_{10} – 80–86 %, C_{12+} – 18–39 %. Катализатор MOR

(Si/Al = 90) работал стабильно при постоянной температуре в течение 600 ч. Недостатками метода являются низкая активность образцов катализаторов в условиях процесса, использование при приготовлении гранулированных образцов связующего вещества бентонит, что приводит к уменьшению активности цеолитного компонента.

В работе авторов [32] приведены результаты олигомеризации смеси изоамиленов (6 % масс. 2-метил-бут-1-ена и 94 % масс. 2-метил-бут-2-ена) в присутствии цеолитов: H-BEA (Si/Al = 25), H-FAU-6, H-FAU-30 и H-MOR-20. Реакцию проводили в периодическом реакторе с магнитным перемешиванием (500 rpm) в интервале температур от 60 °С до 100 °С при давлении 0,2 МПа. Загрузку катализаторов изменяли от 0,5–6 г сухого образца. Показано, что конверсия изоамиленов в присутствии цеолитов достигает 98,0–99,5 %, селективность по димерам составляет 65,0–75,6 % (H-BEA-25) и 32,8–51,3 % (H-FAU-30), по тримерам – 19,0–28,9 % (H-BEA-25) и 43,0–44,0 % (H-FAU-30), а по продуктам крекинга ($C_6-C_9 + C_{11}-C_{14}$) – 6,0 % (H-BEA-25) – 23,5 % (H-FAU-30). Наибольшая селективность по тримерам смеси изопентенов обнаружена в присутствии самого широкопористого в ряду испытанных катализаторов (H-BEA, H-FAU-6, H-FAU-30 и H-MOR) цеолита H-FAU-30 (выход 45–50 % при конверсии изо-амилена более 90 %). Выход по димерам пентенов достигал 70–75 % в присутствии цеолитов H-BEA и H-MOR.

В работе [33] исследованы превращения пент-1-ена в присутствии цеолитов различного структурного типа MFI (Si/Al = 15), BEA (Si/Al = 12,5), MOR (Si/Al = 10), FER (Si/Al = 10), FAU (Si/Al = 2,6 и 6,0) в H-форме. Получены следующие результаты: селективность образования димеров пентенов достигает 40 % на MFI, 15 % на MOR, 20 % на BEA, 74 % на FER, 59 % на FAU (Si/Al = 6) при 40 % конверсии мономера. Остальными продуктами реакции являются продукты крекинга изомеров пентенов. Образование продуктов крекинга димеров было наибольшим на цеолите H-BEA (60 %), наименьшим на цеолите

H-FER (10–15 %). Реакцию проводили в автоклавах в атмосфере аргона при постоянном перемешивании. Концентрация исходного пент-1-ена составляла 300 ммоль в додекане, температура реакции 200 °С, массу катализатора варьировали от 7,86 мг (для образцов с Si/Al = 10) до 11,43 мг (для образцов с Si/Al = 15), время реакции от 1 до 6 ч. Недостатком является высокая крекирующая активность данных образцов катализаторов. Кроме того, цеолит FER является малодоступным и широко не производится.

Жидкофазную олигомеризацию пентена, согласно методу, приведенному авторами [34], проводили в присутствии наноразмерных образцов цеолита Beta (Si/Al = 15 и 30) в OH-(Beta-15-OH) и F-форме (Beta-15-F). Реакционные условия: проточный реактор, 200 °С, 4 МПа, скорость подачи сырья 2,8–9,1 г·ч·моль⁻¹. Измельченные гранулы цеолита Beta (фракция 0,25–0,42 мм) смешивали с фракцией SiC (0,64–0,82 мм). Пент-1-ен растворяли в н-гептане в мольном соотношении 60 : 40. Отмечено, что более стабильным и активным катализатором является цеолит Beta-15-OH. Конверсия пентена составляла 85–95 %. Селективность образования фракций составляет: легкие углеводороды (до 173,9 °С) – 42 % для Beta-15-OH и 48 % для Beta-15-F; средний дистиллят (173,9–391,1 °С) – 56 % для Beta-15-OH и 52 % для Beta-15-F, высококипящая фракция (391,1–1000 °С) – 1–2 % на обоих катализаторах. Недостатками являются сложный и длительный синтез катализаторов; высокие температуры и давления реакции, использование растворителя.

В работе [35] описана олигомеризация пент-1-ена в присутствии образцов мезопористого цеолита MOR, синтезированных путем десилилирования образца H-MOR (Si/Al = 48) растворами 0,2–0,4 М NaOH в течение 30 мин при 80 °С. Пент-1-ен подавали в трубчатый реактор в виде раствора в гептане (50/50) при 180 °С, давлении 5 МПа, с объемной скоростью 1 ч⁻¹ (1). Конверсия мономера превышала 95 %, при этом

селективность по димерам 10 % (C_{10}), по тримерам 29 % (C_{15}), по олигомерам 61 % (C_{20} – C_{30}). Мезопористый катализатор синтезируют, применяя деструктивный способ получения, вызывающий частичную аморфизацию цеолита. В способе использовано высокое давление, а также растворитель. К недостаткам способа можно отнести и состав образующихся олигомеров, которые могут использоваться только в качестве компонентов дизельного топлива.

Avelino Corma и соавторы [36] разработали метод олигомеризации пент-1-ена на мезопористых цеолитах ZSM-5 в H-форме, полученных постсинтетической щелочной обработкой. Показано, что при олигомеризации пент-1-ена в растворе гептана (60 : 40) в проточном реакторе при 200 °С, 4 МПа, 0,17 ч⁻¹, в присутствии цеолита MFI с Si/Al = 15 конверсия мономера достигает 95–99 %, селективность образования олигомеров составляет: легкие углеводороды (до 173,9 °С) – 45–55 %, пригодные для использования в качестве компонентов бензина, средний дистиллят (173,9–391,1 °С), который можно использовать как компонент дизельного топлива, – 45–55 %. Данный метод имеет ряд недостатков: высокие температуры и давления реакции, использование растворителя затруднит выделение продуктов реакции. Подчеркиваются преимущества в активности и стабильности образцов катализаторов ZSM-5 с наноразмерными кристаллами, а также чья пористая структура обладает порами мезоразмера.

Промышленные способы олигомеризации изопентенов

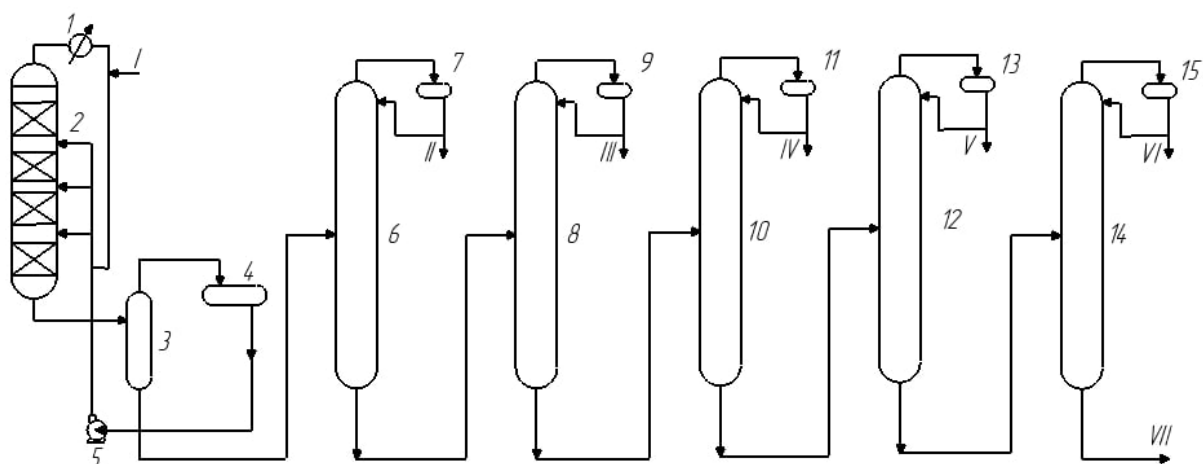
Один из первых промышленных способов получения олигомеров низших олефинов C_3 – C_5 фирмы UOP «Catalytic Condensation Process» основан на применении силикофосфатных катализаторов (SPA-фосфорная кислота, нанесенная на природный или синтетический диоксид кремния). Катализатор характеризуется серьезными недостатками: короткий срок службы, коррозия оборудования, сложности при удалении катализатора из

реактора и его утилизации [37]. Кроме того, в случае наличия в исходной углеводородной смеси трет-алкенов (изобутена, изопентенов и т.п.) последние в условиях, необходимых для димеризации нетретичных алкенов, превращаются преимущественно не в димеры, а в олигомеры и полимеры.

В нашей стране силикофосфатные катализаторы выпускались на установке «Фосфорная» ОАО «Уфимский нефтеперерабатывающий завод» с 1948 года. Устаревшая технология производства и связанные с ней крайне неблагоприятные экологические показатели явились причиной закрытия производства. По этой причине на всех отечественных установках олигомеризации газов в настоящее время применяются дорогие импортные катализаторы. Анализ работы этих катализаторов показывает, что эффективность их использования такая же, как и у выпускавшегося отечественного катализатора.

На рисунке 1 приведена технологическая схема олигомеризации пропилена, разработанная фирмой UOP.

Процесс был разработан американской фирмой UOP в 1965 году. В этом процессе могут быть использованы низкоконцентрированные, широкие по изомерному составу олефиновые фракции. Процесс проводится при температуре 190–230 °С, под давлением 1,7–8,0 МПа, с объемной скоростью 0,8–10,0 м³/(м³·ч) и степенью превращения олефинов 80–92 %. В этих условиях съем продуктов с единицы объема катализатора достигает 1500–2000 кг/(м³·ч). Реакции осуществляются в кожухотрубчатых аппаратах, реакторах башенного типа с послойным расположением катализатора, в аппаратах типа «труба в трубе».



I – пропилен; II – пропан; III – легкий полимербензин; IV – нонены; V – тяжелый полимердистиллят; VI – тетрамеры пропилена; VII – тяжелый полимер

1 – подогреватель сырья; 2 – реактор; 3 – сепаратор; 4 – емкость рециркуляции; 5 – рециркуляционный насос; 6 – депропанизатор; 7, 9, 11, 13, 15 – флегмовые емкости; 8 – колонна отгонки легкого полимера; 10 – колонна выделения ноненов; 12 – колонна отгонки тяжелого полимердистиллята; 14 – колонна выделения тетрамера пропилена

Рисунок 1. Принципиальная схема олигомеризации пропилена на «твердой» фосфорной кислоте по методу фирмы UOP

В кожухотрубчатых реакторах катализатор помещается в трубки диаметром 40–50 мм, а съем теплоты реакции проводится кипящей межтрубном пространстве водой. В реакторах башенного типа катализатор находится в специальных корзинах, располагающихся одна над другой. Аппараты типа «труба в трубе» имеют катализаторную трубу диаметром до 150 мм, а каждый реактор («свеча») помещается в отдельную рубашку с кипящей водой. Десять-двенадцать «свечей» объединяются параллельно в одну реакционную систему, имеющую общий сырьевой поток, и одну систему теплосъема. В зависимости от применяемого сырья и путей использования продуктов установки комплектуют блоком ректификации, в котором предусматривается 1–4 колонны.

В процессе MOGD фирмы Mobil Oil используют катализаторы олигомеризации низших олефинов (преимущественно C₃–C₄) на основе цеолита ZSM-5. Для получения качественного дизельного топлива необходимо проводить процесс в реакторах периодического действия со

стационарным слоем катализатора при невысоких температурах (200–300 °С) и высоком давлении (3–10 МПа) [38, 39]. Данный метод характеризуется применением высокого давления реакции, большим количеством побочных продуктов реакции. Кроме того, при использовании изопентенов процесс закоксовывания катализатора ускоряется по сравнению с олигомеризацией пропена за счет уменьшения возможности диффузии продуктов из пор и полостей цеолита ZSM-5.

Выводы

Показано, что приведенные в литературе данные по олигомеризации изопентенов неоднозначны и подтверждают актуальность данной тематики исследований.

Перспективность применения в процессе олигомеризации катализаторов на основе кристаллических алюмосиликатов умеренной кислотности с мезопористой и/или иерархической структурой и кристаллами наноразмеров представляет научный и практический интерес для усовершенствования способов олигомеризации смесей изопентенов.

Список используемых источников

1. de Klerk A., Engelbrecht D.J., Boikanyo H. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins: Effect of Feed and Operating Conditions on Hydrogenated Motor-Gasoline Quality // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004. Vol. 43. No. 23. P. 7449-7455.
2. Suzuki S., Sasaki T., Kojima T. Activity and Regenerability of Sulfated Zirconia Superacid Catalysts in Isobutane/1-Butene Alkylation // *Energy Fuels*. 1998. Vol. 12. No. 1. P. 109-114.

3. Восмеригов А.В. Катализаторы на основе высококремнеземных цеолитов для процессов получения высокооктановых компонентов и моторных топлив из углеводородного сырья // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. 2007. № 4. С. 31-32.

4. Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fite C. Acid Ion-Exchange Resins Catalyst for the Liquid-Phase Dimerization/Etherification of Isoamylenes in Methanol or Ethanol Presence // Reactive and Functional Polymers. 2005. Vol. 65. P. 149-160.

5. Al-Jarallah A.M. Ethylene Dimerization and Oligomerization to Butene-1 and Linear Alpha-Olefins: A Review of Catalytic Systems and Processes // Catalysis Today. 1992. No. 14. P. 45-47. DOI: 10.1002/chin.199239323.

6. Пат. 4357247 US, МПК С 07 С 29/16. Aliphatic C11-Branched Chain Aldehydes and Alcohols and Uses Thereof in Augmenting or Enhancing the Aroma of Perfumes, Colognes and/or Perfumed Articles / R.M. Boden. 19810305532, Заявлено 25.09.1981; Оpubл. 02.11.1982.

7. Krivan E., Tomasek S., Hancsok J. The Oligomerization of High Olefin Containing Hydrocarbon By-Products to Clean Engine Fuels // Journal of Cleaner Production. 2016. Vol. 136. P. 81-88. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.020.

8. Kulkarni A., Kumar A., Goldman A.S., Celik F.E. Selectivity for Dimers in Pentene Oligomerization over Acid Zeolites // Catalysis Communications. 2016. Vol. 75. P. 98-102. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.012.

9. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. Molecular Sieves: From Basic Research to Industrial Applications // Industrial Studies in Surface Science and Catalysis – 2005: Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA). Prague, Czech Republic. 2005. Vol. 158. P. 955-2144.

10. Пат. 4374053 US, МПК С 07 С 33/02. Unsaturated Aldehydes, Organoleptic Uses Thereof and Process for Preparing Same / P.T. Klemarczyk, R.P. Belko. 19810303011, Заявлено 17.09.1981; Оpubл. 15.02.1983.

11. Kumar N. Dimerization of 1-Butene in Liquid Phase Reaction: Influence of Structure, Pore Size and Acidity of Beta Zeolite and MCM- 41 Mesoporous Material // Microporous and Mesoporous Materials. 2012. Vol. 147. No. 1. P. 127-134. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.05.032.

12. Coelho A. 1-Butene Oligomerization over ZSM-5 Zeolite: Part 1 – Effect of Reaction Conditions // Fuel. 2013. Vol. 111. P. 449-460.

13. Cruz V.J., Bringue R., Cunill F., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fite C. Kinetic Modelling of the Liquid-Phase Dimerization of Isoamylenes on Amberlyst 35 // Reactive and Functional Polymers. 2007. Vol. 67. P. 210-224. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.003.

14. Golombok M. Dimerization of N-Butenes for High Octane Gasoline Components // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2000. Vol. 39. No. 2. P. 267-271. DOI: 10.1021/ie9906060.

15. Van Grieken R. Nitrogen and Sulphur Poisoning in Alkene Oligomerization over Mesostructured Aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41) and Nanocrystalline n-HZM-5 // Applied Catalysis A: General. 2008. Vol. 337. No. 2. P. 173-183. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.011.

16. Tzompantzi F.J. One Pot Preparation of NiO/ZrO₂ Sulfated Catalysts and its Evaluation for the Isobutene Oligomerization // Catalysis Today. 2008. Vol. 133-135. P. 154-159.

17. de Klerk A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2005. Vol. 44. No. 11. P. 3887-3893. DOI: 10.1021/ie0487843.

18. Mantilla A. Oligomerization of Isobutene on Sulfated Titania: Effect of Reaction Conditions on Selectivity // Catalysis Today. 2005. Vol. 107-108. P. 707-712.

19. Mantilla A. Catalytic Behavior of Sulfated TiO₂ in Light Olefins Oligomerization // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005. Vol. 228. No. 1-2. P. 333-338. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.09.080.

20. Zhang J. Preferential Oligomerization of Isobutene in a Mixture of Isobutene and 1-Butene over Sodium-Modified 12-Tungstosilicic Acid Supported on Silica // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2010. Vol. 326. No. 1-2. P. 107-112. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.04.017.

21. Nicholas C.P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals // Applied Catalysis A: General. 2017. Vol. 543. P. 82-97. DOI:10.1016/j.apcata.2017.06.011.

22. Murphy D.E., Lane P.C. Oligomerization of 2-Methyl-2-Butene in Sulfuric-Phosphoric Acid Mixtures // Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development. 1975. Vol. 14. No. 3. P. 167-171.

23. Innes R.A., Swift H.E. The Cracking of Diisoamylene // 163rd National Meeting of the American Chemical Society – 1972: Symposium on New Routes to Olefins Presented before the Division of Petroleum Chemistry. Boston, USA. 1972.

24. Brull R., Kgosane D., Neveling A., Pasch H., Raubenheimer H.G., Sanderson R., Wahner U.M. Synthesis and Properties of Poly-1-Olefins // Macromolecular Symposia. 2001. Vol. 165. P. 11-18.

25. Feher C., Tomasek S., Hancsok J., Juzsakova T., Skoda-Foldes R. Oligomerization of Light Olefins with SILP Catalysts // Chemical Engineering Transactions. 2018. Vol. 70. P. 733-738. DOI: 10.3303/CET1870123.

26. Krivan E., Valkai I., Hancsok J. Investigation of Production of Motor Fuel Components on Heterogeneous Catalyst with Oligomerization // Topics in Catalysis. 2013. Vol. 56. P. 831-838. DOI: 10.1007/s11244-013-0041-2.

27. Granollers M., Izquierdo J.F., Cunill F. Effect of Macroreticular Acidic Ion-Exchange Resins on 2-Methyl-1-Butene and 2-Methyl-2-Butene Mixture Oligomerization // Applied Catalysis A, General. 2012. Vol. 435-436. P. 163-171. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.051.

28. Antunes B.M., Rodrigues A.E., Lin Z., Portugal I., Silva C.M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts // Fuel Processing Technology. 2015. Vol. 138. P. 86-99. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.04.031.

29. Casagrande M., Storaro L., Lenarda M., Rossini S. Solid Acid Catalyst from Clays: Oligomerization of 1-Pentene on Al-Pillared Smectites // Catalysis Communications. 2005. Vol. 6. P. 568-572. DOI: 10.1016/j.catcom.2005.05.005.

30. Пат. 9567267 US, МПК С 07 С 2/08. Process for Oligomerizing Light Olefins Including Pentenes / C.P. Nicholas, C.D. Freet. 201314075048, Заявлено 8.11.2013; Опубл. 15.05.2014.

31. Schmidt R., Welch M.B., Randolph B.B. Oligomerization of C5 Olefins in Light Catalytic Naphtha // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. No. 2. P. 1148-1155. DOI: 10.1021/ef800005v.

32. Granollers M., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fite C., Bringue R., Cunill F. Isoamylene Trimerization in Liquid-Phase over Ion Exchange Resins and Zeolites // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2010. Vol. 49. P. 3561-357. DOI: 10.1021/ie901382p.

33. Brull R., Kgosane D., Neveling A., Pasch H., Raubenheimer H.G., Sanderson R., Wahner U.M. Synthesis and Properties of Poly-1-Olefins // Macromolecular Symposia. 2001. Vol. 165. P. 11-18.

34. Diaz-Rey M.R., Paris C., Martinez-Franco R., Moliner M., Martinez C., Corma A. Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites // ACS Catalysis. 2017. Vol. 7. P. 6170-6178. DOI: 10.1021/acscatal.7b00817.

35. Bertrand-Drira C., Cheng X.-W., Cacciaguerra T., Trens P., Melinte G., Ersen O., Minoux D., Finiels A., Fajula F., Gerardin C. Mesoporous Mordenites Obtained by Desilication: Mechanistic Considerations and Evaluation in Catalytic Oligomerization of Pentene // Microporous Mesoporous Mater. 2015. Vol. 213. P. 142-149.

36. Corma A., Martinez C., Doskocil E. Designing MFI-Based Catalysts with Improved Catalyst Life for C₃ and C₅ Oligomerization to High-Quality Liquid Fuels // Journal of Catalysis. 2013. Vol. 300. P. 183-196. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.029.

37. Ipatieff V.N. Catalytic Polymerization of Gaseous Olefins by Liquid Phosphoric Acid I. Propylene // *Industrial and Engineering Chemistry*. 1935. Vol. 27. No. 9. P. 1067-1069.

38. Quann R.J., Green L.A., Tabak S.A., Krambeck F.J. Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 1988. Vol. 27. P. 565-570.

39. Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.E. Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst // *AIChE Journal*. 1986. Vol. 32. No. 9. P. 1526-1531. DOI: 10.1002/aic.690320913.

References

1. de Klerk A., Engelbrecht D.J., Boikanyo H. Oligomerization of Fischer-Tropsch Olefins: Effect of Feed and Operating Conditions on Hydrogenated Motor-Gasoline Quality. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2004, Vol. 43, No. 23, pp. 7449-7455.

2. Suzuki S., Sasaki T., Kojima T. Activity and Regenerability of Sulfated Zirconia Superacid Catalysts in Isobutane/1-Butene Alkylation. *Energy Fuels*, 1998, Vol. 12, No. 1, pp. 109-114.

3. Vosmerikov A.V. Katalizatory na osnove vysokokremnezemnykh tseolitov dlya protsessov polucheniya vysokooktanovykh komponentov i motornykh topliv iz uglevodorodnogo syr'ya [Catalysts Based on High-Silica Zeolites for Processes for Producing High-Octane Components and Motor Fuels from Hydrocarbon Feedstocks]. *Oborudovanie i tekhnologii dlya neftegazovogo kompleksa – Equipment and Technologies for Oil and Gas Complex*, 2007, No. 4, pp. 31-32. [in Russian].

4. Cruz V.J., Izquierdo J.F., Cunill F., Tejero J., Iborra M., Fite C. Acid Ion-Exchange Resins Catalyst for the Liquid-Phase Dimerization/Etherification of Isoamylenes in Methanol or Ethanol Presence. *Reactive and Functional Polymers*, 2005, Vol. 65, pp. 149-160.

5. Al-Jarallah A.M. Ethylene Dimerization and Oligomerization to Butene-1 and Linear Alpha-Olefins: A Review of Catalytic Systems and Processes. *Catalysis Today*, 1992, No. 14, pp. 45-47. DOI: 10.1002/chin.199239323.
6. Boden R.M. Aliphatic C11-Branched Chain Aldehydes and Alcohols and Uses Thereof in Augmenting or Enhancing the Aroma of Perfumes, Colognes and/or Perfumed Articles. Patent US, No. 4357247, 1982.
7. Krivan E., Tomasek S., Hancsok J. The Oligomerization of High Olefin Containing Hydrocarbon By-Products to Clean Engine Fuels. *Journal of Cleaner Production*, 2016, Vol. 136, pp. 81-88. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.06.020.
8. Kulkarni A., Kumar A., Goldman A.S., Celik F.E. Selectivity for Dimers in Pentene Oligomerization over Acid Zeolites. *Catalysis Communications*, 2016, Vol. 75, pp. 98-102. DOI: 10.1016/j.catcom.2015.11.012.
9. Ceska J., Zilkova N., Nachtigall P. Molecular Sieves: from Basic Research to Industrial Applications. *Proceedings of the 3rd International Zeolite Symposium (3rd FEZA) «Industrial Studies in Surface Science and Catalysis – 2005»*. Prague, Czech Republic, 2005, Vol. 158, pp. 955-2144.
10. Klemarczyk P.T., Belko R.P. Unsaturated Aldehydes, Organoleptic Uses Thereof and Process for Preparing Same. Patent US, No. 4374053, 1983.
11. Kumar N. Dimerization of 1-Butene in Liquid Phase Reaction: Influence of Structure, Pore Size and Acidity of Beta Zeolite and MCM- 41 Mesoporous Material. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2012, Vol. 147, No. 1, pp. 127-134. DOI: 10.1016/j.micromeso.2011.05.032.
12. Coelho A. 1-Butene Oligomerization over ZSM-5 Zeolite: Part 1 – Effect of Reaction Conditions. *Fuel*, 2013, Vol. 111, pp. 449-460.
13. Cruz V.J., Bringue R., Cunill F., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fite C. Kinetic Modeling of the Liquid-Phase Dimerization of Isoamylenes on Amberlyst 35. *Reactive and Functional Polymers*, 2007, Vol. 67, pp. 210-224. DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.11.003.

14. Golombok M. Dimerization of N-Butenes for High Octane Gasoline Components. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, Vol. 39, No. 2, pp. 267-271. DOI: 10.1021/ie9906060.

15. Van Grieken R. Nitrogen and Sulphur Poisoning in Alkene Oligomerization over Mesoporous Aluminosilicates (Al-MTS, Al-MCM-41) and Nanocrystalline n-HZM-5. *Applied Catalysis A: General*, 2008, Vol. 337, No. 2, pp. 173-183. DOI: 10.1016/j.apcata.2007.12.011.

16. Tzompantzi F.J. One Pot Preparation of NiO/ZrO₂ Sulfated Catalysts and its Evaluation for the Isobutene Oligomerization. *Catalysis Today*, 2008, Vol. 133-135, pp. 154-159.

17. de Klerk A. Oligomerization of 1-Hexene and 1-Octene over Solid Acid Catalysts. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2005, Vol. 44, No. 11, pp. 3887-3893. DOI:10.1021/ie0487843.

18. Mantilla A. Oligomerization of Isobutene on Sulfated Titania: Effect of Reaction Conditions on Selectivity. *Catalysis Today*, 2005, Vol. 107-108, pp. 707-712.

19. Mantilla A. Catalytic Behavior of Sulfated TiO₂ in Light Olefins Oligomerization. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, Vol. 228, No. 1-2, pp. 333-338. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.09.080.

20. Zhang J. Preferential Oligomerization of Isobutene in a Mixture of Isobutene and 1-Butene over Sodium-Modified 12-Tungstosilicic Acid Supported on Silica. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, Vol. 326, No. 1-2, pp. 107-112. DOI: 10.1016/j.molcata.2010.04.017.

21. Nicholas C.P. Applications of Light Olefin Oligomerization to the Production of Fuels and Chemicals. *Applied Catalysis A: General*, 2017, Vol. 543, pp. 82-97. DOI:10.1016/j.apcata.2017.06.011.

22. Murphy D.E., Lane P.C. Oligomerization of 2-Methyl-2-Butene in Sulfuric-Phosphoric Acid Mixtures. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development*, 1975, Vol. 14, No. 3, pp. 167-171.

23. Innes R.A., Swift H.E. The Cracking of Diisoamylene. *Symposium on New Routes to Olefins Presented before the Division of Petroleum Chemistry «163rd National Meeting of the American Chemical Society – 1972»*. Boston, USA, 1972.

24. Brull R., Kgosane D., Neveling A., Pasch H., Raubenheimer H.G., Sanderson R., Wahner U.M. Synthesis and Properties of Poly-1-Olefins. *Macromolecular Symposia*, 2001, Vol. 165, pp. 11-18.

25. Feher C., Tomasek S., Hancsok J., Juzsakova T., Skoda-Foldes R. Oligomerization of Light Olefins with SILP Catalysts. *Chemical Engineering Transactions*, 2018, Vol. 70, pp. 733-738. DOI: 10.3303/CET1870123.

26. Krivan E., Valkai I., Hancsok J. Investigation of Production of Motor Fuel Components on Heterogeneous Catalyst with Oligomerization. *Topics in Catalysis*, 2013, Vol. 56, pp. 831-838. DOI: 10.1007/s11244-013-0041-2.

27. Granollers M., Izquierdo J.F., Cunill F. Effect of Macroreticular Acidic Ion-Exchange Resins on 2-Methyl-1-Butene and 2-Methyl-2-Butene Mixture Oligomerization. *Applied Catalysis A: General*, 2012, Vol. 435-436, pp. 163-171. DOI: 10.1016/j.apcata.2012.05.051.

28. Antunes B.M., Rodrigues A.E., Lin Z., Portugal I., Silva C.M. Alkenes Oligomerization with Resin Catalysts. *Fuel Processing Technology*, 2015, Vol. 138, pp. 86-99. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.04.031.

29. Casagrande M., Storaro L., Lenarda M., Rossini S. Solid Acid Catalyst from Clays: Oligomerization of 1-Pentene on Al-Pillared Smectites. *Catalysis Communications*, 2005, Vol. 6, pp. 568-572. DOI: 10.1016/j.catcom.2005.05.005.

30. Nicholas C.P., Freet C.D. Process for Oligomerizing Light Olefins Including Pentenes. Patent US, No. 9567267, 2014.

31. Schmidt R., Welch M.B., Randolph B.B. Oligomerization of C₅ Olefins in Light Catalytic Naphtha. *Energy and Fuels*, 2008, Vol. 22, No. 2, pp. 1148-1155. DOI: 10.1021/ef800005v.

32. Granollers M., Izquierdo J.F., Tejero J., Iborra M., Fite C., Bringue R., Cunill F. Isoamylene Trimerization in Liquid-Phase over Ion Exchange Resins and Zeolites. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2010, Vol. 49, pp. 3561-357. DOI: 10.1021/ie901382p.

33. Brull R., Kgosane D., Neveling A., Pasch H., Raubenheimer H.G., Sanderson R., Wahner U.M. Synthesis and Properties of Poly-1-Olefins. *Macromolecular Symposia*, 2001, Vol. 165, pp. 11-18.

34. Diaz-Rey M.R., Paris C., Martinez-Franco R., Moliner M., Martinez C., Corma A. Efficient Oligomerization of Pentene into Liquid Fuels on Nanocrystalline Beta Zeolites. *ACS Catalysis*, 2017, Vol. 7, pp. 6170-6178. DOI: 10.1021/acscatal.7b00817.

35. Bertrand-Drira C., Cheng X.-W., Cacciaguerra T., Trens P., Melinte G., Ersen O., Minoux D., Finiels A., Fajula F., Gerardin C. Mesoporous Mordenites Obtained by Desilication: Mechanistic Considerations and Evaluation in Catalytic Oligomerization of Pentene. *Microporous Mesoporous Mater*, 2015, Vol. 213, pp. 142-149.

36. Corma A., Martinez C., Doskocil E. Designing MFI-Based Catalysts with Improved Catalyst Life for C₃ and C₅ Oligomerization to High-Quality Liquid Fuels. *Journal of Catalysis*, 2013, Vol. 300, pp. 183-196. DOI: 10.1016/j.jcat.2012.12.029.

37. Ipatieff V.N. Catalytic Polymerization of Gaseous Olefins by Liquid Phosphoric Acid I. Propylene. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1935, Vol. 27, No. 9, pp. 1067-1069.

38. Quann R.J., Green L.A., Tabak S.A., Krambeck F.J. Chemistry of Olefin Oligomerization over ZSM-5 Catalyst. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1988, Vol. 27, pp. 565-570.

39. Tabak S.A., Krambeck F.J., Garwood W.E. Conversion of Propylene and Butylene over ZSM-5 Catalyst. *AIChE Journal*, 1986, Vol. 32, No. 9, pp. 1526-1531. DOI: 10.1002/aic.690320913.

Сведения об авторах

About the authors

Бубеннов Сергей Владимирович, канд. хим. наук, научный сотрудник лаборатории приготовления катализаторов Института нефтехимии и катализа Российской академии наук, г. Уфа, Российская Федерация

Sergey V. Bubenov, Candidate of Chemical Sciences, Researcher, Catalyst Preparation Laboratory, Institute of Petrochemical and Catalysis of Russian Academy of Sciences, Ufa, Russian Federation

e-mail: bubenov@list.ru

Зайнуллин Ильсур Ибрагимович, магистрант кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Ilsur I. Zainullin, Undergraduate Student of Oil and Gas Processing Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: ils.zaynullin@yandex.ru

Байтерьяков Владимир Сергеевич, магистрант кафедры «Нефтехимия и химическая технология», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Vladimir S. Bayteriakov, Undergraduate Student of Petrochemistry and Chemical Technology Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: heedment997@mail.ru

Баширова Гульназ Маратовна, магистрант кафедры «Технология нефти и газа», УГНТУ, г. Уфа, Российская Федерация

Gulnaz M. Bashirova, Undergraduate Student of Oil and Gas Processing Department, USPTU, Ufa, Russian Federation

e-mail: bashirova-1998@mail.ru