



UNIVERSITY
OF
JOHANNESBURG

COPYRIGHT AND CITATION CONSIDERATIONS FOR THIS THESIS/ DISSERTATION



- Attribution — You must give appropriate credit, provide a link to the license, and indicate if changes were made. You may do so in any reasonable manner, but not in any way that suggests the licensor endorses you or your use.
- NonCommercial — You may not use the material for commercial purposes.
- ShareAlike — If you remix, transform, or build upon the material, you must distribute your contributions under the same license as the original.

How to cite this thesis

Surname, Initial(s). (2012) Title of the thesis or dissertation. PhD. (Chemistry)/ M.Sc. (Physics)/ M.A. (Philosophy)/M.Com. (Finance) etc. [Unpublished]: [University of Johannesburg](https://ujdigispace.uj.ac.za). Retrieved from: <https://ujdigispace.uj.ac.za> (Accessed: Date).

DIE OLIGOMERISASIE VAN SASOL ALFA-OLEFIENFRAKSIES

deur

ALTA RANWELL

**Verhandeling
voorgelê ter vervulling van die
vereiste vir die graad**

MAGISTER IN DIE NATUURWETENSKAPPE

in



in die

FAKULTEIT NATUURWETENSKAPPE

aan die

RANDSE AFRIKAANSE UNIVERSITEIT

STUDIELEIER: Prof. C.W. Holzapfel
MEDE-STUDIELEIER: Dr. J.J. van Zyl

November 1994

VERTROULIK

OPSOMMING

Die ontwikkeling van sintetiese smeermiddels is die logiese gevolg van hoë vereistes gestel deur hedendaagse tegnologie, die uitputting van natuurlike mineraalolie-bronne, en die soeke na omgewings-vriendelike verbindings. In hierdie opsig word poli-alfa-olefiene (PAOs) as die mees veelsydige van die sintetiese smeermiddels beskou.

Alfa-olefiene is produkte van die Sasol Fischer-Tropsch Syntholproses en word tans opgeneem in die wyer petrolpoel. Substansiële waarde kan aan hierdie alfa-olefiene toegevoeg word deur bereiding van hoë-waarde PAOs. Hierdie studieprojek was daarop gerig om verklarings te vind vir vorige onsuksesvolle pogings om aanvaarbare PAOs vanuit Sasol voerstrome te berei. Spesifieke aandag is aan die wysiging van eksperimentele prosedures gegee, om 'n smeerolie-produk wat aan bepaalde vereistes voldoen, te lewer.

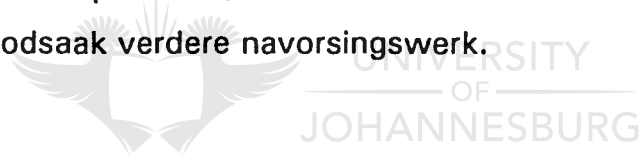
Oksigenate, aromate en "ander-as-alfa"-olefiene (vertakte, interne en sikliese olefiene) is as probleemkomponente in die Sasol voerstroom geïdentifiseer. Hierdie verbindings het tot vroeë terminering van oligomerisasie, en in die teenwoordigheid van die BF_3 -katalisatorsisteem selfs tot inbouing van ongewenste verbindings gelei. Die voerstroom is dus met behulp van distillasie en 'n $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -ekstrasie gesuiwer. Goeie reaksiebeheer (ten opsigte van oligomeerverspreiding) tydens die oligomerisasieproses, en goeie produkeienskappe is verkry. Reaksiemodisies is geoptimeer en basiese reaksiemodelle (om behulpsaam te wees by die keuse van reaksieomstandighede vir spesifieke oligomeerverspreidings) is opgestel.

Dit het egter duidelik geword dat produkeienskappe nie slegs van die oligomeerverspreiding afhanklik is nie, maar ook van die spesifieke strukture van die onderskeie oligomere. GC-analises van oligomeerfraksies het duidelik aangetoon dat daar in die gebied van 'n spesifieke oligomeer 'n groot getal isomere voorkom -

Opsomming

heelwat meer as waarvoor voorsiening gemaak word op grond van die klassieke kationiese polimerisasie-meganisme. Daar kon vanweë die komplekse aard van die mengsel nie met behulp van GC/MS-analises tussen die onderskeie vertakte isomere onderskei word nie.

Die vraag het ontstaan of die komplekse mengsel reeds in die primêre oligomerisasieproses gevorm word, en of dit die gevolg van latere skeletale herrangskikkings is. Navorsingswerk het daarop gedui dat daar tussen 'n primêre (normale oligomerisasieproses) en sekondêre proses (skeletale herrangskikking) onderskei kan word. Dit het duidelik geword dat die sekondêre proses onder spesifieke reaksiekondisies (soos verlengde reaksietye en hoë kokatalisatorkonsentrasies) bevoordeel word. Isomeervorming neem toe en produkeienskappe word nadelig beïnvloed. Die moontlikheid om PAO-produkte (identies aan kommersiële produkte) vanuit Sasol voerstrome te vervaardig, bestaan egter steeds, en noodsaak verdere navorsingswerk.



SUMMARY

The development of synthetic lubricants was the logical result of high demands being made by modern technology, the exhaustion of natural mineral oil sources and the search for environmentally friendly substances.

Alpha olefins are products of the Sasol Fischer-Tropsch process and are currently part of the wider petrol pool. Substantial value can be added to the alpha olefins by the production of high value polyalphaolefins (PAOs). This project was aimed at finding explanations for previous unsuccessful attempts to produce acceptable PAOs from Sasol feedstreams. High priority was given to the modification of experimental procedures to produce a synthetic oil that conforms to specific standards.



Oxygenates, aromatics and "other than alpha" olefins (branched, internal and cyclic olefins) were identified as problem components in the Sasol feedstream. These compounds led to early termination of oligomerisation and in the presence of BF_3 , unwanted compounds were even incorporated into the PAO products. The feedstream was thus purified by distillation and a $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ extraction procedure. As a result, better reaction control (with regard to oligomer distribution) was gained and the product quality improved. Reaction conditions were optimised and basic reaction models (to predict oligomer distributions) were developed.

It became clear however, that product quality did not only depend on oligomer distribution, but also on the specific structures present in the various oligomers. GC analyses showed that each oligomer consists of a great number of isomers - even more than can be explained in terms of the classic cationic mechanism for oligomerisation. GC-MS analyses could not successfully distinguish between different branched isomers, because of the complexity of the mixture.

Summary

The question was asked whether the complex mixture has already been formed during the primary oligomerisation process, or at a later stage by skeletal rearrangements. Research work indicated that one can distinguish between a primary (normal oligomerisation) process, and a secondary process (skeletal rearrangement). It became clear that the secondary process is favoured by specific reaction conditions (e.g. long reaction times and high co-catalyst concentrations). The formation of isomers increased under these conditions and product quality was adversely affected. The possibility to produce PAO products from Sasol feedstreams identical to commercial products still exists, and necessitate further research work.



BEDANKINGS

- Prof. C.W. Holzapfel vir sy onmisbare leiding, ondersteuning en veral entoesiasme.
- Dr. J.J. van Zyl vir sy bekwame insette en objektiewe oordeel.
- Sastech N&O vir die studiegeleentheid en finansiële steun.
- Pierre, vir begrip, ondersteuning en aanmoediging.



INHOUDSOPGAWE

LYS VAN FIGURE	v
LYS VAN TABELLE	viii
AFKORTINGS	xi
HOOFSTUK 1	
Inleiding en probleemstelling	1
HOOFSTUK 2	
Die oligomerisasie van alfa-olefiene - 'n Literatuuroorsig	3
2.1 Historiese oorsig - sintetiese smeermiddels	3
2.2 Mark: Huidig en toekoms	4
2.3 PAO karakteristieke en eindgebruike	5
2.4 Vervaardiging van poli-alfa-olefiene	9
2.4.1 Bronne en beskikbaarheid van alfa-olefiene	9
i) Ethyl, Shell en Chevron/Gulf vervaardigingsprosesse	10
ii) Sasol vervaardigingsproses	11
iii) Ander bronne van alfa-olefiene	15
2.4.2 Oligomerisasieprosesse van alfa-olefiene	17
i) Ziegler-proses	17
ii) Vryradikaal-proses	19
iii) Friedel-Crafts proses	21
2.4.3 Meganisme van BF_3 -gekataliseerde oligomerisasie-reaksies	24
i) Reaksiemeganisme	24
ii) 'n Algemene kinetiese skema vir kationiese polimerisasie	27
iii) Energie betrokke by kationiese polimerisasie	28
2.4.4 Belangrike reaksieveranderlikes tydens die kationiese oligomerisasieproses:	29
i) Aard van die olefiniese voerstroom	30
ii) Temperatuur	32
iii) Kokatalisator en konsentrasie	33
iv) Reaksietyd	34

Inhoudsopgawe

2.4.5 Hidrogenasie van oligomerisasieprodukte	36
2.4.6 Produkdistillasie	36
2.5 Invloed van struktuur van oligomere op produkeienskappe	37
HOOFSTUK 3	
Die oligomerisasie van Sasol alfa-olefienfraksies	
3.1 Vorige ontwikkelingswerk gedoen by Sasol	40
3.2 Huidige ontwikkelingswerk vir die vervaardiging van PAOs uit Sasol voerstrome	41
3.2.1 Aanvanklike oligomerisasies met kommersiële 1-dekeen	41
3.2.2 Oligomerisasies met SLO 1-dekeenvoerstroom	44
i) Dimeerfraksie	46
ii) Trimeerfraksie	47
3.2.3 Inhoud van SLO 1-dekeenvoerstroom	47
3.2.4 Verdere suiwering van die SLO 1-dekeenvoerstroom	48
i) Oksigenaat/aromaatverwydering	48
ii) Oligomerisasie van suiwer SLO 1-dekeen distillasiesnitte	50
iii) Isolاسie van reguitketting α -olefiene dmv urea	51
3.2.5 Optimisering van reaksiekondisies: SLO 1-dekeenvoerstroom na distillasie en oksigenaatverwydering	53
i) Reaksietemperatuur	54
ii) Kokatalisatorkonsentrasie	62
iii) Tipe kokatalisator	67
iv) Hoeveelheid BF_3 en wyse van toediening	69
v) Reaksietyd	71
vi) Opskaling	75
vii) Reaksiemodelle en drie-dimensionele grafieke	76
3.2.6 Oligomerisasie van ander Sasol-snitte	81
i) Arge-snitte	81
ii) C_5 -, C_6 -snitte	81
3.3 Die invloed van voerstromsamestelling en reaksiekondisies op produksamestelling en reaksieverloop	83
3.3.1 Reaksiemeganisme, algemene kinetiese skema en energie betrokke by kationiese polimerisasie	83
3.3.2 Faktore wat die kationiese polimerisasie-sisteem beïnvloed	83
i) Inisieerder	84
ii) Monomeer	88
iii) Temperatuur	89
iv) Oplosmiddel	91

Inhoudsopgawe

v) Onsuiwerhede	92
- Oksigenaatinhoud	92
- Vertakte olefieninhoud	93
- Aromaatinhoud	94
3.4 Ekonomiese oorwegings rakende die oligomerisasieproses	95
3.4.1 Distillasie van SLO-snitte	95
3.4.2 Hersirkulasie van uitgangstowwe	96
i) BF_3	96
ii) Ongereageerde monomeer	96
3.4.3 Suiweringsprosesse	97
3.5 Samevattende vergelyking van Sasol-produkte/prosesse met kommersiële produk/proses - gevolgtrekking	97

HOOFSTUK 4

Isomeerstrukture van alfa-olefien oligomere

4.1 Inleiding	100
4.2 Massaspektra van alifatiese koolwaterstowwe	100
4.3 Massaspektra van 1-hekseen dimeerfraksies	105
4.3.1 Analises mbv 'n HP GC-massaspektrometer (kwadropool)	105
4.3.2 Analises mbv 'n Varian Saturn-3 GC-massaspektrometer (ioonval)	107
4.4 Veralgemenings rakende oligomeerstrukture en die oligomerisasieproses	110
4.4.1 Meganistiese beskouings vanuit die literatuur	110
4.4.2 Eie hipotese	117
4.5 Finale aanbevelings	118

HOOFSTUK 5

Eksperimenteel

5.1 Standaard eksperimentele prosedures	119
5.1.1 Distillasie van voerstroomsnitte	119
5.1.2 Oksigenaatverwydering: MeOH/H ₂ O-ekstraksie	119
5.1.3 Oligomerisasie en opwerk van oligomerisate	120
5.1.4 Hidrogenasie	122
5.1.5 Kortpaddistillasie	122
5.1.6 Analitiese prosedures	123
i) GC-analises	123
ii) GC/MSD / GC/FID karakterisering	125
iii) Viskositeit- en viskositeitsindeksbepalings	125

Inhoudsopgawe

iv) Ander bepalings	126
5.2 Eksperimentele resultate	126
5.2.1 Aanvanklike oligomerisasies met kommersiële 1-dekeen	126
5.2.2 SLO 1-dekeenvoerstroom	128
i) Inhoud van voerstroom	128
ii) Oligomerisasies met SLO-snit	130
iii) PAO-produk	131
- GC-MS analises	131
a) Dimeerfraksie	131
b) Trimeerfraksie	131
- Fisiese eienskappe	132
5.2.3 Verdere distillasie en suiwing van SLO 1-dekeenvoerstroom	132
i) Oksigenaat / aromaatverwydering	132
ii) Verskillende distillasiesnitte	135
iii) Isolاسie van reguitketting α -olefiene	136
5.2.4 Manipulasie van reaksiekondisies met SLO 1-dekeensnit	140
i) Begintemperatuur	140
ii) Kokatalisatorkonsentrasie	141
iii) Tipe kokatalisator	142
iv) Hoeveelheid BF_3 en wyse van toediening	143
v) Reaksietyd	145
vi) Invloed van opskaling op oligomeerverspreiding	146
vii) Invloed van verdunning op oligomeerverspreiding	146
5.2.5 Faktoriaaleksperiment	147
5.2.6 Produkeienskappe van smeerolies	149
i) Transformatorolies	150
ii) Enjinolies	151
5.2.7 Oligomerisasie van ander Sasol-snitte	152
i) Arge-snitte	152
ii) C_5 -, C_6 -snitte	153
5.2.8 Spesifieke kortpaddistillasiesnitte van produkte	157
5.2.9 Herwinning van BF_3 / hantering van uitvloeisel	157
VERWYSINGS	159
AANHANGSEL A	
GC-MS spektra van 1-hekseen dimeerfraksies	166
AANHANGSEL B	
GC-MS spektra van SLO C_{10} PAO-fraksies	186

LYS VAN FIGURE

HOOFSTUK 2

Die oligomerisasie van alfa-olefiene - 'n Literatuuroorsig

Figuur 2.1: Gaschromatografiese vergelyking van PAOs en hidrogekraakte basisolies	7
Figuur 2.2: Vergelyking van Ethyl, Chevron en Shell: tipiese produkverspreidings	11
Figuur 2.3: Oligomerisasie / polimerisasie: toepassings van produkte	16
Figuur 2.4: GC van tipiese oligomere berei dmv 'n BF_3 .ROH katalisatorsisteem	22
Figuur 2.5: Oligomerisasie van verskillende uitgangsolefiene met BF_3	31
Figuur 2.6: Die invloed van temperatuur op produkverspreiding	33
Figuur 2.7: Oligomerisasie by 50°C	35
Figuur 2.8: Oligomerisasie by 30°C	35

HOOFSTUK 3

Die oligomerisasie van Sasol alfa-olefienfraksies

Figuur 3.1: Oligomeerverspreidings verkry tydens oligomerisasies uitgevoer met kommersiële 1-dekeen	41
Figuur 3.2: Oligomeerverspreiding: Ziegler vs BF_3 katalisatorsisteem	43
Figuur 3.3: Vergelyking tussen oligomeerverspreidings van SLO 1-dekeen en kommersiële 1-dekeen oligomerisate	45
Figuur 3.4: Vergelyking tussen oligomeerverspreidings verkry met 'n nou SLO-snit (nà $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ -ekstraksie) en kommersiële 1-dekeen	49
Figuur 3.5: Oligomerisasies uitgevoer met verskillende SLO-distillasiesnitte	50
Figuur 3.6: Oligomerisasies uitgevoer met SLO-voerstromsnitte, met en sonder ureumsuiwering	52
Figuur 3.7: Die effek van begintemperatuur op oligomeerverspreiding	54
Figuur 3.8: Oligomerisasiereaksie by lae temperatuur	55
Figuur 3.9: Oligomerisasiereaksie by hoë temperatuur	55
Figuur 3.10: Reaksieverloop tydens oligomerisasie van SLO-voerstroom: 4% BuOH, begintemp. 0°C	57
Figuur 3.11: Reaksieverloop tydens oligomerisasie van SLO-voerstroom: 4% BuOH, begintemp. 20°C	57
Figuur 3.12: Trimeervorming by verskillende temperature (suiwer 1-dekeen)	58
Figuur 3.13: Trimeervorming by verskillende temperature (SLO-voerstroom)	59
Figuur 3.14: Die effek van variasie van [kokatalisator] op oligomeerverspreiding	63

Lys van figure

Figuur 3.15: Effek van kokatalisatorkonsentrasie op dimeervorming	64
Figuur 3.16: Vorming van oligomere vanuit SLO-voerstroom (2% BuOH, 20°C)	65
Figuur 3.17: Vorming van oligomere vanuit SLO-voerstroom (4% BuOH, 20°C)	65
Figuur 3.18: Isomeerverspreiding by trimeerfraksie verkry met 2.5% BuOH	66
Figuur 3.19: Isomeerverspreiding by trimeerfraksie verkry met 5% BuOH	66
Figuur 3.20: Die effek van verskillende kokatalisatore op oligomeerverspreiding	67
Figuur 3.21: Die effek van kokatalisator op dimeervorming	68
Figuur 3.22: Invloed van BF ₃ -borreltempo op oligomerisasieproduk	70
Figuur 3.23: Byvoeging van 1-dekeen nadat alle monomeer verbruik is	71
Figuur 3.24: Verandering in produksamestelling met verloop van tyd (4% BuOH, temp. 0-15°C)	72
Figuur 3.25: Isomeersamestelling van tri- en tetrameerfraksies nà 1 uur (GC)	73
Figuur 3.26: Isomeersamestelling van tri- en tetrameerfraksies nà 3 ure (GC)	73
Figuur 3.27: Resultate verkry tydens iso- en eksotermiese reaksiekondisies	76
Figuur 3.28: Grafiek om teenwoordigheid van monomeer te voorspel	78
Figuur 3.29: Grafiek om teenwoordigheid van dimeer te voorspel	79
Figuur 3.30: Grafiek om teenwoordigheid van trimeer te voorspel	79
Figuur 3.31: Grafiek om teenwoordigheid van tetrameer te voorspel	80
Figuur 3.32: Oligomerisasies met verdunde en onverdunde SLO-snitte	87

HOOFSTUK 4

Isomeerstrukture van alfa-olefien oligomere

Figuur 4.1: Massaspektrum van heptadekaan	101
Figuur 4.2: Massaspektrum van 7-metioltridekaan	102
Figuur 4.3: Koolstofskelet van 4,8-dimetielundekaam	106
Figuur 4.4: Koolstofskelet van 3,7-dimetieldekaan	107

HOOFSTUK 5

Eksperimenteel

Figuur 5.1: Eksperimentele opstelling vir kleinskaal-oligomerisasies	120
Figuur 5.2: Eksperimentele opstelling vir isotermiese reaksies	121
Figuur 5.3: 'n Tipiese gaschromatogram verkry nà oligomerisasie van 'n SLO 1-dekeensnit	124
Figuur 5.4: Secunda SLO-voerstroom	128
Figuur 5.5: SLO 1-dekeensnit voor en na ureumbehandeling	137
Figuur 5.6: Hoë-temp. GC van PAO vanuit 1-hekseen	153
Figuur 5.7: Hoë-temp. GC van PAO vanuit i-hekseen	154

Lys van figure

Figuur 5.8: Hoë-temp. GC van PAO vanuit 1-penteen	154
Figuur 5.9: Hoë-temp. GC van PAO vanuit i-penteen	155

AANHANGSEL A

GC-MS spektra van 1-hekseen dimeerfraksies

Figuur A.1: Gaschromatogram van gedistilleerde PAO-produk vanuit suiwer 1-hekseen	167
Figuur A.2: Gaschromatogram van dimeerfraksie van 1-hekseen PAO	168
Figuur A.3: Massaspektrum van piek 1	169
Figuur A.4: Massaspektrum van piek 2	170
Figuur A.5: Massaspektrum van piek 3	171
Figuur A.6: Massaspektrum van piek 4	172
Figuur A.7: Massaspektrum van piek 5	173
Figuur A.8: Massaspektrum van piek 6	174
Figuur A.9: Massaspektrum van dodekaan	175
Figuur A.10: Massaspektrum van 3,6-dimetieldekaan	176
Figuur A.11: Massaspektrum van 3,4-dimetieldekaan	177
Figuur A.12: Gaschromatogram van PAO vanuit 1-hekseen - dimeerfraksie	178
Figuur A.13: C ₁₂ -isomeer (piek 4 - kyk Fig. A.12)	179
Figuur A.14: C ₁₂ -isomeer (piek 5 - kyk Fig. A.12)	180
Figuur A.15: C ₁₂ -isomeer (piek 7 - kyk Fig. A.12)	181
Figuur A.16: C ₁₂ -isomeer (piek 8 - kyk Fig. A.12)	182
Figuur A.17: C ₁₂ -isomeer (piek 10 - kyk Fig. A.12)	183
Figuur A.18: C ₁₂ -isomeer (piek 13 - kyk Fig. A.12)	184
Figuur A.19: C ₁₂ -isomeer (piek 15 - kyk Fig. A.12)	185

AANHANGSEL B

GC-MS spektra van SLO C₁₀ PAO-fraksies

Figuur B.1: Gaschromatogram van dimeerfraksie van PAO vanuit SLO C ₁₀ -voerstroem	187
Figuur B.2: GC-MSD - dimeerfraksie (PAO vanuit SLO-voerstroem)	188
Figuur B.3: loonchromatogram by 133 en 147 ame	189
Figuur B.4: Vergelyking van dimeer-isomeer met spektra-biblioteek	190
Figuur B.5: Gaschromatogram van trimeerfraksie van PAO vanuit SLO C ₁₀ -voerstroem	191
Figuur B.6: GC-MSD - trimeerfraksie (PAO vanuit SLO-voerstroem)	192
Figuur B.7: Massaspektrum van trimeer-isomere	193

LYS VAN TABELLE

HOOFSTUK 2

Die oligomerisasie van alfa-olefiene - 'n Literatuuroorsig

Tabel 2.1: Verbruik van PAOs	5
Tabel 2.2: Tipiese PAO-karakteristieke	6
Tabel 2.3: 'n Vergelyking van die eienskappe van 'n 4 cSt PAO met 4 cSt mineraal-afgeleide olies	8
Tabel 2.4: Fisiese eienskappe - effek van olefienkettinglengte	31
Tabel 2.5: Oligomerisasie van 1-dekeen met H ₂ O en propanol as kokatalisator	34
Tabel 2.6: Vergelyking van fisiese eienskappe van gehidrogeneerde oligomere van vergelykbare molekulêre massa	38

HOOFSTUK 3

Die oligomerisasie van Sasol alfa-olefienfraksies

Tabel 3.1: Voorbeelde van die effek van katalisortipe op produkeienskappe	42
Tabel 3.2: Olefien oligomerisasie-prosesse: Gemodifiseerde Ziegler vs BF ₃	43
Tabel 3.3: Die samestelling van ongereageerde monomeer herwin na oligomerisasiereaksies by verskillende temperature	60
Tabel 3.4: Die effek van reaksietemperature op produkeienskappe	61
Tabel 3.5: Die effek van reaksietemperatuur op produkeienskappe	62
Tabel 3.6: Die effek van vroeë terminering van die oligomerisasiereaksie op produkeienskappe	74
Tabel 3.7: Regressie-vergelykings vir die oligomerisasieproces	77
Tabel 3.8: Vergelyking tussen Sasol en Linde C ₅ en C ₆ PAO-produkte	82

HOOFSTUK 5

Eksperimenteel

Tabel 5.1: Analises en spesifieke metodes	126
Tabel 5.2: Oligomerisasies uitgevoer met kommersiële 1-dekeen	127
Tabel 5.3: Produkeienskappe van smeerolies berei vanuit suiwer 1-dekeen	127
Tabel 5.4: Analises uitgevoer op SLO-voerstroom	129
Tabel 5.5: Oligomerisasies uitgevoer met 'n SLO 1-dekeensnit - hoë temp. GC-resultate	130

Lys van tabelle

Tabel 5.6: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	130
Tabel 5.7: Produkeienskappe van PAO-produk vanuit \pm 26% SLO 1-dekeen-voerstroomsnit	132
Tabel 5.8: C-verspreiding van 'n SLO 1-dekeensnit voor en nà oksig. verwydering	133
Tabel 5.9: Oksigenaatinhoud van SLO 1-dekeensnit voor en nà MeOH/H ₂ O-was	133
Tabel 5.10: Inhoud van SLO-voerstroomsnit nà MeOH-ekstraksie	134
Tabel 5.11: Oligomerisasies uitgevoer met SLO-voerstroom nà MeOH-ekstraksie	135
Tabel 5.12: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	135
Tabel 5.13: Oligomerisasie-eksperimente met verskillende suiwerhede SLO 1-dekeensnitte	136
Tabel 5.14: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	136
Tabel 5.15: Analises op voerstroom (oksigenate verwyder) vòòr ureumproses (GC-AED)	138
Tabel 5.16: Analises op voerstroom (oksig. verwyder) nà ureumproses (GC-AED)	138
Tabel 5.17: Oligomeerverspreiding verkry nà oligomerisasie op 'n ureum-gesuiwerde en ongesuiwerde SLO 1-dekeensnit	138
Tabel 5.18: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die n-paraffieninhoud	139
Tabel 5.19: Eienskappe van 'n ureumgesuiwerde SLO 1-dekeensmeerolie	139
Tabel 5.20: Oligomerisasies met SLO 1-dekeensnit by wisselende begin-temperature	140
Tabel 5.21: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	140
Tabel 5.22: Oligomerisasies uitgevoer by ekso- en isotermiese kondisies	141
Tabel 5.23: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	141
Tabel 5.24: Oligomerisasies uitgevoer met SLO 1-dekeensnit (variasies in [BuOH])	141
Tabel 5.25: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	142
Tabel 5.26: Oligomerisasies uitgevoer met SLO 1-dekeensnit - verskillende kokatalisatore	142
Tabel 5.27: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	143
Tabel 5.28: Oligomerisasie-resultate - verskillende kokatalisatore met kommersiële 1-dekeen	143

Lys van tabelle

Tabel 5.29: Verskille opgemerk tydens oligomerisasie van 'n SLO 1-dekeensnit met verskillende toedieningswyses	144
Tabel 5.30: Invloed van BF ₃ -borreltempo op oligomeerverspreiding	144
Tabel 5.31: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	144
Tabel 5.32: Byvoeging van 1-dekeen nadat alle monomeer verbruik is	145
Tabel 5.33: Die invloed van reaksietyd op produkeienskappe	145
Tabel 5.34: Verhouding van oligomere nà kleinskaal en grootskaal oligomerisasies van SLO 1-dekeen	146
Tabel 5.35: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	146
Tabel 5.36: Verhouding van oligomere nà oligomerisasie met verdunde en onverdunde SLO-voerstrom	147
Tabel 5.37: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud	147
Tabel 5.38: Resultate van faktoriaaleksperiment	148
Tabel 5.39: Produkeienskappe van 'n C ₂₀ -fraksie (SLO 1-dekeensnit voerstrom)	150
Tabel 5.40: Produkeienskappe van 'n 6 cSt smeerolie (vanuit 'n SLO 1-dekeensnit)	151
Tabel 5.41: Samestelling van Arge voerstromsnitte	152
Tabel 5.42: Eienskappe van smeerolies vanuit Arge voerstrom	152
Tabel 5.43: Analises van C ₅ - en C ₆ -voerstrom	153
Tabel 5.44: Eienskappe van oligomere berei vanuit C ₅ - en C ₆ -voerstrom	156
Tabel 5.45: Fisiese eienskappe van 'n aantal oligomerisaatfraksies berei vanuit verskillende uitgangstrom	157

AFKORTINGS

ARGE	<i>Arbeitsgemeinschaft</i>
DP	<i>Degree of polymerisation</i>
HVI	<i>High viscosity index</i>
PAOs	<i>Polyalphaolefins</i>
SHF	<i>Synthetic hydrocarbon fluids</i>
SLO	<i>Synthol light oil</i>
VHVI	<i>Very high viscosity index</i>
VI	Viskositeitsindeks
VISK	Viskositeit
VTG	Viskositeits / temperatuurgedrag



UNIVERSITY
OF
JOHANNESBURG

Hoofstuk 1:

INLEIDING EN PROBLEEMSTELLING

Alfa-olefiene is produkte van die Sasol Fischer-Tropsch Syntholproses en word tans opgeneem in die wyer petrolpoel. Substansiële waarde kan aan hierdie alfa-olefiene toegevoeg word deur bereiding van o.a. hoë-waarde sintetiese smeermiddels (poli-alfa-olefiene).

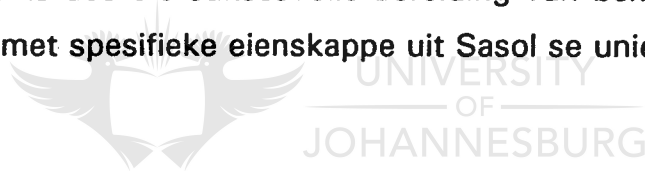
Poli-alfa-olefiene (Eng. polyalphaolefins, PAOs) word beskou as die mees veelsydige van die sintetiese smeermiddels. Hierdie verbindings beskik oor uitstekende fisiese en chemiese eienskappe wat hulle baie gesogte produkte vir smeermiddels en ander toepassings (byvoorbeeld hitte-oordrag, elektriese insulasie en korrosie-inhibisie) maak. Hoewel die koste van PAOs hoër as dié van mineraalolies is, is hulle dikwels meer koste-effektief weens beter werkverrigtingseienskappe. Die beskikbaarheid van PAOs word ook nie beperk deur die tipe en beskikbaarheid van sekere ru-olie basisolies nie. Vervaardigers van PAOs het die verdere voordeel dat hierdie tipe smeermiddel nommerpas vir 'n spesifieke eindgebruik-toepassing gemaak kan word.

Vereistes soos verbeterde brandstofverbruik, enjins wat by hoër temperature funksioneer, olies wat minder dikwels vervang moet word, verbeterde mineraaloliëwerking deur vermenging met PAOs, laer vlugtigheid en strenger omgewingsbewaringsvereistes beïnvloed die PAO-mark besonder positief. 'n Jaarlikse groeikoers van 10% word vir die tydperk 1990 - 1995 voorspel. Hoewel die volle kapasiteit wêreldwyd vir PAO-vervaardiging tans nie tot sy reg kom nie, is daar 'n belangrike beperkende faktor indien die vraag na PAOs toeneem, en die groeikoerse wat voorspel word, realiseer. Hierdie faktor is die toegang tot, en beskikbaarheid van, alfa-olefiene - en spesifiek 1-dekeen.

Heelwat navorsingswerk is reeds by Sasol gedoen met betrekking tot die bereiding van sintetiese smeermiddels vanuit Fischer Tropsch-olefiene deur middel van kationiese oligomerisasie. Die probleem met die daarstelling van 'n produk wat ten volle aan die bepaalde smeermiddelvereistes voldoen is egter tot op hede nie bevredigend opgelos nie.

Hierdie studie sal poog om meer lig te werp rondom die gebruik van Sasol-olefienvoerstrome vir die bereiding van sintetiese smeermiddels (PAOs) deur middel van oligomerisasie. Spesifieke aandag word gegee aan die wysiging van eksperimentele prosedures om steeds 'n smeerolie-produk te lewer wat aan bepaalde vereistes voldoen. Daar sal gepoog word om redes te vind waarom die Sasol voerstroom anders as kommersiële 1-dekeen optree.

Die uiteindelijke doel is dus die suksesvolle bereiding van bemarkbare sintetiese PAO-smeermiddels met spesifieke eienskappe uit Sasol se unieke voerstrome.



Hoofstuk 2:

DIE OLIGOMERISASIE VAN ALFA-OLEFIENE - 'N LITERATUUROORSIG

2.1 HISTORIESE OORSIG - SINTETIESE SMEERMIDDELS:

Die mees eenvoudige defenisie van 'n smeermiddel is 'n stof wat oor die vermoë beskik om wrywing te verminder tussen twee soliede oppervlaktes wat teenmekaar skuur¹⁻². Natuurlike produkte is reeds sedert vroeë tye aangewend vir hierdie doel. Tekeninge uit ou Egipte (1650 BC) toon aan dat olyfolie gebruik is om swaar voorwerpe oormekaar te beweeg, terwyl die wiele van Egiptiese strydwaens (1400 BC) met diervette gesmeer is om wrywing te verminder. Herodes (484 BC) het reeds metodes beskryf om olies vanuit petroleum te verkry. Die fundamentele beginsels van wrywing en smering is deur Leonardo da Vinci ontdek, maar 'n algemene begrip vir die wetenskap van smering het eers teen die tweede helfte van die negentiende eeu ontwikkel.

Histories is smeermiddels vanaf petroleumprodukte verkry (sogenaamde mineraalolies). Charles Friedel en James Mason Crafts het in 1877 die eerste keer sintetiese koolwaterstofolies vervaardig³. Sintetiese smeermiddels kan gedefinieer word as smeermiddelprodukte wat bestaan uit sintetiese basisolies, vervaardig deur die omsetting van lae-molekulêre gewig komponente (gewoonlik petroleumafgeleide petrochemikalieë) na verbindings met gekontroleerde molekulêre strukture en voorspelbare eienskappe. Die chemiese proses word beheer om die voltooide basisolie tot een of slegs 'n paar komponente te beperk. Hierdeur word chemiese verbindings met unieke eienskappe geselekteer, om die beste smeermiddelwerkverrigting te verskaf (in teenstelling met mineraalolies wat

komplekse mengsels van verskeie koolwaterstofverbindinge is, en tipies oor eienskappe wat die gemiddeld van die mengsel is, beskik).

Vroeë pogings om sintetiese koolwaterstofolies te kommersialiseer het vanweë swak aanvraag misluk⁴. Die ontwikkeling van nuwe generasie enjins wat smeermiddels vereis wat oor uitstaande kenmerke beskik, het egter die ontwikkeling van allerlei tipe sintetiese smeermiddels soos organiese esters, polifenielesters, poliglikole en silikone, wat oor beter werkverrigting as mineraalolies beskik, verder aangemoedig. 'n Spesifieke sintetiese smeermiddel kan sekere voordelige eienskappe besit, maar geen enkele smeermiddel is in alle opsigte beter as die ander nie - daarom word daar dikwels van mengsels van verskeie tipe smeermiddels gebruik gemaak. Die negentigerjare het verder die konsep van omgewingsverantwoordelikheid skerp onder die soeklig geplaas - vereistes vir smeermiddels wat biodegradeerbaar en nie-toksies is, het dwingend geword.

Sintetiese koolwaterstowwe, spesifiek poli-alfa-olefiene, lewer uitstaande werkverrigting as sintetiese smeermiddels oor 'n wye gebied. Hierdie literatuuroorsig verskaf in diepte agtergrond aangaande die vervaardiging en eienskappe van PAOs.

2.2 MARK: HUIDIG EN TOEKOMS:

Die wêreldmark vir smeermiddels is geweldig groot (die wêreldwye kapasiteit vir basisolies was $\pm 42\,523 \times 10^3$ ton in 1990) en gediversifiseerd⁵. PAO-gebaseerde smeermiddels verteenwoordig ongeveer 10% van die sintetiese smeermiddelmark, maar slegs 0.2% van die totale smeermiddelmark. Sintetiese smeermiddels is steeds in die spesialiteitsmeermiddelklas, hoofsaaklik omdat verbeterde petroleumsmeermiddels (vervaardig deur middel van geoptimeerde prosesse en geformuleer met 'n verskeidenheid bymiddels) in staat is om aan kompeterende werkverrigtings/tegnologiese vereistes te voldoen.

Die moontlikheid om ander uitgangstrome as dekeen (wat kommersieel vir die vervaardiging van PAOs verkies word) te gebruik, maak die aantal produkte en markmoontlikhede vir PAOs soveel groter. Die ongehidrogeneerde produk bied ook heelwat opwindende moontlikhede - soos die inbou van funksionaliteite by 'n PAO-molekuul.

Die waarde van PAO-verbruik en geprojekteerde groei in die VSA, Wes-Europa en Japan word in Tabel 2.1 gegee⁵:

TABEL 2.1: Verbruik van PAOs

Gebied	Duisend metrieke Ton		Miljoen Dollar		Gem.jaarlikse groeikoers (%) (tov wde) 1990-'95
	1990	1995	1990	1995	
VSA	39.8	70.0	55.7	91.0	10.3
Wes-Europa	45.1	69.4	58.6	81.5	6.8
Japan	4.4	8.8	21.1	42.4	15.0

2.3 PAO KARAKTERISTIEKE EN EINDGEBRUIKE:

Poli-alfa-olefiene word beskou as die mees veelsydige van die sintetiese smeermiddels. Hoewel die koste van PAOs hoër as dié van mineraalolies is, maak hulle beter werkverrigtingseienskappe hulle dikwels meer koste-effektief. Die beskikbaarheid van PAOs word ook nie beperk deur die tipe en beskikbaarheid van sekere ru-olie basisolies nie.

'n Baie duidelike voordeel van PAOs is dat hulle nommerpas vir 'n spesifieke eindgebruik toepassing gemaak kan word. Hulle beskik in die algemeen oor baie gesogte eienskappe⁴:

- * 'n Wye bedryfstempereuureeks
- * Goeie viskositeitseienskappe (hoë viskositeitsindeks)
- * Termiese, oksidatiewe en hidrolitiese stabiliteit
- * Skuifstabil ("shear stable")
- * Lae korrosiwiteit
- * Nie-toksies
- * Lae vlugtigheid
- * Hoë flitspunt
- * Vlambestand
- * Uitstekende demulsifiseerbaarheid
- * Weerstand teen bestraling
- * Versoenbaar met mineraalbasisolies en die meeste bymiddelkomponente

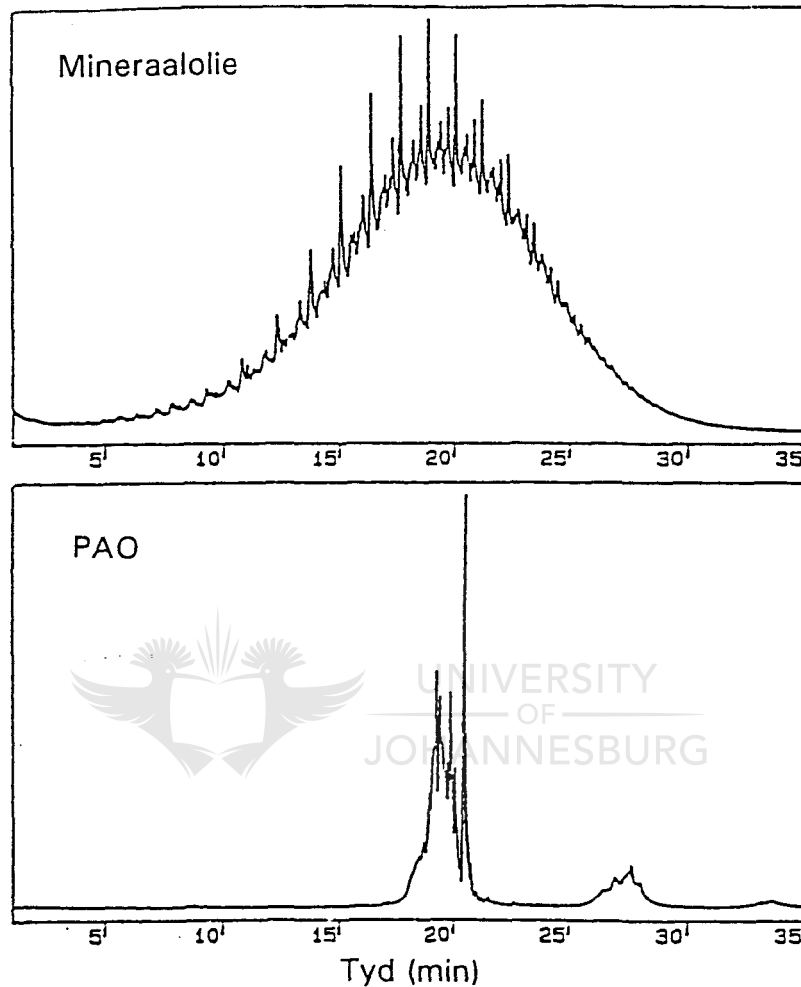
PAOs moet egter dikwels a.g.v. spesifieke probleme (bv. seëls wat tydens gebruik swel) in samewerking met estertipe smeermiddels gebruik word. Tipiese PAO-karakteristieke⁶ word in Tabel 2.2 saamgevat:

TABEL 2.2: Tipiese PAO-karakteristieke

PRODUK	Visk _{100°C} (cSt)	Visk _{40°C} (cSt)	Visk _{-40°C} (cSt)	VI*	GIETPUNT (°C)
PAO 2	1.80	5.54	306	-	-63
PAO 4	3.84	16.68	2390	124	-72
PAO 6	5.98	30.89	7830	143	-64
PAO 8	7.74	46.30	18200	136	-57
PAO 10	9.87	64.50	34600	137	-53
PAO 40	40-42	399-423	-	-	-36 tot -45
PAO 100	103-110	1260-1390	-	-	-21 tot -27

* Viskositeitsindeks verwys na die werkverrigting van 'n smeermiddel oor 'n wye temperatuurspektrum. 'n Hoë VI-waarde is 'n aanduiding van 'n goeie smeermiddel, waarvan die smeringseienskappe by hoë en lae temperature effektief is.

Die verskil tussen poli-alfa-olefiensmeermiddels en mineraalolies (hidrogekraakte basisolies) kom baie duidelik na vore indien hul GC-chromatogramme⁶ vergelyk word:



FIGUUR 2.1: Gaschromatografiese vergelyking tussen PAOs en hidrogekraakte basisolies (VHVI) - dieselfde viskositeit by 100°C

Albei produkte verteenwoordig 'n viskositeit van 4 cSt by 100°C. Die PAO-produk bestaan hoofsaaklik uit dekeen-trimeer, met 'n klein hoeveelheid tetrameer teenwoordig. Die trimeer bestaan uit 'n verskeidenheid isomere (dws verbindings met dieselfde molekulêre gewig, maar verskillende strukture). Die mineraalolie bestaan in teenstelling hiermee, uit 'n wye spektrum verbindings (met verskillende molekulêre gewigte). Hierdie olie bevat lae-molekulêre gewig verbindings wat die vlugtigheid en flitspunt-karakteristieke van die smeermiddel negatief beïnvloed. Dit

bevat ook hoë-molekulêre gewig komponente wat die lae temperatuur viskositeit verhoog, en lineêre paraffiene wat die gietpunt verhoog⁶:

TABEL 2.3: 'n Vergelyking van die fisiese eienskappe van 'n 4 cSt PAO met 4 cSt mineraal-afgeleide olies

EIENSKAP	PAO	MIN.OLIE (100N)	MIN.OLIE (100NLP)	MIN.OLIE (HVI)
Visk _{100°C} (cSt)	3.84	3.81	4.02	3.75
Visk _{40°C} (cSt)	16.7	18.6	20.1	16.2
Visk _{.40°C} (cSt)	2390	solied	solied	solied
Viskositeitsindeks	124	89	94	121
Gietpunt (°C)	-72	-15	-15	-27
Flitspunt (°C)	213	200	197	206
Noack, % verlies (vlugtig. @ 250°C)	11.8	37.2	29.5	22.2

Dit is duidelik dat PAOs beter eienskappe vertoon by beide lae en hoë temperature (dit wil sê oor 'n wye temperatuurreeks). By hoë temperature beskik PAOs oor laer vlugtigheid en hoër flitspunte as die mineraalolies, terwyl die gietpunt van PAOs by lae temperature heelwat laer as dié van die mineraalolies is.

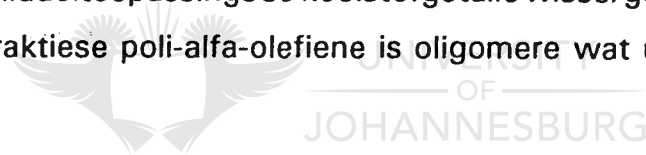
Die byvoeging van 'n klein hoeveelheid PAOs by mineraalbasisolies kan 'n dramatiese verbetering in die eienskappe van die basisolie veroorsaak.

Eindgebruike van PAOs sluit enjinratkas olies, hidroliese smeermiddels, turbine olies, ghriese, remvloeistowwe, kompressorolies, hitteoordragsmedia en heelwat ander gebruike in⁴.

2.4 VERVAARDIGING VAN POLI-ALFA-OLEFIENE:

PAOs word vanuit lineêre alfa-olefiene [relatief kort (C_6 - C_{16}) koolstofkettings] dmv 'n tweestap proses nl oligomerisasie en hidrogenasie vervaardig⁷. Oligomerisasie word gedefinieer as die omsetting van 'n monomeer of mengsel van monomere na oligomere. IUPAC definieer 'n oligomeer as 'n verbinding waarvan die molekule ontstaan deurdat 'n beperkte aantal kleiner molekule op 'n herhalende wyse aan mekaar verbind is⁸. 'n Absolute graad van polimerisasie of molekulêre massa, wat 'n oligomeer van 'n polimeer onderskei, word nie gespesifiseer nie. Die IUPAC definisie stel egter dat die fisiese eienskappe van 'n oligomeer beduidend verander indien een of meer van die monomeriese spesies verwyder of by die molekule gevoeg word.

Produkte vir smeermiddeltoepassings se koolstofgetalle wissel gewoonlik tussen 20 en 70. Die mees praktiese poli-alfa-olefiene is oligomere wat uit 2-6 monomeereenhede bestaan.



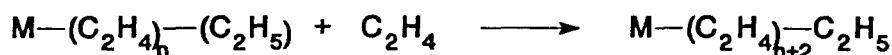
2.4.1 BRONNE EN BESKIKBAARHEID VAN ALFA-OLEFIENE:

Lineêre alfa-olefiene is veelsydige en reaktiewe verbindings wat as 'n basiese petrochemiese boublok kan optree⁴. Dit word sedert 1964 in kommersiële hoeveelhede teen bekostigbare pryse vervaardig. Dit kan as voerstroombestanddeel vir 'n wye reeks toepassings gebruik word, byvoorbeeld die vervaardiging van okso-alkohole, surfaktante, tersiêre amiene, plastieke, poli-alfa-olefiene, sintetiese vetsure, smeerbymiddels, lineêre merkaptane, epoksiede, alkeniëlsuksienanhidriede en vele ander. Tans is die area met hoogste groeisyfer die gebruik as ko-monomere in die polimerisasie van etileen, die vervaardiging van poli-alfa-olefiene en alkeniëlsuksienanhidriede.

i) Ethyl, Shell en Chevron/Gulf vervaardigingsprosesse van α -olefiene:

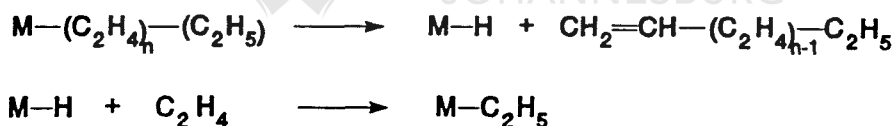
Alfa-olefiene word in etileengebaseerde aanlegte deur bogenoemde maatskappye vervaardig⁴. Die Ethyl en Chevron / Gulf-prosesse is op Ziegler aluminiumalkiel-chemie gebaseer. Shell het 'n unieke nikkelkatalisatorsisteem ontwikkel. Die basiese reaksies vir beide die Al- en Ni-gebaseerde chemie is egter dieselfde:

a) Kettinggroeireaksie:



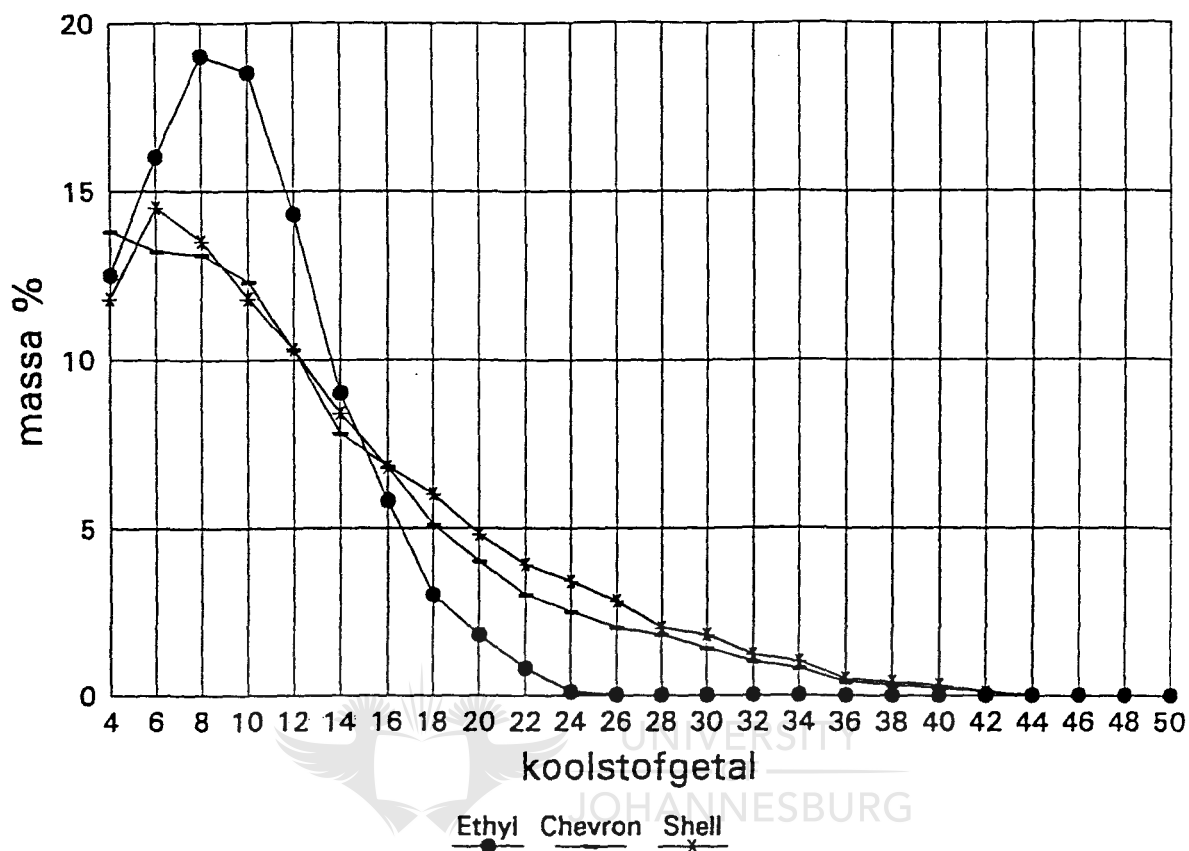
waar M die katalisator voorstel, en n 'n heelgetal is.

b) Verplasingsreaksie:



By die kettinggroeireaksie word etileen by die binding tussen die metaalatoom en die aangrensende koolstofatoom ingevoeg. Die verplasingsreaksie bestaan uit twee stappe - dehidrometallering om die alfa-olefiene te vorm en etileenhidroaluminering om 'n nuwe etileen-groeipunt te verskaf. Die meganismes van die Al- en Ni-gebaseerde sisteme verskil en word nie hier bespreek nie.

Tipiese produkverspreidings soos vervaardig deur Ethyl, Chevron en Shell⁴ word in Figuur 2.2 voorgestel:



FIGUUR 2.2: Vergelyking van Ethyl, Chevron en Shell: tipiese produkverspreidings

ii) Sasol vervaardigingsproses van α -olefiene:

Die Fischer-Tropsch proses is gedurende 1923-1925 deur Fischer en Tropsch ontwikkel⁹. Met hierdie proses word paraffiene, olefiene en oksigenaatverbindings dmv katalitiese hidrogenasie mbv 'n metaalkatalisator vanuit sintese-gas ($H_2 + CO$) geproduseer^{10,11}. Die eerste produksie-aanleg is in 1936 deur Ruhrchemie in Duitsland opgerig¹² en die eerste grootskaalse Fischer-Tropsch aanleg is in 1955^{13,14} by Sasolburg in Suid Afrika opgerig. Hierdie aanleg is op 'n medium-druk proses

met yster as katalisator gebaseer. Daar word van ysterkatalisatore gebruik gemaak omdat dit heelwat goedkoper as die kobalt- en rutheniumkatalisatore is. Die produkte verkry met behulp van ysterkatalisatore is ook meer olefinies van aard. Nuwe aanlegte wat op verbeterde tegnologie berus, is in die daaropvolgende jare opgerig.

In die Sasolproses word steenkool met behulp van suurstof en stoom in 'n Lurgi-vergasser vergas¹⁵. Die vergasser produseer onsuier gas wat hoofsaaklik uit H₂, CO en CO₂ bestaan. Na eerste fase afkoeling word die byprodukte tere, kreesoot, pik, fenole, kresole, H₂O en NH₃ deur middel van kondensasie verwyder.

Die gas word verder met metanol by -50°C in die Lurgi-Rectisol proses^{16,17} gewas om CO₂ en H₂S te verwyder. Die gesuiwerde sintese-gas¹⁸ word in die Fischer-Tropsch proses gebruik.

Die Sasolgroep maak van drie prosesse gebruik om koolwaterstowwe van sintese-gas te produseer: twee lae-temperatuur prosesse nl 'n vastebed reaktor (Arge) en 'n flodderbed reaktor, wat hoofsaaklik wasse produseer, en 'n hoë-temperatuur gefluidiseerde bed reaktor (Synthol), wat hoofsaaklik petroleumprodukte produseer.

Die Arge (Arbeitsgemeinschaft)¹⁵ proses maak van multi-silinder vertikale vastebed reaktore gebruik. Die silinderbondels word deur kokende water, wat die temperatuur van die sisteem beheer, omring. Die reaksie is eksotermies. 'n Hoogs lineêre gasvloei word gehandhaaf om isotermiese kondisies in die reaktor te handhaaf.

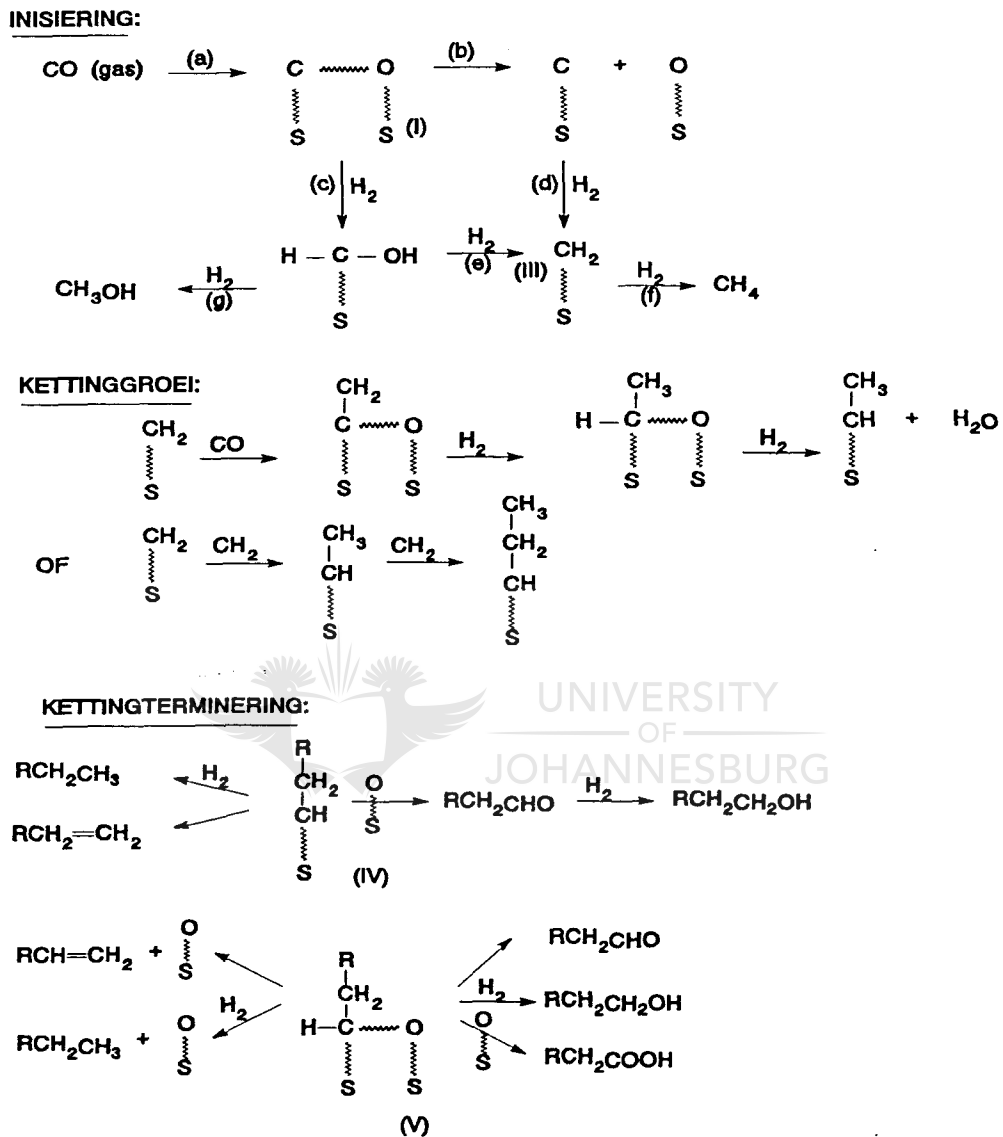
Die flodderbed reaktor is 'n isotermiese drie-fase reaktor waarin die gas deur 'n mengsel van was en 'n katalisator borrel. Die produk, tesame met die gasstroom, word aan die bokant van die reaktor onttrek. Die flodderbed tegnologie is die mees ekonomiese toepassing van Fischer-Tropsch sintese.

Die Syntholproses maak van 'n vertikale, gefluïdiseerde reaktor gebruik waarin 'n fynverdeelde yster-katalisator deur die sintese-gas meegesleur word. 'n Turbulente mengsel van sintese-gas en katalisator beweeg deur hitteruilers, waarna die oormaat gas en gasfase koolwaterstofprodukte vanuit die reaktor verwyder word. Die Syntholproses produseer ligter koolwaterstofprodukte vergeleke met die swaarder produkte wat deur die vastebed sisteem geproduseer word. Die gemiddelde graad van olefiniteit is $\pm 75\%$.

Die Fischer-Tropsch proses lewer 'n wye spektrum van koolwaterstofprodukte^{12,19}, wat strek van metaan na hoër molekulêre massa koolwaterstowwe soos dië wat in hardewasse voorkom. Die aard van die produkte wat gevorm word, word deur temperatuur, druk, katalisator-samestelling en gassamestelling beheer, dit wil sê faktore wat die kettinggroei-proses beïnvloed.

Die meganisme van die Fischer-Tropsch proses is 'n komplekse veld. Na meer as 50 jaar waarin die Fischer-Tropsch sintese nagevors word, word die reaksiemeganisme nog steeds nie goed genoeg verstaan om die produkte onder enige spesifieke stel reaksiekondisies te voorspel nie. Verskeie reaksiemeganismes is in die literatuur voorgestel, en normaalweg kom die drie stappe nl kettinginisiëring, -groei en -terminering daarin voor. 'n Algemene meganisme word in Skema 2.1 voorgestel¹⁸.

SKEMA 2.1: Algemene meganisme van die Fischer-Tropsch proses



As gevolg van suurstof se hoë affiniteit vir metale soos yster, is dit hoogs waarskynlik dat by die chemies-geabsorbeerde CO oppervlakkompleks, daar 'n binding tussen die koolstof en die aktiewe katalisatorsentrum (S) asook tussen die suurstof en die katalisator (kompleks I, Skema 2.1) bestaan¹⁸. As die binding tussen C en O swak is, sal volledige dissosiasie plaasvind (stap b in die skema). Die koolstofatoom kan dan gehidrogeneer word na CH₂ (stap d), kompleks III. Indien

die C-O binding nie breek nie, kan kompleks I gehidrogeneer word na kompleks II (stap c), wat verder gehidrogeneer kan word na metanol of kompleks III (stap e).

Kettinggroei word voorgestel deur die invoeging van òf CO of CH₂ tussen die koolstof-katalisatorbinding.

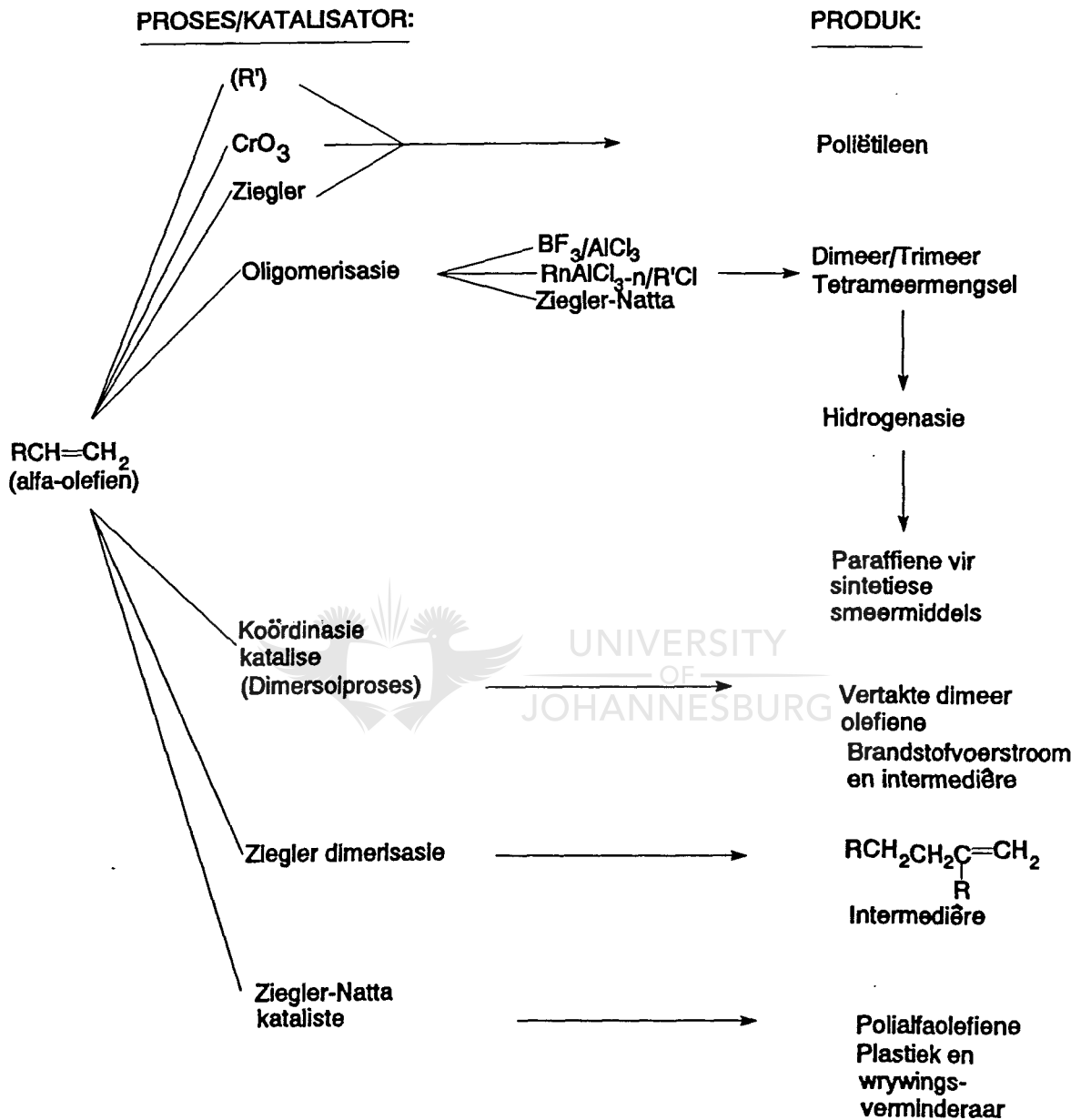
Kettingterminering word voorgestel as die eenvoudige desorpsie, hidrogenerings- of oksidasieprodukte van komplekse IV en V.

iii) Ander bronne van alfa-olefiene:

Alfa-olefiene word ook in waskrakingsaanlegte vervaardig, maar hierdie metode lewer laer kwaliteit olefiene asook ander onbruikbare fraksies⁴.

Enichem Augusta in Italië produseer onewe en selfs lineêre interne olefiene deur ekstraksie van gedeeltelik gedehidrogeneerde keroseenfraksies²⁰.

Alfa-olefiene tree soos enige ander substraat wat 'n koolstof-koolstof dubbelbinding bevat, op⁴. Die feit dat die dubbelbinding aan die punt van die molekulêre ketting geleë is, maak dit meer beskikbaar vir inkomende reagense - reaktiwiteit is dus hoër as by ander alkene waar die dubbelbinding intern geleë is, of omring is deur groot substituentte. Alfa-olefien intermediêre vind in oligomerisasie/polimerisasie-reaksies hul grootste enkele tegnologiese toepassing (vergeelyk Figuur 2.3), en die vlak van gebruik sal in die toekoms verhoog.



FIGUUR 2.3: Oligomerisasie/polimerisasie: toepassings van produkte

2.4.2 OLIGOMERISASIE-PROSESSE VAN ALFA-OLEFIENE:

Die chemiese prosesse wat vir die oligomerisasie van alfa-olefiene aangewend word, kan in die volgende drie subklasse verdeel word⁷:

- * Ziegler-proses
- * Vryradikaal-proses
- * Friedel-Crafts of kationiese proses

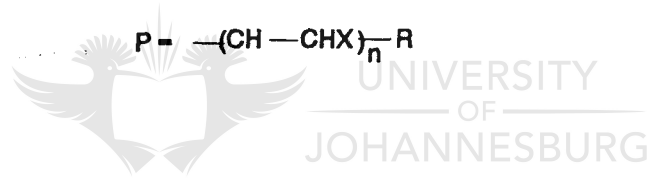
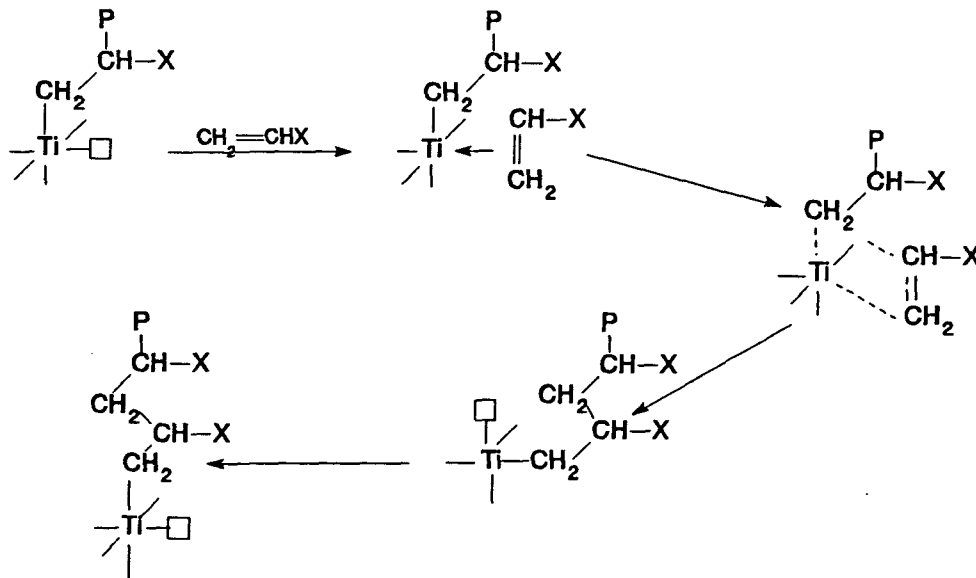
i) Ziegler-proses

Ziegler het in 1951 in Duitsland 'n nuwe tipe polimerisasie-katalisator ontdek, wat uit 'n oorgangsmetaal, geassosieer met 'n organometaal reduserende agent (tipies 'n aluminium-alkiel) bestaan het. Die polimerisasie bestaan uit twee stappe nl. voortsetting en terminering²¹.

Daar is nog nie 'n definitiewe meganisme vir die voortsettingstap tydens Ziegler-Natta polimerisasie vasgestel nie²². 'n Monometaliese meganisme geniet egter wye aanvaarding. Hiervolgens vind voortsetting d.m.v. invoeging van monomeer in oorgangsmetaalbindings plaas. Elektriese neutraliteit in α -TiCl₃ kristalle is slegs moontlik indien die oktahedries-gekoördineerde oppervlak Ti-atome, oor Cl-atome met leë d-orbitale beskik. Daar is voorgestel dat die aktiewe sentrums oppervlak Ti-atome is, wat gealkileer is d.m.v. reaksie met AlR₃.

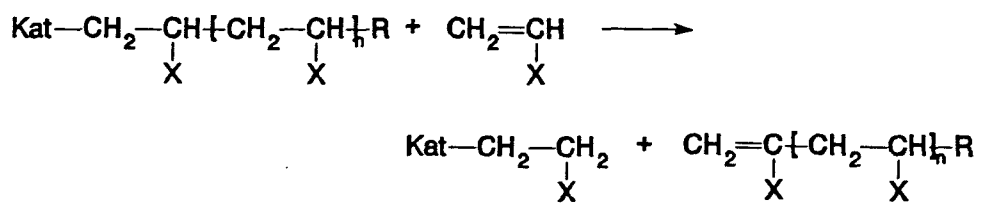
Detail van die meganisme word in Skema 2.2 voorgestel²². Die perifere Cl-ligande is uitgelaat, en -□ stel 'n leë d-orbitaal voor. Na aanvanklike koördinasie van die monomeer by die leë d-orbitaal, word die monomeer by die Ti-C binding ingevoeg via 'n sikliese oorgangstoestand. Die polimeerketting migreer hierna terug na sy oorspronklike posisie.

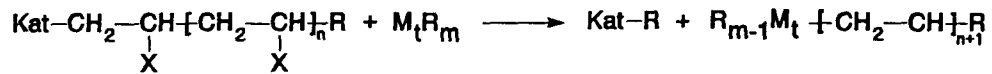
SKEMA 2.2: Meganisme van die Ziegler-proses (voortsettingstap)



Daar bestaan verskeie reaksies waardeur die proses getermineer kan word. Die oorheersende reaksies is egter kettingoordragsreaksies, o.a. na die monomeer en die organiesmetaliese verbinding:

SKEMA 2.3: Kettingoordrag na monomeer:



SKEMA 2.4: Kettingoordrag na die organometaliese verbinding (M_tR_m):

Ziegler-katalisatore is in staat om baie goeie wyegebied-temperatuur smeerolies te lewer²³. Die Ziegler-bereide produkte beskik oor hoër termiese en oksidatiewe stabiliteit en 'n effens hoër VI vergeleke met ooreenstemmende kationies-bereide smeermiddels. Die gietpunt van hierdie produkte is egter effens hoër, waarskynlik as gevolg van hoogs lineêre kettingsegmente in die oligomeer wat by laer temperature kan kristalliseer. Die hoë kwaliteit van die Ziegler-bereide vloeistowwe word volgens Brennan²³ en Driscoll²⁴ aan min of geen isomerisasie wat tydens oligomerisasie plaasvind, toegeskryf.

ii) Vryradikaal-proses:

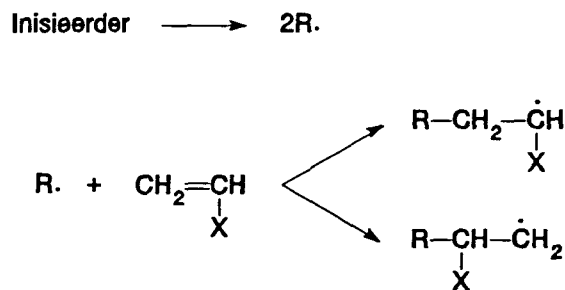
Vryradikaal kettingreaksies was ongeveer 'n kwarteeu voordat die detail oor die aard van polimerisasiereaksies vasgestel is, reeds bekend²⁵. Vryradikaal- of peroksied-inisieerders is in 1960 deur Mobil gepatenteer²⁶.

Vryradikale is spesies wat onafhanklik kan bestaan²². Dit besit 'n ongepaarde elektron, en is gewoonlik hoogs reaktief met kort leeftye. Vryradikaalpolimerisasies is ketting-polimerisasiereaksies waar elke polimeermolekuul groei d.m.v. die addisie van 'n monomeer aan 'n terminale vryradikaal aktiewe gebied (aktiewe sentrum). Die aktiewe sentrum word dus met elke addisie van monomeer na die nuwe ketting oorgedra.

'n Tipiese vryradikaal-polimerisasie bestaan uit drie elementêre stappe: inisiëring, voortsettings- of groeireaksie, terminering en ketting-oordrag²⁵.

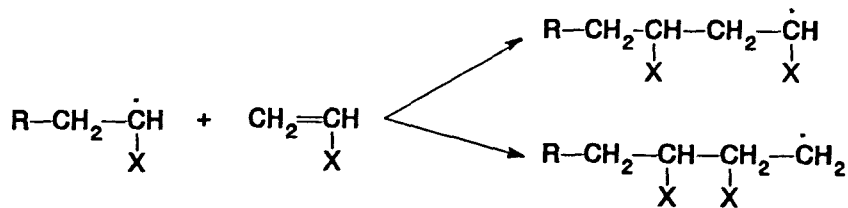
Inisiëring: Tydens hierdie fase word die vryradikaal aktiewe sentrum geskep. Dit vind gewoonlik in twee stappe plaas, naamlik die vorming van vryradikale vanaf 'n inisieerder en tweedens die addisie van een van hierdie vryradikale tot 'n molekule van die monomeer:

SKEMA 2.5: Meganisme tydens inisiëring by die vryradikaalproses



Voortsetting: Kettinggroeï vind plaas deur die opeenvolgende addisie van die monomeer tot die aktiewe sentrum.

SKEMA 2.6: Meganisme van voortsetting tydens die vryradikaalproses



Terminering: Die twee mees algemene termineringsmeganismes is:

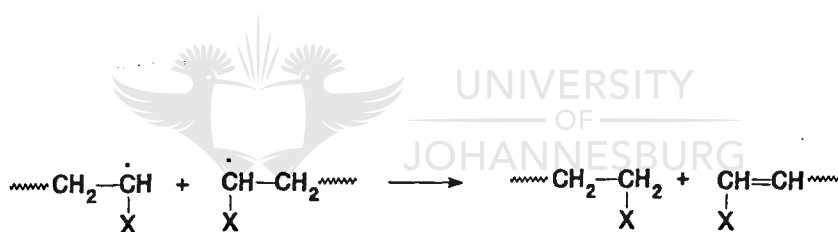
- i) Kombinasie, waar twee groeiende kettings koppel om 'n enkele polimeermolekule te vorm.

SKEMA 2.7: Meganisme van kombinasie tydens terminering by die vryradikaalproses



- ii) Disproporsionering, waar 'n waterstofatoom deur 'n groeiende ketting van 'n ander onttrek word. Twee polimeermolekule word dus gevorm, waarvan een oor 'n onversadigde eindgroep beskik.

SKEMA 2.8: Meganisme van disproporsionering tydens terminering by die vryradikaalproses



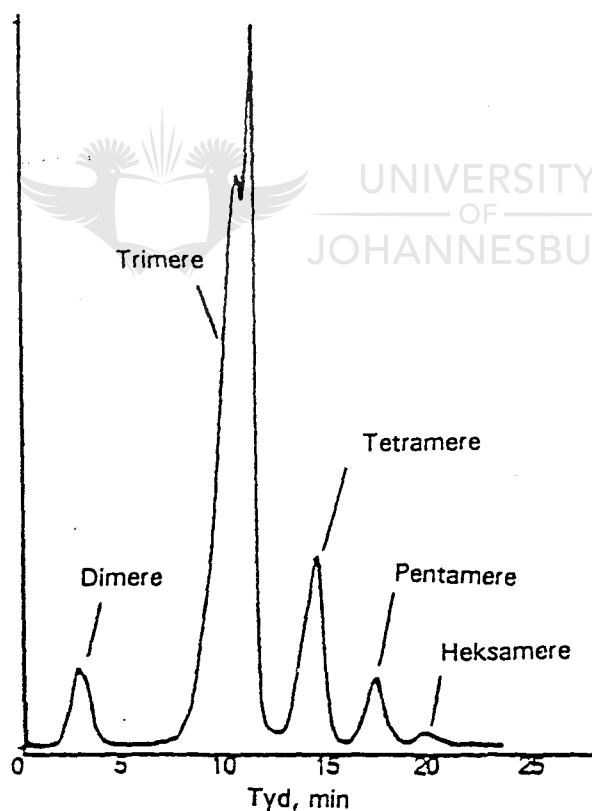
iii) Friedel-Crafts of kationiese prosesse:

Charles Friedel en James Mason Crafts het reeds in 1877 aangetoon dat anhidriese AlCl_3 o.a. vir die polimerisasie van onversadigde koolwaterstowwe aangewend kan word. Vandag word Friedel-Crafts tipe reaksies beskou as enige substitusie, eliminasië, kraging, polimerisasie of addisie-reaksie wat deur Lewissuur-tipe suurhaliede (met of sonder kokatalisatore) of protonsure gekataliseer word²⁷.

Die Friedel-Crafts polimerisasie van olefiene het nie veel aandag voor die vroeë dertigerjare gekry nie. In 1951 het Gulf 'n patent uitgereik waarin 1-okteen met AlCl_3 geoligomeriseer is²⁸.

Brennan (Mobil Oil)²⁹ en Shubkin (Ethyl Corp)^{30,31} het 'n unieke katalisatorsisteem ontdek wat boortrifluoried (BF_3) en 'n protiese kokatalisator (bv water, 'n alkohol of 'n swak karboksielsuur) bevat. Hierdie sisteem het smeermiddels met gesogte eienskappe soos goeie viskositeitskarakteristieke oor 'n wye temperatuurspektrum gelewer.

Die BF_3 -katalisatorsisteem word gewoonlik gebruik vir die vervaardiging van lae molekulêrgewig produkte⁶. Vier, ses en agt cSt by 100°C is die belangrikste PAO-produkte. Byprodukte 2- en 10 cSt word in kleiner hoeveelhede vir gespesialiseerde gebruik gemaak. Die BF_3 -ROH katalisatorsisteem is uniek in die opsig dat dit hoogs vertakte produkte, waarvan die oligomeerverspreiding by die trimeer piek, vorm.

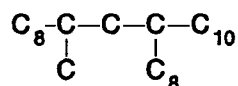


FIGUUR 2.5: GC van tipiese oligomere berei dmv 'n BF_3 -ROH katalisatorsisteem

'n Tipiese produk bestaan uit 50-65% trimeer, 10-15% dimeer, met die res tetrameer en hoër oligomere. Massa persent omskakeling na produk is beter as 95%.

Hidrogenasie van die hoofsaaklik trimeriese produk verkry deur oligomerisasie van C_6 - C_{14} alfa-olefiene stel 'n produk met goeie temperatuur/viskositeits-karakteristieke daar. Hidrogenasie van die onversadigde oligomere lewer 'n chemies-inerte, oksidasiestabiele produk.

Die tipiese trimeerskelet nà hidrogenasie kan as volg voorgestel word⁵:



Selfs onder streng beheerde reaksiekondisies lewer die reaksie 'n mengsel van isomere met hierdie sterstrukture. Die vorming van 'n mengsel van isomere is egter meer voordelig vir 'n laer smelt(giet)punt as 'n ooreenstemmende enkelverbinding. Die dimeer-byproduk en oorblywende 1-dekeen kan gehersirkuleer word. Die dimeer vind ook toepassing as spesialiteitsmeermiddels.

Hoër viskositeitsprodukte (40 en 100 cSt by 100°C) word deur middel van alkielaluminiumkatalisatore tesame met $TiCl_4$ of alkielhaliede, of met $AlCl_3$ as katalisator vervaardig. Ander vervaardigingsmoontlikhede is die dimerisering van laer oligomere met peroksiede, of deur alfa-olefiene met behulp van 'n chroomkatalisator te oligomeriseer.

Opwindende nuwe moontlikhede vir die daarstelling van produkte met spesifieke eienskappe spruit voort uit die feit dat die ongehidrogeneerde produk ook reaktief is - verskeie funksionaliteite kan derhalwe tot die PAO-molekuul toegevoeg word. Die markmoontlikhede vir PAOs word hierdeur aansienlik vergroot.

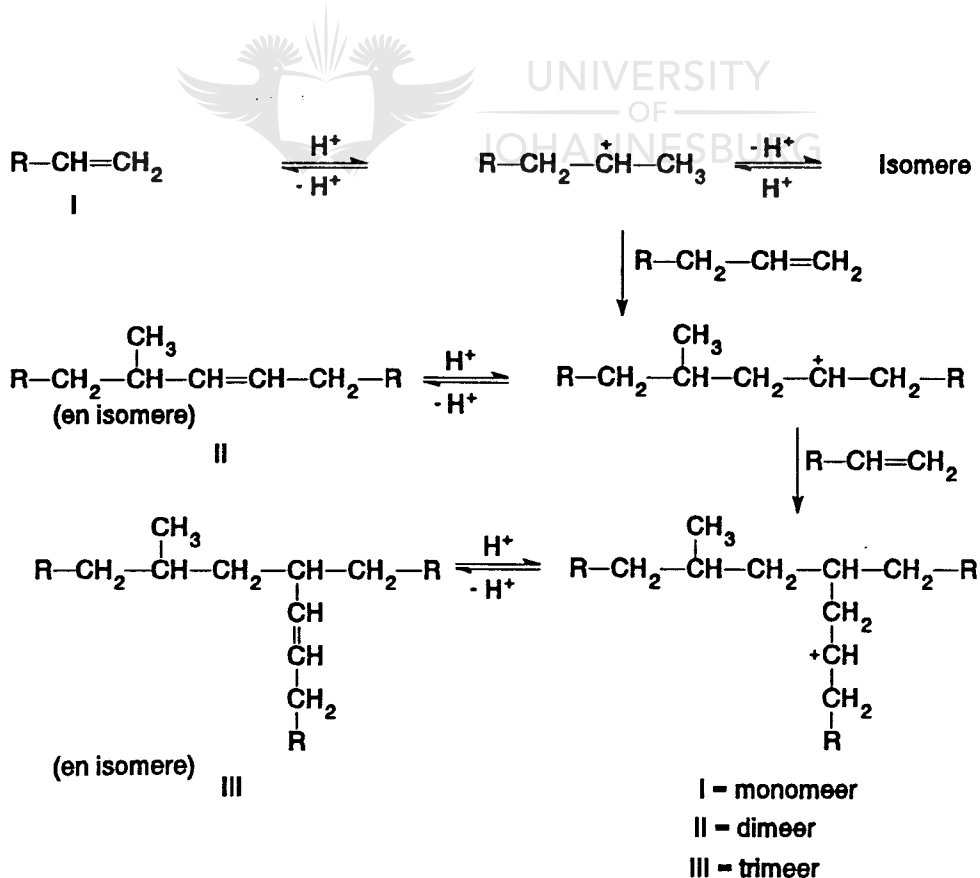
2.4.3 BF₃-GEKATALISEERDE OLIGOMERISASIEREAKSIES:

Die kombinasie van dekeen met BF₃ as katalisator en 'n alkohol as kokatalisator word deur die belangrikste vervaardigers verkies in die produksie van lae viskositeit PAOs⁷. Die resultate van die navorsingsondersoek wat in hierdie verhandeling bespreek word is uitsluitlik toegespits op die gebruik van BF₃-katalisatorsisteme.

i) Reaksiemeganisme:

Die algemeen aanvaarde meganisme vir BF₃-gekataliseerde oligomerisasies is die kationiese meganisme soos in Skema 2.9 opgesom³². Die reaksie lewer mengsels isomere as gevolg van die herrangskikking van intermediêre karbokatione byvoorbeeld deur 1,2-waterstof-migrasie.

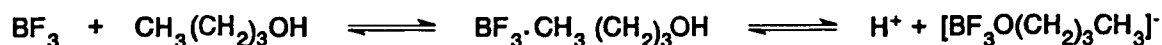
SKEMA 2.9: Aanvaarde meganisme vir kationiese polimerisasie



Daar word tussen drie basiese stappe nl inisiëring, propagering en terminering onderskei^{33,34,35,36}. Die elektrofiliese inisieerder is 'n Friedel-Crafts katalisator, en 'n kokatalisator word as protondonor benodig.

Eerstens vind kompleksing tussen die katalisator en die kokatalisator plaas, gevolg deur (gedeeltelike) ionisering van die kompleks:

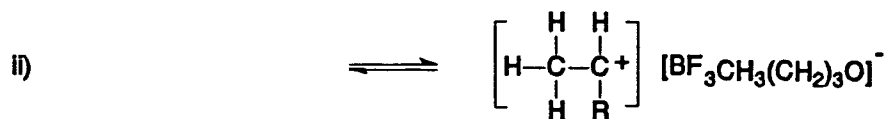
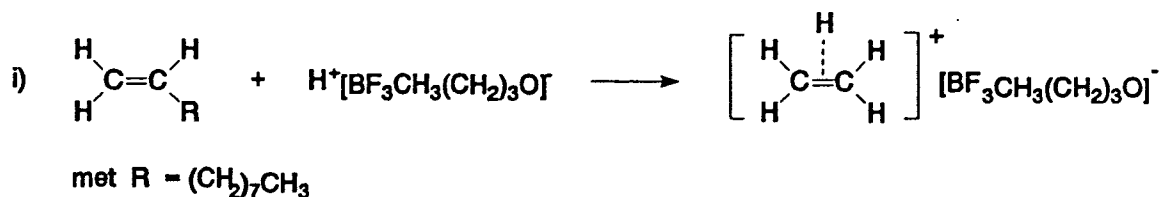
Skema 2.9:



Die ionisasieproses word gevolg deur 'n inisiëringsmeganisme wat uit twee stappe bestaan:

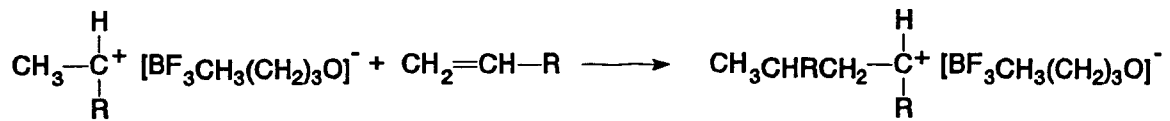
Stap 1 is die vinnige vorming van 'n π -kompleks, terwyl stap 2 'n stadige intramolekulêre herrangskikking na 'n karbokatioon behels:

Skema 2.10:



Propagering vind plaas deur die addisie van 'n monomeer aan die karbokatioon:

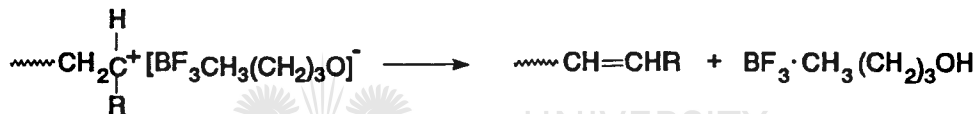
Skema 2.11:



Terminering van die oligomerisasieproses kan op twee maniere plaasvind:

- i) Die eerste moontlike terminering, kettingterminering, behels die unimolekulêre herrangskikking van 'n tussenproduk soos aangetoon in Skema 2.12:

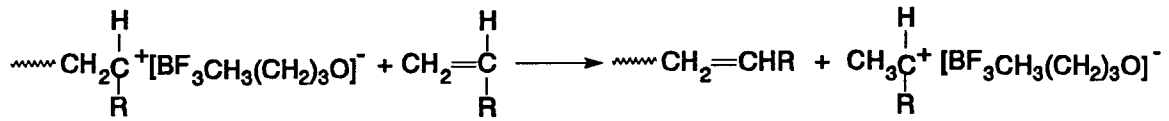
Skema 2 12:



In hierdie geval vind waterstof-ekstraksie vanaf die groeiende ketting plaas om die katalisator-kokatalisator-kompleks te regenerereer, met die vorming van twee onaktiewe spesies. Dit is 'n effektiewe wyse van reaksie-terminering. Volgens hierdie beskouing word die proton effektief oorgedra na die alkolaat-gedeelte van die teen-ioon $[\text{BF}_3\text{OR}]^-$. Dit kan dus verwag word dat die struktuur van die kokatalisator 'n direkte invloed op die tempo van hierdie termineringsreaksie sal uitoefen. Dit bied 'n gedeeltelike verklaring vir die kritiese verband tussen polimerisasiegraad en die struktuur van die kokatalisator.

- ii) Die tweede moontlike kettingtermineringsreaksie behels 'n bimolekulêre protonoordragsreaksie van 'n karbokatioon (of die ooreenkomstige ionpaar) tussenproduk na 'n ongereageerde monomeer soos aangedui in Skema 2.13.

Skema 2.13:



Hier word 'n monomeer-inisieerderkompleks gehergeneer - die kinetiese ketting van die reaksie word dus nie verbreek nie.

Die vorming van 'n polimeriese produk ($\text{DP}_n > \text{ca } 20$) by kationiese polimerisasie vereis dat die tempo van propagering R_p aansienlik hoër as die tempo van oordrag R_{tr} en terminering R_t moet wees³⁷, omdat

$$\overline{\text{DP}}_n = \frac{R_p}{\Sigma R_t + \Sigma R_{tr}} \quad (2.1)$$

Indien die verlangde produk 'n oligomeer is ($\text{DP} < \text{ca } 20$), impliseer bogenoemde vergelyking dat reaksies wat kettingterminering en -oordrag veroorsaak, bõ propagering bevoordeel word.

ii) 'n Algemene kinetiese skema vir kationiese polimerisasie:

Slegs 'n *algemene* kinetiese skema kan vir kationiese polimerisasie afgelei word, en dit moet met oorleg toegepas word³³:

Die tempo van inisiëring v_i van 'n kationiese reaksie is eweredig aan die katalisator-kokatalisator konsentrasie c en die monomeer-konsentrasie $[M]$.

$$v_i = k_i c [M] \quad (2.2)$$

Terminering is 'n eerste-orde proses:

$$v_t = k_t [M^+] \quad (2.3)$$

Met ewewigskondisies is $v_i = v_t$, en

$$[M^+] = k_t c[M]/k_i \quad (2.4)$$

Dit verskaf 'n polimerisasie-tempo v_p van

$$v_p = k_p[M][M^+] = (k_p k_i/k_t) c[M]^2 \quad (2.5)$$

en 'n kettinglengte van

$$x_n = v_p/v_t = (k_p/k_t)[M] \quad (2.6)$$

indien unimolekulêre terminering, eerder as intramolekulêre protonoordrag die dominante proses is.

Indien ketting-oordrag egter beduidend is, word kettinglengte bepaal deur:

$$x_n = k_p/k_{tr} \quad (2.7)$$

iii) Energie betrokke by kationiese polimerisasie:

Vir olefiniese monomere is die vernaamste dryfkrag vir die polimerisasie-reaksie die vermindering in vry-energie geassosieer met die verlies van onversadigheid tydens die vorming van polimeriese kettings³⁸. Kationiese polimerisasies is eksotermies, omdat die reaksie die omskakeling van π - na σ -bindings behels.

Die reaksietempo is eweredig aan $(k_i k_p/k_t)$. Die aktiveringsenergie E word dus gegee deur:

$$E = E_i + E_p - E_t \quad (2.8)$$

met E_i , E_p en E_t die aktiveringsenergieë vir inisiëring, propagering en kettingterminering. E_i en E_t is in die meeste gevalle groter as E_p .

Vir die kettinglengte (graad van polimerisasie) geld

$$E_{DP} = E_p - E_t \quad (2.9)$$

Die aktiveringsenergie E_{DP} vir die graad van polimerisasie is altyd negatief, omdat E_t altyd $> E_p$ is. Dit impliseer dat die polimerisasiëgraad altyd sal afneem indien die

polimerisasietemperatuur verhoog word. E_{DP} het 'n groter negatiewe waarde indien terminering deur middel van oordragsreaksies plaasvind (laasgenoemde het groter aktiveringsenergieë). Indien die polimerisasie-temperatuur dus verhoog word, verskuif kettingverbreking vanaf terminering na oordrag.

2.4.4 BELANGRIKE REAKSIEVERANDERLIKES TYDENS DIE KATIONIESE OLIGOMERISASIEPROSES:

Die manipulasie van reaksieveranderlikes maak dit moontlik om PAOs met verskillende eienskappe vir spesifieke eindgebruike te vervaardig - 'n uitstaande voordeel van PAOs.

Reaksieveranderlikes wat gemanipuleer kan word sluit o.a. die volgende in^{39,40}:

- * Aard van die olefiniese voerstroam
- * Temperatuur
- * Reaksietyd
- * Katalisatorkonsentrasie
- * Kokatalisatortipe en konsentrasie
- * Terminering van die reaksie en herwinningsprosedures
- * Hidrogenasiekatalisator en kondisies
- * Distillasie van die finale produk

Gaschromatogramme toon duidelik dat spesifieke oligomere (byvoorbeeld tetramere) uit talle strukturele isomere bestaan. Hierdie verskillende isomere lewer elk 'n bydrae tot die uiteindelijke eienskappe van die smeermiddel. 'n Grondige kennis van die wyse waarop verskillende reaksiekondisies die vorming van hierdie isomere, molekulêre massa van die produk en die produkverspreiding beïnvloed, dra by tot die vermoë om dmv variasie van reaksieveranderlikes die eienskappe van die eindproduk te beheer.

Eienskappe van verskillende lae viskositeitsolies wat vanuit 1-dekeen vervaardig is,

is in Tabel 2.2 (bl. 6) voorgestel. Hierdie verskillende eienskappe is verkry deur die manipulasie van reaksiekondisies of deur fraksionering van die reaksieprodukt.

i) Aard van die olefiniese voerstroam:

Die kommersiële PAO-mark word deur langer-kettingafgeleide (spesifiek dekeenafgeleide) produkte gedomineer (as gevolg van die wye reeks uitstaande kenmerke waaroor die produkte beskik). Hierdie produkte staan bekend as "SHF" ("synthetic hydrocarbon fluids"). Dit is egter moontlik om van ander voerstrome gebruik te maak wat waarskynlik produkte kan lewer wat beter aan spesifieke vereistes vir 'n eindgebruik smeermiddel kan voldoen. Hierdie moontlikhede kan die potensiële produkte / markte van PAOs substansieel vergroot.

Volgens James en Dain⁴⁰ is die keuse van uitgangsolefien 'n sleutelfaktor om die uiteindelijke balans van fisiese eienskappe van die produk te bepaal. In die algemeen lewer laer koolstofgetal-olefiene laer gietpunte, maar 'n swakker (laer) viskositeitsindeks, in vergelyking met spesifieke langketting alfa-olefiene wat hoë viskositeitsindekse en redelik lae gietpunte het.

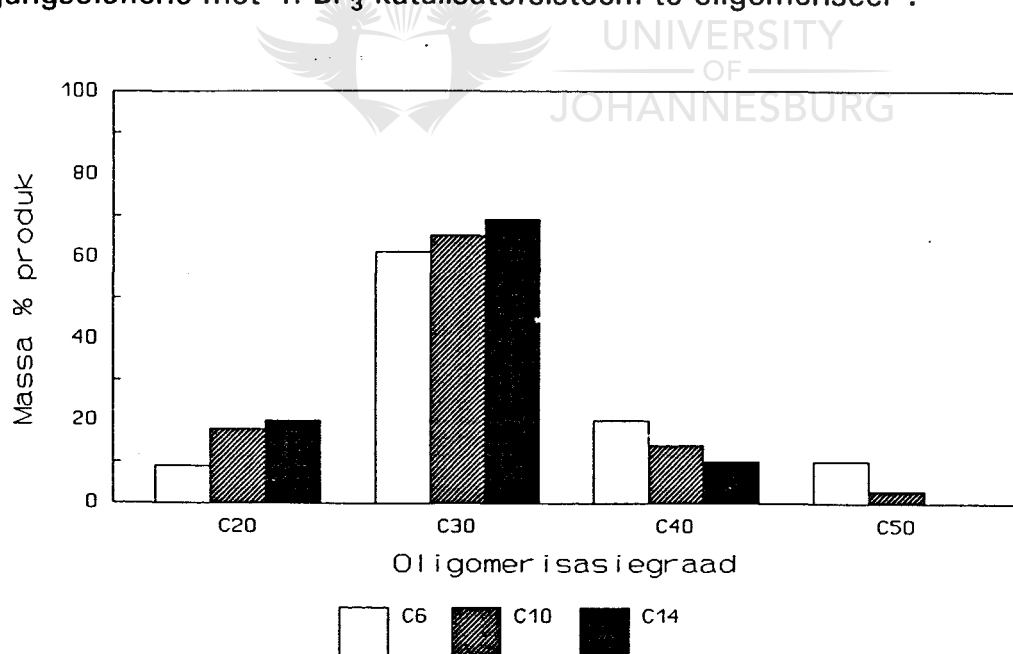
Fisiese eienskappe van smeermiddels vervaardig vanuit verskillende voerstrome word in Tabel 2.5 weergegee⁴¹.

TABEL 2.5: Fisiese eienskappe - effek van olefienkettinglengte*

UITGANGSOLEFIEN	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄
Visk _{100°C} (cSt)	2.77	4.10	4.94	5.34
Visk _{40°C} (cSt)	11.2	18.7	27.8	41.3
Visk _{18°C} (cSt)	195	409	703	1150
VI	82	121	101	34
Gietpunt (°C)	<-65	<-65	-45	-18
Flitspunt (°C)	190	228	256	272
Noack, % verlies (vlugtigheid @ 250°C)	55.7	11.5	3.6	2.3

* Die onderskeie produkte is onder identiese kondisies berei. Dimeer en ongereageerde monomeer is mbv distillasie verwyder, en die produkte is gehidrogeneer.

Figuur 2.5 toon die produkverspreiding verkry deur drie verskillende uitgangsolefiene met 'n BF₃-katalisatorsistiem te oligomeriseer⁴.

**FIGUUR 2.5:** Oligomerisasie van verskillende uitgangsolefiene met BF₃

Dit is duidelik dat die kortketting hekseen 'n produk met 'n oligomeerverspreiding wat na die hoër oligomere neig, lewer (vergeleke met byvoorbeeld tetradekeen).

Albei produkte lewer egter 'n hoë trimeer-opbrengs. Die tetradekeen lewer nie slegs die grootste hoeveelheid trimeer nie, maar ook die meeste dimeer -'n aanduiding dat die langer kettinglengte 'n negatiewe invloed op kettinggroei uitoefen.

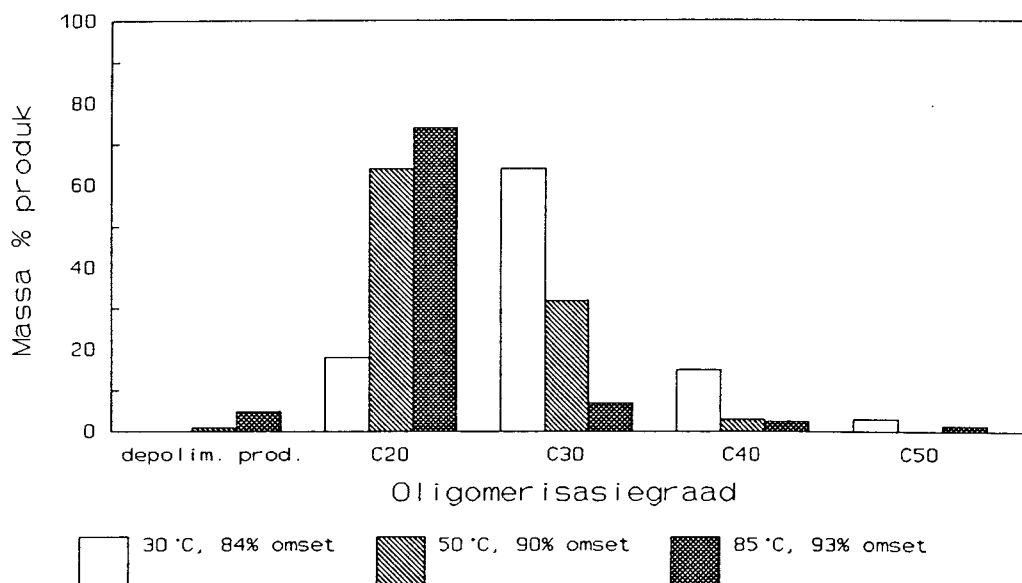
Verdere literatuurinligting maak die volgende bewerings ten opsigte van vertakking/posisie van die dubbelbinding in die voerstroom⁴²:

- * Alfa-olefiene lewer die beste smeermiddels ten opsigte van viskositeits / temperatuurgedrag (VTG).
- * Die VTG en opbrengs tydens oligomerisasie is swakker hoe nader die dubbelbinding aan die middel van die molekule voorkom.
- * Vertakkings in die molekule het 'n negatiewe invloed. Molekule waarvan vertakkings weg van die dubbelbinding voorkom, lewer beter produkte ten opsigte van VTG.
- * Hoe langer die koolstofketting van die molekule, hoe minder sigbaar word bogenoemde.
- * Die lengte van die vertakking se koolstofketting in die produk speel 'n groter rol in die bepaling van die produkeienskappe as die aantal vertakkings.

ii) Temperatuur:

By die oligomerisasie van 3-metiel-1-buteen (BF_3 -kompleks)⁴³ is waargeneem dat 'n toename in temperatuur tot 'n verlaging in die molekulêre massa van die oligomere lei, sowel as in 'n toename in die persentasie fragmentasieprodukte. Temperatuur beïnvloed dus produkverspreiding - hoër temperature lei tot 'n toename in die vorming van laer oligomere. Daar is verder gevind dat 'n toename in temperatuur tot 'n toename in reaksietempo lei.

Die resultate van Shubkin et al⁴⁴ ten opsigte van die invloed van temperatuur op uiteindelijke oligomeerverspreiding word in Figuur 2.6 opgesom.



FIGUUR 2.6: Die invloed van temperatuur op produkverspreiding:
Oligomerisasie van 1-dekeen met $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Die reaksie toon 'n baie duidelike temperatuur-afhanklikheid. By 30°C piek die verspreiding by trimeer (63.6%), by 50°C piek die verspreiding by dimeer, en by 85°C is slegs 16% van die produk trimeer terwyl 73.1% dimeer is. Dit is ook duidelik dat 'n klein mate van depolimerisasie by hoër temperature plaasvind.

iii) Kokatalisator en konsentrasie:

Verskillende verbindings kan as kokatalisator saam met BF_3 gebruik word (byvoorbeeld water, alkohole of karboksielsure)⁴⁴. 'n Oormaat BF_3 teenoor kokatalisator word benodig ('n molare oormaat van donor ten opsigte van BF_3 laat katalitiese aktiwiteit drasties afneem). Geen verklaring kon hiervoor gegee word nie.

Die gebruik van verskillende kokatalisatore lei onder identiese toestande tot verskille in reaksieverloop. Omsetting, sekondêre reaksies (byvoorbeeld die reaksie van monomeer met trimeer teenoor dimeer met dimeer om C_{40} te vorm) en finale oligomeerverspreiding verkry, word beïnvloed. Die gebruik van H_2O as kokatalisator noodsaak byvoorbeeld 'n langer reaksietyd as in die geval van propanol⁴⁰, terwyl

karboksielsure tot 'n toename in die opbrengs van laer oligomere lei.

Die resultate van James en Dain⁴⁰ ten opsigte van oligomeerverspreiding verkry in die oligomerisasie van 1-dekeen met water en propanol (25 - 30°C) respektiewelik, word in Tabel 2.6 opgesom.

TABEL 2.6: Oligomerisasie van 1-dekeen met H₂O en propanol as kokatalisator.

KOKA-TALIS.	REAKSIE-TYD(h)	OORMAAT BF ₃ ?	C ₁₀ (%)	C ₂₀ (%)	C ₃₀ (%)	C ₄₀ /C ₅₀ (%)
WATER	16	Nee	4	18	78	-
PROPANOL	2	Nee	-	30	70	-
PROPANOL	1.5	Ja	10	10	80	-
PROPANOL	2	Ja	-	3	54	43

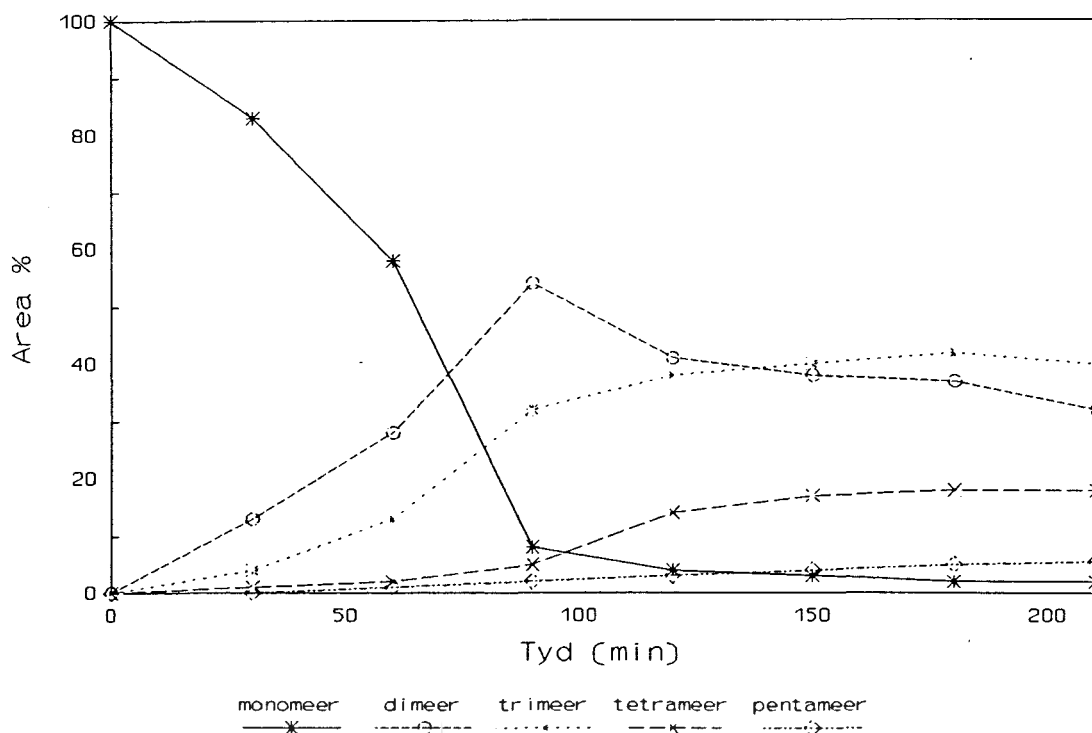
Propanol versnel die tempo van die reaksie (relatief tot die reaksie in teenwoordigheid van H₂O). Die gebruik van 'n oormaat BF₃ lei ook tot 'n toename in reaksietempo (heelwat hoër oligomere word in die reaksieproduk verkry). Die gebruik van karboksielsure as kokatalisator is ook bestudeer. In hierdie geval word meer van die laer oligomere verkry as in die geval met H₂O of alkohole as kokatalisatore.

In 'n ander geval is 3-metiel-1-buteen met BF₃-komplekse in teenwoordigheid van verskillende kokatalisatore (o.a. CH₃OH, H₂O, CH₃CH₂COOH en H₃PO₄) geoligomeriseer⁴³. Die resultate het aangedui dat die gemiddelde molekulêre massa van die oligomere verlaag soos die suurheid van die protondonor toeneem.

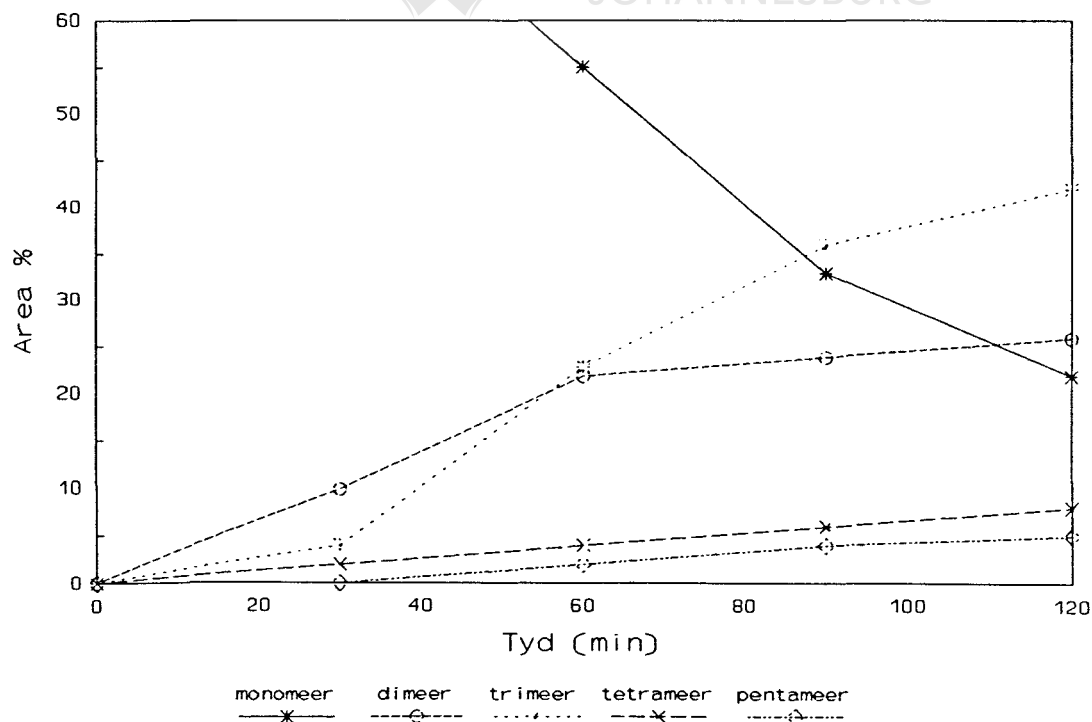
iv) Reaksietyd:

James en Dain⁴⁰ het produkverspreiding as 'n funksie van tyd bestudeer. By 50°C vorm dimeer vinnig, bereik 'n maksimum, en verminder dan as hoër oligomere vorm. Die produkverspreiding verander baie stadig nadat die monomeer opgebruik

is. Dit dui op 'n stadige interaksie tussen die oligomere self (figuur 2.7). Figuur 2.8 toon die hoër trimeer-inhoud by laer temperature aan.



FIGUUR 2.7: Oligomerisasie by 50°C



FIGUUR 2.8: Oligomerisasie by 30°C

2.4.5 HIDROGENASIE VAN OLIGOMERISASIEPRODUKTE:

Die produkte van oligomerisasie is onversadig, en kan dus geredelik oksidasie ondergaan. PAOs word onder uiterste bedryfskondisies gebruik, en oligomerisasieprodukte moet dus gehidrogeneer word om alle onversadiging te verwyder ten einde chemiese inertheid te verseker. Volgens James en Dain⁴⁰ lei hidrogenasie tot 'n geringe toename in die viskositeit van die produk. Die meeste van die standaardmetodes kan vir hidrogenasie van PAOs gebruik word (byvoorbeeld nikkel op kieselguhr, 100 - 1 000 psi druk en 100 - 300°C).

Patentinligting⁴⁵ dui aan dat skeletale herrangskikkings onder spesifiek-gekose hidrogenasiekondisies moontlik is. Hierdie struktuurveranderinge kan die fisiese eienskappe (soos byvoorbeeld viskositeit en viskositeitsindeks) van die eindproduk beïnvloed.

2.4.6 PRODUKDISTILLASIE:

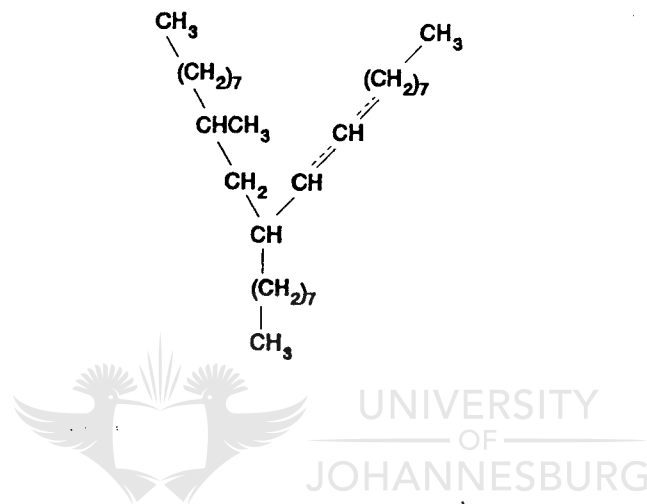


Oligomerisasiereaksies is dikwels onvolledig (veral as reaksiekondisies sò aangepas is om laer oligomere te verkry). Oorblywende monomeer en moontlik van die laer oligomere beïnvloed die vlugtigheid en flitspunt van die produk. Vlugtige produkte word dus deur distillasie verwyder.

Herwinde monomeer word dikwels gehersirkuleer. Hierdie herwinde monomeer kan gedeeltelik isomerisasie ondergaan, en derhalwe moet reaksiekondisies sodanig aangepas word om te verseker dat die gewenste eindproduk steeds verkry word.

2.5 INVLOED VAN STRUKTUUR VAN OLIGOMERE OP PRODUKEIENSKAPPE:

'n Struktuur wat geassosieer word met hoë vloeibaarheid by lae temperature, besit 'n sterstruktuur met drie ongeveer gelyke bene (kettings)²³. Langketting lineêre alfa-olefiene behoort trimeerfraksies te lewer wat struktureel hiermee ooreenstem, byvoorbeeld die trimeerskelet van 1-dekeen:



Die trimerisasie van langketting olefiene is dus 'n eenstap sintese van 'n voortreflike smeermiddelmolekuul met hoë viskositeitsindeks en lae -40°C viskositeit (kyk Tabel 2.7).

In Tabel 2.7 word die fisiese eienskappe van gehidrogeneerde oligomere met vergelykbare molekulêre massas, vervaardig vanuit monomere met verskillende koolstofkettinglengtes voorgestel²³:

TABEL 2.7: Vergelyking van fisiese eienskappe van gehidrogeneerde oligomere met vergelykbare molekulêre massa

Mono meer	Poli- meer	C- get.	Vergelykbare skeletale struktuur*	Visk@ 100°C (cSt)	Visk 40°C (cSt)	Visk@ -40°C (cSt)	VI
C ₃	Deka- meer	30	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C-C-C-C-(C-C)}_7\text{-C}_3 \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C}_4 \end{array}$	7.3	62.3	99x10 ⁶	70
C ₆	Penta- meer	30	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}_4\text{-C-C-C-(C-C)}_2\text{-C}_6 \\ \\ \text{C}_4 \end{array}$	3.8	18.1	785x10 ²	96
C ₁₀	Tri- meer	30	$\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}_8\text{-C-C-C-C-C}_{10} \\ \\ \text{C}_8 \end{array}$	3.6	15.6	207x10 ¹	122

* Dit word aanvaar dat die vergelykbare skeletale strukture daargestel word dmv vergelykbare reaksiemeganismes en onder die aanname dat geen herrangskikking van intermediêre karbokatione plaasvind nie. Hiervolgens neem die vertakking van 'n oligomeer met bepaalde molekulêre massa toe soos die kettinglengte van die monomeer afneem. Enige herrangskikking tydens oligomerisasie sal slegs die graad van vertakking verhoog.

Uit Tabel 2.7 kan die afleiding gemaak word dat, vir alfa-olefien oligomere met dieselfde C-getal, trimere beter as pentamere ten opsigte van wye temperatuurgebied vloeibaarheid vertoon. Hierdie veralgemening is interpreteerbaar in terme van die vergelykbare skeletale strukture van die oligomere.

Die C₁₀-trimeer sal, selfs onder streng gekontroleerde reaksiekondisies, altyd 'n mengsel van isomere wees, weens die feit dat BF₃ 'n milde isomeriseringskatalisator is. Die voordeel hiervan is dat die smeltpunt van hierdie trimeermengsel laer sal wees as diè van die ooreenkomstige suiwer verbindings met vergelykbare molekulêre massa en struktuur.

Tydens die oligomerisasieproses kan α -olefiene ook na interne olefiene isomeriseer, en metielmigrasie kan daarna plaasvind. Hierdie interne olefiene lewer smeerolies met swakker viskositeits / temperatuurkarakteristieke (suiwer interne C_{10} - en C_{14} -olefiene se oligomeer-viskositeite vergelyk met diè van 1-penteen en 1-hepteen oligomere).

'n Relatief lae graad van vertakking van die alfa-olefiene oligomeer word benodig vir goeie lae temperatuur viskositeite, maar hierdie vereiste is in konflik met die vereiste vir lae gietpunte (soos reeds bespreek). 'n Kompromie moet dus tussen hierdie eienskappe verkry word.

Sekondêre reaksies tydens die oligomerisasieproses kan ook verder produkkwaliteit laat afneem²³. By 1-dekeen oligomerisasies kan C_{40} op verskeie maniere gevorm word. Die normale voortsetting behels dat monomeer met 'n C_{30} -karbokatioon kombineer (KV @ -40°C : 5800 cSt). Tydens sekondêre reaksies (wat met spesifieke reaksiekondisies bevoordeel word), kombineer dimeer met 'n C_{20} -karbokatioon (KV @ -40°C : 35000 cSt). Hierdie sekondêre reaksie verhoog dus die lae temperatuur viskositeit drasties, en oefen 'n ingrypende invloed op die gedrag van die smeermiddel by lae temperature uit.

Hoofstuk 3:

DIE OLIGOMERISASIE VAN SASOL ALFA-OLEFIEN-FRAKSIES

3.1 VORIGE ONTWIKKELINGSWERK GEDOEN BY SASOL:

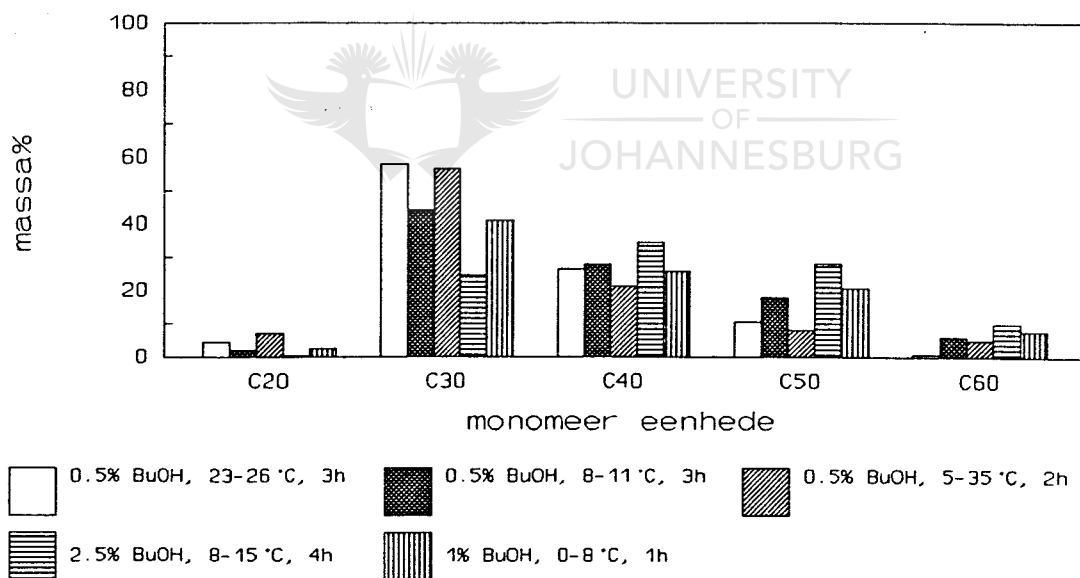
Heelwat werk is reeds by Sasol gedoen met betrekking tot die bereiding van sintetiese smeermiddels vanuit Fischer Tropsch-olefiene deur middel van kationiese oligomerisasie⁴⁶⁻⁵⁷. Arge-olies (nà ontwassing) is aanvanklik as voerstroom gebruik, met AlCl_3 as katalisator. Hierdie produk het swak oksidasiestabiliteit vertoon. Die inbouing van aromate soos naftaleen en antraseen het die oksidasiestabiliteit verbeter, maar tot 'n toename in viskositeit en afname in viskositeitsindeks gelei. 'n Verdere probleem was chloor-kontaminasie van die smeermiddelproduk deur die katalisator, en gevolglike vergiftiging van die hidrogenasiekatalisator.

Die AlCl_3 -katalisator is met BF_3 vervang, en 'n laer graad van oligomerisasie is waargeneem. Oligomerisasies is met Sasol Arge en Synthol voerstrome uitgevoer, maar reaksiebeheer was moeilik weens die hoë oksigenaatinhoud, en BF_3 -verbruik was hoog. Probleme is steeds met oksidasiestabiliteit, viskositeitsindeks en omsetting van monomeer na produk ondervind. Beter PAO-produkte is vanuit die Arge as vanuit Synthol-voerstrome verkry. Afwykings in die eienskappe van die Sasol-produk vergeleke met kommersiële produkte, het gelei tot die gevolgtrekking dat reaksiemeganismes wat vir suiwer reguitketting α -olefiene ontwikkel is, heelwat meer kompleks kan word vir mengsels van relatief gekompliseerde strukture soos teenwoordig in die Sasol-voerstrome.

3.2 HUIDIGE ONTWIKKELINGSWERK OP DIE VERVAARDIGING VAN PAOs VANUIT SASOL VOERSTROME:

3.2.1 AANVANKLIKE OLIGOMERISASIES MET KOMMERSIËLE 1-DEKEEN:

Literatuurinligting is aan die hand van reaksiekondisies vanuit die Stanford Research Institute(SRI)-verslag⁷ met kommersiële 1-dekeen geverifieer. Reaksies is op kleinskaal (± 250 ml) in 'n glasreaktor uitgevoer (kyk Figuur 5.1, bl. 120). Kokatalisator en voerstroom is vooraf vermeng en BF_3 is deur die reaksiemengsel geborrel. Kokatalisatorkonsentrasie is tussen 0.5 en 2.5 massa% en begintemperatuur tussen 0°C en 23°C gevarieer. Resultate word met behulp van 'n blokdiagram in Figuur 3.1 voorgestel.



Figuur 3.1: Oligomeerverspreidings verkry tydens oligomerisasies uitgevoer met kommersiële 1-dekeen (BF_3/BuOH -katalisatorkompleks).

By die lae kokatalisatorkonsentrasies word, ooreenstemmend aan literatuurinligting⁷, 'n duidelike piek by die trimeer waargeneem. Dit is verder

duidelik dat die verandering van reaksiekondisies 'n verandering in oligomeerverspreiding veroorsaak, byvoorbeeld hoër kokatalisatorkonsentrasies en laer reaksietemperature lei tot 'n hoër oligomerisasiegraad.

Die viskositeitsindeks van die laboratoriumbereide produk vanuit suiwer 1-dekeen (153) vergelyk goed met kommersiële produkte in dieselfde viskositeitsgebied (132-141 - kyk Tabel 5.3, bl. 127). Daar is dus tot die gevolgtrekking gekom dat die eksperimentele prosedure soos toegepas in die laboratorium, voldoende is om resultate wat vergelykbaar is met gepubliseerde waardes daar te stel.

Die keuse van oligomerisasie-katalisator is vlugtig geëvalueer. Dit is 'n bepalende faktor by die suksesvolle bereiding van spesifieke produkte vanuit alfa-olefiene. Die katalisator oefen 'n definitiewe invloed op die oligomeerverspreiding sowel as die uiteindelijke produkeienskappe uit (vergelyk Tabel 3.1)⁴⁴.

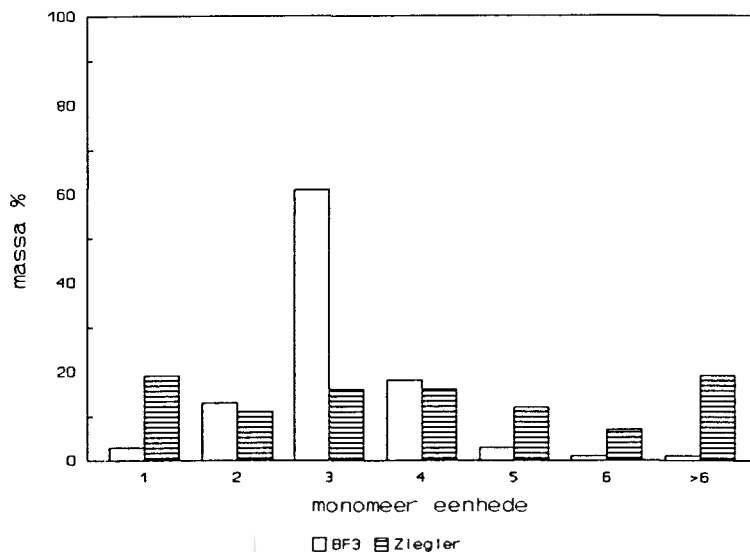
Tabel 3.1: Voorbeelde van die effek van katalisatortipe op produkeienskappe.

KATALISATOR	GEM.MOL MASSA	GIET- PT.(°C)	Visk _{40°C} (cSt)	Visk _{100°C} (cSt)	VI
AlCl ₃ (kationies)	779	-45	258	27.8	150
BF ₃ .H ₂ O (kationies)	445	-60	23	4.6	130
Et ₃ Al ₂ Cl ₃ /TiCl ₄ (Ziegler)	575	-44	46	7.8	149

1-dekeen is as voerstroom gebruik, met 'n reaksietemperatuur van 25°C
Ongereageerde monomeer en dimeer is m.b.v. distillasie verwyder

Dit is duidelik dat alkielaluminium- en aluminiumhaliedgekataliseerde prosesse produkte met hoër molekulêre massa as byvoorbeeld die BF₃-gekataliseerde proses lewer.

Die PAOs wat vanuit SLO berei word, moet goeie eienskappe oor 'n wye temperatuurgebied vertoon. Dit is bekend dat BF_3 - sowel as Ziegler-katalisatore in staat is om goeie wyegebied-temperatuur smeerolies te lewer²³. In Figuur 3.2 en Tabel 3.2 word die BF_3 - en Ziegler-prosesse met mekaar vergelyk.



Figuur 3.2: Oligomeerverspreiding: Ziegler vs BF_3 katalisatorsisteam

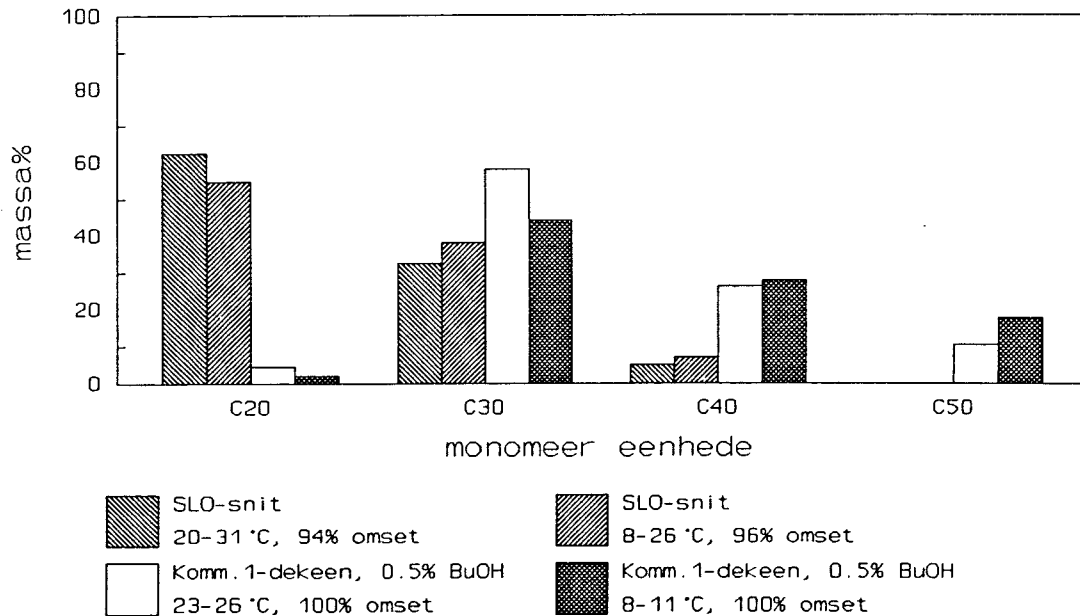
Tabel 3.2: Olefiën oligomerisasie-prosesse: Gemodifiseerde Ziegler vs BF_3

	ZIEGLER	BF_3
OLEFIEN	1-okteen	1-dekeen
KATALISATOR	$\text{Al}_2\text{Et}_3\text{Cl}_3\text{-TiCl}_4$	$\text{BF}_3\cdot\text{CH}_3\text{OH} + \text{BF}_3$
OPLOSMIDDEL	n-heksaan	Geen
TEMP.(°C)	20	30
DRUK (psig)	10	2
TYD (h)	20	2
OMSETTING (massa %)	80	97
SELEKTIWITEIT VIR TRIMEER + (massa %)	65	84

Die Ziegler-katalisatorsisteem lewer 'n produk met 'n oligomeerverspreiding oor 'n wye gebied, terwyl die BF_3 -sisteem oligomere oor 'n beperkte molekulêre massagebied lewer, met 'n hoë opbrengs aan trimeer. Die C_{30} -oligomeer is die gesogte produk vir smeermiddels in die 4-8 cSt viskositeitsgebied met o.a. hoë viskositeitsindeks en lae gietpunt. Deur middel van manipulasie van reaksiekondisies is BF_3 dus die mees geskikte katalisator om smeerolies in die 2-10 cSt viskositeitsgebied te produseer. Hierdie katalisatorsisteem is egter nie geskik vir die vervaardiging van hoër viskositeit smeermiddels nie. Ander redes vir die keuse van die BF_3 -katalisatorsisteem bò die Ziegler-proses is die feit dat eersgenoemde 'n eenvoudiger proses (geen oplosmiddel, lae drukke en kort reaksietye) is, wat 'n goeie omsetting van monomeer na produk lewer.

3.2.2 OLIGOMERISASIES MET SLO 1-DEKEENVOERSTROOM:

Distillasie van die Secunda "Synthol Light Oil" (SLO)-voerstroom het 'n snit met 'n $\pm 26\%$ 1-dekeen-inhoud gelewer. Ander hoofkomponente in die voerstroom was C_{10} -paraffiene, ander-as-alfa C_{10} -olefiene, aromate en oksigenate (kyk §3.2.3). Enkele oligomerisasie-eksperimente is by begintemperature wat tussen 8°C en 20°C gewissel het, uitgevoer. Geen kokatalisator is bygevoeg nie, weens die teenwoordigheid van 'n groot hoeveelheid oksigenate ($\pm 6\%$) in die snit wat as kokatalisator kon optree. Oligomeerverspreidings wat verkry is, word in Figuur 3.3 met resultate van kommersiële 1-dekeen oligomerisasies vergelyk:



("Omset" [in hierdie geval asook by die volgende grafieke] verwys na die omsetting van totale olefiniese inhoud van die voerstroom na produk)

Figuur 3.3: Vergelyking tussen oligomeerverspreidings van SLO 1-dekeen en kommersiële 1-dekeen oligomerisate.

Die SLO-voerstroom het 'n oligomeerverspreiding gelewer wat by die dimeer piek, in teenstelling met die kommersiële 1-dekeen oligomerisate wat by die trimeer piek en hoër oligomere bevat. Indien die fisiese eienskappe van die produkte vanuit die verskillende voerstrome vergelyk word (na kortpaddistillasie), is dit duidelik dat die kommersiële produk se viskositeits/temperatuurgedrag ($VI = 153$ - kyk Tabel 5.3) heelwat beter as die SLO-produk is ($VI = 82$). Die SLO-produk vertoon ook 'n hoër viskositeit van 8.7 cSt by 100°C (teenoor die kommersiële produk se 6.5 cSt), ten spyte van die feit dat daar 'n groter hoeveelheid van die laer oligomere by die SLO-smeerolie voorkom (vergeelyk Tabel 5.7, bl. 132 met inligting in Tabel 5.3). Hierdie verskynsel kan moontlik aan 'n hoër vertakkingsgraad by die SLO-produk toegeskryf word. Die resultate is in ooreenstemming met vorige werk wat by Sasol gedoen is.

GC-MS analyses wat op hierdie SLO-produk uitgevoer is, word in Aanhangsel B weergegee. Die spektra kan as volg geïnterpreteer word⁵⁸:

i) Dimeerfraksie:

Die dimeerfraksie (kyk Fig. B.1, bl. 187) bevat 'n groot hoeveelheid C_{20} olefiniese verbindings ($C_{20}H_{40}$) met 'n molekulêre massa van 280 atoommassa eenhede (ame) - kyk Fig. B.2. Die relatief sterk fragmentpieke by 133, 147 en 161 ame in die massaspektra van die komponente in die dimeerfraksie bevestig die teenwoordigheid van hoër gealkileerde bensene. Identifikasie van isomere van die aromatiese komponente was nie moontlik nie.

'n loonchromatogram by 133 en 147 ame (Figuur B.3) verskaf 'n duidelike bewys dat 'n groot hoeveelheid van hierdie tipe verbindings in die dimeerfraksie teenwoordig is.

Die teenwoordigheid van die molekulêre ione by 246 en 260 ame in die massaspektra (Fig. B.2) suggereer dat hierdie aromate gevorm is vanuit 'n reaksie van C_{10} -olefiene (met 'n molekulêre gewig van 140 ame) met òf die C_2 -gealkileerde bensene (molekulêre gewig 106 ame, dws 'n gekombineerde molekulêre gewig van 246 ame, $C_{18}H_{30}$), òf die C_3 -gealkileerde bensene (molekulêre gewig 120, dws 'n gekombineerde molekulêre gewig van 260 ame, $C_{19}H_{32}$) wat in die C_{10} SLO monomeerfraksie teenwoordig was. 'n Hoeveelheid komponente met 'n molekulêre gewig van 258 ame is ook in hierdie fraksie geïdentifiseer. Deur die spektrum met een van die komponente in die spektra-biblioteek te vergelyk (Fig. B.4), word bevestig dat hierdie verbinding 'n C_{10} -gealkileerde indaan is ($C_{19}H_{30}$), dws die produk van die reaksie tussen indaan (wat in die monomeerfraksie teenwoordig was), en 'n C_{10} -olefien. Komponente met ander molekulêre gewigte is ook in die massaspektra waargeneem, wat aandui dat verbindings soos ander olefiene, diëne, sikliese olefiene en moontlik gealkileerde fenole ook tydens die sintese reageer.

Weens die swak chromatografiese skeiding van die dimeerfraksie, was dit nie

moontlik om enige verbinding bo alle twyfel te identifiseer nie, maar sterk bewyse is in die massaspektra van hierdie fraksie waargeneem (soos hierbo bespreek) om die volgende groepe van verbindings te identifiseer:

C ₂₀ -olefiene	(C ₂₀ H ₄₀ , 280 ame)
C ₂₀ -diëne of sikliese olefiene	(C ₂₀ H ₃₈ , 278 ame)
C ₁₂ -gealkileerde bensene	(C ₁₈ H ₃₀ , 246 ame)
C ₁₃ -gealkileerde bensene	(C ₁₉ H ₃₂ , 260 ame)
C ₁₄ -gealkileerde bensene	(C ₂₀ H ₃₄ , 274 ame)
C ₁₀ -gealkileerde indane	(C ₁₉ H ₃₀ , 258 ame)
C ₁₃ -gealkileerde fenole	(C ₁₃ H ₃₂ O, 276 ame)

ii) Trimeerfraksie:

Die strukturele informasie verkry vanuit die trimeerfraksie (kyk Fig. B.5) was beperk weens die swak chromatografiese skeiding, en die feit dat molekulêre ione slegs vir 'n paar van die C₃₀-olefiene (C₃₀H₆₀, 420 ame) in die massaspektra waargeneem is (Figuur B.6).

Klein fragmentpieke is by 133 en 147 ame in die massaspektra waargeneem (kyk Fig. B.7), wat 'n aanduiding is dat hierdie fraksie ook gealkileerde bensene (moontlik C₂₂- en C₂₃-gealkileerde bensene) bevat.

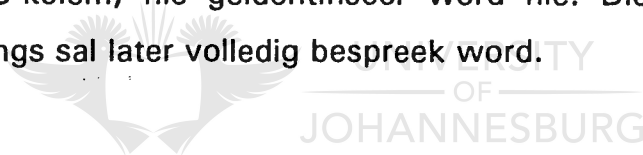
3.2.3 INHOUD VAN SLO 1-DEKEENVOERSTROOM:

In 'n poging om 'n verklaring vir die verskille tussen die Sasol- en kommersiële produkte te vind, is noukeurige analyses op die Sasol SLO-voerstroombestanddeel uitgevoer. Die detail GC-MS resultate word in Tabel 5.4 in die Eksperimentele afdeling (Hfst. 5) verskaf.

Die oksigenaatinhoud van die SLO-snit (± 6 massa%) is heelwat hoër as die 0.5

massa% n-BuOH wat met die oligomerisasie van die kommersiële 1-dekeen as kokatalisator gebruik is (veral as die lae olefiniese inhoud van $\pm 49\%$ alfa- plus ander olefiene in die SLO-snit in ag geneem word). Die hoë oksigenaatinhoud is ook verantwoordelik vir die eksotermiese aard van die reaksie wat duideliker by die SLO-oligomerisasie na vore kom. Hierdie hoër reaksietemperatuur is deels verantwoordelik vir die laer oligomerisatiegraad wat verkry word. n-BuOH word in die literatuur aanbeveel as kokatalisator vir die kommersiële vervaardiging van smeerolies in die 2-10 cSt viskositeitsgebied⁷. Die SLO-snit bevat in teenstelling hiermee 'n verskeidenheid van oksigene wat as kokatalisator kon optree, elk met sy eie unieke invloed op die uiteindelijke produkteienskappe.

Ander verbindings wat bykomend in die SLO C₁₀-voerstroom voorkom, is $\pm 13\%$ aromate, $\pm 23\%$ paraffiene, en vertakte, interne, sikliese asook C₈- en C₉-olefiene ($\pm 22\%$). Ongeveer 9% van die verbindings kon as gevolg van onvoldoende skeiding op die GC-kolom, nie geïdentifiseer word nie. Die invloed van die onderskeie verbindings sal later volledig bespreek word.



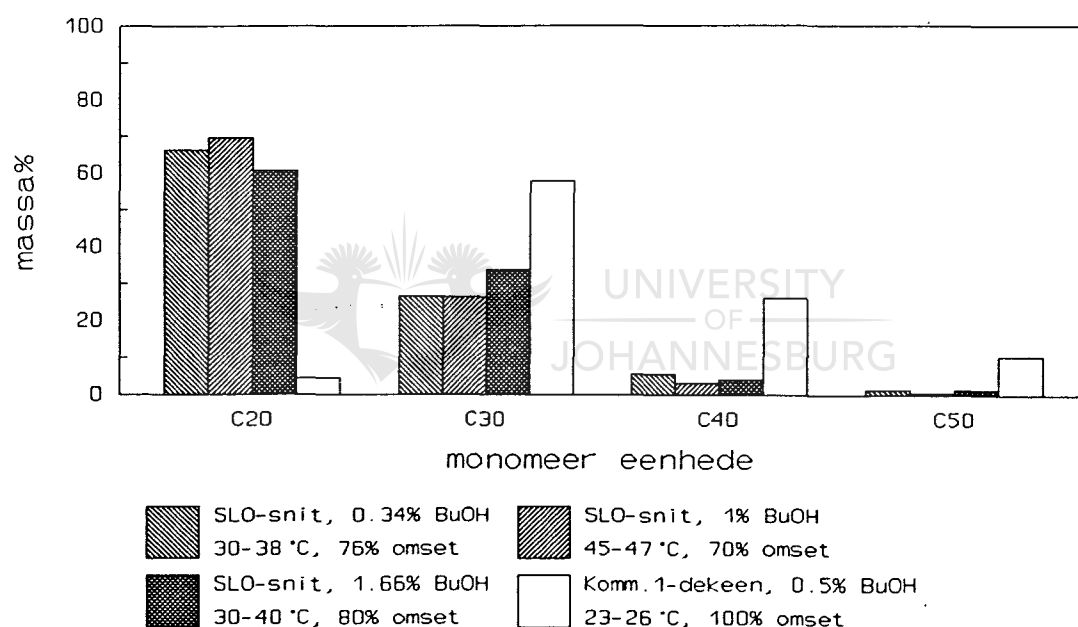
3.2.4 VERDERE SUIWERING VAN SLO 1-DEKEENVOERSTROOM:

Die SLO-voerstroom is vervolgens aan 'n aantal suiweringsstappe onderwerp, om sodoende 'n voerstroom daar te stel wat produkte lewer wat met die kommersiële PAOs kan meeding. Die SLO-voerstroom is met behulp van distillasie opgegradeer om die totale α -olefininhoud te verhoog. Oksigene is hierna deur middel van 'n MeOH/H₂O-ekstraksie verwyder, terwyl vertakte olefiene met ekstraktiewe kristallasie (deur van ureum gebruik te maak) verwyder is.

i) Oksigenaat / aromaatsverwydering:

Die SLO-voerstroom is met behulp van distillasie en 'n MeOH/H₂O-ekstraksie na 'n $\pm 77\%$ 1-dekeeninhoud opgegradeer (kyk Tabel 5.10, bl.134). Die MeOH/H₂O-

ekstraksie was spesifiek daarop gerig om die verskeidenheid van oksigenate te verwyder, en sodoende beter reaksiebeheer deur selektiewe byvoeging van 'n spesifieke hoeveelheid n-BuOH te verkry. Die oksigenaatinhoud is met behulp van die ekstraksie na $\pm 2\%$ verlaag, die aromaatinhoud na $\pm 4\%$, en die paraffieninhoud na $\pm 7\%$. Die totale olefieninhoud van die voerstroom was $\pm 86\%$. 'n Aantal oligomerisasies met temperatuur en kokatalisator konsentrasie as veranderlikes is met hierdie SLO-voerstroom uitgevoer. Die produksamestellings en reaksiekondisies van die onderskeie eksperimente word in Figuur 3.4 met 'n kommersiële produk vergelyk.

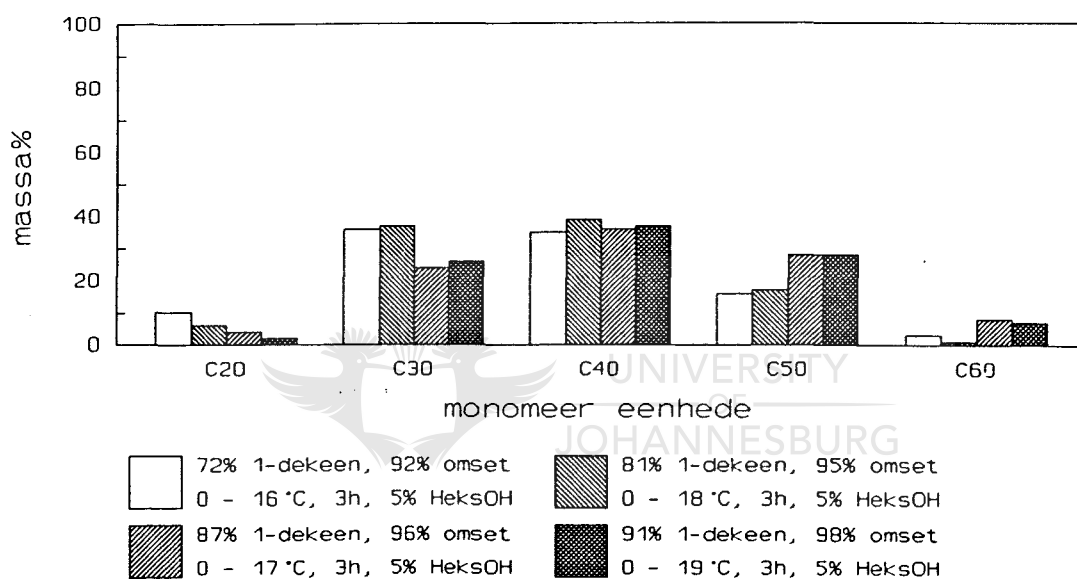


Figuur 3.4: Vergelyking tussen oligomeerverspreidings verkry met 'n nou SLO snit (nà MeOH/H₂O-ekstraksie) en kommersiële 1-dekeen

Dit is duidelik dat die oligomeerverspreiding wat met die nou SLO-snit (waarvan oksigenate verwyder is) verkry is, steeds nie met die kommersiële produk ooreenstem nie - die SLO-produk het weereens by die dimeer gepiek.

ii) Oligomerisasies met suiwer SLO 1-dekeen distillasiesnitte:

Verskillende 1-dekeensnitte met onderskeidelik ± 72 , 81 , 87 en 91% 1-dekeen, is in klein hoeveelhede tydens distillasie van die nouer ($\pm 77\%$ 1-dekeen) SLO-snit geproduseer. Geen detail GC-MS analyses is op hierdie snitte uitgevoer nie. Oksigenate is ook vanuit die snitte met behulp van MeOH/H₂O-ekstraksie verwyder. Oligomerisasies is met die verskillende suiwerhede SLO 1-dekeensnitte uitgevoer, en resultate word in Fig. 3.5 saamgevat:



FIGUUR 3.5: Oligomerisasies uitgevoer met verskillende SLO-distillasiesnitte

Die 87% en 91% SLO 1-dekeenvoerstrome lewer produkte met 'n hoër oligomerisasiegraad as wat verkry word met die 72% en 81% SLO 1-dekeen voerstrome (vergelyk byvoorbeeld die C₄₀⁺-opbrengs by 72 en 91% 1-dekeen van 54% teenoor 72%). 'n Suiwerder voerstroam (met hoër α -olefieninhoud) het dus die oligomerisasieproses bevoordeel, en die oligomeerverspreiding na die hoër oligomere verskuif. Dit is egter onekonomies om 1-dekeen met suiwerhede van 87% of 91% op kommersiële skaal te produseer, en geen verdere ontwikkelingswerk is met hierdie SLO-snitte gedoen nie.

iii) Isolasië van reguitketting α -olefiene deur middel van urea:

Om die invloed van vertakte olefiene op die oligomerisasieproses en PAO-produkeienskappe vas te stel, is hierdie verbindings met behulp van ekstraktiewe kristallasie met ureum (wat skeiding bewerkstellig op grond van ruimtelike vorm) vanuit die SLO-voerstroom verwyder⁵⁹.

Normaal-alkene met sewe of meer koolstofatome, vorm insluitingskomplekse^{60,61} waarin waterstofgebonde urea-molekule in 'n heliksvormige raamwerk geöriënteer word, en waarin 'n reguitketting koolwaterstof dan pas. Die "gas"-molekule is nie aan die gasheer gebind nie, maar word slegs in die kanaal vasgevang. Met die bereiding van die kompleks word 'n vloeibare koolwaterstof by 'n versadigde urea-oplossing (by kamertemperatuur) gevoeg. Indien 'n adduk vorm, sal dit uitkristalliseer as groot, suiwer kristalle. Die koolwaterstof word herwin deur die kompleks met water te behandel om sodoende die urea op te los. Die koolwaterstof word mbv eter geëkstraheer. 'n Groot, vertakte koolwaterstof sal nie in die kanaal waarin 'n normaal-alkaan (of alkeen) pas, geakkomodeer kan word nie, en sal dus geen kompleks vorm nie. Die urea-insluitingsproses is suksesvol aangewend om mengsels van n- α -olefiene en n-alkane van vertakte en aromatiese verbindings te skei. Daar bestaan ook aanlegbeskrywings van twee aanlegte (die sogenaamde Edeleanu en Nurex prosesse) waarin n-paraffiene met behulp van die urea-proses vanuit komplekse mengsels herwin word.

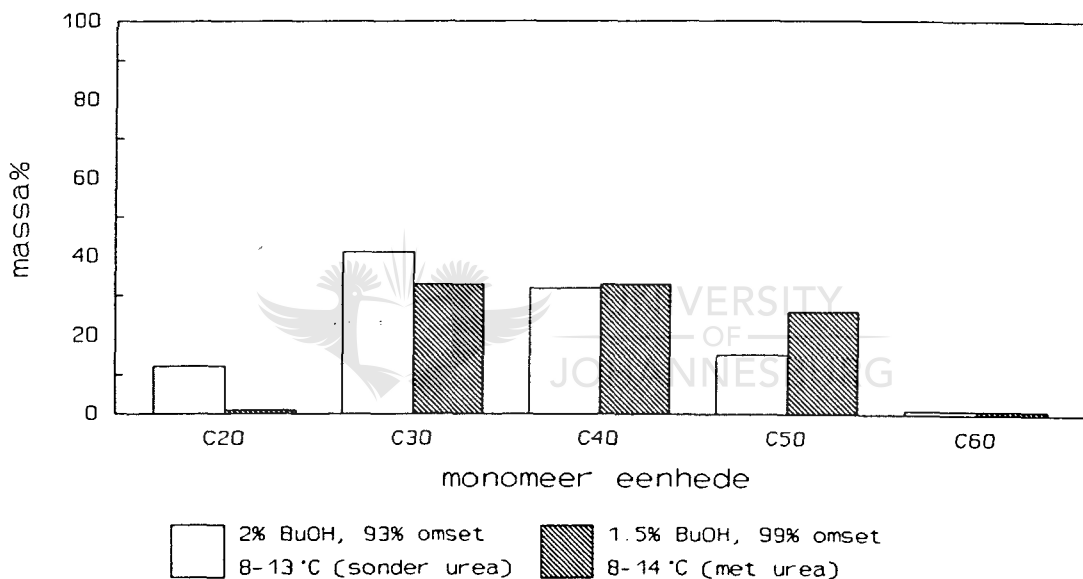
'n SLO-voerstroamsnit ($\pm 70\%$ 1-dekeen na MeOH/H₂O-ekstraksie) is met behulp van die urea-proses van vertakte verbindings gesuiwer. Na ureumsuiwering was die 1-dekeeninhoud $\pm 82\%$, en die i-olefiene het van 14% na 5% verminder (kyk Tabelle 5.15 en 5.16 in Hoofstuk 5).

Eksperimentele werk gedoen op die ureumsuiwering van SLO-voerstroom het tot die volgende afleidings gelei:

Vir maksimale herwinning van 'n produk met hoë lineariteit en α -olefiniese inhoud van > 90% is die voerstroomvereistes as volg⁵⁹:

- 'n enkel koolstofsnit
- $\geq 72\%$ α -olefiene
- vars gedistilleerde voerstroom
- oksigenaاتفrye voerstroom

Oligomerisasie-resultate met die ureumgesuiwerde SLO-voerstroom word in Figuur 3.6 voorgestel.



FIGUUR 3.6: Oligomerisasies uitgevoer met SLO-voerstroomsnitte, met en sonder ureumsuiwering

"Goeie" oligomeerverspreidings (dit wil sê hoër konsentrasies aan die hoër oligomere - vergelyk die C₅₀-opbrengs van 26 % by die ureumgesuiwerde snit teenoor 15 % by die ongesuiwerde snit) is met laer kokatalisatorkonsentrasies (1.5% teenoor 2% by die SLO-voerstroom sonder ureumsuiwering) verkry. Die eienskappe van die ureumgesuiwerde voerstroom-produk vergelyk verder uitstekend met dié van kommersiële produkte (kyk Tabel 5.19, bl. 139).

Die isolasie van die reguitketting alfa-olefiene vanuit die SLO-voerstroom het dus 'n definitiewe positiewe invloed op die oligomerisasieproses, uiteindelijke oligomeerverspreiding en produkeienskappe gehad, en toon dat die ongesuiwerde Sasol voerstroom bepaalde komponente bevat wat die oligomerisasie benadeel. Dit is in lyn met literatuurinligting⁴² waarin beweer word dat vertakte olefiene en verbindings soos aromate (wat deur die ureumproses verwyder word), die oligomerisasieproses strem en produkeienskappe negatief beïnvloed, dws smeerolies lewer met o.a. laer viskositeitsindekse en swak oksidasiestabiliteite.

Die implementering van die ureumproses op kommersiële skaal is in die SLO-voerstroom-geval egter weereens 'n onekonomiese keuse, en verdere navorsingswerk in hierdie rigting is gestaak.

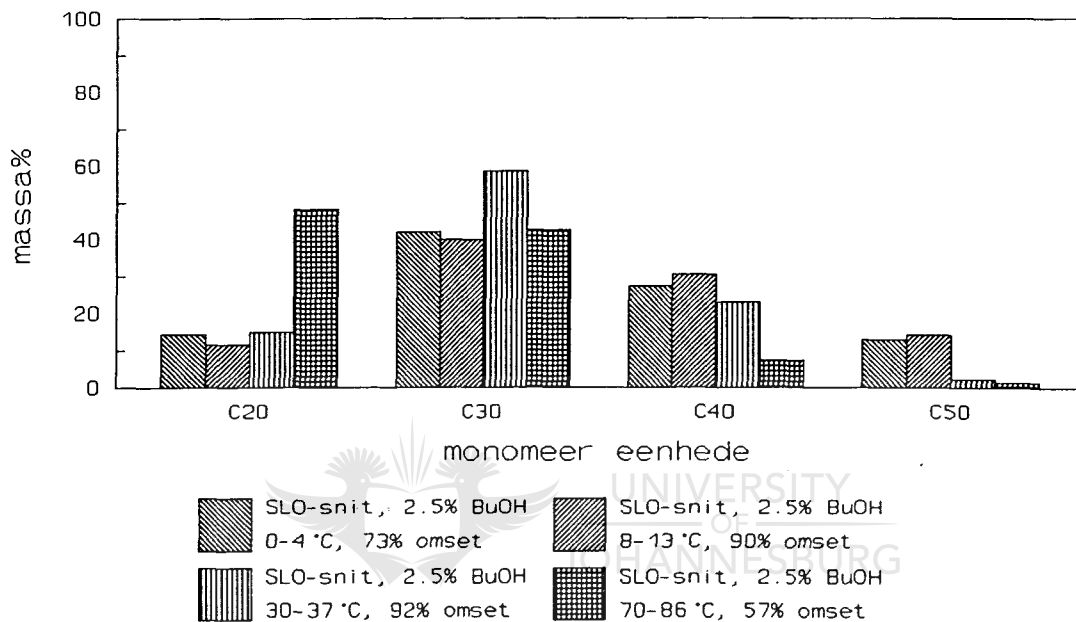
3.2.5 OPTIMISERING VAN REAKSIEKONDISIES: SLO 1-DEKEENVOERSTROOM Nà DISTILLASIE EN OKSIGENAATVERWYDERING:

Aangesien literatuurinligting daarop dui dat die graad van oligomerisasie asook produkeienskappe deur middel van variasie van reaksiekondisies gemanipuleer kan word^{39,40}, is 'n in diepte ondersoek hierna geloods.

Dieselfde SLO-voerstroom wat in §3.2.4 beskryf is, naamlik 'n \pm 77% 1-dekeeninhoud (oksigenate met behulp van MeOH/H₂O-ekstraksie verwyder) is tydens die ondersoek gebruik. Reaksiekondisies wat ondersoek is, was reaksietemperatuur, konsentrasie en tipe kokatalisator, hoeveelheid BF₃ en wyse van toediening, asook reaksietyd. Daar is verder vlugtig na die invloed van opskaling gekyk, asook die moontlikheid om by verskillende reaksiekondisies, oligomerisasiëgraad met behulp van 'n wiskundige, empiriese model te voorspel.

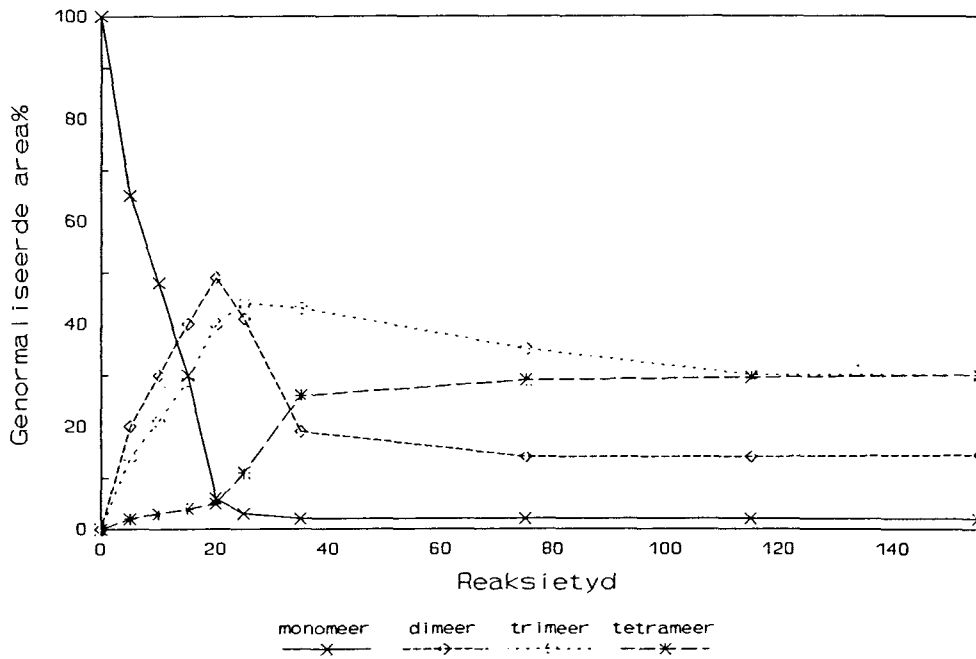
i) Reaksietemperatuur:

Die effek van begintemperatuur op oligomeerverspreiding tydens oligomerisasie-eksperimente op SLO-voerstroam word in Figuur 3.7 opgesom. Die temperatuur is tussen 0°C en 70°C gevarieer, met 'n konstante kokatalisatorkonsentrasie van 2.5 massa%.

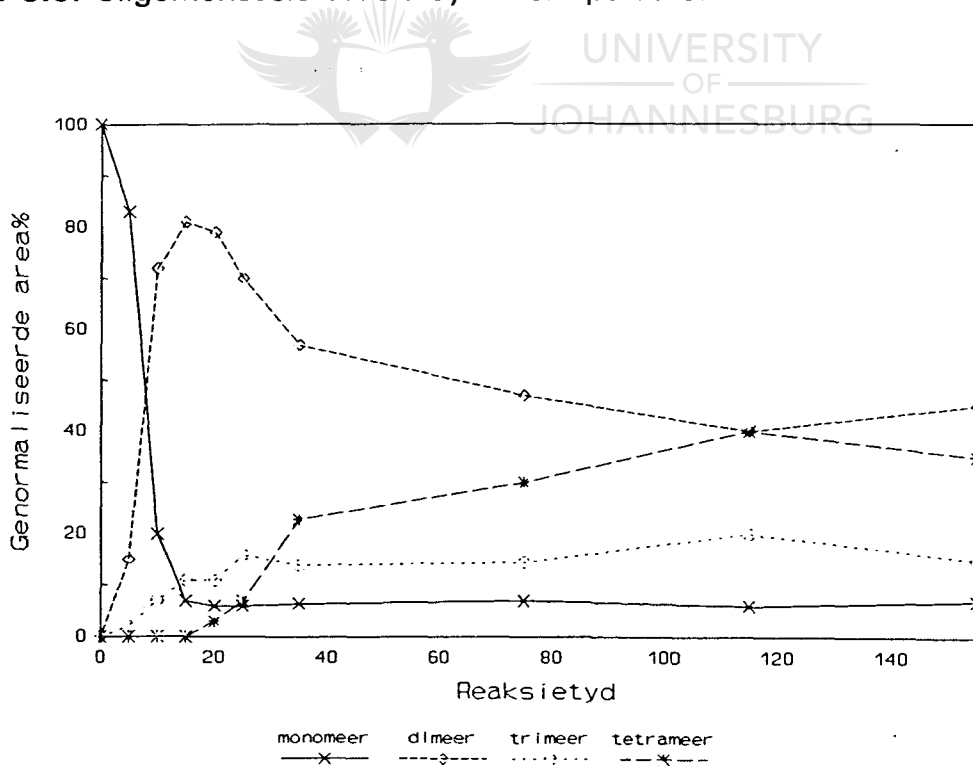


Figuur 3.7 Die effek van begintemperatuur op oligomeerverspreiding

Die 70°C-reaksie piek steeds by die dimeer, terwyl begintemperature van 30°C en laer by die trimeer piek. Die resultate stem ooreen met literatuurinligting, naamlik dat hoër begintemperature 'n laer oligomerisasiegraad tot gevolg het^{39,40}. Kumar et al³⁹ het 'n ondersoek na die verloop van BF₃-gekataliseerde reaksies by verskillende temperature uitgevoer. Hulle resultate word in figure 3.8 en 3.9 voorgestel ("lae" en "hoë" temperatuur word ongelukkig nie gespesifiseer nie).



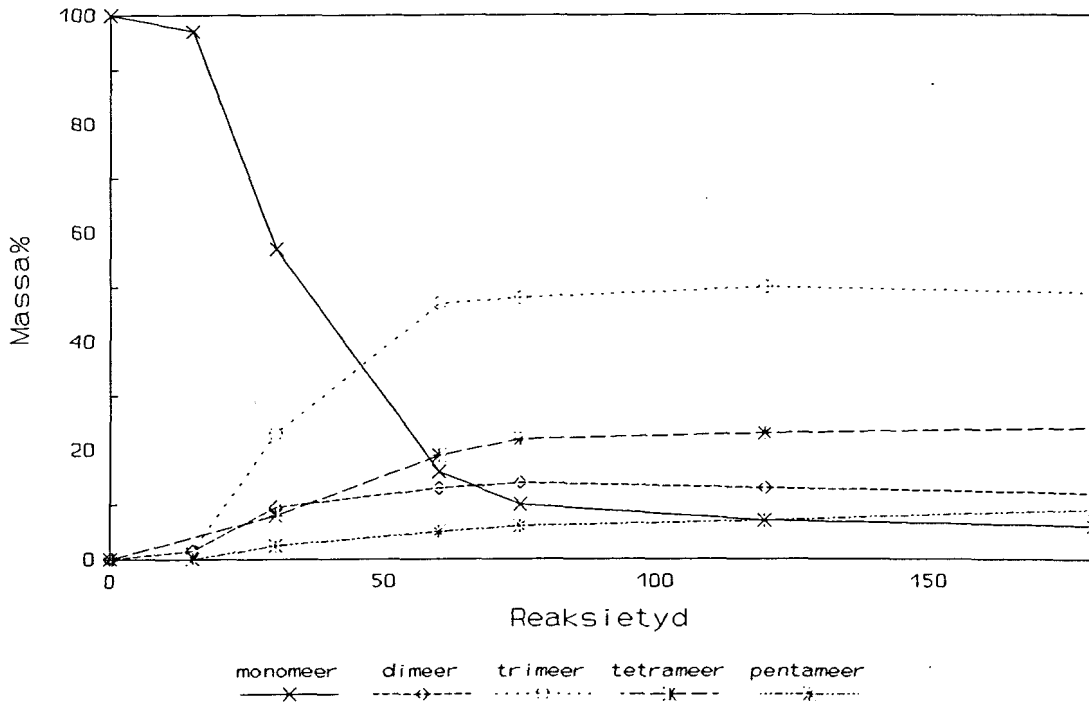
Figuur 3.8: Oligomerisasiereaksie by lae temperatuur



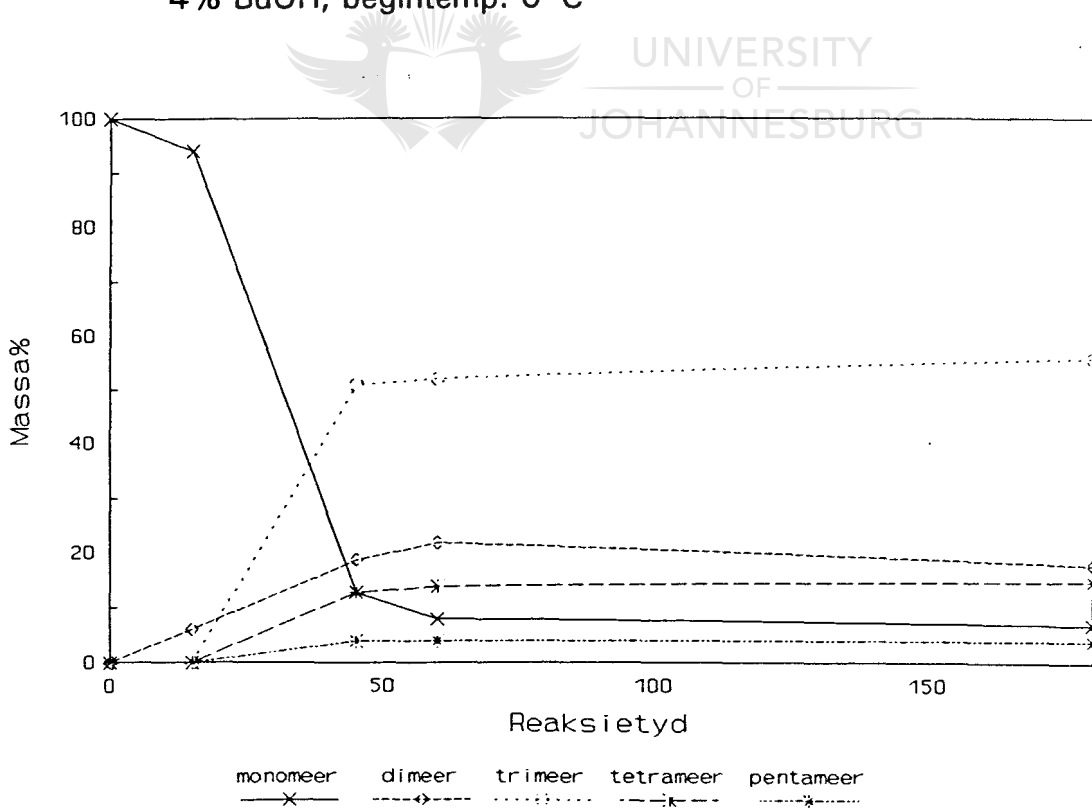
Figuur 3.9: Oligomerisasiereaksie by hoë temperatuur

Volgens Kumar en Shubkin vind di- en trimeervorming by lae temperatuur teen ongeveer dieselfde tempo plaas totdat ongeveer al die monomeer verbruik is³⁹. Hierna neem die dimeerinhoud vinnig af, terwyl tetrameervorming toeneem en trimeer stadig afneem. 'n Verdere verlenging in die reaksietyd lei egter nie tot 'n beduidende verandering in die oligomeerverspreiding nie. By 'n hoër temperatuur is die tempo van dimeervorming heelwat vinniger as trimeervorming, met 'n maksimum dimeerinhoud van meer as 80% wat bereik word. 'n Ooreenstemmende verbruik van dimeer om tetrameer te vorm, word weereens waargeneem.

Dit is vanuit figure 3.10 en 3.11 duidelik dat dieselfde tendense nie by SLO-voerstroom oligomerisasies voorkom nie. By lae temperatuur (0°C - fig. 3.10) vind trimeervorming vinnig plaas. Tetrameer vorm vinniger as dimeer, maar 'n duidelike afname in dimeervorming ten koste van tetrameervorming word nie waargeneem nie. By die 20°C-reaksie (fig. 3.11) word 'n effense afname in dimeerkonsentrasie ten koste van trimeervorming waargeneem, maar dit is op heelwat kleiner skaal as wat by kommersiële 1-dekeen oligomerisasies waargeneem word. Dit mag moontlik verklaar word deur die hoër graad van vertakking wat by SLO-voerstroom voorkom. Vergelyking van die optrede van die twee voerstrome word verder bemoeilik deur die feit dat dit onbekend is of die temperatuurgebied waarin die SLO-voerstroom oligomerisasies uitgevoer is (0°C - 20°C), ooreenstem met die "lae" en "hoë" temperature waarna in die literatuur verwys word.

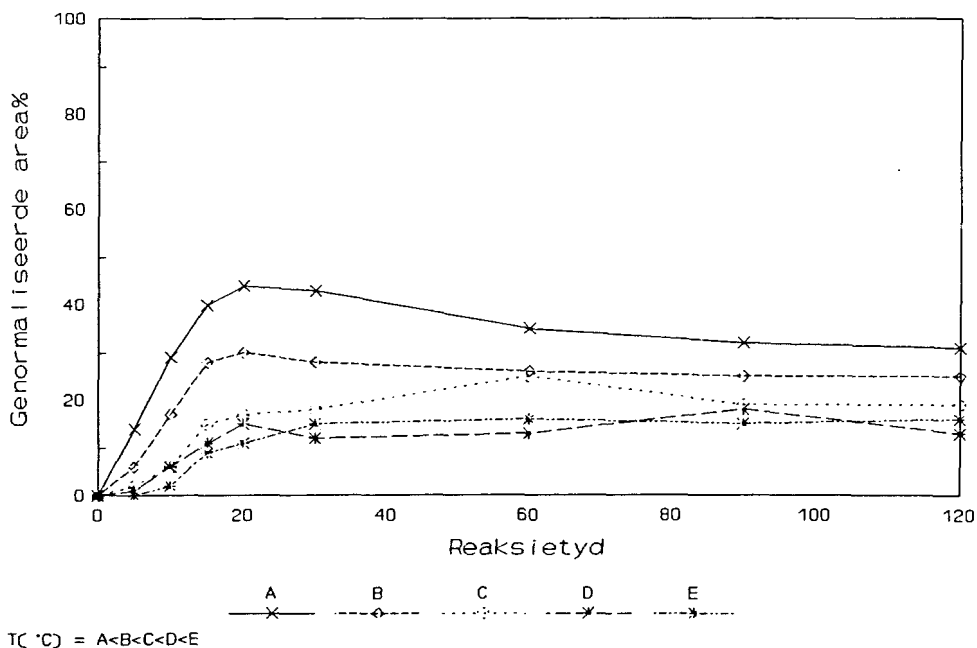


FIGUUR 3.10: Reaksieverloop tydens oligomerisasie van SLO-voerstroom: 4% BuOH, begintemp. 0°C



FIGUUR 3.11: Reaksieverloop tydens oligomerisasie van SLO-voerstroom: 4% BuOH, begintemp 20°C

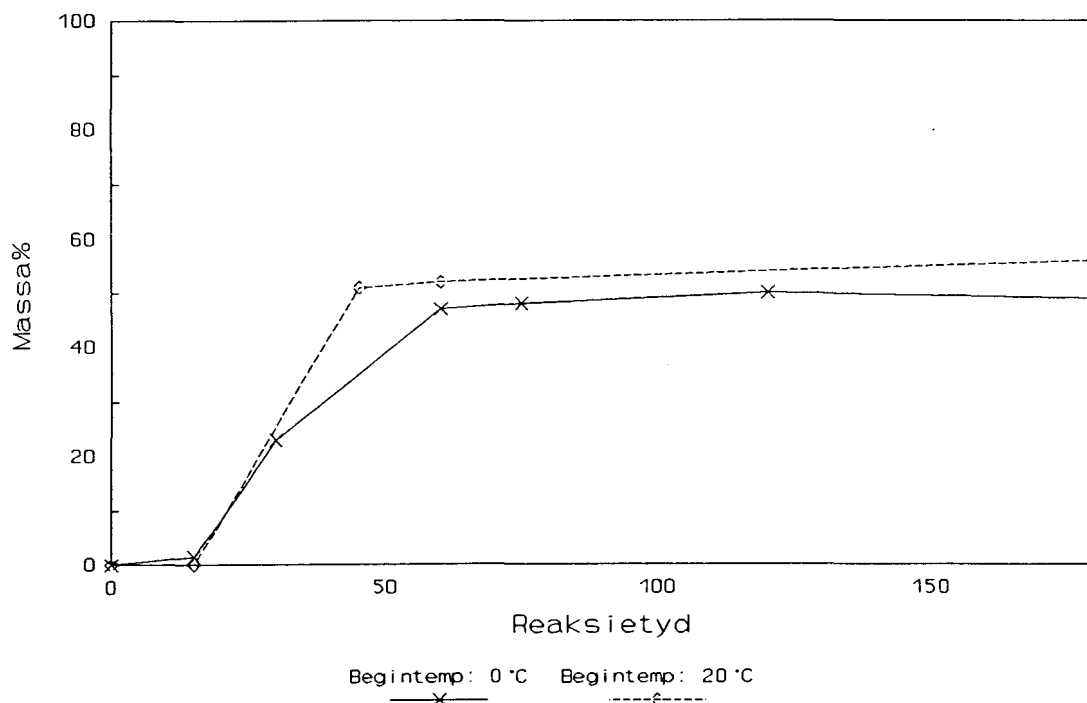
In Figuur 3.12 het Kumar et al³⁹ trimeerkonsentrasie as 'n funksie van tyd by ses verskillende reaksietemperature (met ander veranderlikes as konstantes) vergelyk.



Figuur 3.12: Trimeervorming by verskillende temperature (suiwer 1-dekeen)

By hoër temperature vorm trimeer stadiger, en die uiteindelijke konsentrasie is laer as by die laer temperature, waarskynlik as gevolg van verkose omsetting van monomeer na dimere. Die spesifieke verloop van die onderskeie omsettings na trimere kan moeilik volledig geïnterpreteer word weens gebrek aan inligting in verband met die vorming van die ander oligomere.

Dieselfde tendens word nie by trimeervorming vanuit SLO-voerstroombaan waargeneem nie. Trimeervorming by 0°C en 20°C kan as volg vergelyk word:



FIGUUR 3.13: Trimeervorming by verskillende temperature (SLO-voerstroom)

By die laer temperatuur (0°C) is die uiteindelijke konsentrasie van tetrameer egter hoër as by die hoër temperatuur (20°C) - (24% teenoor 15% - vergelyk Figure 3.10 en 3.11). By die vergelyking van die gedrag van die trimere vanuit kommersiële en SLO 1-dekeen moet dit weereens in gedagte gehou word dat die temperatuurgebied in die geval van kommersiële 1-dekeen nie gespesifiseer is nie. Dit is dus moontlik dat die "lae" en "hoë" temperature in die SLO-voerstroom se geval, nie met dié van die kommersiële 1-dekeen ooreenstem nie.

'n ^1H KMR-ondersoek van die ongereageerde olefiene en die dimeerprodukte van bogenoemde reaksies deur Kumar et al³⁹, het aangetoon dat die ongereageerde olefiene posisionele en skeletale isomerisasie ondergaan:

Tabel 3.3: Die samestelling van ongereageerde monomeer herwin na oligomerisasiereaksies by verskillende temperature

REAKSIE TEMP. (°C)*	ONGEREA- GEERDE MONO- MEER (AREA%)	MONOMEER SAMESTELLING MOL% (KMR)				DIMEER GEM.AANTAL VERTAKKINGS /MOLEKUUL (¹ H KMR)
		Viniel	Intern	Tri- gesubst.	Vinili- deen	
Laag	44.5	77.3	22.7		<0.1	1.9
Hoog	10.2	3.7	51.2	44.2	0.9	-
Hoog	6.9	4.1	33.3	58.1	4.4	2.6
Hoër	11.7	4.8	40.4	51.6	3.3	2.9

* Geen spesifieke data ivm die temperatuurwaarde word verskaf nie

Dit volg uit Tabel 3.3 dat isomerisasie toeneem by hoër temperature.

Indien reaksietyd verleng word, word 'n toename in tri-gesubstitueerde monomeer relatief tot lineêre interne olefiene waargeneem³⁹. Die toename in vertakte monomeer relatief tot die afname in totale monomeer dui aan dat die lineêre interne olefiene beide oligomerisasie sowel as skeletale isomerisasie ondergaan. Die hoogs vertakte tri-gesubstitueerde olefiene ondergaan nie verdere oligomerisasie nie. Dit is in ooreenstemming met die afplating van die produkverspreiding. Ongereageerde monomeer wat vanuit 'n lae-temperatuurreaksie gedistilleer is, bevat interne olefiene (22.7%), maar geen tri-gesubstitueerde olefiene nie.

Tabel 3.3 toon verder dat die vertakkingsgraad van die dimeer wat vorm, ook temperatuur-afhanklik is. By lae temperature bevat die mengsel van dimeer-isomere 'n gemiddeld van 3.9 metielgroepe per molekule (waarvan twee terminale metielgroepe is), en dus gemiddeld 1.9 vertakkings in die skelet. By hoër

temperature neem die verhouding van metielgroepe na 4.6 toe, en by nog hoër temperature is die verhouding 4.9, ooreenkomstig 2.9 vertakkings per molekule.

Die bogenoemde resultate toon duidelik dat oligomerisasie by hoër temperature tot 'n verhoging in vertakkingsgraad van die oligomere lei. Een van die gevolge hiervan is 'n toename in die lae temperatuur viskositeit van die produk. Die viskositeite van versadigde, dimeervrye oligomere wat met 'n BF_3 -katalisatorsisteem by drie verskillende temperature berei is, word in Tabel 3.4 weergegee³⁹.

Tabel 3.4: Die effek van reaksietemperature op produkeienskappe

REAKSIE TEMP. (°C)**	Visk _{100°C} (cSt)	Visk _{40°C} (cSt)	Visk _{-40°C} (cSt)	VI	GIETPT (°C)
Laag	4.41	20.4	3548	128	-69
Gemiddeld	4.39	20.7	3702	124	-69
Hoog	4.48	21.5	4218	122	-69

** Geen ordegrottes vir die temperatuur word verskaf nie - die inligting verskaf slegs 'n aanduiding van die uitwerking van verskillende reaksietemperature

'n Ander perspektief op die effek van oligomerisatietemperatuur word in Tabel 3.5 weergegee³⁹. 'n Mengsel van 1-olefiene is by ses verskillende reaksietemperature met 'n BF_3 -katalisatorsisteem geoligomeriseer. Die reaksies is uitgevoer met 'n 80-90% omsetting van monomeer. Die tyd benodig om die verlangde graad van omsetting te bereik, het toegeneem met 'n toename in temperatuur. Ongereageerde monomeer is afgedistilleer, en die produk (dimeer ingesluit) is gehidrogeneer. Soos verwag, het die verhouding van dimeer tot hoër oligomere 'n duidelike korrelasie met reaksietemperatuur getoon. Die viskositeite en vlugtigheid toon soortgelyke korrelasies met die reaksietemperatuur.

Tabel 3.5: Die effek van reaksietemperatuur op produkeienskappe

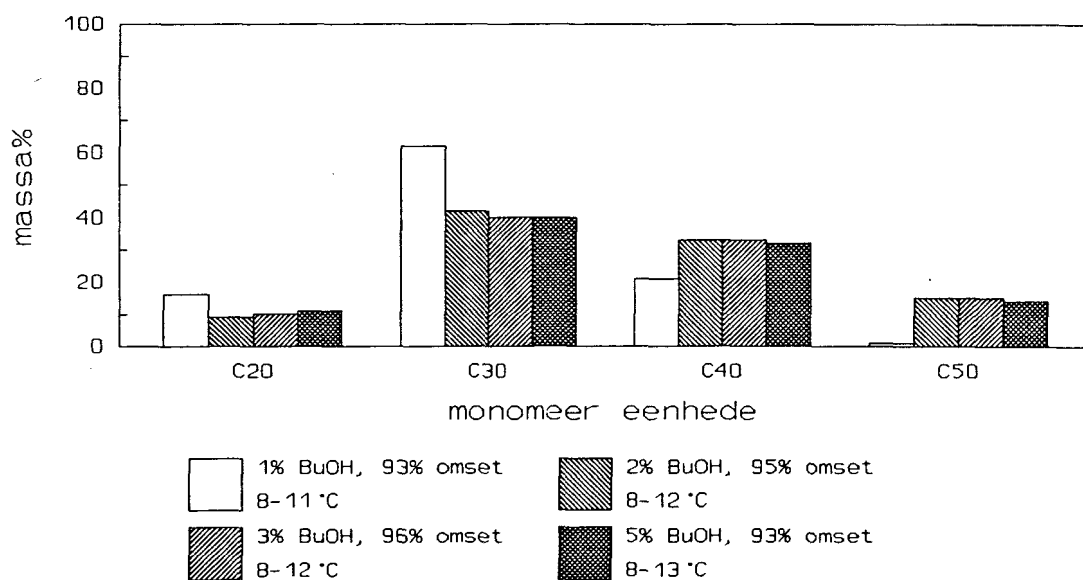
REAKSIE TEMP (°C)	VERH. DIMEER/ TRIMEER +	V _{40°C} (cSt)	V _{100°C} (cSt)	VI	GIETPT (°C)	VLUGTIG HEID (massa% verlies)
A	0.68	31.26	6.36	161	-21	3.4
B	1.11	27.19	5.71	158	-21	4.7
C	1.61	24.82	5.37	159	-21	5.2
D	1.92	24.86	5.37	158	-21	5.8
E	2.64	23.16	5.06	149	-23	7.9

met A < B < C < D < E

Kumar et al se eksperimentele werk verskaf goeie riglyne vir die keuse van reaksiekondisies. Soortgelyke ondersoek is nie in soveel detail met die huidige studie op SLO-voerstream uitgevoer nie.

ii) Kokatalisatorkonsentrasie:

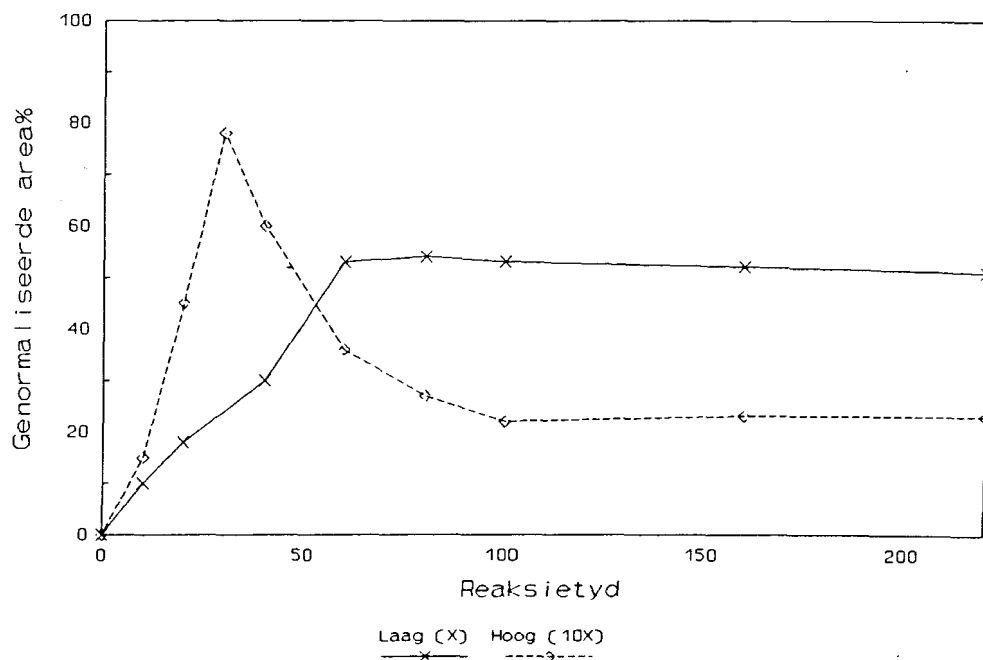
Die oligomeerverspreidings wat verkry is met 'n verandering in BuOH-konsentrasie tydens oligomerisasie van SLO-voerstream, word in Figuur 3.14 vergelyk. Kokatalisatorkonsentrasie is tussen een en vyf massa% gevarieer.



Figuur 3.14: Die effek van variasie van [kokatalisator] op oligomeerverspreiding

Die resultate toon dat oligomerisasie van die SLO-voerstroem 'n bepaalde minimum kokatalisatorkonsentrasie, naamlik 2 massa% vereis om 'n maksimum graad van oligomerisasie te bereik, waarna 'n verhoging in kokatalisatorkonsentrasie tot bv. 5 massa% geen waarneembare invloed op die oligomeerverspreiding het nie.

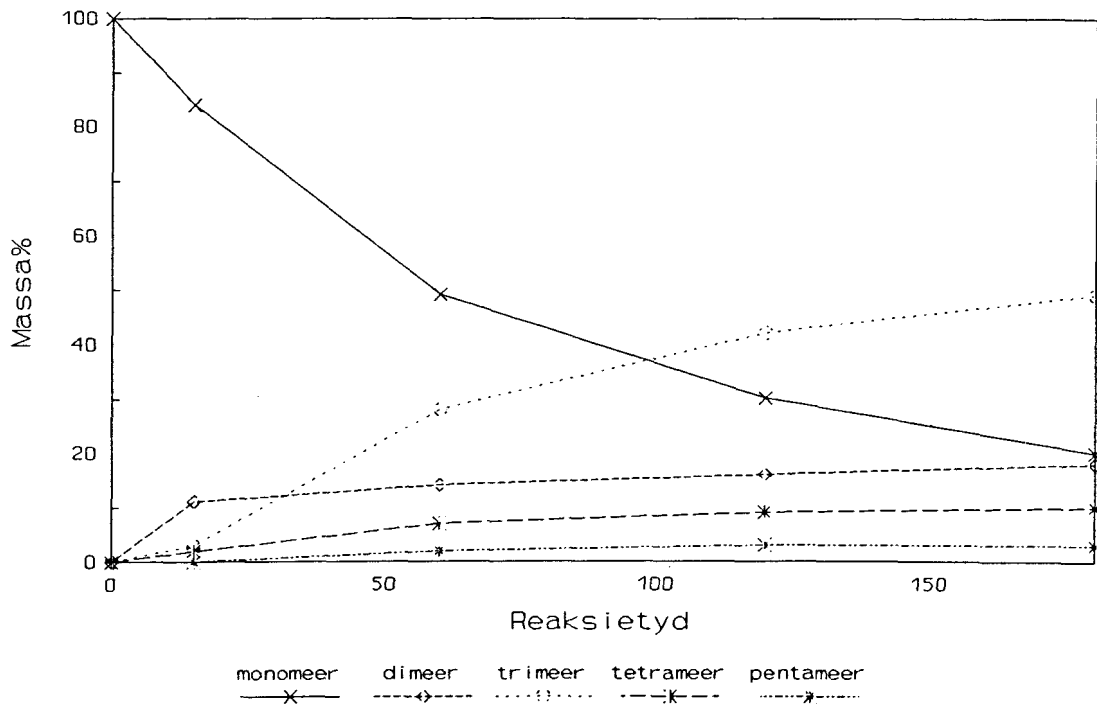
Tydens 'n ondersoek van Kumar et al³⁹ na die effek van kokatalisatorkonsentrasie op oligomeerverspreiding, vergelyk hulle die vorming van dimere by twee verskillende konsentrasies van 'n bepaalde kokatalisator (kyk Figuur 3.15).



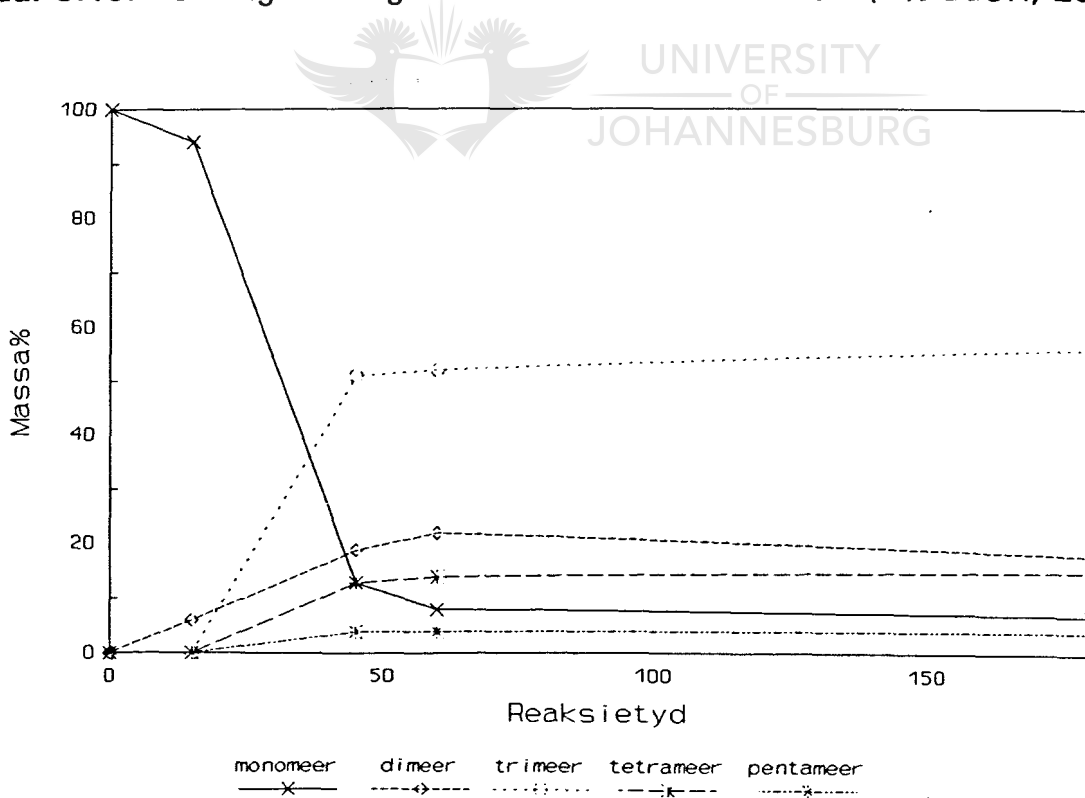
Figuur 3.15: Effek van kokatalisatorkonsentrasie op dimeervorming

Geen spesifieke detail is verskaf nie. Dit wil egter voorkom asof die verhoogde kokatalisatorkonsentrasie (dit impliseer 'n hoër BF_3 -konsentrasie) ook in hierdie geval tot 'n hoër oligomerisatiegraad (laer dimeerkonsentrasie) lei. Die sterk afname in dimeerkonsentrasie by die hoë kokatalisatorkonsentrasie dui waarskynlik op die vorming van tetrameer vanuit twee dimeermolekule.

Die vorming van oligomere by SLO 1-dekeen voerstroem met 2% en 4 % BuOH-konsentrasie (20°C) word in Figure 3.16 en 3.17 voorgestel:



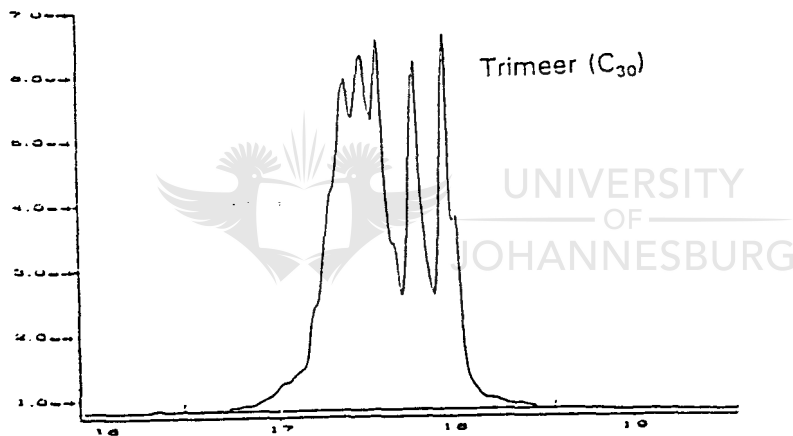
Figuur 3.16: Vorming van oligomere vanuit SLO-voerstroam (2% BuOH, 20°C)



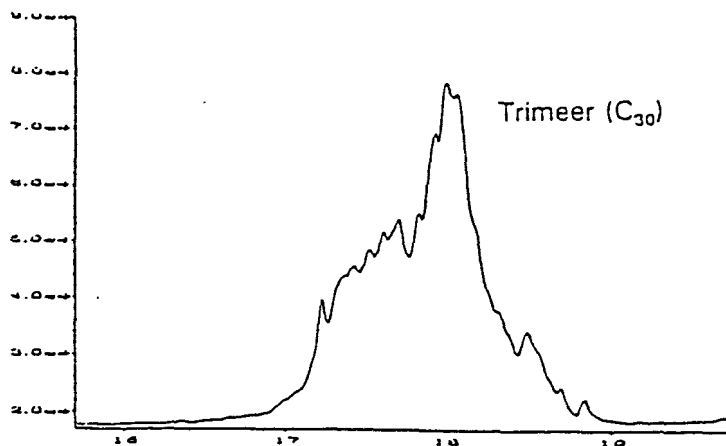
Figuur 3.17: Vorming van oligomere vanuit SLO-voerstroam (4% BuOH, 20°C)

Die reaksietempo ten opsigte van oligomeervorming en monomeerverbruik is heelwat vinniger by die hoër kokatalisatorkonsentrasie van 4 massa%. Geen sekondêre reaksies (byvoorbeeld tetraveervorming vanuit dimeer) word in hierdie bepaalde tydsbestek waargeneem nie.

Resultate wat tydens oligomerisasies met SLO-voerstroom verkry is, dui verder daarop dat isomerisasie met verhoogde kokatalisatorkonsentrasies (maar andersins standaard reaksiekondisies byvoorbeeld 'n reaksietyd van drie uur) toeneem. Indien die gaschromatogramme van twee oligomerisasie-eksperimente waar verskillende kokatalisatorkonsentrasies gebruik is, vergelyk word, is dit duidelik dat die trimeer by die laer BuOH-konsentrasie minder isomere vertoon:



Figuur 3.18: Isomeerverspreiding by trimeerfraksie verkry met 2.5% BuOH

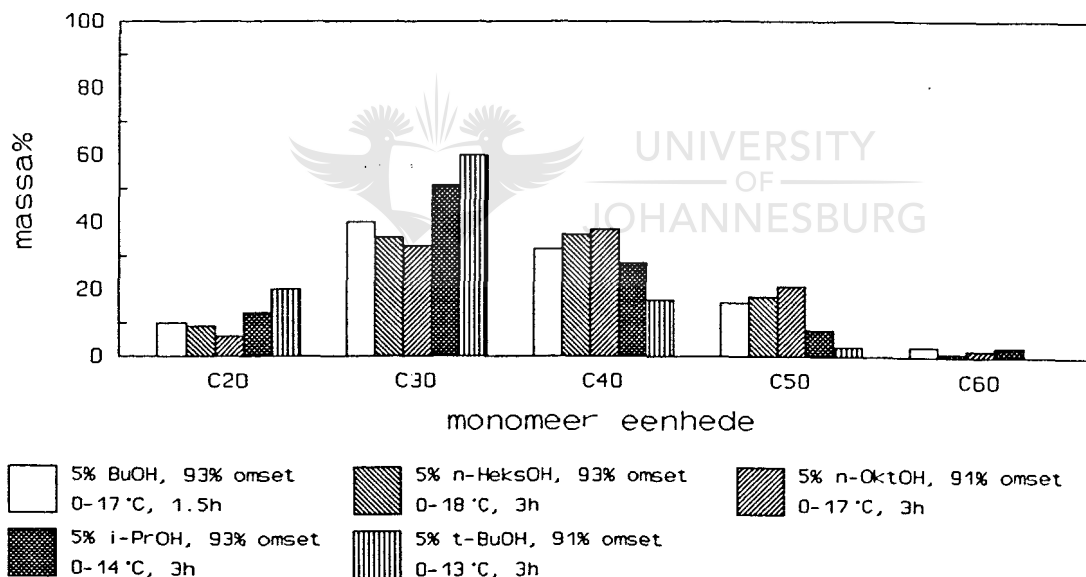


Figuur 3.19: Isomeerverspreiding by trimeerfraksie verkry met 5% BuOH

Dit kan moontlik toegeskryf word aan langer blootstelling van die aanvanklik gevormde trimeerprodukt aan 'n hoë effektiewe suurkonsentrasie, met 'n gevolglike verskuiwing van dubbelbindings sowel as skeletale herrangskikkings. Dieselfde effek kan op 'n gegewe kokatalisatorkonsentrasie maar met verskillende reaksietye waargeneem word [kyk paragraaf (v) - Reaksietyd].

ii) Tipe kokatalisator

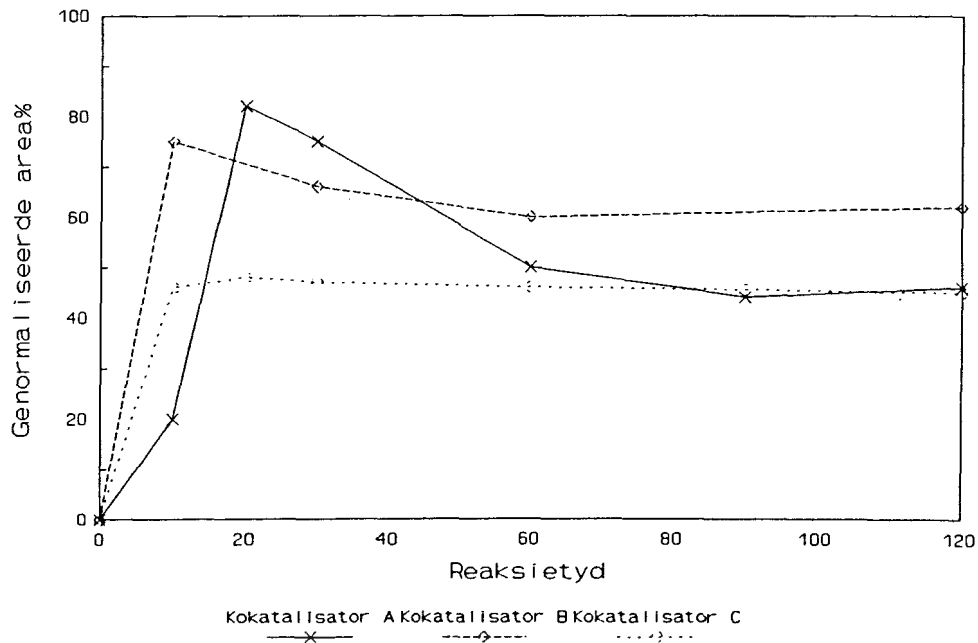
Die effek van verskillende kokatalisatore op die oligomerisasie-proses met SLO-voerstroem word in Figuur 3.20 opgesom. Die invloed van n-BuOH, n-HeksOH, n-OktOH, t-BuOH en i-PrOH op oligomerisasiegraad is ondersoek:



Figuur 3.20: Die effek van verskillende kokatalisatore op oligomeerverspreiding

Dit is duidelik dat die langer, reguitketting alkohole soos oktanol tot 'n hoër oligomerisasiegraad lei, terwyl vertakking by die kokatalisator (byvoorbeeld in die geval van t-BuOH) die vorming van laer oligomere bevoordeel.

Kumar et al³⁹ het ook die invloed van verskillende kokatalisatore op die oligomerisasieproses ondersoek. Hul bevindings word in Fig. 3.21 opgesom.



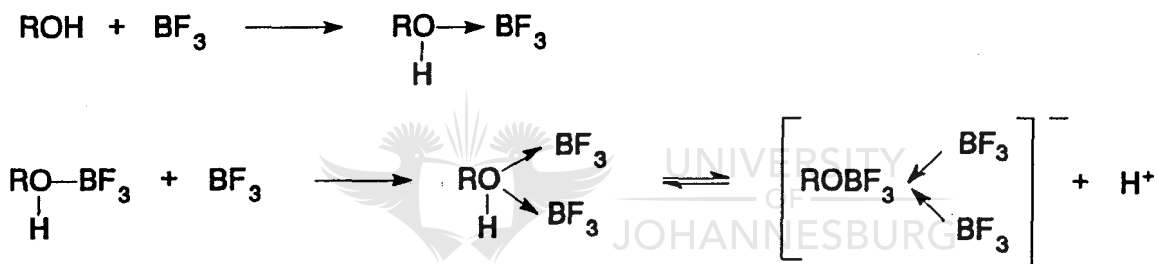
Figuur 3.21: Die effek van kokatalisator op dimeervorming

Met kokatalisator A word 'n maksimum dimeerinhoud van 81% vinnig bereik. Hierna neem die dimeerinhoud vinnig af, moontlik as gevolg van 'n sekondêre reaksie waardeur dimere na tetramere omgesit word. In die geval van kokatalisator B is die aanvanklike reaksie selfs vinniger as by A, maar die sekondêre reaksie is heelwat stadiger. Die maksimum dimeerinhoud is in hierdie geval 75%. Kokatalisator C lewer slegs 49% van die dimeer, wat bykans geen sekondêre reaksie ondergaan nie. Geen inligting oor die spesifieke aard van die verskillende kokatalisatore word verskaf nie, maar dit is duidelik dat elk die oligomerisasieproses op 'n unieke wyse beïnvloed.

iv) Hoeveelheid BF_3 en wyse van toediening:

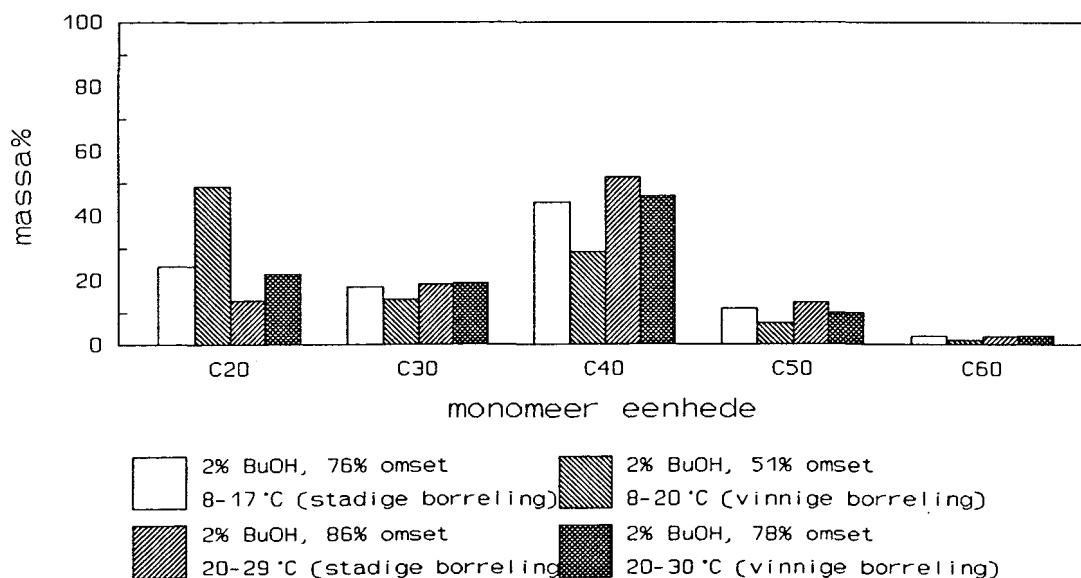
Literatuurinligting⁷ dui daarop dat BF_3 in oormaat relatief tot die kokatalisator teenwoordig moet wees vir 'n volledige oligomerisasiereaksie. Dit word deur die eksperimentele werk met die SLO-voerstroem bevestig: Dit was duidelik dat indien BF_3 -toediening gestaak is voordat maksimum reaksietemperatuur bereik is, daar geen waarneembare toename in die viskositeit van die produk was nie (selfs met verlengde reaksietye). Die moontlike rede hiervoor is dat minstens 'n gedeelte van die BF_3 'n tweede keer met die kokatalisator moet verbind ten einde 'n genoegsame konsentrasie van protone vir die oligomerisasieproses vry te stel.

Skema 3.1:



Eksperimentele resultate het getoon dat die wyse van BF_3 -toediening (naamlik deur van 'n BF_3 -atmosfeer gebruik te maak, of deur middel van BF_3 -borreling deur die reaksiemengsel) nie die uiteindelijke produkeienskappe beïnvloed nie. In kommersiële aanlegte word daar vir praktiese redes van 'n BF_3 -atmosfeer gebruik gemaak.

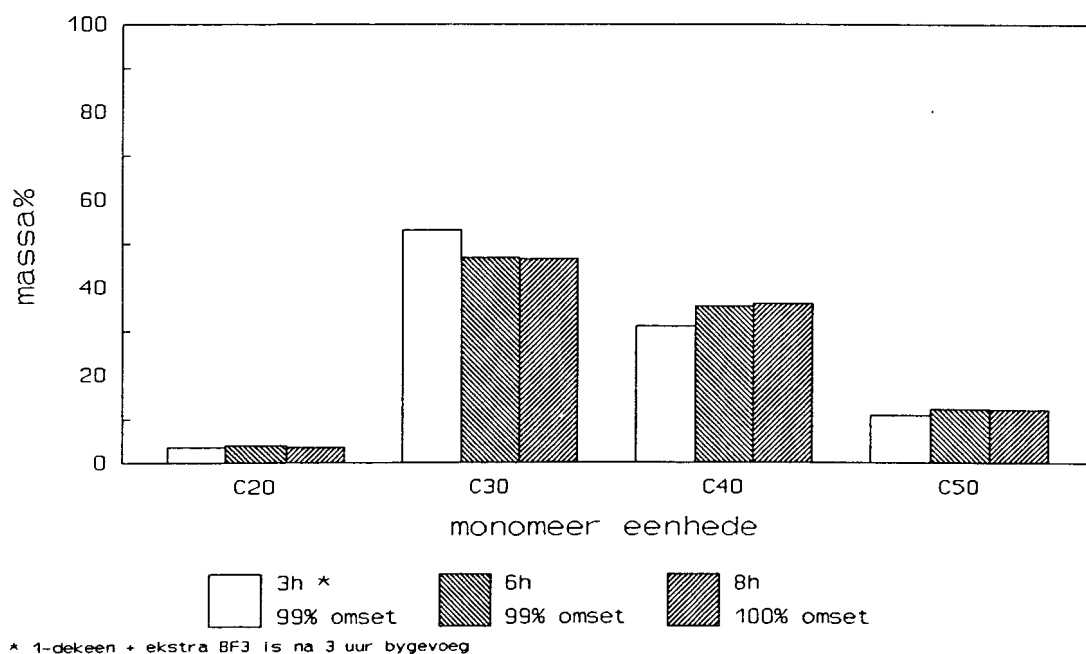
'n Ondersoek na die invloed van die tempo van BF_3 -borreling deur die reaksiemengsel op die oligomerisasieproduk, het die volgende resultate gelewer (2% BuOH is deurgaans gebruik, en 'n reaksietyd van drie ure is toegelaat. Die begintemperatuur is tussen 8°C en 20°C gevarieer):



FIGUUR 3.22: Invloed van BF_3 -borreltempo op oligomerisasieproduk

Die stadiger borreltempo het by beide die lae en hoë begintemperatuur tot 'n hoër oligomerisasiegraad en beter omsetting gelei. Daar is egter nie gekyk na die invloed van langer reaksietyd nie (laasgenoemde kon moontlik die verskille tussen die borreltempo's verminder het).

'n Voordeel van die BF_3 -katalisatorsisteem is dat dit hergebruik kan word. In 'n oligomerisasie-eksperiment met kommersiële 1-dekeen (0.5% BuOH, 15°C) wat tot voltooiing verloop het, was die katalisatorkompleks nog aktief om verdere oligomerisasie te veroorsaak indien addisionele monomeer by die reaksiemengsel gevoeg is. Hierdie eksperiment het egter nie die oligomeersamestelling beduidend in die rigting van die hoër oligomere verskuif nie:



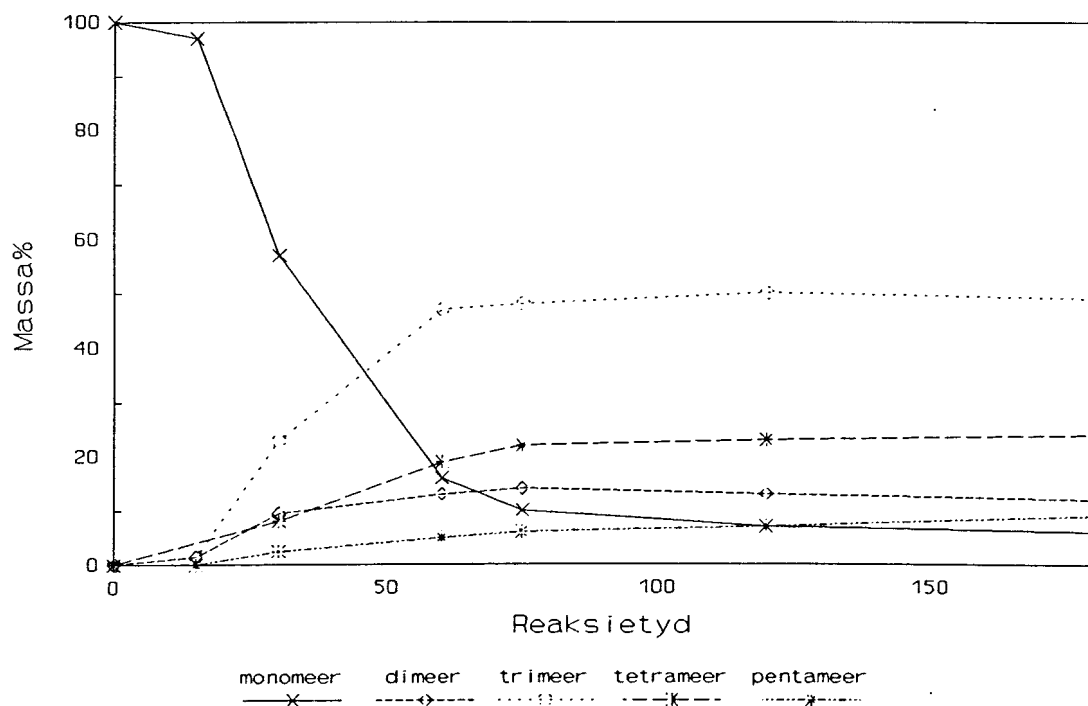
Figuur 3.23: Byvoeging van 1-dekeen nadat alle monomeer verbruik is



UNIVERSITY
OF
JOHANNESBURG

v) Reaksietyd:

Reaksietyd beïnvloed beide die samestelling en isomeerverspreiding van die produk. 'n Tipiese reaksieverloop tydens SLO 1-dekeen oligomerisasie word in Fig. 3.24 voorgestel:



Figuur 3.24: Verandering in produksamestelling met verloop van tyd

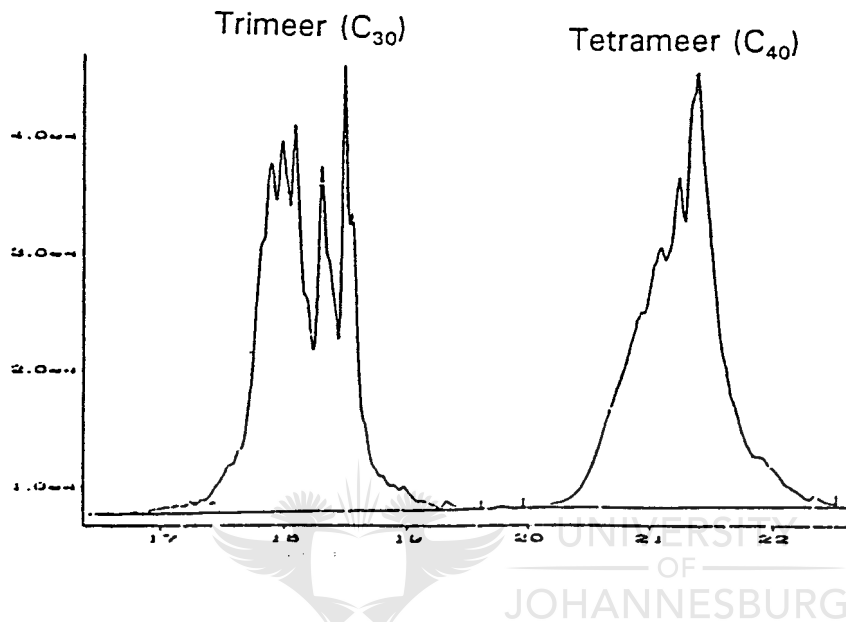
(4% BuOH, temp. 0 - 15°C)

UNIVERSITY
OF
JOHANNESBURG

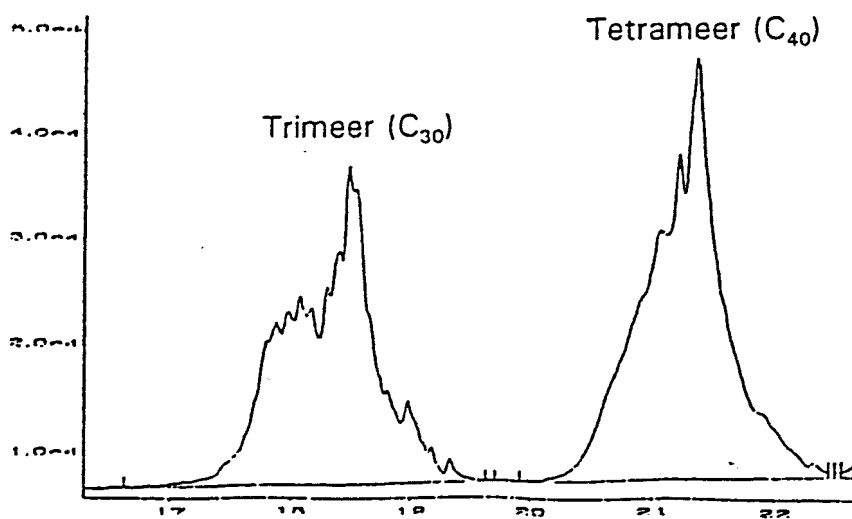
Die grafiek toon dat by hierdie spesifieke reaksiekondisies trimeervorming skerp toeneem soos die monomeerkonsentrasie afneem. Op die tydstip waar monomeer bykans uitgeput is, vind geen noemenswaardige verdere verandering in die oligomeersamestelling plaas nie. Hierdie verskynsel is by verskillende variasies in reaksiekondisies steeds waargeneem. Dit is in teenstelling met oligomerisasieresultate op 1-dekeen wat in die literatuur³⁹ gerapporteer word (kyk Fig. 3.8, bl. 55 en bespreking). Die optrede van die SLO-voerstream kan waarskynlik verklaar word deur die vertakte olefiene wat in die voerstream voorkom, en dus 'n hoogs vertakte produk, wat vanweë steriese verhinderings moeilik sekondêre reaksie ondergaan, vorm. 'n Verdere moontlikheid is die feit dat by SLO-voerstream oligomerisasie, hoër konsentrasies katalisatorkompleks vir goeie oligomeerverspreidings benodig word. Hierdie sterk suurkompleks wat tydens lang reaksietye teenwoordig is, kan aanleiding gee tot isomerisasie van voerstream en produk, wat weereens steriese-verhinderde verbindings daarstel wat nie sekondêre

reaksies kan ondergaan nie.

Figure 3.25 en 3.26 toon GC-analises wat 'n aanduiding gee van die verandering in isomeersamestelling van tri- en tetrameer oligomeerfraksies vir die oligomerisasie van die SLO-voerstroam met verloop van tyd:



Figuur 3.25: Isomeersamestelling van tri- en tetrameerfraksies nà 1 uur (GC)



Figuur 3.26: Isomeersamestelling van tri- en tetrameerfraksies nà 3 ure (GC)

Dit is duidelik dat resolusie van die chromatogram met verloop van tyd afneem. Dit kan waarskynlik toegeskryf word aan 'n toename in isomeervorming, veroorsaak deur die sterk suur katalisatorkompleks wat teenwoordig is. In 'n ondersoek van Kumar et al³⁹ na die invloed van reaksietyd op produk vorming (met suiwer α -olefiene as voerstroom), is dieselfde verskynsel waargeneem, nl dat verlengde reaksietye die samestelling en isomeerverspreiding van die produk beïnvloed. Daar is gevind dat nadat monomeer tydens die oligomerisasie reaksie uitgeput is, die oorspronklike produkte aan sekondêre reaksies deelneem. Laasgenoemde reaksies is heelwat stadiger as aanvanklike reaksies van die monomeer. Die volgende resultate is gerapporteer ten opsigte van reaksies wat vroeg getermineer is en dus minimaal beïnvloed is deur sekondêre chemiese prosesse:

Tabel 3.6: Die effek van vroeë terminering van die oligomerisasie reaksie op produkeienskappe

TEMP (°C)	Monomeer omset (massa%)	Visk _{40°C} (cSt)	Visk _{100°C} (cSt)	VI	Visk _{40°C} (cSt)	Gietpt (°C)
Laag	95.2	22.93	4.61	130	3748	-59
Laag	72.7	20.27	4.28	131	2873	-62
Hoog	97.2	24.71	4.78	126	5007	-57
Hoog	79.9	18.38	3.98	125	2599	-62

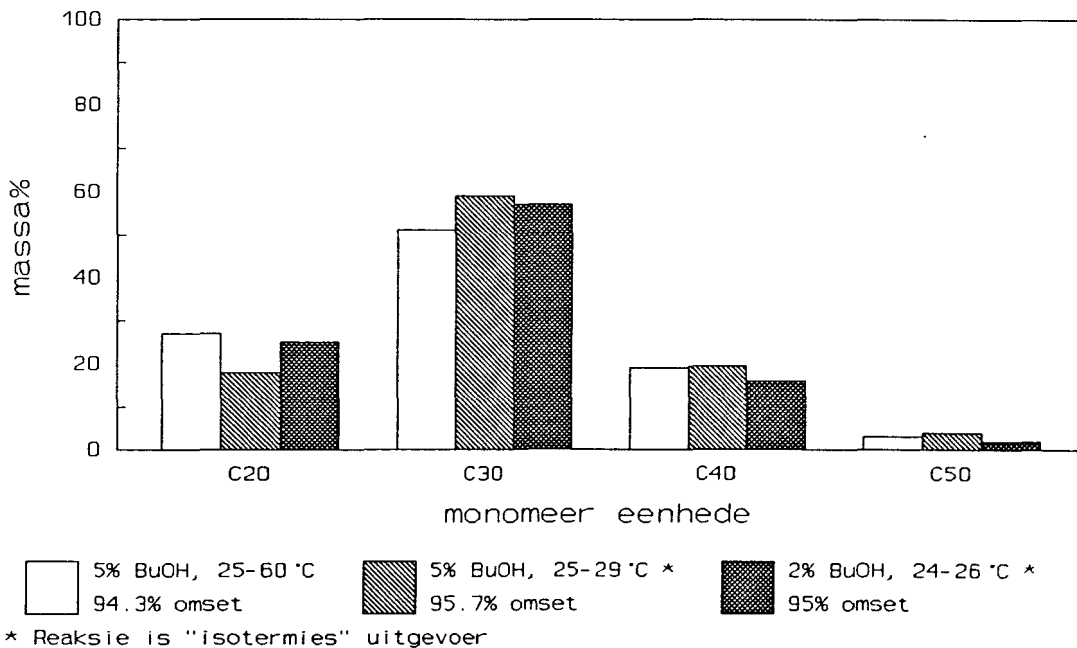
Die gegewens in Tabel 3.6 toon dat die produkte wat by laer monomeer-omsettings verkry is, laer viskositeite en gietpunte het. Volgens Kumar et al³⁹ is die oligomeerverspreiding 'n funksie van reaksietyd, selfs voordat sekondêre reaksies begin plaasvind. Die implikasie is dus dat die oligomerisasieproses in die vroeë stadium sekwensieel is, dit wil sê die vorming van tetrameer en hoër oligomere is die gevolg van die reaksie van monomeer met trimeer, terwyl daar 'n oormaat van monomeer teenwoordig is. Dit wil voorkom of die latere vorming van tetrameer die

gevolg van die stadige koppeling van die aanvanklik gevormde dimere is.

Geen duidelike sekondêre reaksies is egter in die SLO oligomerisasie-eksperimente waargeneem nie, selfs nie in gevalle waar lang reaksietye (tot 24 uur) toegelaat is nie. Steriese verhinderende van vertakte verbindings (in die voerstroom en dus tot 'n groot mate by gevormde oligomere) is waarskynlik hiervoor verantwoordelik, dit wil sê 'n hoër graad van vertakking sal die "dimerisasie" van die aanvanklik gevormde oligomere verder vertraag.

vi) Opskaling:

Opskaling van die oligomerisasieproses (vanaf ± 200 ml in 'n klein reaktor na ± 1.4 l in 'n groot reaktor) het aan die lig gebring dat temperatuurbeheer van groot belang is. Die grootskaal-reaksie het by 'n effens hoër temperatuur as die kleinskaal-eksperiment uitgepiek, met 'n gevolglike verskuiwing van die oligomeerverspreiding na die laer oligomere. Langer reaksietye was noodsaaklik om volledige omsetting van die monomeer op grootskaal te bewerkstellig. Dit is egter moontlik dat die verskille in oligomeerverspreiding by klein- en grootskaalreaksies grootliks uitgeskakel sal word indien die reaksies onder isotermiese kondisies uitgevoer sou word. Die resultate van 'n oligomerisasiereaksie wat isotermies uitgevoer is, word in Figuur 3.27 met vorige resultate vergelyk:



Figuur 3.27: Resultate verkry tydens iso- en eksotermiese reaksiekondisies

Isotermiese kondisies skakel die negatiewe effek van die hoë kokatalisatorkonsentrasie (naamlik 'n hoë temperatuurpiek) uit. Die moontlikheid bestaan egter ook dat 'n verlaging in die kokatalisatorkonsentrasie 'n goeie oligomeerverspreiding sal lewer, selfs al sou die reaksie nie isotermies uitgevoer word nie.

vii) Reaksiemodelle en drie-dimensionele grafieke:

Die daarstelling van reaksiemodelle vir die oligomerisasieproses is 'n belangrike hulpmiddel in die optimisering van kondisies om 'n smeermiddelprodukt met spesifieke eienskappe daar te stel. 'n Eksperimentele ontwerp (faktoriaalontwerp) is gebruik om te verseker dat eksperimente op 'n geordende wyse gedoen word, en maksimum inliging verskaf word. Die data wat tydens hierdie eerste fase van eksperimentering ingesamel is, is in regressie-analise gebruik (dit wil sê waar onafhanklike veranderlikes gebruik word om die afhanklike veranderlike te

voorspel). Die volgende empiriese wiskundige model (reeks vergelykings) is opgestel aan die hand van die regressie-analise van eksperimentele data om die afhanklikheid van die oligomeersamestelling ten opsigte van die veranderlikes BuOH-konsentrasie, temperatuur en tempo van borreling te korreleer⁶². Die opbrengs van C₁₀ tot C₅₀ komponente is telkens bepaal:

Tabel 3.7: Regressie-vergelykings vir die oligomerisasieproses

OLIGO-MEER	KORRELASIE MBV WISKUNDIGE MODEL	*R ² (%)
C ₁₀ =	75,491-(18,599x[BuOH])	82,4
C ₂₀ =	11,260 + (0,658x[BuOH]) + (0,139xtemp) + (0,036x[BuOH]xtemp)	44,2
C ₃₀ =	10,943 + (11,769x[BuOH])	79,7
C ₄₀ =	-1,790 + (7,078x[BuOH]) + (0,114xtemp)-(0,161x[BuOH]xtemp)	78,9
C ₅₀ =	-0,906 + (2,060x[BuOH]) + (0,053xtemp)-(0,071x[BuOH]xtemp)	62,7

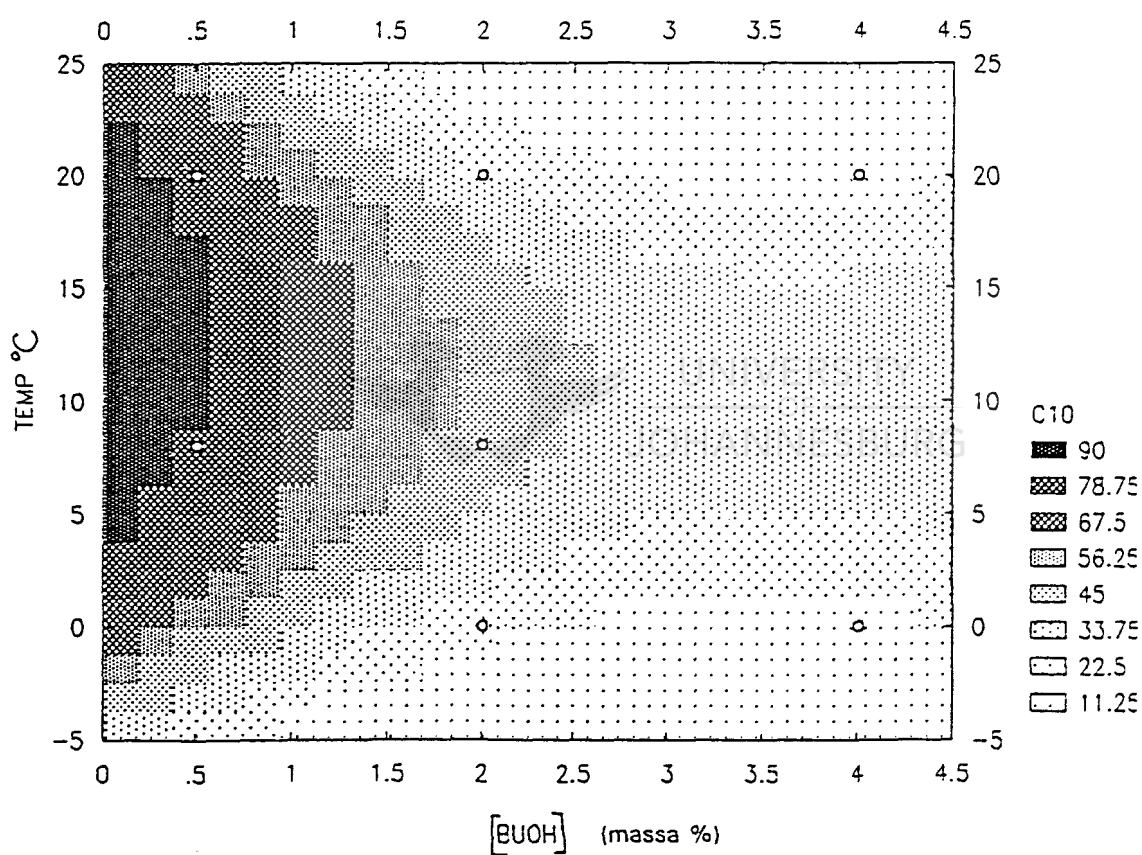
* R² dui die hoeveelheid van die totale variasie wat deur die model verklaar kan word, aan.

Hier is slegs van 'n eerste-orde regressie (data-passing) gebruik gemaak aangesien dit die eerste fase van 'n reeks eksperimente was. Hierdie model sou later gebruik kon word om 'n beter gebied (in die soeke na optimum toestande) vir verdere eksperimentering te bepaal. Wanneer die nuwe gebied geïdentifiseer is en eksperimente hier uitgevoer is, kan daar bepaal word of dit die optimum kondisies lewer en in hierdie optimum gebied kan dan eksperimente volgens 'n sterontwerp uitgevoer word. 'n Sterontwerp behels die inkrementele vermeerdering / vermindering van die temperatuur / BuOH-konsentrasie om optimum kondisies te bevestig. Met hierdie inligting kan tweede-orde regressie-vergelykings opgestel word om sodoende te voorspel wat die afhanklike veranderlike sal wees vir verskillende onafhanklike kondisies (binne die eksperimentersveld).

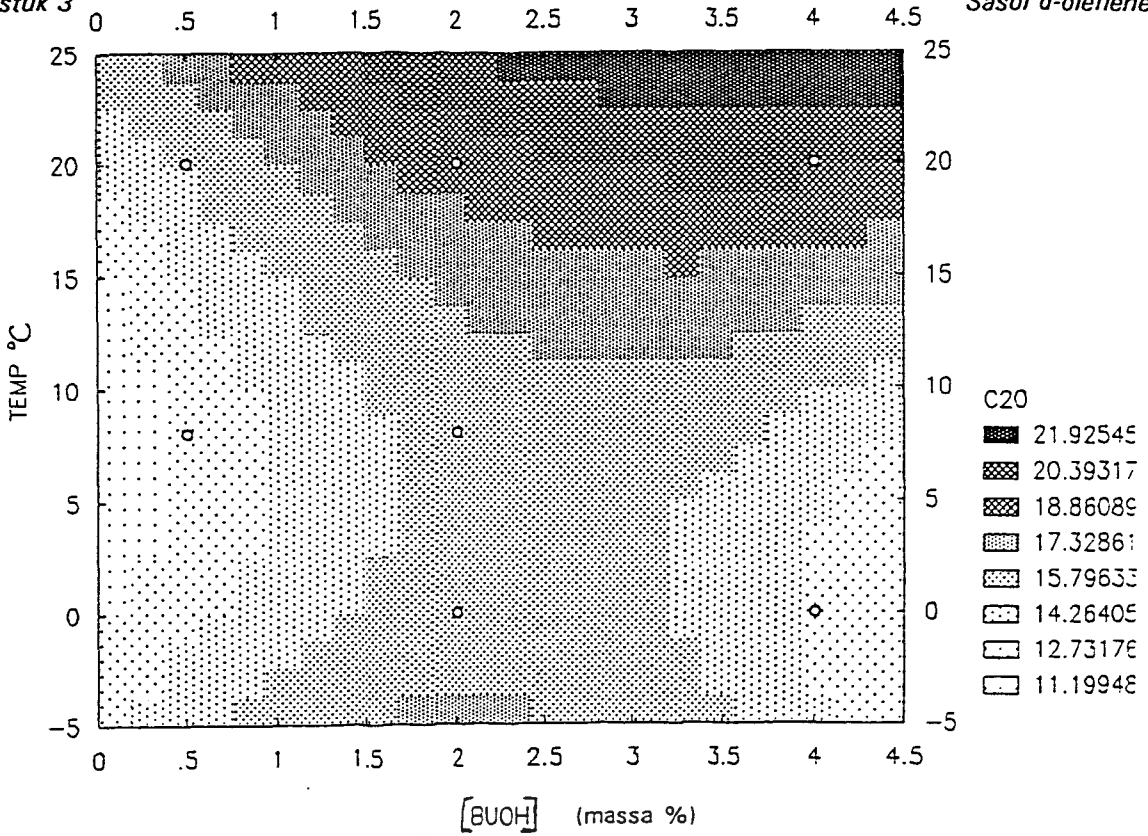
Bg. modelle sou dus met meer eksperimentele data verder uitgebrei kon word om

met groter akkuraatheid voorspellings oor 'n wyer gebied te maak. Die doel was egter in hierdie geval om slegs 'n aanduiding te gee van inligting wat vanuit reaksiemodelle verkry kan word.

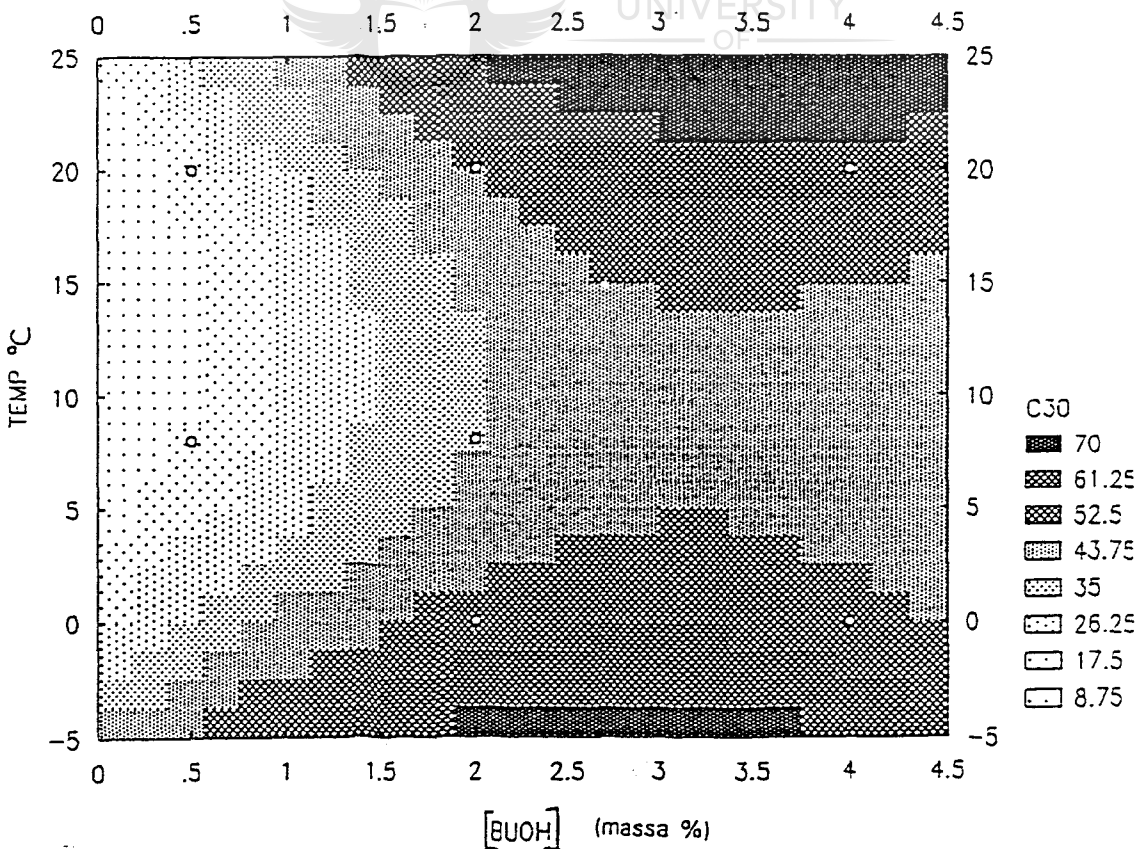
Die inligting word grafies mbv drie-dimensionele grafieke in Figure 3.28 - 3.31 voorgestel. Die donkerder geskakeerde gebied stel telkens hoër opbrengste van die bepaalde oligomeer voor.



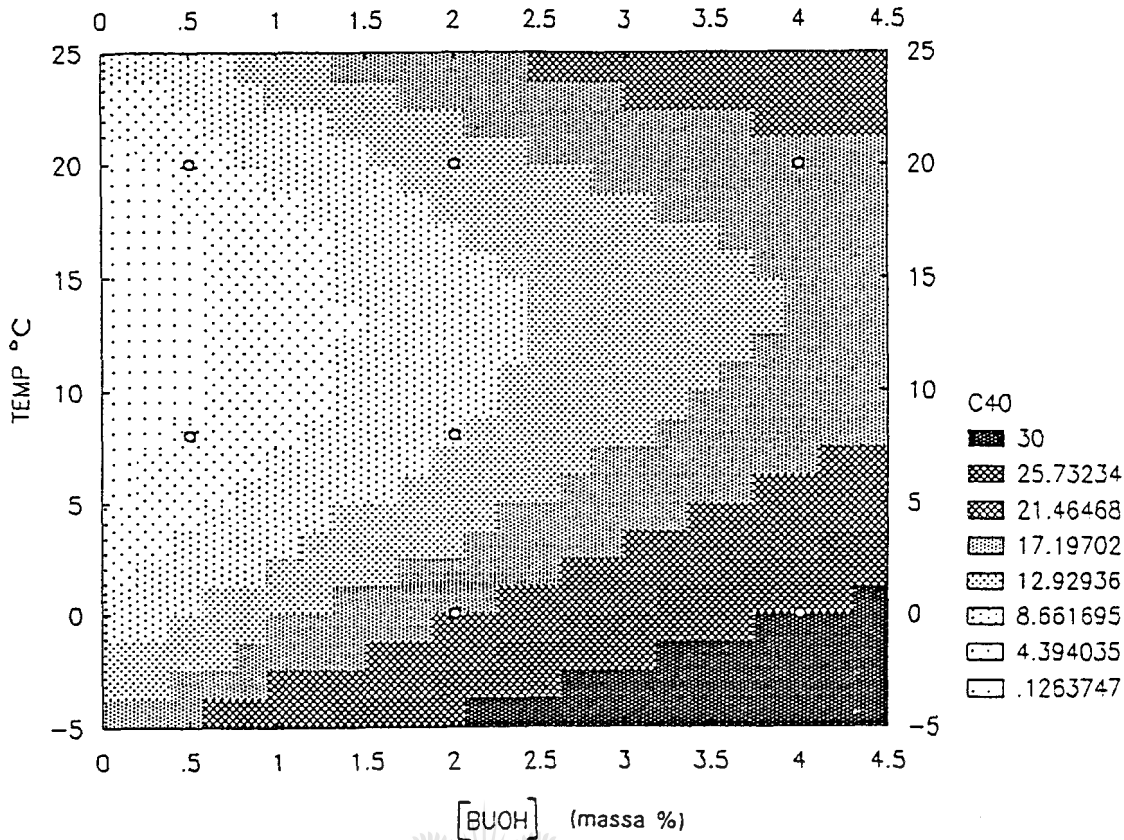
Figuur 3.28: Grafiek om teenwoordigheid van monomeer te voorspel



Figuur 3.29: Grafiek om teenwoordigheid van dimeer te voorspel



Figuur 3.30: Grafiek om teenwoordigheid van trimeer te voorspel



Figuur 3.31: Grafiek om teenwoordigheid van tetrameer te voorspel

Die drie-dimensionele grafieke bevestig vorige eksperimentele resultate, en die volgende veralgemenings kan vanuit die grafieke gemaak word:

'n Hoë konsentrasie monomeer sal in die produk teenwoordig wees indien lae kokatalisatorkonsentrasies gebruik word, asook by hoër temperature (Fig. 3.28). Dimeer sal in hoër konsentrasies by hoë temperature en hoë kokatalisatorkonsentrasies voorkom (Fig. 3.29), terwyl trimeer-konsentrasie verhoog by hoë temperature en hoë kokatalisatorkonsentrasies (en dieselfde neiging by lae temperature en hoër BuOH-konsentrasies - sien Fig. 3.30). Hoër tetrameer-konsentrasies kom by lae temperature en hoë kokatalisatorkonsentrasies voor (Fig. 3.31).

Dit is egter belangrik om in gedagte te hou dat ekstrapolasie buite die gebied waarin eksperimentele data versamel is (dws buite die 0 - 20°C temperatuurgebied, en die

1 - 4 massa% BuOH-konsentrasiegebied), versigtig benader moet word, en verkieslik eksperimenteel bewys moet word.

3.2.6 OLIGOMERISASIE VAN ANDER SASOL-SNITTE:

Die oligomerisasie van enkele ander Sasol-voerstrome met hoë α -olefieninhoud is vlugtig ondersoek, naamlik Arge-voerstrome, asook hekseen- en penteenvoerstrome.

i) Arge-snitte:

Produkte verkry vanuit oligomerisasies met wye Arge-snitte, het vorige resultate, naamlik dat produkte met hoë viskositeitsindekse vanuit Arge-voerstrome verkry word, bevestig⁴⁸. 'n VI van 122 is byvoorbeeld tydens die oligomerisasie van 'n wye C₉₋₁₁ Arge-snit verkry - kyk Tabel 5.42, bl.152. Die feit dat die vertakkingsgraad en aromaatinhoud van die Arge-voerstroom laer as dié van die Synthol-voerstroom is (kyk Tabel 5.41, bl.152), is die mees waarskynlike verklaring hiervoor. Die klein volume Arge-voerstroom wat egter in die Sasol-opset beskikbaar is, maak die moontlikheid om hierdie voerstroom vir die vervaardiging van PAOs aan te wend, onekonomies.

ii) C₅-, C₆-snitte:

Die moontlikheid om 1-penteen en 1-hekseen vir die vervaardiging van PAOs te gebruik, is kortliks ondersoek. Dit is suiwer voerstrome wat maklik by Sasol bekombaar is. Enkele eksperimente is ook met die vertakte C₅- en C₆-snitte, wat byprodukte tydens die 1-penteen/1-hekseensuiwering is, uitgevoer. Verskeie kortpaddistillasiesnitte is nà hidrogenasie van die produkte gemaak, en analises is

op hierdie produkte uitgevoer (kyk Tabel 5.44, bl.156 en Tabel 5.45, bl.157).

Die C_5 en C_6 PAO-produkte se viskositeitsindekse is laer as die ooreenstemmende koolstofgetal C_{10} PAO-produk (62 - 100 teenoor >120). Dit dui op 'n swakker viskositeits/temperatuurgedrag. Die verskynsel kom veral duidelik na vore indien gekyk word na die PAO-produk vanaf i-hekseen en i-penteen - ooreenstemmende C_{30} -fraksies se viskositeite is selfs by 100°C opvallend hoër as die 1-dekeen PAO se C_{30} -fraksie (± 6 cSt teenoor 4 cSt).

Literatuurinligting is bekend oor die PAOs wat deur die Linde AG-groep⁶³ vanuit 1-hekseen en 1-penteen met 'n binêre homogene katalisator (bestaande uit 'n aluminiumorganiese verbinding en 'n organiese halied) berei is. Ooreenstemmende viskositeitsprodukte word in Tabel 3.8 met die Sasol-produkte se viskositeite en viskositeitsindekse vergelyk:

Tabel 3.8: Vergelyking tussen Sasol en Linde C_5 en C_6 PAO-produkte

EIENSKAP	SASOL C_5 PAO	LINDE C_5 PAO	SASOL C_6 PAO	LINDE C_6 PAO	ETHYL C_{10} PAO
Visk @ -40°C	-	118808	-	78092	7796
40 $^\circ\text{C}$	45.0	47.6	51.3	43.3	30.5
100 $^\circ\text{C}$ (cSt)	6.0	6.7	6.7	6.4	5.8
Viskositeitsindeks	62	91	77	95	134

Die C_5 - en C_6 -produkte vertoon aansienlik laer viskositeitsindekse en hoër viskositeite by -40°C as die C_{10} PAO-produk, waarskynlik as gevolg van 'n hoër vertakkingsgraad. Die potensiaal vir PAOs vanuit penteen- en hekseenvoerstrome om met PAOs vanuit 1-dekeen te kompeteer, blyk op hierdie stadium skraal te wees (en was ook nie die oogmerk van die navorsingswerk nie).

3.3 DIE INVLOED VAN VOERSTROOMSAMESTELLINGEN REAKSIEKONDISIES OP PRODUKSAMESTELLING EN REAKSIEVERLOOP:

Om die invloed van verskillende reaksiekondisies en die voerstroomsamstelling op reaksieverloop en produksamstelling sinvol te kan interpreteer, moet dit met die reaksiemeganisme, algemene kinetiese skema en energie betrokke by kationiese polimerisasie in verband gebring word.

3.3.1 REAKSIEMEGANISME, ALGEMENE KINETIESE SKEMA EN ENERGIE BETROKKE BY KATIONIESE POLIMERISASIE:

Die oligomerisasie van α -olefiene m.b.v. 'n BF_3 -katalisatorsisteem word, soos reeds genoem, deur die meeste outeurs as 'n kationiese polimerisasieproses beskou⁷. Meer onlangse eksperimentele werk⁶⁴ het egter aangetoon dat die eenvoudige kationiese meganisme nie alle resultate verklaar nie. Die navorsingswerk sal in Hoofstuk 4 breedvoerig bespreek word. Op hierdie stadium is die algemeen aanvaarde meganisme egter voldoende om bepaalde resultate te interpreteer.

Die drie basiese stappe by kationiese polimerisasie naamlik inisiëring, propagering en terminering moet deurentyd in gedagte gehou word. Hierdie stappe, sowel as die algemene kinetiese skema en energie betrokke by die proses, is reeds volledig in Hoofstuk 2 (§ 2.4.3) bespreek.

3.3.2 FAKTORE WAT DIE KATIONIESE POLIMERISASIE-SISTEEM BEÏNVLOED:

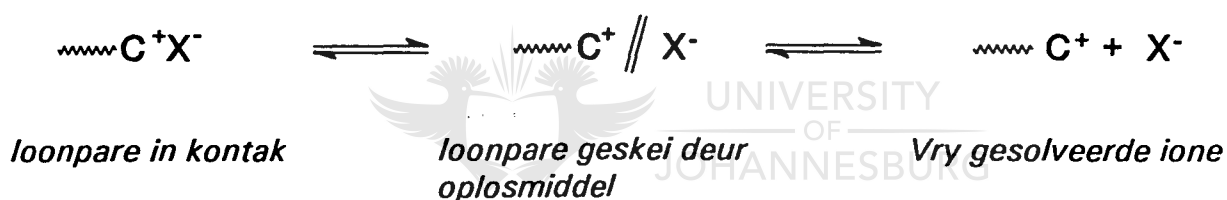
'n Kationiese polimerisasie-sisteem word hoofsaaklik deur vier faktore beïnvloed, naamlik die inisieerder, die monomeer, die oplosmiddel wat gebruik word en die temperatuur⁶⁵. 'n Vyfde faktor (gewoonlik moeilik identifiseerbaar) is die

onsuiwerhede wat in die reaksiemengsel teenwoordig is. Hierdie faktore sal nou in die lig van § 3.3.1, asook eksperimentele resultate verkry tydens die oligomerisasie van Sasol voerstrome, bespreek word.

i) Inisieerder:

Die elektrofiliese inisieerder vir kationiese polimerisasie is 'n Friedel-Crafts katalisator, in hierdie spesifieke geval BF_3 . 'n Kokatalisator (butanol, tensy anders vermeld) is as protodonor gebruik.

Die veranderlikes geassosieer met die inisieerder, is sy elektrofiliese aard, en verder ook die stabiliteit en verlatende eienskappe van die teen-ioon ("gegen"-ioon). loonpare kan op die volgende wyses met mekaar geassosieer wees²¹:



Reaksies vind vinnig plaas met sterk suur-inisieerders soos BF_3 .

Inisiëring by die kationiese polimerisasie-meganisme word voorafgegaan deur kompleksering tussen die katalisator en die kokatalisator, gevolg deur ionisering van die kompleks. Die ionisasieproses word deur die struktuur en die chemiese eienskappe van die kokatalisator beïnvloed. Die BF_3 -kompleks sal waarskynlik moeiliker met vertakte alkohole vorm vanweë steriese verhinderings. Dit word bevestig deur die oligomerisasie-eksperimente met t-BuOH en i-PrOH as kokatalisatore, waar 'n lae oligomerisasiegraad verkry is (vergeleke met n-BuOH as kokatalisator - Fig. 3.20).

Die ionisasieproses word gevolg deur 'n inisiëringsmeganisme. Die tipe kokatalisator beïnvloed die polimerisasie-snelheid omdat die aktiwiteit van die inisieërder-kompleks afhanklik is van die snelheid waarmee 'n proton na monomeer oorgedra kan word. Die beskikbaarheid van die proton sal afhang van die oplosbaarheid van die kompleks in die reaksiedium - 'n langer koolstofketting alkohol behoort dus beter oplosbaar te wees, en tot 'n hoër oligomerisasiegraad te lei. Eksperimentele resultate verkry met byvoorbeeld oktanol vs butanol as kokatalisator ondersteun hierdie stelling - die oktanol/BF₃-katalisatorkompleks lewer hoër oligomere in die oligomerisasieproduk as dié verkry met die BuOH/BF₃-katalisatorkompleks (kyk Figuur 3.20).

Wat die rol van die kokatalisator betref, moet in gedagte gehou word dat die vermoë van die alkohol om 'n proton vir kettinginisiëring beskikbaar te stel (na kompleksering met BF₃), afhanklik sal wees van die k_a -waarde van die alkohol. Die vermoë van die alkohol om die ketting te termineer deur protonabstraksie van 'n karbokation-tussenproduk sal weer afhanklik wees van die k_b -waarde van die alkohol. Alkohole met 'n hoër k_a -waarde vertoon normaalweg laer k_b -waardes byvoorbeeld n-BuOH is 'n sterker suur as s-BuOH, maar s-BuOH is 'n sterker basis as n-BuOH. Dit kan dus verwag word dat alkohole wat (tesame met BF₃) beter inisieerders van polimerisasie is, minder aktiewe kettingtermineerders sal wees. Indien so, kan verwag word dat alkohole wat die oligomerisasieproses versnel voordeliger sal wees vir die daarstelling van 'n hoër oligomerisasiegraad. Anders gestel: omsetting van monomeer na oligomere na 'n gegewe tyd behoort meer volledig te wees met 'n hoër oligomerisasiegraad as n-BuOH in plaas van s-BuOH as kokatalisator gebruik word. Hierdie afleiding word deur die eksperimentele data met bv. t-BuOH (wat 'n laer oligomerisasiegraad as byvoorbeeld n-BuOH lewer - fig.3.20) gestaaf.

Propagering vind plaas deur die addisie van 'n monomeer aan die karbokation. Dit hang in 'n groot mate van die tipe en die posisie van die teen-ioon af. Die posisie van die teen-ioon kan verander word deur die diëlektriese konstante van die

oplosmiddel te verander. Daar is egter nie tydens die oligomerisasie van die Sasol voerstrome met die invloed van oplosmiddels op die oligomerisasieproses geëksperimenteer nie ('n ekstra prosesstap om oplosmiddel te verwyder, is vanuit 'n ekonomiese oogpunt ongewens). Die aard van die teen-ioon beïnvloed ook die tempo - groter en swakker-gebonde ione (soos gevind by die oktanol/BF₃-kompleks) laat die propageringstempo (k_p) toeneem.

Terminering van die oligomerisasieproses vind op twee maniere plaas, nl:

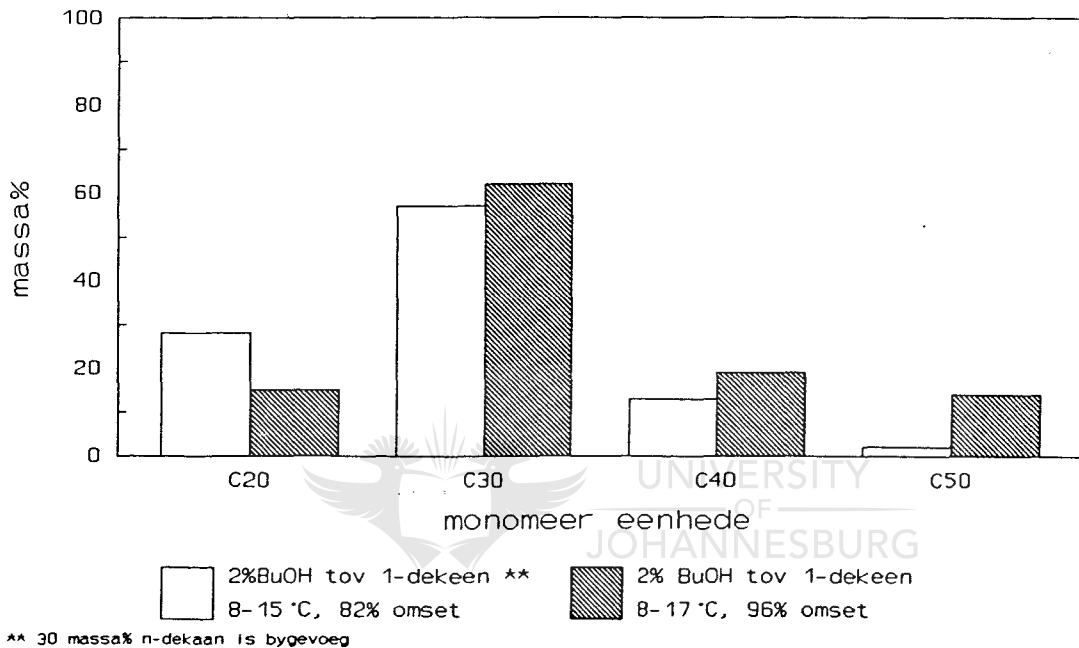
- i) kettingterminering (waterstof-ekstraksie vind vanaf die groeiende ketting plaas om die katalisator-kokatalisatorkompleks te regenerereer, met die vorming van twee onaktiewe spesies)
- ii) 'n Bimolekulêre protonoordragsreaksie van 'n karbokation (of die ooreenkomstige ionpaar) tussenproduk na 'n ongereageerde monomeer. Hier word 'n monomeer-inisieerderkompleks geheregeneer - die kinetiese ketting van die reaksie word dus nie verbreek nie.

In die lig van die kritiese afhanklikheid van die oligomerisasiegraad van α -olefiene van die aard tov die alkohol-kokatalisator, sou dit redelik wees om te aanvaar dat die grootste bron van spontane termineringsreaksies by kationiese sisteme die reaksie van die aktiewe sentrum met die teen-ioon (of deel van die teen-ioon)²¹ is. In hierdie geval sal die volgende vergelyking (kyk *Algemene kinetiese skema vir kationiese polimerisasie* - § 2.4.3, Hfst.2) ten opsigte van die voorspelling van 'n gemiddelde kettlinglengte (oligomerisasiegraad) geld:

$$x_n = v_p/v_t = (k_p/k_t)[M] \quad (3.1)$$

Daar kan verwag word dat die oligomerisasiegraad verhoog word deur 'n verhoging in die aanvangskonsentrasie van die monomeer. Hierdie voorspelling is in lyn met eksperimentele bevindings waar die produk vanuit 'n SLO 91% 1-dekeensnit 'n

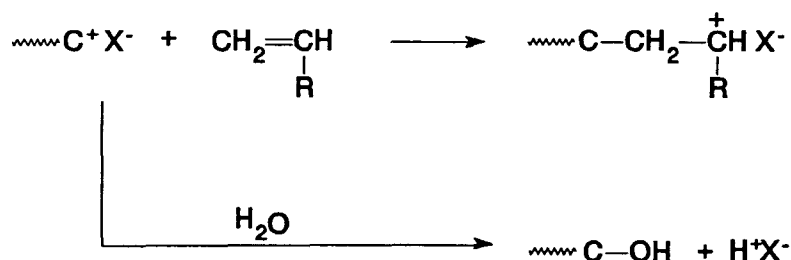
hoër oligomerisasiegraad as byvoorbeeld 'n SLO 72% 1-dekeensnit produk vertoon (kyk fig.3.5, bl. 50). 'n Verdere bevestiging is verkry deur 'n eksperiment waar 'n 77% SLO 1-dekeensnit met dekaan (30%) verdun is. Hierdie voerstroom het tydens oligomerisasie 'n produk met laer oligomerisasiegraad as die produk vanuit 'n onverdunde snit gelewer:



FIGUUR 3.32: Oligomerisasies met verdunde en onverdunde SLO-snitte

Protonoordrag deur die kokatalisator kom dikwels by kationiese sisteme voor. Die verskynsel dat kokatalisator-effektiwiteit 'n maksimum bereik indien die verhouding van kokatalisator tot katalisator verhoog word, word hierdeur verklaar. Dit gebeur dikwels dat kokatalisatore meer basies as die monomeer self is, en dus met die monomeer vir aktiewe punte kompeteer, byvoorbeeld in die geval van water:

Skema 3.2:



Terwyl die monomeer-konsentrasie dië van kokatalisator oorskadu, sal die oordrageffek van die kokatalisator klein wees. Indien die hoeveelheid ongebruikte kokatalisator beduidend raak (byvoorbeeld naby die einde van 'n reaksie, of as 'n groot hoeveelheid kokatalisator bygevoeg is), begin die oordragsreaksies opmerklik raak.

By die SLO-voerstroam is gevind dat tot by 'n kokatalisatorkonsentrasie van ± 2 massa%, 'n verhoging van konsentrasie die vorming van hoër oligomere bevoordeel (vergelyk die verhoging van een na twee massa% in Fig. 3.14). 'n Verdere verhoging in konsentrasie (na 5 massa%) het geen merkbare verskil aan die oligomerisasiegraad veroorsaak nie.

ii) Monomeer:

Die graad van polimerisasie en opbrengs van die polimerisasie reaksie hang grootliks van die teenwoordigheid / afwesigheid van kettingdraers af. Goeie omsettings en 'n hoë oligomerisasiegraad vereis dus dat kettingdraers voortdurend teenwoordig moet wees. Die stabiliteit van hierdie spesies is van 'n groot verskeidenheid faktore afhanklik, maar veral van die struktuur van die monomeer (en die struktuur en chemiese eienskappe van die inisieerder - soos reeds bespreek).

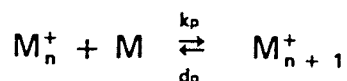
Indien die entalpieë vir protonering en propagering vir die polimerisasie van eteen, propeen en i-buteen bereken word, behoort eteen makliker as propeen, en lg. makliker as i-buteen te polimeriseer⁶⁵. Die teenoorgestelde word egter waargeneem. Eteen en propeen lewer slegs komplekse mengsels van oligomere vanweë die feit dat die karbokatioon wat vorm (die primêre produk van inisiëring) té reaktief is, en nie beheer kan word vir normale propagering nie. Die stabiliserings- en steriese effekte van die twee metielgroepe by i-buteen maak propagering die energetiesvoordeligste reaksie vir die ooreenstemmende katioon. Hoër lede van die alifatiese olefiengroep oligomeriseer/polimeriseer via isomerisasie. 1,2-Digesubstitueerde en trigesubstitueerde olefiene gee 'n meer gekontroleerde en beheerbare inisiëring, maar steriese verhinderende bevoordeel oordrag bõ propagering. Die gevolg van hierdie verskynsel is lae DP's ("degree of polymerisation"). Dit bied 'n moontlike verklaring vir die waarneming dat die SLO-voerstroom, wat 'n hoër konsentrasie van vertakte olefiene bevat, tot 'n laer oligomerisatiegraad aanleiding gee. Dit volg duidelik uit Figuur 3.3, waar kommersiële 1-dekeen tydens oligomerisasie met heelwat minder kokatalisator, by dieselfde reaksietemperatuur as die SLO-voerstroom, hoër oligomere vorm.

iii) Temperatuur:

Temperatuur beïnvloed opbrengste, graad van polimerisasie, reaksiesnelhede en nuwe-reaksies by kationiese polimerisasiereaksies.

Opbrengste: Twee faktore wat opbrengs beïnvloed, kan d.m.v. 'n temperatuurverandering verander word. Die eerste faktor is termodinamies van aard, en betrek die propagerings/depropagerings-ewewig⁶⁵:

Skema 3.3:



Dit is duidelik dat hoë opbrengste slegs verkry word indien die ewewig sterk na regs verskuif is. Hierdie vereiste impliseer dat die reaksietemperatuur heelwat laer as die sogenaamde plafon-temperatuur T_c ("ceiling temperature" - dit wil sê daardie spesifieke temperatuur vir 'n gegewe oplosmiddel en monomeer waarbo die vorming van langketting polimere nie plaasvind nie^{35,66}) van die betrokke monomeer moet wees. Dit is veral van toepassing by swaar-gesubstitueerde π -skenkende monomere. Vir hierdie monomere word hoë opbrengste slegs verkry indien by temperature laer as die plafon-temperatuur gewerk word. Hierdie verskynsel is belangrik waar polimerisasie van die monomeer tot 'n hoë-molekulêre gewig polimeriese produk moet lei, maar dieselfde logika kan ook by oligomerisasie-resultate gebruik word. 'n Sogenaamde plafontemperatuur word nie as 'n absolute waarde by die oligomerisasieproses gedefinieer nie, maar dit is duidelik dat, tydens oligomerisasie van die SLO-voerstream, 'n verhoging van temperatuur (0°C - 70°C) 'n verlaagde omset tot gevolg gehad het (kyk Fig. 3.7, bl. 55).

Die tweede faktor behels kettingverbrekende reaksies wat die inisieerder deaktiveer voordat die monomeer volledig gepolariseer is. Indien die aktiveringsenergie vir sodanige reaksies hoër as dié van propagering is, sal 'n verlaging in temperatuur waarskynlik propagering bevoordeel, en opbrengste verhoog. 'n Verlaging in opbrengs is egter ook waargeneem indien die temperatuur vanaf 8°C na 0°C verlaag is. Dit kan waarskynlik verklaar word deur in ag te neem dat by beide reaksies, 'n reaksietyd van drie uur toegelaat is. By die laer temperatuur sou 'n langer reaksietyd moontlik tot dieselfde, of selfs 'n hoër omsetting kon lei.

Graad van polimerisasie: Termodinamiese oorwegings, soos hierbo by opbrengs bespreek, is ook van toepassing op die molekulêre massa van produkte wat tydens polimerisasie vorm. In die algemeen sal laer temperature dus die vorming van produkte met hoë molekulêre gewig bevoordeel. Hierdie bewering word bevestig deur die resultate verkry met die oligomerisasie van SLO-voerstream, waar die oligomerisasiëgraad by 'n reaksietemperatuur van 8°C heelwat hoër as die oligomerisasiëgraad by 70°C is (vergelyk byvoorbeeld die C_{50} -opbrengs van 14%

by die lae temperatuur, teenoor 2% by die hoë temperatuur - Figuur 3.7, bl. 55).

Reaksiesnelhede: Die diëlektriese konstante van die meeste vloeistowwe verhoog indien die temperatuur verlaag, met die gevolg dat die verhouding [ongepaarde ione]/[gepaarde ione] toeneem met afkoeling, en dus die tempo van propagering laat verhoog. Die reaksiesnelheid tydens die oligomerisasie van SLO-voerstroom het egter met laer temperature verlaag. Die eksperimentele data voorgestel in Figure 3.10 en 3.11 toon dat die finale oligomeerverspreiding by die lae temperatuur (0°C) na ongeveer 80 minute bereik word, teenoor \pm 60 minute by die hoër temperatuur (20°C). Die aard van die SLO-voerstroominhoud (o.a. vertakte olefiene, aromate en paraffiene) kan moontlik hiervoor verantwoordelik wees.

iv) Oplosmiddel:

Die rol van die oplosmiddel word bepaal deur sy polariteit en moontlike spesifieke solverings-eienskappe⁶⁵.

Inerte oplosmiddels bv. pentaan, heksaan of heptaan, wat maklik van 1-dekeen geskei kan word, word somtyds in hoeveelhede van tot 50% by die oligomerisasie-voerstroom gevoeg. Die doel hiervan is moontlik om die oligomerisasiegraad van die eindproduk te manipuleer. Vanuit 'n ekonomiese oogpunt is dit egter onwenslik vanweë die ekstra skeidingstap wat uiteindelik benodig word.

In die geval van SLO-voerstroom is dekaan in redelike hoeveelhede teenwoordig. Dit het 'n lae diëlektriese konstante, en word as nie-polêr beskou, met baie min impak op die reaksieverloop. Dit is inert en sal nie aan die oligomerisasie-reaksie deelneem nie, maar hou egter kinetiese implikasies vir die proses in. Verdunning vertraag die oligomerisasie-proses - tydens 'n kontrole-eksperiment waartydens kommersiële 1-dekeen met 30% dekaan verdun is, is die omsetting en oligomerisasiegraad laer indien die reaksie op dieselfde tyd getermineer word as 'n

onverdunde 1-dekeen oligomerisasie-eksperiment (kyk Fig. 3.32).

v) Onsuiwerhede:

Die tipe en konsentrasie van kontaminante tydens kationiese polimerisasie is 'n belangrike veranderlike. Onsuiwerhede met 'n nukleofiliese aard kan kationiese polimerisasiereaksies drasties beïnvloed, en verminder reaksiebeheer. Hierdie onsuiwerhede kan as kettingoordrags- of termineringsagente optree. In die geval van SLO kan die inherente oksigenate en aromate, sowel as die vertakte/interne/sikliese olefiene as sogenaamde "kontaminante" beskou word⁶⁵:

Oksigenaatinhoud:

Dit is duidelik dat die inherente oksigenate van die SLO-voerstroom 'n belangrike rol speel om die uiteindelijke oligomeerverspreiding (en dus ook produkeienskappe) te bepaal. Die MeOH/H₂O-was verwyder nie alle oksigenate nie - 2-oktanoon is bv. nog in 'n hoeveelheid van $\pm 2\%$ teenwoordig (kyk Tabel 5.10, bl. 135). Ketone word in die literatuur beskryf as verbindings wat 'n laer graad van oligomerisasie kan veroorsaak - dit kan stabiele komplekse met die reaksie-inisieerder vorm, en sodoende reaksievoortgang strem. Die oktanoon kan dus moontlik deel van die oorsaak wees waarom 'n hoër konsentrasie kokatalisator en laer temperatuur benodig word om produkte met 'n hoër oligomerisasiegraad daar te stel. Hoë konsentrasies aan swaarder oligomere word met gemak met minder drastiese kondisies (0.5% teenoor 2% kokatalisator by SLO-voerstroom, en 23°C teenoor 8°C) tydens kommersiële 1-dekeen oligomerisasies daargestel .

'n Meer effektiewe ekstraksieproses vir volledige oksigenaatverwydering behoort die probleem op te los, en belowende resultate is met 'n asetonitriël/H₂O-was verkry. Die navorsingswerk val egter buite die omvang van hierdie studie.

Vertakte olefieninhoud:

Olefiene wat alfa-vertak is, onderdruk die vorming van hoë molekulêre gewig produkte tot 'n groot mate. Hierdie verbindings tree nie noodwendig as termineerders op nie, maar speel 'n rol in oordragsreaksies. Die oordragsaktiwiteit is waarskynlik die gevolg van die feit dat hierdie olefiene in die polimeerkettings geïnkorporeer kan word, en sodoende sterries-verhinderde minder reaktiewe tersiêre karbokatione vorm. Die invloed van vertakking / posisie van die dubbelbinding in die voerstroom op die oligomerisasie-proses, is breedvoerig in Hoofstuk 2 bespreek (kyk § 2.4.3).

Weens tekortkominge in huidige analitiese prosedures was dit ongelukkig nie moontlik om die tipe vertakkings in die voerstroom te identifiseer nie. Dit is egter duidelik dat vertakking die fisiese eienskappe van PAO-produkte negatief beïnvloed. Indien 'n $\pm 26\%$ 1-dekeen SLO-snit ($\pm 22\%$ "ander-as- α " olefieninhoud - kyk Tabel 5.4, bl. 129) se produkeienskappe met dié van die 77% 1-dekeen SLO-snit ($\pm 9\%$ "ander-as- α -olefieninhoud - kyk Tabel 5.10, bl. 134) vergelyk word, vertoon die wye C₁₀-snit 'n viskositeit by 40°C wat bykans twee keer dié van die nouer C₁₀-snit is (76 cSt teenoor 36 cSt, vergelyk Tabel 5.7, bl. 132 en Tabel 5.40, bl. 151). Die viskositeitsindeks is ook opmerklik laer (82 teenoor 130).

'n Langer koolstofketting-molekuul, soos 1-dekeen (selfs met vertakking) lewer beter PAO-produkte as korter koolstofketting-molekule, soos 1-penteen en 1-hekseen. Dit volg duidelik uit Tabel 5.45 (bl. 157) waar byvoorbeeld C₃₀-oligomere vanuit 1-hekseen 'n viskositeit van 25.8 cSt, vanuit i-hekseen 49.7 cSt, en vanuit SLO C₁₀ 15.9 cSt, by 40°C vertoon. Hierdie resultate bevestig literatuurinligting dat, hoe langer die koolstofketting van die monomeer, hoe minder sigbaar die invloed van vertakking en die posisie van die dubbelbinding word (kyk § 2.4.3, Hfst. 2).

elemente bestaan. In die SLO-geval het suiwerheid van voerstroom, tipe en konsentrasie kokatalisator asook reaksietemperatuur 'n bepalende rol gespeel in die kwaliteit van die uiteindelijke PAO-produk.

3.4 EKONOMIESE OORWEGINGS RAKENDE DIE OLIGOMERISASIEPROSES:

3.4.1 DISTILLASIE VAN SLO-SNITTE:

Die rede vir 'n omvattende ondersoek na die benutting van 'n verskeidenheid van Sasol-voerstroomsnitte vir PAO-vervaardiging, is die potensiële waarde van die groot volume beskikbare voerstroom vir die ekonomiese vervaardiging van PAOs. Hoe wyer die snit, hoe groter die volume voerstroom beskikbaar vir oligomerisasie. Daar is egter duidelik 'n afsnypunt waar die kwaliteit van die smeerolies nie meer aan PAO-standaarde voldoen nie. 'n Definitiewe moontlikheid om die beskikbare voerstroom-volume te vergroot, is die vermenging van twee of meer nou α -olefiensnitte nà distillasie (byvoorbeeld 'n nou C₁₀- en C₁₁-snit). Distillasie van die PAO-produk vanuit sodanige voerstroom behoort snitte te lewer wat steeds aan PAO-vereistes voldoen.

'n Onlangse BP-patent⁶⁹ beweer bv dat 'n wye α -olefienvoerstroom bestaande uit C₅ - C₂₀ 'n smeerolie-produk met 'n VI van minstens 120, en 'n gietpunt kleiner as -45°C kan lewer. Geen inligting van ander fisiese eienskappe van die produk word egter verskaf nie, en daar bestaan dus vrae rondom eienskappe soos o.a. vlugtigheid en flitspunte.

3.4.2 HERSIRKULASIE VAN UITGANGSTOWWE:

Vanuit 'n ekonomiese oogpunt is dit voordelig om die katalisatorkompleks so volledig moontlik vir hergebruik te herwin, en om ongereageerde monomeer (asook oligomere wat moontlik ongewens vir die spesifieke aanwending is) na bruikbare, bemerkbare produkte om te skakel.

i) BF_3 :

Dit is moontlik om die BF_3/BuOH -kompleks en vry BF_3 effektief te herwin vir hergebruik⁷⁰. Die herwinningsproses behels dat die katalisatorkompleks toegelaat word om vanuit die reaksiemengsel uit te sak. Vry BF_3 word vanuit die reaksiemengsel verwyder deur die mengsel in teenwoordigheid van 'n hoogkokende oplosmiddel soos iso-oktaan onder totale reflux te verhit. ('n Klein hoeveelheid "vars" kokatalisator en ekstra BF_3 sal egter telkens bygevoeg moet word indien onsuiverhede, soos lae konsentrasies van oksigene, steeds in die voerstroom voorkom). In hierdie opsig is die BF_3 -katalisator dus meer ekonomies as ander katalisatorsisteme wat tydens die oligomerisasie-proses vernietig word (of nie effektief herwin kan word nie).

ii) Ongereageerde monomeer:

Dit volg vanuit literatuurinligting⁷¹ dat dit nie wenslik is om ongereageerde 1-dekeen te hersirkuleer nie, aangesien die monomeer tydens die oligomerisasie-proses isomerisasie ondergaan. Dit is voorheen genoem dat interne en vertakte olefiene die produkeienskappe van PAO-produkte nadelig beïnvloed.

Indien oligomerisasie onder optimum kondisies uitgevoer word, is opbrengste egter hoog, en monomeer-verliese weens swak omsettings tot 'n minimum beperk.

3.4.3 SUIWERINGSPROSESSE:

Dit is voor die handliggend dat suiweringsprosesse soos oksigenaatverwydering en die ureumproses vir die verwydering van vertakte verbindings definitiewe koste-implikasies het. Vir effektiewe reaksiebeheer is die verwydering van die groot hoeveelheid oksigenate teenwoordig in die SLO-voerstroom onontbeerlik. Vanweë aseotroopvorming is dit onmoontlik om van hierdie verbindings met behulp van 'n distillasiestap ontslae te raak, en 'n ekstraksieproses is dus onvermydelik. Die asetonitriël/H₂O-ekstraksieproses is 'n goeie keuse, aangesien alle oksigenate en die meeste van die aromate wat in die voerstroom teenwoordig is hierdeur effektief verwyder word. (Soos reeds genoem, val hierdie navorsingswerk egter buite die omvang van hierdie studie).

Die resultate wat verkry is dui daarop dat dit moontlik is om PAOs wat grootliks aan algemene PAO-vereistes voldoen, vanuit 'n nou SLO-distillasiesnit te vervaardig. Die ureumproses om vertakte verbindings te verwyder is dus nie absoluut noodsaaklik nie, aangesien 'n klein hoeveelheid vertakking in die voerstroom tog deur die oligomerisasieproses met BF₃ getolereer kan word. Die keuse van suiweringsprosesse sal egter afhang van die spesifieke vereistes gestel vir, en die toepassingsveld van die PAOs wat vervaardig moet word.

3.5 SAMEVATTENDE VERGELYKING VAN SASOL-PRODUKTE / PROSESSE MET KOMMERSIËLE PRODUK / PROSES - GEVOLGTREKKING

Kommersiële PAO-produkte in die 2 - 10 cSt viskositeitsgebied word hoofsaaklik vanuit suiwer 1-dekeen voerstroom met 'n BF₃/BuOH-katalisatorsisteem vervaardig. Kokatalisatorkonsentrasies benodig is laag en die reaksie vind by kamertemperatuur plaas. Die BF₃-katalisatorsisteem lewer 'n hoë opbrengs aan trimeer. Faktore wat

oligomerisasiegraad, omsetting en produkkwaliteit beïnvloed, is monomeersuiwerheid, struktuur van monomeer, struktuur en konsentrasie van kokatalisator en temperatuur van die reaksie. Dit is moontlik om deur middel van variasie van reaksiekondisies die oligomerisasiegraad te beheer. Die resultate verkry deur die manipulasie van kondisies kan as volg saamgevat word: hoër temperature lewer 'n laer oligomerisasiegraad; langer reaksietye verhoog opbrengs, maar kan sekondêre reaksies bevoordeel; 'n hoër konsentrasie aan kokatalisator kan (tot op 'n bepaalde punt) die oligomerisasiegraad verhoog, en kokatalisatore met 'n onvertakte, lang C-ketting struktuur verhoog die opbrengs aan hoër oligomere. Die produk vanuit suiwer 1-dekeen vertoon goeie viskositeits/temperatuurgedrag, d.w.s. dit behou sy goeie eienskappe oor 'n wye temperatuurgebied en beskik dus oor 'n hoë viskositeitsindeks. Dit het verder 'n lae gietpunt en vlugtigheid, en 'n hoë flitspunt en oksidasie-stabiliteit.

'n Wye spektrum PAO-produkte is vanuit Sasol-voerstrome met 'n BF_3/BuOH -katalisatorsisteem vervaardig. Die samestelling van die voerstrome is geweldig kompleks - tot so 'n mate dat analyses om die detail-inhoud van die voerstrome op te klaar, onvolledige inligting vanweë tekortkominge in analitiese tegnieke verskaf. Ten spyte hiervan is oksigenate, aromate en "ander-as-alfa"-olefiene (vertakte, interne en sikliese olefiene) as probleemkomponente geïdentifiseer. Hierdie verbindings het tot vroeë terminering van oligomerisasie gelei, en in die teenwoordigheid van die BF_3 -katalisatorsisteem selfs tot inbouing van ongewenste verbindings. Die SLO-produk se viskositeitseienskappe was onaanvaarbaar swak. Dieselfde reaksiekondisies wat by kommersiële 1-dekeen 'n goeie PAO-produk gelewer het, het met SLO-voerstrome oligomerisasie-produkte met swak omsettings, lae oligomerisasiegraad en slegte PAO-eienskappe (swak viskositeits/temperatuurgedrag) gelewer. Dit was moontlik om deur middel van die manipulasie van reaksiekondisies die oligomerisasiegraad en omsetting te verander: laer reaksietemperature, hoër kokatalisator-konsentrasies en lang reaksietye het die probleem opgelos. Dieselfde veralgemenings wat by 1-dekeen oligomerisasies t.o.v. variërende reaksiekondisies gegeld het, is ook by die SLO-voerstroom waargeneem.

Sekondêre reaksies van oligomere met mekaar is egter nie duidelik waargeneem nie, waarskynlik as gevolg van die vertakte aard van die SLO-oligomere (en moontlik die lae temperatuur waarby die reaksies uitgevoer is). Die meer "drastiese" reaksiekondisies wat met SLO-voerstroom gebruik is (hoë kokatalisatorkonsentrasies en lang reaksietye), tesame met die oorspronklike inhoud van die SLO-voerstroom, kon moontlik tot 'n produk met 'n hoër graad van vertakking / isomere bydra. Die SLO-produkkwaliteit was steeds onaanvaarbaar laag. Bepaalde suiweringsprosesse is gebruik om die teenwoordigheid van "onsuiwerhede" in die SLO-voerstroom te verlaag. Verskillende suiwerheid voerstrome het produkte oor 'n wye kwaliteitspektrum gelewer. 'n Spesifieke suiwerheid voerstroom ($\pm 77\%$ 1-dekeeninhoud) het produkte met goeie viskositeits/temperatuurgedrag, hoë viskositeitsindekse, lae gietpunte, hoë vlugtigheid en oksidasiestabiliteite daar gestel.

Suksesvolle PAO-produkte, wat grootliks met kommersiële PAO-produkte ooreenstem, is dus deur middel van voerstromsuiwering en manipulasie van reaksiekondisies op 'n ekonomiese wyse vanuit Sasol-voerstromen vervaardig.

Hoofstuk 4:

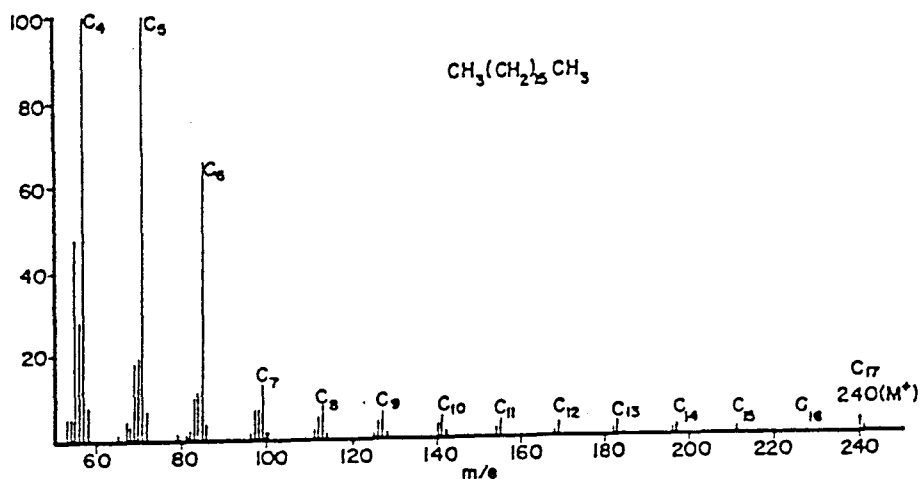
ISOMEERSTRUKTURE VAN ALFA-OLEFIEN OLIGOMERE

4.1 INLEIDING

Daar is in vorige hoofstukke hoofsaaklik gekonsentreer op die invloed van verskeie faktore op die graad van oligomerisasie, en nie op die spesifieke struktuur van oligomere nie. GC-analises van oligomeerfraksies het duidelik aangedui dat daar in die gebied van 'n spesifieke oligomeer (byvoorbeeld C_{20} of C_{30}) 'n groot getal isomere voorkom - heelwat meer as waarvoor voorsiening gemaak word op grond van die klassieke kationiese polimerisasie-meganisme. Hierdie verskynsel is in diepte met behulp van GC-MS ondersoek.

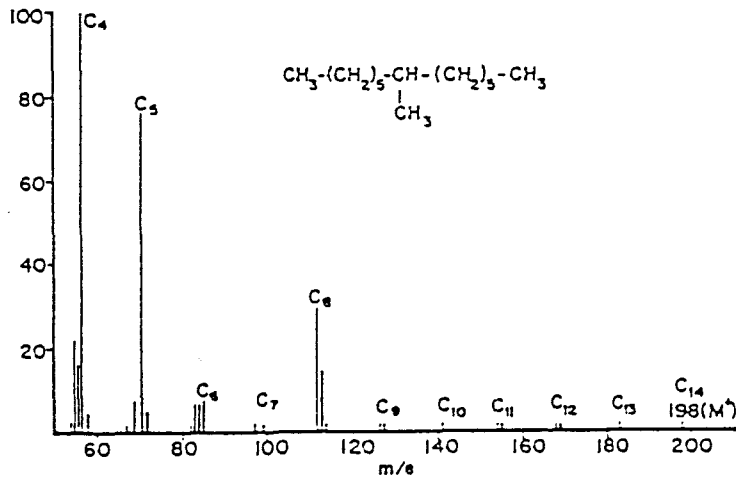
4.2 MASSASPEKTRA VAN ALIFATIESE KOOLWATERSTOWWE⁷²

Die massaspektra van versadigde, onvertakte koolwaterstowwe (alkane), verkry met 'n verhitte inlaatsisteen en die konvensionele 70 eV ioniseringsenergie, is eenvoudig en karakteristiek. Piekroepe (14 massa-eenhede intervale - ooreenstemmend aan 'n verskil van CH_2) met die C_nH_{2n+1} ioon as die hoofspesie per groep (C_nH_{2n+1} , C_nH_{2n} , C_nH_{2n-1} , C_nH_{2n-2}), toon 'n konstante afname met toename in n . 'n Tipiese spektrum is diè van heptadekaan ($n-C_{17}H_{36}$) - voorgestel in Figuur 4.1:



FIGUUR 4.1: Massaspektrum van heptadekaän

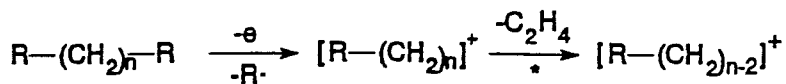
Vertakking veroorsaak 'n skerp afwyking van hierdie kurwe, agv die hoër stabiliteit van 'n sekondêre teenoor 'n primêre karboniumioon. Die tipiese gedrag van 'n vertakte koolwaterstof volg duidelik uit die spektrum van 7-metieltridekaän (Figuur 4.2). Die C_8 -fragment vertoon prominent relatief tot die C_7 - en C_9 -buurgroepe. Hierdie waarneming verskaf 'n gerieflike metode om die punt van vertakking by groter koolwaterstowwe te bepaal ('n moeilike taak om op klein skaal dmv chemiese metodes te bewerkstellig).



FIGUUR 4.2: Massaspektrum van 7-metieltridekaan

Die relatiewe eenvoudige massaspektrum van reguitketting paraffiene (Figuur 4.1) dui daarop dat die belangrikste fragmentasie-prosesse uit eenvoudige koolstof-koolstofbinding splyting bestaan. Hierdie aanname word ondersteun deur die feit dat daar geen punt vir ladingstabilisering op die ketting bestaan wat 'n spesifieke splyting sou bevoordeel nie. Die moontlikheid vir splyting is dus vir alle koolstofbindings dieselfde. Die voorkoms van lae-massa alkielione kan dan verklaar word dmv die verdere ontbinding van die hoër massa spesies deur die vorming van olefien (of sikloalkaan) neutrale molekule, soos bevestig word deur die waarneming van ooreenstemmende metastabiele pieke.

SKEMA 4.1:



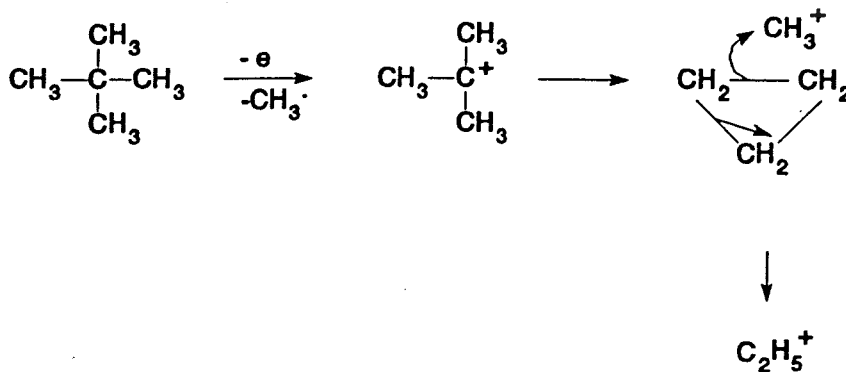
Indien hierdie voorstelling korrek is, behoort dit moontlik te wees om hierdie ontbindingsreaksies te verhoed deur die ioniseringsenergie te verlaag. Dit is bv moontlik om dmv 'n gelyktydige verlaging in elektronspanning en afkoeling van die

ioonbron na 70°C , 'n massaspektrum van n-dokosaan ($\text{C}_{22}\text{H}_{46}$) te verkry waar die molekulêre ioon die volopste spesie is. Alle alkiel-fragmentpieke het in hierdie geval ongeveer dieselfde intensiteit vertoon.

Dit is nodig om die ioonbron af te koel, aangesien die oormaat energie wat na die koolwaterstofmolekule oorgedra word (deur kontak met die verhitte wand van die reservoir en bron), in dieselfde orde grootte as die oormaat energie bò die verskyningspotensiaal is (wat deur die 70 eV elektronstraal oorgedra word). Indien die energie van laasgenoemde verlaag word, sal die volgorde van fragmentasie nie onderdruk word nie.

Die vermoë van koolwaterstowwe om beduidende herrangskikking nà ionisasie te ondergaan (deur isotoopstudies bevestig), word duidelik deur die optrede van neopentaan in Skema 4.2 geïllustreer. Dit bemoeilik natuurlik die interpretasie van die fragmentasiepatrone van koolwaterstowwe.

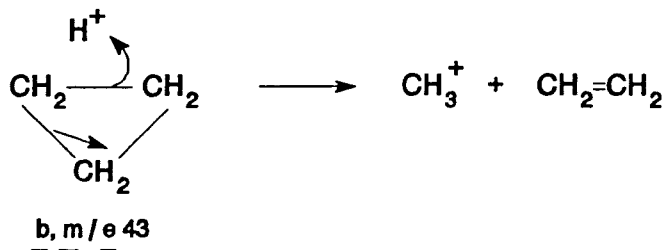
SKEMA 4.2:



Teenstrydighede in die potensiale van die C_3H_7^+ -ione (gewoonlik geformuleer as propiel- of isopropiel-spesies) wat in groot hoeveelhede vanaf ongeveer alle groter koolwaterstowwe geproduseer word, kan op soortgelyke wyse verklaar word deur

dit toe te skryf aan die struktuur van 'n geprotoneerde siklopropaan (**b**). Verdere ontbinding van **b** deur uitsplyting van etileen lei tot 'n metiel-ioon. Die simmetrie van **b** verklaar die vorming van metiel-ione afkomstig vanaf sentrale koolstowwe van gemerkte propane en butane, hoewel metiel-ioonvorming deur eenvoudige binding-splyting in die molekulêre ioon beslis 'n kompeterende proses is.

SKEMA 4.3:

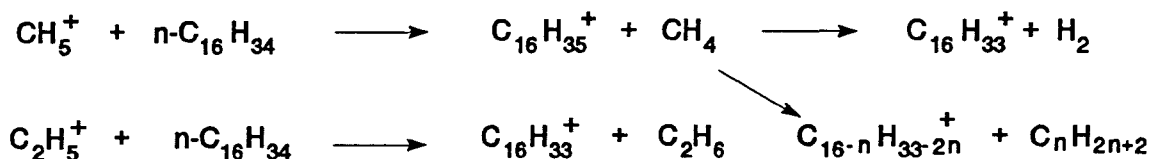


Herrangskikkingsprosesse kom veral voor indien die molekulêre ioon oor 'n groot hoeveelheid ekstra vibrasie-energie beskik; dit word minder belangrik indien die ionisasie-energie of termiese opwekking (of beide) verminder word. Heelwat meer eksperimentele werk sal egter gedoen moet word om die fragmentasie-prosesse en hul energie-vereistes volkome te verklaar.

Daar bestaan ook ander metodes as elektronbombardering om positiewe ione te produseer. Veld-ionisasie (d.w.s. die verwydering van 'n elektron deur die aksie van 'n sterk elektrostatische veld) het die vorming van heelwat molekulêre en 'n paar fragment-ione tot gevolg, en kan dus suksesvol vir mengsels gebruik word.

By chemiese ionisasie word die verbinding wat ondersoek word, met 'n groot oormaat metaan in die ioonbron geplaas, sodat slegs die metaan aan elektron-impak ionisasie en gevolglike ontbinding blootgestel is. Die ione wat vorm (CH_4^+ , CH_3^+ ens) reageer met neutrale metaan-molekule om veral CH_5^+ en C_2H_5^+ te vorm. Hierdie ione is sterk Lewissure, en reageer met 'n alkaanmolekule op verskillende maniere (kyk Skema 4.4).

SKEMA 4.4:



In ooreenstemming met hierdie skema sal 'n koolwaterstof soos n-heksadekaan ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$) nie 'n molekulêre ion lewer nie, maar 36% van die totale ionisasie word deur $\text{C}_{16}\text{H}_3^+$ gedra. Die res word hoofsaaklik oor die verskillende alkiel-ione versprei (met 'n effense voorkeur vir kleiner ione). Ander spesies (alkeen en alkeniel-ione) kom in lae hoeveelhede voor). By vertakte alkane vind vorming van alkiel-ione verkieslik deur verbreking van bindings by die middelpunt van die vertakking voor, soos by elektron-impak ionisasie.

4.3 MASSASPEKTRA VAN 1-HEKSEEN DIMEERFRAKSIES

Aangesien die onderskeie oligomeerfraksies van SLO C_{10} -oligomere geweldig kompleks op hoë-temperatuur gaschromatogramme vertoon, is besluit om ondersoek in te stel na die eenvoudiger strukture van isomere in die gehidrogeneerde dimeerfraksie van PAOs berei vanuit suiwer 1-hekseen.

4.3.1 ANALISES MBV 'n HP GC-MASSASPEKTROMETER (KWADROPOOL)

Die resultate wat verkry is met Hewlett Packard GC-MS analyses rakende die molekulêre massas en fragmentasiespektra van die dimeerfraksie vanaf 1-hekseen, het bevestiging vir die inligting bespreek in §4.2 verleen. Die molekulêre massas van langketting alkane kan selde m.b.v. massaspektrometrie onder standaard kondisies (ten opsigte van 'n brontemperatuur van $\pm 175^\circ\text{C}$ en elektron-

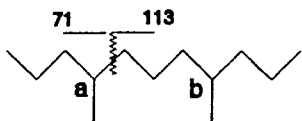
vermenigvuldigingspanning (detektorspanning) van 1800 mV) waargeneem word.

Hoë-temperatuur gaschromatogramme van die gehidrogeneerde oligomerisasieprodukt van 1-hekseen, word in Aanhangsel A, Figure A.1 en A.2 (bl. 167 en bl. 168 onderskeidelik) weergegee. Dit is duidelik dat die onderskeie oligomeerfraksies baie kompleks is.

Geen moederione kon waargeneem word nie. Die pieke in Figuur A.2 genummer van 1 - 6 het min met ander pieke ooreenstem, en die mees waarskynlike databasis-identifikasies word in Figure A.3 - A.8 (Aanhangsel A) weergegee (die boonste massaspektrum is dié van die C₁₂-isomeer van die C₁₂-oligomeerfraksie; die middelste spektrum is die spesifieke verbinding geselekteer van die databasis as die mees waarskynlike verklaring van die spektrum, en die onderste deel van die figuur is 'n voorstelling van laasgenoemde verbinding).

Volgens die databasis-identifikasies (soos voorgestel in Figure A.3 - A.8) wil dit voorkom asof die sogenaamde "C₁₂-dimeerfraksie" nie slegs uit C₁₂-isomere bestaan nie, maar ook uit C₁₁- en C₁₃-isomere - 'n moeilik verklaarbare verskynsel.

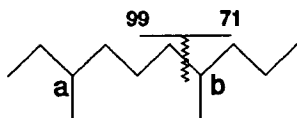
Dit is duidelik dat daar beperkings in die inligting van die databasis bestaan. Neem bv. pieknr 6 (Figuur A.8). Die koolstofskelet van die databasis-identifikasie (4,8-dimetiëlundekaán) word in Figuur 4.3 voorgestel:



FIGUUR 4.3: Koolstofskelet van 4,8-dimetiëlundekaán

'n Molekulêre massa van 184 is veronderstel om 4,8-dimetiëlundekaán (dit wil sê 'n C₁₁-isomeer) te lewer. Fragmentasie by die vertakkingspunt (soos aangedui op die koolstofskelet in Figuur 4.3) sou 'n fragment $184 - 71 = 113$ lewer, wat bevestig word in die massaspektrum.

'n Ander moontlike identifikasie sou egter 'n C₁₂-isomeer soos 3,7-dimetieldekaan kon wees:



FIGUUR 4.4: Koolstofskelet van 3,7-dimetieldekaan

3,7-dimetieldekaan het 'n molekulêre massa van 170. 'n Waarskynlike fragmentasie word aangetoon in Figuur 4.4, wat ook sou lei tot 'n verlies van 71. 'n Massa van 99 word ooreenkomstig waargeneem in die massaspektrum (kyk Figuur A.8).

Daar kan dus nie met hierdie spesifieke GC-MS-analises en databasis-identifikasies bo alle twyfel afleidings oor die molekulêre massas van die isomere vanuit die "C₁₂-dimeerfraksie" gemaak word nie.



4.3.2 ANALISES MBV 'n VARIAN SATURN-3 GC-MASSASPEKTROMETER (IOONVAL)

Ondersoeke met 'n Varian Saturn-3 GC-MS instrument het die veralgemenings in 4.3.1 bevestig. 'n Verandering van ionisasietegte van ionisasie deur elektronimpak na chemiese ionisasie het nie die probleem opgelos nie. 'n Verlaging in die brontemperatuur (tot 70 °C) sowel as in die ionisasiepotensiaal van die ioonbron (tot 50 eV) het vir die eerste keer massaspektra gelewer wat 'n duidelike aanduiding verskaf het van die molekulêre massas van alkane met kettinglengtes van tot twintig koolstofatome. In hierdie massaspektra is die molekulêre ioon egter altyd vergesel van $m^+ - 1$, $m^+ - 2$ en $m^+ - 3$ fragmentione. In baie gevalle was die intensiteite van een of almal van hierdie ione wat ontstaan deur die verlies van waterstofatome uit die moederioon groter as diè van die moederioon. 'n Verdere verskil van hierdie massaspektra in vergelyking met diè wat met standaardkondisies

verkry word, was dat die fragmentione ook vergesel word van sterk pieke wat ontstaan deur die verdere verliese van een of meer waterstowwe uit die "normale" fragmentione. Hierdie pieke met laer massa kom ook in standaardspektra voor, maar met laer intensiteite. Dit is dus duidelik dat fragmentasie by laer temperature tot 'n groter mate ontstaan deur breking van C-H bindings, in vergelyking met die breking van C-C bindings wat die fragmentasie by hoër brontemperature domineer. Afgesien van hierdie verskille is die fragmentione wat by lae temperatuur verkry word dieselfde as diè wat by 'n hoër temperatuur ontstaan. Die krakingspatroon by lae temperatuur is dus vergelykbaar met diè by hoë temperatuur en word op dieselfde wyse deur die struktuur van die alkaan bepaal. Die opneem van spektra by lae brontemperatuur het dus die voordeel dat dit 'n aanduiding van die molekulêre massa gee, tesame met 'n (minstens gedeeltelik) interpreteerbare krakingspatroon.

Die massaspektra van 'n groot verskeidenheid van C_{12} -alkaan isomere is vervolgens by 'n lae brontemperatuur opgeneem, onder andere die volgende:

3-metielundekaan

2-metielundekaan

dodekaan

(Figuur A.9, Aanhangsel A)

4-metielundekaan

5-metielundekaan

3,6-dimetieldekaan

(Figuur A.10, Aanhangsel A)

3,8-dimetieldekaan

5,6-dimetieldekaan

2,2-dimetieldekaan

2,3-dimetieldekaan

2,4-dimetieldekaan

2,5-dimetieldekaan

2,9-dimetieldekaan

3,4-dimetieldekaan

(Figuur A.11, Aanhangsel A)

3-etiesel-2,7-dimetieseloktaan
2,2,4,6,6-pentametieselheptaan
2,2,7,7-tetrametieseloktaan

Die volgende veralgemenings kan uit die data gemaak word:

- 1) Elke isomeer lewer 'n unieke en karakteristieke massaspektrum (vergelyk databasisvoorbeelde in Figure A.3 - A.8).
- 2) Vertakkingspunte word aangedui deur 'n beduidende verandering in die relatiewe intensiteite van fragmentasie as gevolg van voorkeurkraking by 'n vertakkingspunt.

Voorbeeld: In die spektrum van dodekaan (Figuur A.9) is daar 'n konstante toename in intensiteite van die fragmentione in die rigting 170 (molekulêre ioon), 155 ($M^+ - CH_3$), 141 ($M^+ - CH_3CH_2$), 127 ($M^+ - CH_2CH_2CH_3$), 113, 99, 85, 71, 57, 43. In die spektrum van 3,4-dimetieseldekaan is die piek by 156 afwesig, terwyl die pieke by 113 (en 112) en 57 uitermate sterker is (as in die geval van dodekaan) as gevolg van verkose kraking by die eerste vertakkingspunt.

Dit is egter gevind dat die fragmentasiepatroon van 3,4-dimetieseldekaan (Figuur A.11) betreklik min verskil van diè van 3-metieselundekaan, 5-metieselundekaan, 3,6-dimetieseldekaan (Figuur A.10) of 3,8-dimetieseldekaan. Die afleiding is gemaak dat die krakingspatroon deur een van die twee vertakkingspunte in die dimetieseldekaan isomere gedomineer word. Dit is derhalwe moontlik om eenduidig met behulp van massaspektrometrie tussen 'n reguitketting alkaan en 'n vertakte alkaan te onderskei, maar nie tussen verskillend vertakte alkane nie. Dit is dus nie moontlik om die struktuur van 'n vertakte alkaan met sekerheid vas te pen nie.

GC-MS analises van "dimeerfraksies" van 1-hekseen oligomerisasieproduk:

Die GC-MS analises van die dimeerfraksies van 1-hekseen m.b.v. die Varian-Saturn 3 apparaat, deur van 'n lae brontemperatuur gebruik te maak (70°C) het getoon dat hierdie mengsel minstens veertien C₁₂-alkaan isomere bevat. (Vergelyk eerstens die gaschromatogram van die totale C₁₂-dimeerfraksie - Figuur A.12 [Aanhangsel A], en tweedens, die verteenwoordigende massaspektra van die verskeidenheid C₁₂-isomere - Figure A.13 - A.19).

Die analise van die spektra teen die agtergrond van die MS-ondersoeke vanaf modelverbindings bevestig dat alhoewel elke isomeer 'n unieke fragmentasiepatroon lewer, dit onmoontlik is om spesifieke strukture aan die isomere toe te ken. Die fragmentasiepatrone is egter almal in ooreenstemming met vertakte alkane, soos natuurlik verwag kan word. Die vraag ontstaan egter hoe al hierdie verskillende isomere vanuit 'n eenvoudige dimeriseringsproses kan ontstaan.

**4.4 VERALGEMENINGS RAKENDE DIE OLIGOMEERSTRUKTURE EN DIE OLIGOMERISASIEPROSES****4.4.1 MEGANISTIESE BESKOUINGS VANUIT DIE LITERATUUR**

Shubkin et al⁶⁴ se eksperimentele werk het aangetoon dat die algemeen aanvaarde kationiese meganisme onvoldoende was om die samestelling van hul oligomerisasieprodukte te verklaar. Eerstens kon die unieke produkverspreiding deur hulle verkry nie deur die eenvoudige meganisme verklaar word nie - by lae temperatuur (30°C) is hoofsaaklik trimeer verkry, terwyl by hoë temperatuur (85°C) hoofsaaklik dimeer verkry is. Argumente oor steriese verhinderings was nie oortuigend nie. Tweedens stem die fisiese eienskappe van die produkte nie ooreen met die molekulêre strukture soos voorgestel in terme van die aanvaarde meganisme nie - laer

viskositeite en heelwat laer gietpunte is gevind.

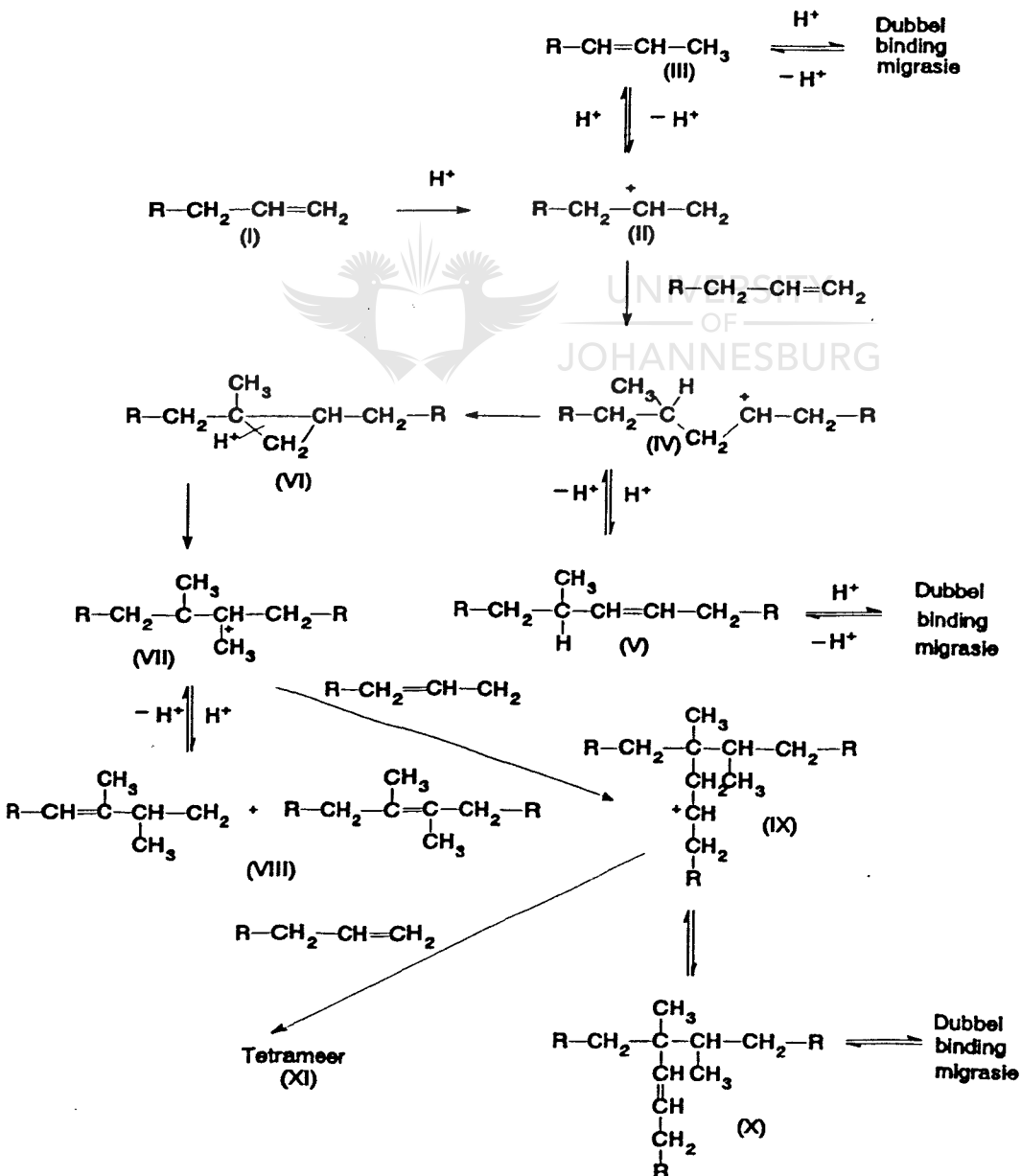
Ongeveer twee-derdes van die oligomeriese produk molekules het een vertakking meer in die koolstofskelet as wat voorspel word deur die algemeen aanvaarde meganisme vir kationies gekataliseerde oligomerisasie. Normale oligomerisasie behoort byvoorbeeld 'n trimeer met twee vertakkings te lewer - dws vier terminale metielgroepe. Daar is deur middel van proton KMR aangetoon dat 'n gedistilleerde trimeermonster gemiddeld 4.7 metielgroepe per molekule bevat. Hierdie ekstra vertakking is ook in gedistilleerde monsters van dimeer, tetrameer en pentameer gevind. Die ekstra vertakking is verantwoordelik vir die lae vloeipunt en viskositeitskarakteristieke van die produk. Drie verskillende meganismes is voorgestel om die graad van vertakking, asook die groot hoeveelheid van isomere gevind in die oligomerisasieproduk te verklaar.

Shubkin et al⁶⁴ stel as verklaring 'n meganisme wat 'n skeletale herrangskikking insluit, voor ('n dimeriese karbokatioon herrangskik deur 'n geprotoneerde siklopropiel intermediêr). Hul voorgestelde reaksiemeganisme word in Skema 4.5 uiteengesit.

Protonering van die olefien (I → II) word gevolg deur 'n nukleofiliese aanval deur 'n ander olefiniese molekule om 'n geprotoneerde dimeriese spesie daar te stel (IV). Laasgenoemde kan vervolgens deprotoneer om 'n dimeriese produk V te vorm en/of isomeriseer deur dubbelbinding-migrasie. Daar is egter volgens Shubkin 'n unieke eienskap van intermediêr IV wat die sleutel tot die reaksie is: 'n labiele tersiêre waterstofatoom β tot die karbokatioon. Die mees termodinamies gunstige proses sou die vorming van die meer stabiele tersiêre karbokatioon VII wees - verkry deur skeletale herrangskikking deur middel van 'n geprotoneerde siklopropiel intermediêr (VI). Intermediêr VII kan deprotoneer na VIII wat isomerisasie deur dubbelbindingmigrasie kan ondergaan. Die inherente stabiliteit van 'n tersiêre karbokatioon maak hierdie spesie egter beskikbaar vir aanval deur 'n ander α-olefien. Die reaksie van VII met 'n addisionele α-olefien produseer die trimeriese

karbokatioon IX. Hierdie spesie is 'n sekondêre karbokatioon, en is dus minder stabiel as VII. Dit is ook belangrik om daarop te let dat IX nie op dieselfde wyse as IV kan herrangskik nie. Die koolstofatoom β tot die karbokatioon bevat geen waterstofatoom nie. Die koolstofatoom in die β -posisie aan die teenoorgestelde kant bevat slegs sekondêre waterstofatome, wat nie besonder labiel is nie. Die karbokatioon IX is, soos reeds genoem, 'n sekondêre karbokatioon en is dus relatief onstabiel. Deprotonering na X (die trimeriese olefien) word verkies b \ddot{o} die reaksie met addisionele α -olefien om XI, die tetrameer daar te stel.

SKEMA 4.5:



Oksidatiewe splytingsreaksies het die isomerisasie van alle oligomere bevestig. Die groot hoeveelheid produkte verkry vanuit hierdie reaksies dui aan dat die dubbelbinding by elke moontlike posisie langs die ketting moes voorkom. Die groot hoeveelheid metielketone wat in die produkte voorkom, kon egter slegs gevorm word d.m.v. skeletale herrangskikkings.

Bogenoemde meganisme is deur Onopchenko et al³² getoets, deur die oligomerisasie van 4-metiel-1-penteen met 'n BF_3 -katalisatorsisteem. Analises van die di- en trimeerfraksies met ^1H KMR het 5.0 en 6.8 metielgroepe onderskeidelik aangetoon, in plaas van die verwagte ses en agt. Volgens Onopchenko is dit 'n aanduiding dat:

- i) geen metielherrangskikking by die dimeerfase of enigsens plaasgevind het nie, of ii) dat die aanvanklike sekondêre 4-metielpentiel karbokatioon na die tersiêre ioon by die monomeerfase herrangskik het, en opgetree het soos die tersiêre karbokatioon afkomstig van die vinilideen alkene.

Om aan te toon dat metielgroep-migrasies ook by die monomeerfase kan plaasvind (en nie slegs by die dimeerfase soos aangetoon deur Shubkin et al nie), het Onopchenko et al die samestelling van ongereageerde dekeen onder variërende reaksiekondisies bepaal. Hulle bevestig die resultate van Brennan⁴⁶: by hoë 1-dekeen-omsetting (90%) het die ongereageerde alkeen slegs 60% 1-dekeen bevat, 35% interne alkene en 5% metielnoneen. By lae 1-dekeen-omsetting (30%) is minder as 0.5% metielnoneen gevind. BF_3 is dus 'n milde isomeriseringskatalisator, maar 'n effektiewe oligomerisasiekatalisator. Die resultate dui aan dat 'n redelike hoeveelheid 1-dekeen na interne olefiene moet isomeriseer voordat metielgroepe sal herrangskik.

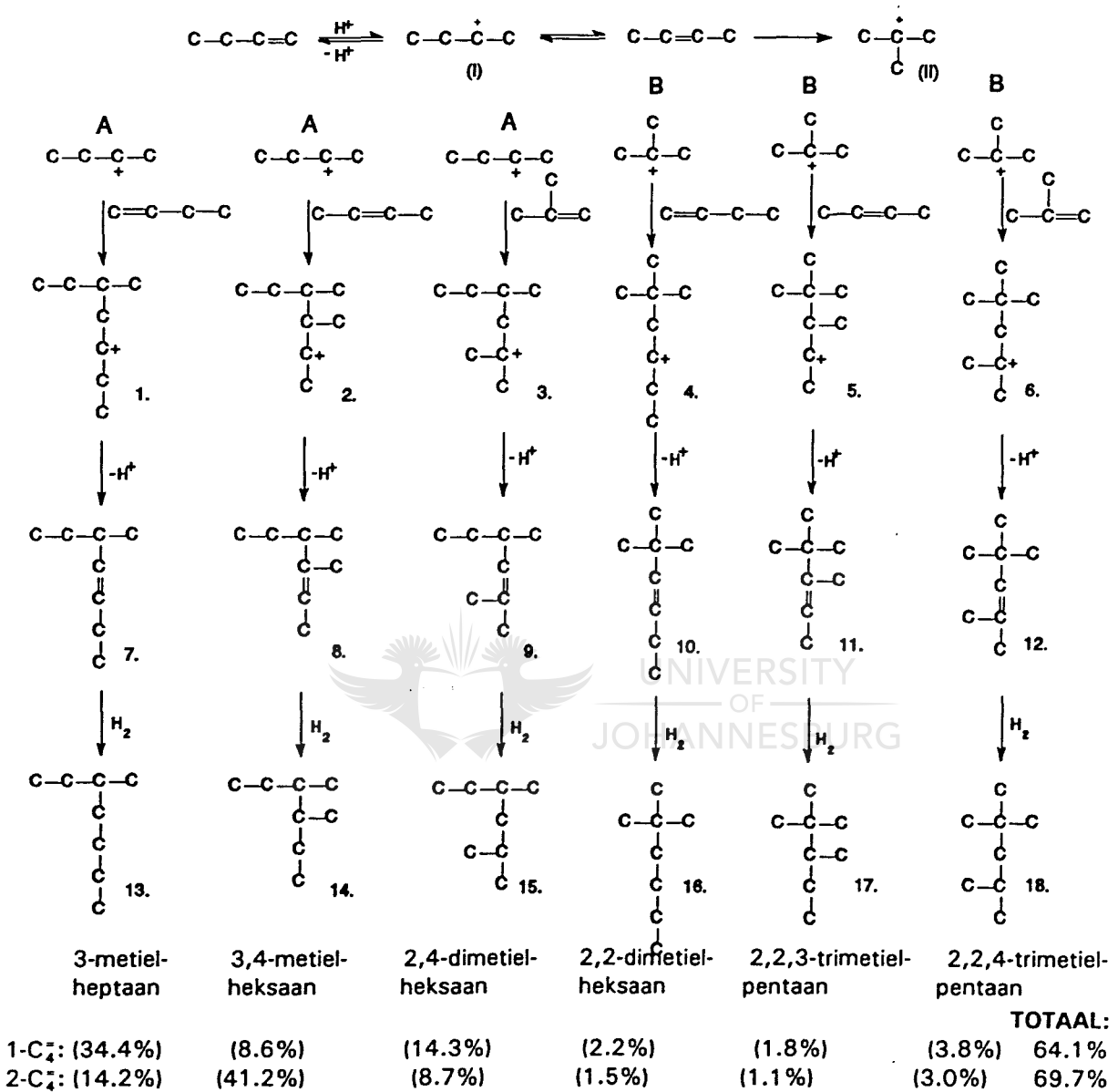
Onopchenko et al³² het verder die oligomerisasie van 1-buteen en cis-2-buteen met 'n BF_3 /mannitolkompleks ondersoek (omdat slegs 18 isomere teoreties vir C_8H_{18} paraffiene moontlik is). Data verkry het aangetoon dat al die isomere drie, vier of vyf metielgroepe het. Die ooreenkoms tussen isomere van die twee butene het

aangedui dat dieselfde intermediêr in beide gevalle betrokke moet wees. Die gemeenskaplike intermediêr is die sekondêre-butiel karbokatioon. Die enigste beduidende verskil tussen die produkte van die twee butene is 'n aansienlike groter hoeveelheid 3-metielheptaan verkry met 1-buteen, en heelwat meer 3,4-dimetielheksaan vanaf cis-2-buteen oligomerisasie. Identifikasie van 14 C₈H₁₈ oligomere het aangetoon dat 'n komplekse produk verkry word.

Onopchenko et al³² het aangeneem dat twee karbokatione (sek-butiel [A] en ters-butiel [B]) in Skema 4.7 by die oligomerisasie betrokke is. (Hierdie aanname volg uit meganisme voorgestel by die Koch-reaksie⁷³, waar die sleutelintermediêr tydens die vorming van tersiêre alkaan-karboksielsure, 'n geprotoneerde siklopropan is). Die reaksie kan gebruik word as die model om die belangrikste isomere te voorspel.

Nà protonering van 1-buteen (of 2-buteen) in Skema 4.7, herrangskik die sekondêre butiel-karbokatioon na die tersiêre butiel-karbokatioon, en beide koppel met 'n isomeriese mengsel van alkene. Die intermediêre ione (1-6) kan dan deprotoneer om die ooreenstemmende olefiniese dimere (7-12) en hul isomere te vorm. Die posisie van die dubbelbinding impliseer nie dat 'n spesifieke isomeer vorm nie, maar slegs dat alkene die voorgangers vir die finale produkte (13-18) is. In die geval van 1-ioon 6 is dit byvoorbeeld bekend dat tydens deprotonering ongeveer 80% eliminasië in die rigting wat die mins vertakte alkeen sal vorm, plaasvind. Hierdie model voorspel dat ses paraffiniese isomere gevorm sal word; hierdie isomere vorm egter deel uit van minder as 70% van die totale isomere soos bepaal in die finale produk. Die teenwoordigheid van agt addisionele isomere dui aan dat sommige van die verwagte isomere verder herrangskik het. Die model is dus slegs 'n benadering van die werklikheid. Die totale persentasie van isomere 15 - 18 kan egter gebruik word om die mate van metielmigrasie tydens die monomeerfase by benadering te bepaal - vir die twee butene wat ondersoek is, was dit 14 - 22%.

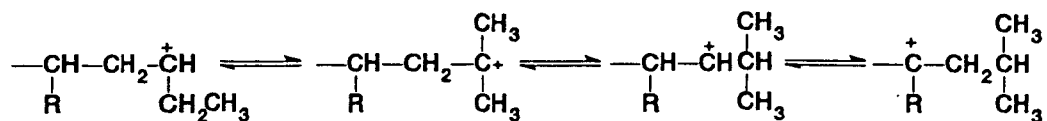
SKEMA 4.7:



Priola et al⁴³ het die struktuur van kationiese 1-buteen polimere met ¹³C KMR spektroskopie bepaal deur 1-buteen (selektief verryk in posisies 3 en 4) te gebruik. Hulle gevolgtrekking was dat geen spesifiek verkose isomerisasieweg na vore gekom het nie, en in geen van hul eksperimente meer as 25% van spesifieke strukture teenwoordig was nie. Die belangrikheid van die volgende reaksie-

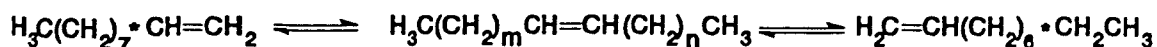
opeenvolging is egter aangedui (en kan ook by Onopchenko et al³² se intermediêre voorkom):

SKEMA 4.8:



Driscoll en Linkletter²⁴ het dimeerfraksies van 'n kationiesgekataliseerde oligomerisasiereaksie van 1-dekeen met KMR ontleed, en ook tot die gevolgtrekking gekom dat die strukture geïdentifiseer, afkomstig was van 'n aanval van sekondêre karbokatione op 'n sekondêre koolstofatoom. Verdere studies met 'n 1-dekeenvoerstroam wat in die 2-posisie met koolstof-13 gemerk is, het aangedui dat oligomerisasie in die meeste gevalle nie by die terminale dubbelbinding plaasvind nie, maar eerder by 'n interne punt binne die molekule. Dubbelbinding-isomerisasie vind teen 'n merkbaar vinniger tempo as oligomerisasie plaas, en die eerste stap van die meganisme word as volg voorgestel:

SKEMA 4.9: Oligomeervorming



Die eerste stap tydens oligomerisasie sal dus die vorming van dimeer deur middel van reaksie van 'n sekondêre karbokatioon met 'n primêre of sekondêre olefien behels. Met 'n lineêre olefien soos dekeen is daar waarskynlik min termodinamiese voorkeur vir die moontlike interne olefien-isomere, en dus sal karbokatioon-vorming na willekeur langs die ketting plaasvind. Aanval op 'n primêre olefien sal steries, maar nie statisties nie, verkies word.

Die resultaat is dus 'n willekeurige verbinding, hoofsaaklik deur sekondêre koolstofatome, om 'n aansienlike hoeveelheid isomere met reguitketting terminale

punte te lewer, wat die gemerkte koolstof aangrensend aan die metielgroep bevat. Dit verklaar ook die teenwoordigheid van 'n groter aantal metielgroepe as wat voorspel sou word deur aanval van 'n sekondêre karbokatioon of 'n primêre olefien (klassieke kationiese meganisme). Verder sal die klassieke meganisme, wat isomerisasie ignoreer, vereis dat die gemerkte koolstofatoom binne die dimeer voorkom, en nie, soos waargeneem, naby die terminale punte nie. (Hierdie verskynsel veroorsaak ook vrae rondom die voorgestelde herrangskikking van Shubkin et al⁶⁴ deur middel van 'n siklopropiel karbokatioon-intermediêr tydens die dimeer-fase).

4.4.2 EIE HIPOTESE

Die GC-MS ondersoek na die samestelling van die gehidrogeneerde dimeerfraksie wat uit die oligomerisasie van 1-hekseen ontstaan het, bevestig literatuurinligting dat 'n komplekse mengsel van isomere met verskillende koolstofskelette gevorm word. Die vraag ontstaan of die komplekse mengsel reeds in die primêre oligomerisasieproses gevorm word en of dit die gevolg is van latere skeletale herrangskikkings na die omkeerbare protonering (karbokatioon-vorming) van die aanvanklik gevormde dimere. Dit is moontlik dat sekondêre herrangskikkings wel 'n kardinale rol speel omdat dit reeds aangetoon is (kyk Hoofstuk 3, Figuur 3.26) dat die aantal isomere in 'n dimeer- of trimeerfraksie dramaties toeneem met 'n verlengde reaksietyd.

Dit wil dus voorkom asof daar tussen 'n primêre en sekondêre proses onderskei kan word. Die primêre proses behels karbokatioon-vorming, H-migrasies (verskuiwing van dubbelbinding) en C-C-bindingvorming (di-, tri- en tetrameervorming). Terwyl die monomeerkonsentrasie hoog is (tydens die primêre proses), is die karbokatioon-leeftyd laag (as gevolg van die maklike reaksie tussen eenvoudige strukture). Slegs waterstofmigrasies sal waarskynlik plaasvind om verskillende karbokatione te vorm. Sodra die konsentrasie van monomeer laag raak, sal die karbokatioon-leeftyd hoër wees, en is die moontlikheid vir die moeiliker proses van skeletale herrangskikking

tydens 'n sekondêre fase (wat 'n hoër aktiveringsenergie vereis) soveel beter. (Dit is in ooreenstemming met Onopchenko et al³² se bevindings dat skeletale herrangskikking tydens die monomeerfase plaasvind by hoë 1-dekeen-omsetting). 'n Geweldige verskeidenheid isomere kan op hierdie wyse gevorm word. Oorvleueling tussen die twee prosesse is moontlik.

Die afleiding word dus vanuit ons oligomerisasie-resultate gemaak dat dimere (en ander oligomere) in teenwoordigheid van 'n protonbron gevorm word met slegs verskillende karbokatione (a.g.v. H-migrasie) as verklaring vir die "beperkte" aantal isomere wat aanvanklik voorkom. Indien die produkte vir verlengde reaksietye aan die katalisatorkompleks blootgestel word, vind skeletale herrangskikkings, wat moontlik met literatuurvoorstellings soos diè van Shubkin et al⁶⁴ ooreenstem, hoofsaaklik hierna plaas .

4.5 FINALE AANBEVELINGS

Die moontlikheid bestaan dat SLO-voerstromedeur bv. korter reaksietye 'n PAO-produk kan lewer wat in alle opsigte identiese eienskappe aan diè van kommersiële PAOs vertoon. Daar is heelwat parameters betrokke tydens die oligomerisasie-proses (soos reeds in diepte bespreek) wat geoptimeer kan word. 'n Ander katalisatorsisteem as BF_3 mag ook meer voordelig vir die unieke SLO-voerstroom wees, en beter PAO-produkte lewer. Die ekonomiese regverdiging van 'n proses met moontlik lae omsettings / hersirkulasie van ongereageerde voerstroom (en die invloed hiervan op finale produkeienskappe) is egter nie noodwendig nie.

Die klem by navorsingswerk op PAOs vanuit SLO-voerstromede moet dus verskuif van ondersoek gerig op die invloed van verskillende reaksiekondisies op oligomeerverspreiding, na die invloed (en optimisering) van reaksiekondisies op isomeerstrukture van die onderskeie oligomere, asook op die uiteindelijke fisiese eienskappe van die produk (met 'n spesifieke oligomeer- en veral isomeersamestelling).

Hoofstuk 5:

EKSPERIMENTEEL

5.1 STANDAARD EKSPERIMENTELE PROSEDURES

Die volgende standaard prosedures word telkens geïmpliseer (tensy anders vermeld) wanneer daar na 'n oligomerisasie-reaksie verwys word:

5.1.1 DISTILLASIE VAN VOERSTROOMSNITTE

Verskeie distillasiesnitte vanuit Eenheid 29 Splitter Side Cut (SLO - Secunda) is by Delta G Scientific, Sasol loodsaanleg en die distillasiekolom van Produkveredeling in die Technicum area voorberei. Daar is van vakuumdistillasie onder 'n stikstofatmosfeer gebruik gemaak. Verskeie nitte met $\pm 65 - 75\%$ 1-dekeeninhoud is gedistilleer en is in die onderskeie oligomerisasiereaksies gebruik.

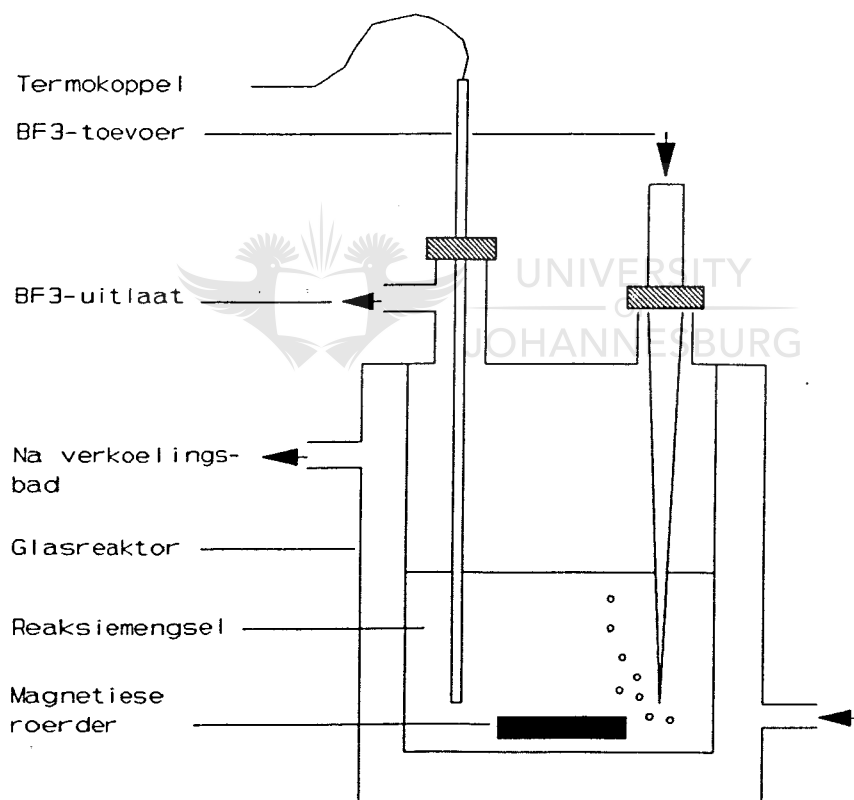
5.1.2 OKSIGENAATVERWYDERING: MeOH/H₂O-ekstraksie:

Oksigenaatverwydering is met 80 % metanol in water as ekstraksiemiddel uitgevoer. Tydens 'n handekstraksie-proses is voerstroom ses maal met die MeOH/H₂O-mengsel (1:1 verhouding) geëkstraheer, gevolg deur drie stadia met suiwer H₂O (1:1 verhouding). Die voerstroom is vervolgens met silika gedroog.

5.1.3 OLIGOMERISASIE EN OPWERK VAN OLIGOMERISATE

Die voerstream gebruik vir oligomerisasies was 'n \pm 72% SLO 1-dekeensnit waarvan oksigenate d.m.v. 'n MeOH/H₂O-ekstraksie verwyder is (tensy anders vermeld).

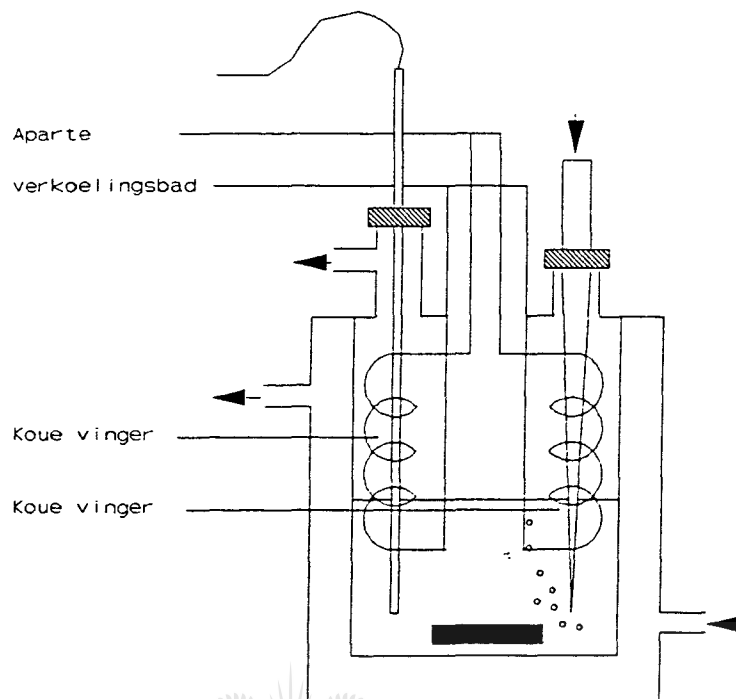
Oligomerisasies is uitgevoer in 'n glasreaktor (\pm 250 ml volume) met dubbelwand, wat aan 'n Lauda verkoelingsbad gekoppel is. Die reaktor is voorsien van 'n termokoppel, 'n BF₃ toevoer- en BF₃ uitlaatpunt. Daar is van 'n magnetiese roerder gebruik gemaak om vermenging te bewerkstellig (sien Figuur 5.1).



FIGUUR 5.1: Eksperimentele opstelling vir kleinskaal-oligomerisasies

Reaksies is normaalweg toegelaat om eksotermies te verloop. Indien gemeld word dat die eksperiment onder isotermiese kondisies uitgevoer is, is koue vingers, wat aan 'n addisionele verkoelingsbad by \pm -20°C gekoppel is, in die reaksiemengsel

geplaas (sien Figuur 5.2).



FIGUUR 5.2: Eksperimentele opstelling vir isotermiese reaksies

Die BF_3 -vloei is mbv 'n vloeimeter gereguleer, en met 'n pasteurpipet deur die reaksiemengsel geborrel. Sommige eksperimente is onder 'n BF_3 -atmosfeer (± 10 mm Hg) uitgevoer. Borreling is gestaak nadat maksimum reaksietemperatuur bereik is, en die temperatuur begin daal het. Reaksietyd was \pm drie ure.

BF_3 is uit die reaksiemengsel verwyder deur 'n alkaliwas ($\pm 5\%$ NaOH), gevolg deur 'n waterwas. (Op aanlegskaal sal die kompleks en vry BF_3 gehersirkuleer word - sien 5.2.9).

5.1.4 HIDROGENASIE

Hidrogenasiekondisies het gewissel na gelang van die spesifieke hidrogenasiereaktor wat beskikbaar was. In die algemeen is 2 - 5% van 'n 0.5% Pd-katalis op koolstof gebruik. Die hidrogenasiekondisies het gewissel tussen 5 - 20 Bar druk, en 'n temperatuur van 90°C - 180°C. Die vlak van hidrogenasie was 'n broomgetal van kleiner as een gram Broom / 100 g oligomerisaat.

5.1.5 KORTPADDISTILLASIE

Die gehidrogeneerde produk is met behulp van kortpaddistillasie gefraksioneer. Kondisies het gewissel afhangend van die spesifieke fraksie wat verlang is. In die algemeen is die volgende kondisies gebruik (die koue val is deurentyd met vloeibare stikstof verkoel):

Isolasie van ligte fraksie ($< C_{30}$):

Interne kondensertemp. - 5°C

Verdampingswandtemp. - $\pm 128^\circ\text{C}$

Vakuum - 10^{-2} mBar

Isolasie van middelfraksie ($\pm C_{30}$):

Interne kondensertemp. - 5°C

Verdampingswandtemp. - $\pm 138^\circ\text{C}$

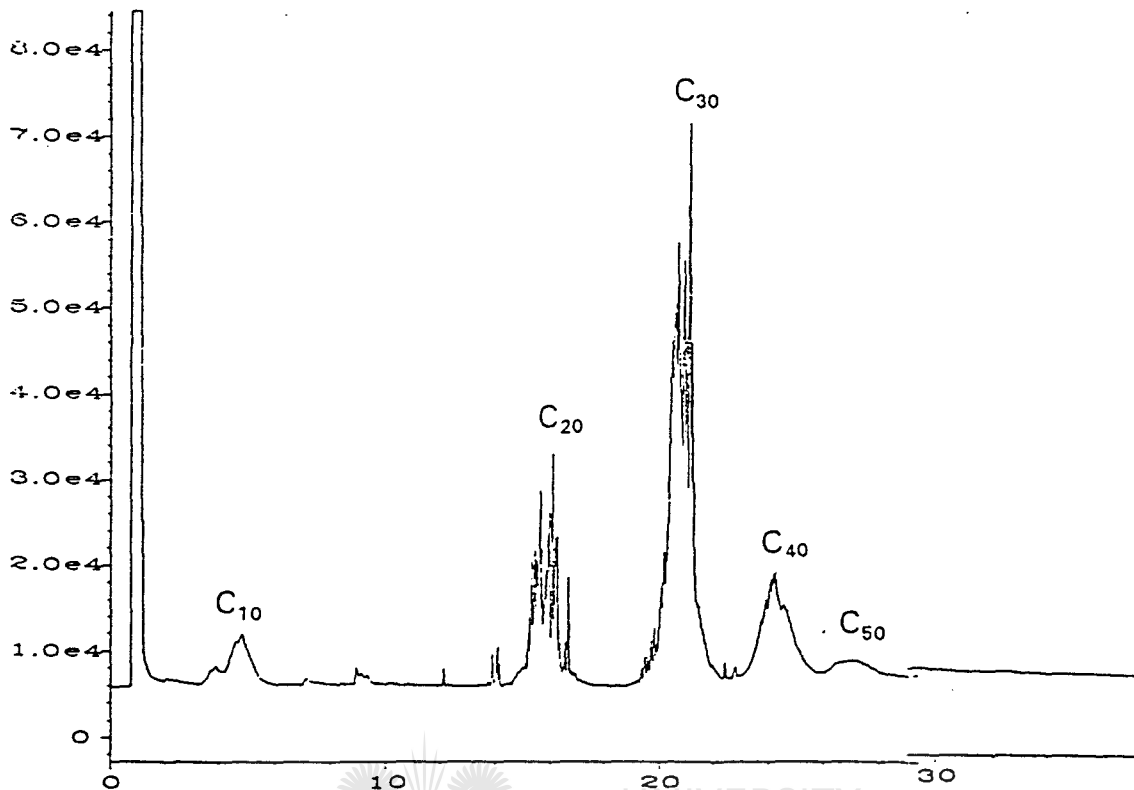
Vakuum - 10^{-3} mBar

Isolasie van swaar fraksie ($> C_{30}$):

Interne kondensertemp. - 10°C

Verdampingswandtemp. - $\pm 150^\circ\text{C}$

Vakuum - 10^{-3} mBar



FIGUUR 5.3: 'n Tipiese gaschromatogram verkry nà oligomerisasie van 'n SLO 1-dekeensnit

Gewone GC-kondisies: Kolom - HP-1 ("crosslinked methyl silicone gum"), 50m x 0.2mm x 0.5 μ m filmdikte
 Inlaattemp - 250°C
 Detektortemp - 300°C
 Oondtemp - 100°C vir 10min., programmeer @ 4°C/min na 300°C
 Gasvloei - Kolomvloei (N₂): 5 ml/min
 H₂: 30 ml/min
 N₂: 25 ml/min
 Lug: 300 ml/min
 Analisetyd - \pm 30 min.
 Monstergroote - 0.2 mikroliter

ii) GC-MSD / GC-FID karakterisering

Komponent-identifikasie is met behulp van GC-MSD uitgevoer, terwyl GC-FID vir kwantifikasie-doeleindes gebruik is.

a) GC-MSD (HP)-analises:**b) GC-MS (Varian Saturn-3) analises**

Monstergroote: 0.5 μ l

Monstergroote: 0.5 μ l

Kolom: FFAP, 25 m

Kolom: DB-1, 30 m

Inlaattemp: 250°C

Inlaattemp: 250°C

Koppelvlaktemp: 280°C

Brontemp: 70°C

Oondtemp: 60°C (10 min),
@ 4°C/min na 200°C

Oondtemp: 50°C, @ 4°C/min
na 250°C

Split: 100ml/min

Die spektra is opgeneem oor 'n massagebied van 20 - 350 amu.

Komponente is met behulp van die Wiley 138 databasis geïdentifiseer.

c) GC-FID analises:

Dieselfde kolom en GC-stellings (as vir GC-MSD) is gebruik. 'n Responsfaktor van een is vir alle komponente aangeneem.

iii) Viskositeits- en viskositeitsindeksbepalings

Die analises is by Materiaalkontrole gedoen.

Apparaat: Tamson verhittingsbad met glas viskositeitsbuis

Metodes : Viskositeit - ASTM D445 / IP 71

Viskositeitsindeks - ASTM D2270 / IP 226

iv) Ander bepalings

Hierdie analises is by Materiaalkontrole, en die meer gesofistikeerde analises by die SABS / Transnet laboratoriums uitgevoer. Die bepalings met die spesifieke metodes wat gebruik is, word in Tabel 5.1 weergegee:

TABEL 5.1: Analises en spesifieke metodes

ANALISE	METODE
Broomgetal (gBr/100g)	IP 129
Flitspunt, °C	IP 36
Gietpunt, °C	IP 15
Verdampingsverlies (6.5h by 204.4°C), % (m/m)	ASTM D972
Suurgetal, mg KOH/g	IP 1
Spesifieke digtheid by 15.6°C	ASTM D1298
Kleur, Saybolt eenhede	ASTM D156
Oksidasiestabiliteit:	IP 48

5.2 EKSPERIMENTELE RESULTATE**5.2.1 AANVANKLIKE OLIGOMERISASIES MET KOMMERSIËLE 1-DEKEEN**

Die doel van hierdie studieprojek was die vervaardiging van PAOs vanuit Sasol voerstrome wat met kommersiële produkte ooreenstem. Resultaat-inligting vanuit die SRI-verslag⁷ is egter aanvanklik geverifieer deur 'n aantal oligomerisasies met kommersiële 1-dekeen uit te voer. Reaksiëkondisies en resultate word in Tabel 5.2 voorgestel. Die ligte fraksie van 'n kommersiële produk wat by kamertemperatuur berei is, is met behulp van kortpaddistillasie verwyder, en die produkeienskappe bepaal. Hierdie eienskappe (tesame met dié van ander kommersiële produkte) word in Tabel 5.3 saamgevat.

TABEL 5.2: Oligomerisasies uitgevoer met kommersiële 1-dekeen

NR	BuOH mas.%	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEGIN	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₈₀
1*	0.5	23	26	3	63.3	1.6	21.3	9.6	3.8	0.4
2*	0.5	8	11	3	60.9	0.9	17.7	10.9	7.2	2.4
3	0.5	5	35	2	1.4	7.6	56.6	21.4	8.0	5.0
4	2.5	8	15	4	1.9	0.9	25.1	34.8	27.5	9.8
5*	1.0	0	8	1	61.0	1.0	16.2	10.6	8.2	3.0
6	5.0	0	32	1	1.0	0	37.6	37.4	19.0	5.0

* BF₃-atmosfeer swak gehandhaaf weens tekortkominge in eksperimentele opstelling.

TABEL 5.3: Produkeienskappe van smeerolies berei vanuit suiwer 1-dekeen

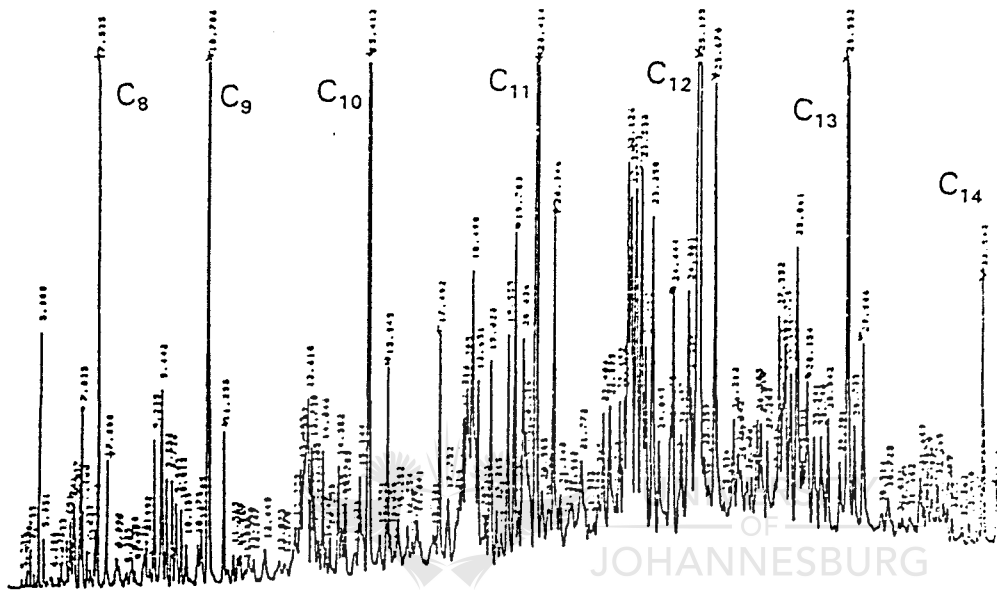
PRODUK	KOMM.C ₁₀ *	LM6	MOBIL6cSt	PANGB.6cSt	ETHYL	MX2106**
Visk ₄₀ ° (cSt)	33.3	29.1	30.5	32.9	30.5	31.9
Visk ₁₀₀ ° (cSt)	6.45	5.69	5.5	6.1	5.8	5.8
VI	153	141	132	135	134	127
GC:C ₃₀	30	-	35	-	35	-
C ₄₀	54	-	50	-	50	-
C ₅₀ (massa%)	16	-	15	-	14	-
GIETPT (°C)	-	-	-62	-60	<-57	-42
FLITSPT (°C)	-	-	232	220	242	236
VERD.VERLIES (%m/m)	-	-	2.5	-	41.8	11.4
SPES.DIGTH.	-	-	0.825	-	0.827	0.83
TOT.* SUUR (mg KOH/g)	-	-	<0.03	0.03	<0.01	0.01
IBP (°C)	-	-	-	-	167	165
KLEUR (Sayb.)	-	-	-	-	+30	+28
OKS. STAB.:						
i) VISK. VERH.	-	-	-	-	0.03	2.54
ii) C RESIDU	-	-	-	-	0.05	0.06

* Laboratoriumvoorbereide produk

** Italiaanse produk, berei vanuit C₁₅ interne olefiene

5.2.2 SLO 1-DEKEENVOERSTROOM

Eksperimentele werk is vervolgens met Sasol voerstrome uitgevoer. 'n GC-chromatogram van die Secunda SLO-voerstromsnit sien as volg daaruit:



FIGUUR 5.4: Secunda SLO-voerstrom

Aanvanklike distillasie van bogenoemde voerstrom het 'n snit met $\pm 26\%$ 1-dekeeninhoud gelewer.

i) Inhoud van voerstrom:

Noukeurige analises is op hierdie SLO-snit uitgevoer:

TABEL 5.4: Analises uitgevoer op SLO-voerstroam

VERBINDING	MASSA %
Paraffiene: Oktaan	0.08
Nonaan	2.34
1-metiel-2-pentielsiklopropaan	5.26
2-metielnonaan	2.50
3-metielnonaan	1.70
C ₁₀ H ₂₂	10.98
Olefiene: 1-hepteen	0.10
1-okteen	0.23
C ₉ H ₁₈	3.10
3,7-dimetielokteen-1	0.50
C ₁₀ H ₂₀	18.10
2,6-dimetiel-okteen-1	0.40
1-dekeen	26.31
Aromate: (1-metieletiel)-benseen	0.37
2-heptanoon + dimetielbenseen	0.56
propielbenseen	3.39
1-etiel-2-metielbenseen	0.84
1-etiel-3-metielbenseen	2.27
(1-metielpropiel)-benseen	0.30
1-etiel-4-metielbenseen	1.89
1-propeniël benseen	0.36
1,2,4-trimetielbenseen	0.67
1,3,5-trimetielbenseen	0.21
1-eteniel-3-metielbenseen	0.65
indaan	1.98
Oksigenate: Sure - Pentanoësuur	0.16
Asetate - Hekselasetaat	0.20
Fenole - o-kresol	0.16
fenol	0.19
Karboniele - 3-metiel-2-heptanoon	0.31
6-metiel-2-heptanoon	0.92
5-metiel-2-heptanoon	0.58
2-oktanoon	2.33
Alkohole - 1-heksanol	0.31
1-heptanol	0.76
Onbekendes	8.97

ii) Oligomerisasies met SLO-snit:

Enkele oligomerisasie-eksperimente is met hierdie voerstroom uitgevoer. Geen kokatalisator is bygevoeg nie, weens die teenwoordigheid van 'n groot hoeveelheid oksigene in die snit ($\pm 6\%$) wat as kokatalisator kon optree. Die standaard eksperimentele prosedure van oligomerisasie, opwerk en hidrogenasie is gevolg. Kondisies en hoë temperatuur GC-resultate word in Tabel 5.5 saamgevat.

TABEL 5.5: Oligomerisasies uitgevoer met 'n SLO 1-dekeensnit - hoë temp. GC-resultate

REAKSIE	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)			
	BEGIN	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀
1	20	31	3	27.5	45.4	23.6	3.4
2	8	26	3	26.0	40.6	28.3	5.1

Dit is bekend dat daar 22.86% paraffiene in die voerstroom voorkom (kyk Tabel 5.4). Aangesien die hoë-temperatuur GC-kolom nie tussen C₁₀-paraffiene en C₁₀-olefiene onderskei nie (die verbindings in die C₁₀-gebied word as een piek waargeneem), is die inerte paraffieninhoud uitgenormaliseer om die omsetting van olefiene na PAO-produk te bepaal:

TABEL 5.6: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)			
	C ₁₀ *	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀
1	6.0	58.9	30.6	4.4
2	4.1	52.6	36.7	6.6

* C₁₀ impliseer dus die olefiene wat nie na produk omgeskakel is nie

iii) PAO-produk:**GC-MS ANALISES:**

'n Dimeer- sowel as trimeerfraksie is nà oligomerisasie m.b.v. kortpaddistillasie geïsoleer. Hierdie fraksies is met gaschromatografiese massaspektrometrie geanaliseer (GC-MSD) om vas te stel of daar aromate in die verskillende fraksies teenwoordig is.

Die monsters is met 'n Hewlett Packard 5972B GC-MSD, toegerus met 'n 50m PONA kolom, geanaliseer.

a) Dimeerfraksie:

'n GC-chromatogram van die dimeerfraksie word in Aanhangsel B, Figuur B.1 weergegee. Die verbinding by 26.184 min. se massaspektrum word in Figuur B.2 voorgestel. Figuur B.3 stel 'n ioonchromatogram by 133 en 147 amu voor. In Figuur B.4 word een van die dimeerverbindings met die spektra-biblioteek vergelyk.

b) Trimeerfraksie:

'n GC-chromatogram van die trimeerfraksie word in Figuur B.5 weergegee, en massaspektra in Figure B.6 en B.7, Aanhangsel B).

FISIESE EIENSKAPPE:

Mono- en dimeer is nà hidrogenasie m.b.v. kortpaddistillasie verwyder, en die fisiese eienskappe van die C₃₀+ produk is bepaal. Resultate word in Tabel 5.7 saamgevat.

TABEL 5.7: Produkeienskappe van PAO-produk vanuit ± 26% SLO
1-dekeenvoerstromsnit

ANALISE	PAO VANUIT WYE SLO-SNIT
Visk @ 40°C	76.3
100°C (cSt)	8.7
VI	82
GC: C ₃₀	74.8
C ₄₀	23.0
C ₅₀ (massa%)	2.2

5.2.3 VERDERE DISTILLASIE EN SUIWERING VAN SLO 1-DEKEENVOERSTROOM

i) Oksigenaat / aromaatverwydering

Die SLO-voerstroom is m.b.v. distillasie en 'n MeOH/H₂O-ekstraksie opgegradeer. Die effektiwiteit van die MeOH/H₂O-ekstraksieproses is aanvanklik geëvalueer deur die ekstraksie op twee wyses uit te voer, naamlik d.m.v. handekstraksie en 'n meganiese teenstroomekstraksieproses. Tydens handekstraksie is 'n totale verlies van 19% aan koolwaterstowwe (± 14% 1-dekeenverlies), en by teenstroomekstraksie 'n verlies van 30% aan koolwaterstowwe (± 25% 1-dekeenverlies) ondervind.

'n SLO-snit met 'n ± 68% 1-dekeeninhoud is tydens die evaluasie van die

ekstraksieproses gebruik. Die koolstofverspreiding voor en na ekstraksie, asook die oksigenaatinhoud voor en na ekstraksie, word onderskeidelik in Tabel 5.8 en 5.9 weergegee. (Hierdie eksperimentele resultate is m.b.v. handekstraksie verkry).

TABEL 5.8: C-verspreiding van 'n SLO 1-dekeensnit voor en na oksig.verwydering

KOMPONENTE	SAMESTELLING (MASSA%)	
	VOOR	NA
i-C ₁₀	2.07	1.79
C ₃ arom. + C ₁₀ H ₂₀	0.27	0.07
C ₃ arom. + C ₁₀ H ₂₂	-	0.52
C ₁₀ H ₂₀	9.76	6.14**
C ₁₀ H ₂₂	0.38	0.13***
1-dekeen	68.21	77.28
n-dekaan	5.77	7.60
C ₁₀ H ₁₈	2.75	1.80
C ₄ arom. + C ₁₀ H ₂₀	1.74	1.94
indaan	4.12	2.16
onbekend	-	0.57
2-oktanoon	3.56	-
me-fenol	1.30	-
i-C ₁₁	0.14	-

** 1-dekeen uitgesluit

*** n-dekaan uitgesluit

TABEL 5.9: Oksigenaatinhoud van SLO 1-dekeensnit voor en na MeOH/H₂O-was

SLO 1-DEKEENSNIT	SUURGETAL (mg KOH/g)	KARBONIEL-GETAL (% as MEK)	ALKOHOL (% as C ₆)	ESTER (mg KOH/g)
sonder MeOH-was	18.90	4.20	2.70	4.4
met MeOH-was	0.02	0.22	<0.02	0.7

Die handekstraksie-proses is deurgaans gebruik om oksigenate te verwyder (kyk Standaard Eksperimentele prosedures - 5.1.2). 'n Groot volume SLO-voerstroom is m.b.v. distillasie opgegradeer, en oksigenate is m.b.v. die MeOH-ekstraksieproses verwyder. 'n Volledige analise van die voerstroom (nà MeOH-ekstraksie) word in Tabel 5.10 weergegee.

TABEL 5.10: Inhoud van SLO-voerstreams nit nà MeOH-ekstraksie

KOMPONENT	MASSA %
Paraffiene: 4-metielnonaan	2.57
3-metielnonaan	0.58
n-dekaan	3.17
1-metiel-4-(1-metieletilideen)-sikloheksaan	0.29
Olefiene: Olefien / sikliese komponent*	1.86
C ₁₀ -olefien	1.01
1-dekeen	77.01
2-dekeen	0.28
C ₁₀ -olefien + C ₁₀ -dieen of C ₁₀ - sikliese olefien	3.32
C ₁₀ -dieen of C ₁₀ - sikliese olefien	1.76
Trieen / sikliese dieen	0.22
Dieën*	0.14
Aromate: C ₃ -benseen	0.14
etielmetielbenseen	0.24
C ₄ -benseen	0.56
metielpropielbenseen	0.62
trimetielbenseen	0.03
propenielbenseen / metieletenielbenseen	0.72
indaan	1.77
Oksigenate: Esters** - isobutanoaat	0.02
pentanoaat	0.03
heksanoaat	0.09
Ketone - 2-oktanoon	1.79
Onbekend	1.88

* Geen molekulêre ioon is waargeneem nie

** Moontlik C₁₀ esters

'n Aantal oligomerisasies is met bogenoemde SLO-voerstroom uitgevoer, en die reaksiekondisies en oligomeerverspreidings verkry word in Tabel 5.11 saamgevat.

TABEL 5.11: Oligomerisasies uitgevoer met SLO-voerstroom nà MeOH-ekstraksie

REAKSIE	MASSA % n-BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING				
		BEGIN	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	0.34	30	38	4	28.8	47.2	19.0	4.0	1.0
2	1.00	45	47	4	34.4	45.7	17.4	2.1	0.4
3	1.66	30	40	3	25.1	45.6	25.3	3.0	1.0

Dit is bekend dat 6.32 % paraffiene in die oorspronklike voerstroom voorgekom het (sien Tabel 5.10). Die inerte paraffieninhoud is weereens uitgenormaliseer om die omsetting van olefiene na produk te bepaal:

TABEL 5.12: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	24.1	50.4	20.2	4.2	1.1
2	30.0	48.8	18.6	2.2	0.4
3	20.1	48.6	27.0	3.2	1.1

ii) Verskillende distillasiesnitte

Die distillasieproses om voerstroom vanuit SLO te isoleer het verskillende suiwerhede 1-dekeen gelewer. Hierdie fraksies is met MeOH/H₂O geëkstraheer, geoligomeriseer en die resultate vergelyk. Die reaksiekondisies en resultate word in Tabel 5.13 saamgevat.

TABEL 5.13: Oligomerisasie-eksperimente met verskillende suiwerhede SLO 1-dekeensnitte

% α - C ₁₀	MASSA% n-HeksOH	TEMP°C		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEG	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
72	5	0	16	3	13.6	8.7	31.2	30.3	13.9	2.8
81	5	0	18	3	11.8	5.3	32.6	34.4	15.0	0.9
87	5	0	17	3	11.2	3.5	21.3	32.0	24.9	7.1
91	5	0	19	3	10.0	1.7	23.4	33.3	25.2	6.4

Die paraffieninhoud van die 72, 81, 87 en 91% SLO 1-dekeensnitte is benaderd as 6.5, 7.3, 7.5 en 8.2% onderskeidelik bepaal. Met uitnormalisering van die paraffieninhoud sien die omsetting en oligomeerverspreiding as volg daaruit:

TABEL 5.14: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

% ALFA- OLEFIEN	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
72	8.0	9.2	33.1	32.2	14.7	2.8
81	4.8	5.7	35.2	37.1	16.2	1.0
87	4.0	3.8	23.0	34.6	26.9	7.7
91	2.0	1.9	25.5	36.3	27.4	6.9

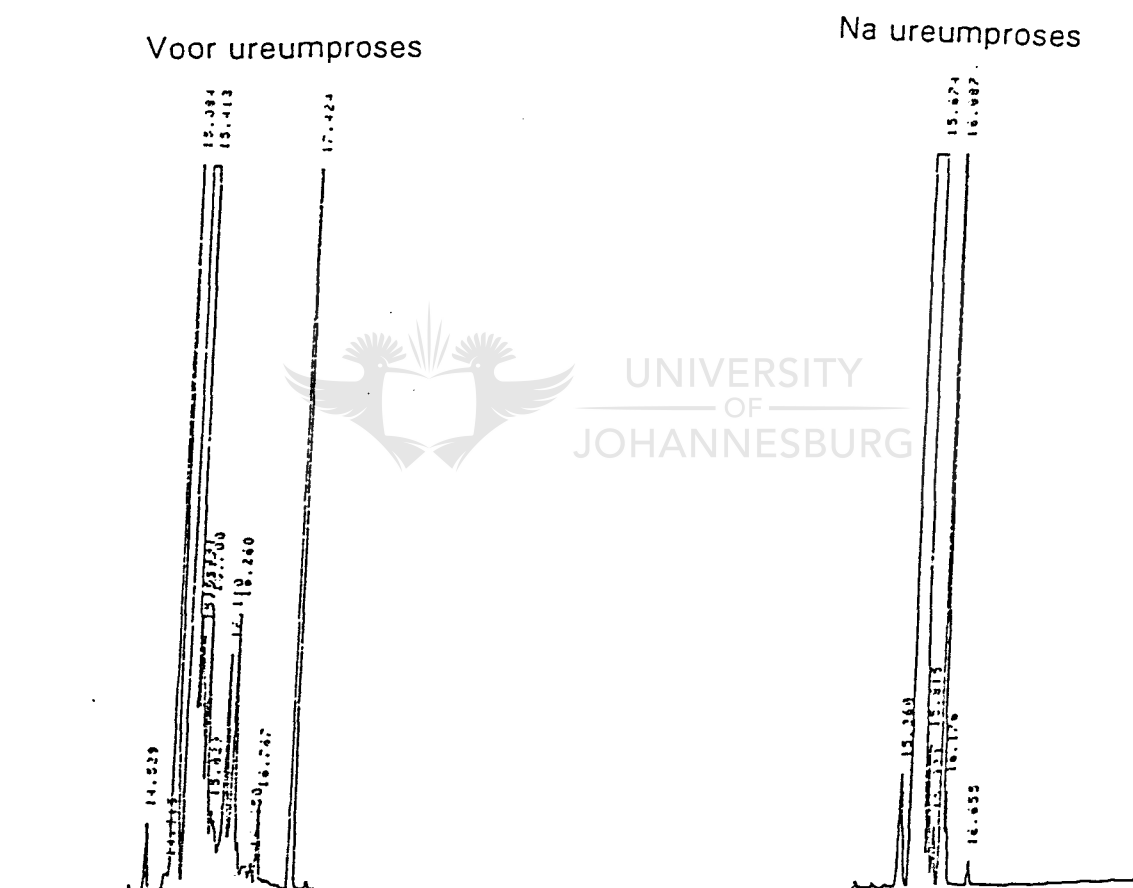
iii) Isolasië van reguitketting α -olefiene⁵⁹

Vertakte olefiene is m.b.v. ekstraktiewe kristallasie met ureum vanuit die SLO-voerstroem (oksigenate vooraf met MeOH geëkstraereer) verwyder. Metanol is by 38°C met ureum versadig en voerstroem is stadig bygedrup. Byvoeging van die olie is voltooi voordat die reaksietemperatuur 35°C bereik het (addukvorming vind onmiddellik plaas). Na byvoeging is die heterogene mengsel vir 40 minute geroer

terwyl die temperatuur spontaan tot 26°C gedaal het. Hierna is die reaksietemperatuur tot 0°C verlaag en vir twee uur by hierdie temperatuur gelaat.

Die adduk is filtreer en met pentaan gewas, waarna dit in water by 85°C opgelos is. Die organiese fase is deur faseskeiding herwin en oor Na₂SO₄ gedroog.

'n GC-vergelyking tussen 'n SLO 1-dekeensnit voor en na die ureumproses word in Figuur 5.5 getref.



FIGUUR 5.5: SLO 1-dekeensnit voor en na ureumbehandeling

Analises gedoen op die SLO-voerstroombestanddele voor en na ureumbehandeling, word onderskeidelik in Tabel 5.15 en 5.16 voorgestel.

TABEL 5.15: Analises op voerstroom (oksigenate verwyder) vòòr ureumproses (soos bepaal deur GC-AED)

C-GETAL	% α -OLEFIEN	% i-OLEFIEN	% n-PARAF.	% X
9	0.62	4.25	0.00	0.00
10	70.26	7.11	5.88	4.60
11	0.00	2.77	0.00	4.57

X stel aromate, oksigenate en i-paraffiene voor.

Aromate is bepaal as 1.5 massa%, en oksigenate 1.26% as MEK.

TABEL 5.16: Analises op voerstroom (oksig. verwyder) nà ureumproses (GC-AED)

C-GETAL	% α -OLEFIEN	% i-OLEFIEN	% n-PARAF.	% X
9	0.61	1.63	0.00	0.00
10	82.02	2.60	10.54	0.83
11	0.00	1.17	0.00	0.60

X stel aromate, oksigenate en i-paraffiene voor.

Aromate is bepaal as 0.1 massa%, en oksigenate 0.91% as MEK.

Resultate verkry tydens oligomerisasie met 'n ureumgesuiwerde SLO 1-dekeensnit word in Tabel 5.17 met 'n oligomerisasieprodukt van die ongesuiwerde SLO-snit vergelyk:

TABEL 5.17: Oligomeerverspreiding verkry nà oligomerisasie op 'n ureumgesuiwerde en ongesuiwerde SLO 1-dekeensnit

MASSA%BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING				
	BEG.	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
2'	8	13	3	12.5	10.5	35.9	28.1	13.0
1.5''	8	14	3	13.2	2.6	30.4	30.3	23.5

* Ongesuiwerde SLO-snit

** Ureumgesuiwerde SLO-snit

TABEL 5.18: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die n-paraffieninhoud*

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
sonder ureumsuiwering	7.0	11.2	38.1	29.8	13.9
met ureumsuiwering	3.0	2.9	32.0	32.0	25.2

* slegs die normaal-paraffieninhoud is bekend

Produkeienskappe verkry vir 'n smeerolie vanuit die ureumgesuiwerde SLO 1-dekeensnit word in Tabel 5.19 weergegee.

TABEL 5.19: Eienskappe van 'n ureumgesuiwerde SLO 1-dekeensmeerolie

ANALISE	SLO (urea)	ETHYL*
Viskositeit @ -40°C	12665	7796
(cSt) 40°C	37.2	30.5
100°C	6.7	5.8
VI	139	134
Gietpunt, °C	-42	<-57
Flitspunt, °C	262	242
Verdamp.verlies, %(m/m)	19.7	41.8
Spes.digtheid @ 15.6°C	0.83	0.83
Suurgetal, mg KOH/g	0.01	<0.01
IBP, °C	180	167
Kleur, Saybolt	+30	+30
Oks.stab: Visk.verh.	2.29	3.03
C-res, %(m/m)	0.14	0.05
Olig.(GC): C ₃₀	29	35
C ₄₀	41	50
C ₅₀	25	14
C ₆₀	5	-

* Eienskappe van kommersiële 6 cSt Ethylproduk word vergelykenderwys gegee

5.2.4 MANIPULASIE VAN REAKSIEKONDISIES MET SLO 1-DEKEENSNIET

(oksigenate verwyder)

Deur die manipulasie van reaksiekondisies is gepoog om mbv SLO-voerstroomb ooreenstemmende oligomeerverspreidings aan diè verkry met kommersiële 1-dekeen daar te stel. Hierdie eksperimentele werk is uitgevoer met die SLO-voerstroomb wat in Tabel 5.10 beskryf word.

i) Begintemperatuur:

Oligomerisasies (normale prosedure) is met 'n SLO 1-dekeensniet uitgevoer. Die begintemperatuur is tussen 0 en 70°C gevarieer (die reaksie is toegelaat om eksotermies te verloop). Resultate en kondisies word in Tabel 5.20 saamgevat.

TABEL 5.20: Oligomerisasies op SLO 1-dekeensniet by wisselende begintemperature

	MASSA % n-BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEG	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
1	2.5	0	4	3	31.6	9.8	28.8	18.8	9.0	2.0
2	2.5	8	13	3	15.7	9.8	33.7	25.8	12.0	3.0
3	2.5	30	37	3	13.8	12.8	50.6	19.9	2.0	0.9
4	2.5	70	86	3	46.6	25.8	22.8	4.0	0.8	-

TABEL 5.21: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
1	27.0	10.5	30.7	20.1	9.6	2.1
2	10.1	10.4	36.0	27.5	12.8	3.2
3	8.2	13.5	54.0	21.2	2.1	1.0
4	43.0	27.5	24.3	4.3	0.9	-

'n Oligomerisasie-eksperiment is by 25°C (isotermiese kondisies) uitgevoer. 'n Kontrole-eksperiment is ter vergelyking onder eksotermiese kondisies uitgevoer. Vyf

massa% BuOH is as kokatalisator gebruik:

TABEL 5.22: Oligomerisasies uitgevoer by ekso- en isotermiese kondisies

	MASSA % n-BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING				
		BEG	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	5	25	60	3	11.7	23.9	46.8	15.9	1.7
2	5	25	27	3	10.4	15.3	53.8	17.0	3.5

Indien die paraffieninhoud van 6.32% ingereken word, sien die omsetting en oligomeerverspreiding as volg daaruit:

TABEL 5.23: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	5.7	25.5	50.0	17.0	1.8
2	4.3	16.3	57.4	18.2	3.8

ii) Kokatalisatorkonsentrasie:

Die BuOH-konsentrasie is gevarieer tussen 0.34 - 5% massa% (tov 1-dekeen).

TABEL 5.24: Oligomerisasies uitgevoer op SLO 1-dekeensnit (variasies in [BuOH]).

	MASSA % n-BuOH	TEMP.(°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEGIN	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
1	1	8	11	3	12.9	14.0	54.0	18.2	0.8	-
2	2	8	12	3	11.0	8.2	37.2	29.4	13.2	0.9
3	3	8	12	3	10.2	8.9	36.0	29.7	13.5	1.7
4	5	8	13	3	12.9	9.6	34.9	27.9	12.2	2.5

TABEL 5.25: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
1	7.0	14.9	57.7	19.5	0.9	-
2	5.0	8.8	39.7	31.4	14.1	1.0
3	4.1	9.5	38.4	31.7	14.4	1.9
4	7.0	10.2	37.2	29.8	13.0	2.8

iii) Tipe kokatalisator:

Die invloed op oligomeerverspreiding veroorsaak deur verskillende tipe kokatalisatore is ondersoek. Resultate word voorgestel in Tabel 5.26.

TABEL 5.26: Oligomerisasies uitgevoer op SLO 1-dekeensnit met verskillende kokatalisatore

KOKATA-LISATOR	Mas sa%	TEMP.(°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEG	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
n-BuOH	5	0	17	1.5	12.8	8.7	34.9	27.9	14.0	1.7
nHeksOH	5	0	18	3	12.9	7.7	31.0	31.9	15.7	0.8
n-OktOH	5	0	17	3	14.8	5.1	28.1	32.4	17.9	1.7
i-PrOH	5	0	14	3	13.0	11.3	44.4	24.4	6.9	-
t-BuOH	5	0	13	3	14.8	17.1	55.5	11.9	0.7	-

TABEL 5.27: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

KOKATA- LISATOR	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
n-BuOH	7.0	9.3	37.2	29.8	14.9	1.8
n-HeksOH	7.0	8.3	33.1	34.0	16.7	0.9
n-OktOH	9.0	5.5	30.0	34.6	19.1	1.8
i-ProOH	7.0	12.1	47.4	26.0	7.4	-
t-BuOH	9.0	18.2	59.2	12.7	0.9	-

Twee oligomerisasie-eksperimente is ook met kommersiële 1-dekeen as kontrole uitgevoer. n-Butanol en n-heksanol (0.5 massa%) is as kokatalisatore gebruik, met 'n begintemperatuur van 25°C. Resultate is in Tabel 5.28 saamgevat.

TABEL 5.28: Oligomerisasie-resultate - verskillende kokatalisatore met kommersiële 1-dekeen

KOKATA- LISATOR	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
n-BuOH	1.0	4.0	20.8	34.7	30.7	8.8
n-HeptOH	3.0	3.9	39.8	32.0	18.4	2.9

iv) Hoeveelheid BF₃ en wyse van toediening:

Daar bestaan twee moontlikhede om BF₃ tydens oligomerisasie tot die reaksiemengsel toe te voeg, naamlik die handhawing van 'n BF₃-atmosfeer, of die voortdurende deurborreling van BF₃-gas tydens die reaksieverloop.

Die invloed van BF₃-toedieningswyse is ondersoek deur onder 'n atmosfeer van BF₃ sowel as met BF₃-deurborreling te oligomeriseer. Resultate word in Tabel 5.29 weergegee.

TABEL 5.29: Oligomerisasie van 'n SLO C₁₀-snit met verskillende toedieningswyses*

REAKSIE	WYSE VAN BF ₃ -TOEDIENING	OMSETTING VAN VOERSTROOM NA PRODUK (massa %)
1	atmosfeer	69
2	atmosfeer	97
3	deurborreling	95
4	deurborreling	93

* Reaksielkondisies: 5% BuOH, begintemp. 8°C, reaktietyd 3 ure. Oligomeerverspreiding het by al die reaksies konstant gebly.

BF₃-toediening is deurgaans volgehou totdat maksimum reaktietemperatuur bereik is (n.a.v. resultate gerapporteer in vorige verslae^{53,56}). Indien toediening vroeër gestop is, het die viskositeit van die reaksiemengsel duidelik nie toegeneem nie.

Die invloed van BF₃-borreltempo deur die reaksiemengsel, is ook ondersoek:

TABEL 5.30: Invloed van BF₃-borreltempo op oligomeerverspreiding

NR	BuOH massa %	Begin temp °C	ΔT °C	BF ₃ tempo	Oligomeerverspreiding				
					C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	2.0	8	9	stadig	29.1	16.7	41.3	10.4	2.5
2	2.0	8	12	vinnig	52.2	13.2	26.9	6.3	1.4
3	2.0	20	9	stadig	19.1	17.5	48.6	12.3	2.5
4	2.0	20	10	vinnig	26.9	18.0	43.2	9.2	2.7

TABEL 5.31: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	24.3	17.8	44.1	11.1	2.7
2	49.0	14.1	28.75	6.7	1.5
3	13.6	18.7	1.9	13.1	2.7
4	22.0	19.2	46.1	9.8	2.9

Die moontlike hergebruik van die BF_3 -katalisatorsisteem is tydens 'n kommersiële 1-dekeen oligomerisasie-eksperiment (0.5% BuOH, 15°C) getoets. 'n Verdere hoeveelheid 1-dekeen (50 massa%) is by die reaksiemengsel na 'n reaksietyd van drie uur gevoeg. BF_3 is weereens deurgeborrel:

TABEL 5.32: Byvoeging van 1-dekeen nadat alle monomeer verbruik is

TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
3	1.4	3.6	53.1	31.1	10.8
6	1.3	4.0	46.8	35.7	12.2
9	0.2	3.9	46.7	36.5	12.7

v) Reaksietyd:

'n Aantal oligomerisasiereaksies (onder verskillende reaksiekondisies uitgevoer), is oor 'n tydperk gemonitor om die verandering in oligomeerverspreiding te ondersoek. Kondisies en resultate is in Tabel 5.38 saamgevat.

Twee oligomerisasie-eksperimente is met kommersiële 1-dekeen uitgevoer om die invloed van reaksietyd op produkeienskappe vas te stel. Twee massa% BuOH is by albei reaksies as kokatalisator gebruik. Die reaksies is by 25°C (begintemperatuur) uitgevoer. Reaksie 1 is na een uur gestop, terwyl reaksie 2 na drie uur gestop is. Albei produkte is gehidrogeneer, en die C₃₀-isomere mbv kortpaddistillasie geïsoleer. Hierdie fraksies is geanaliseer, en resultate word in Tabel 5.33 voorgestel.

TABEL 5.33: Die invloed van reaksietyd op produkeienskappe

EIENSKAP	REAKSIE 1	REAKSIE 2
Visk. @ -40°C	1938	solied
40°C	14.77	14.93
100°C	3.51	3.59
Viskositeitsindeks	117	125

vi) Invloed van opskaling op oligomeerverspreiding:

Opskaling (± 200 ml in klein reaktor na ± 1.4 l in groot reaktor) is op 'n SLO 1-dekeensnitgedoen (die standaard eksperimentele opstelling het onveranderd gebly). Volledige omsetting (96 - 99%) is op kleinskaal na drie ure verkry, en op groter skaal na verloop van ses ure.

TABEL 5.34: Verhouding van oligomere na kleinskaal en grootskaal oligomerisasies van SLO 1-dekeen

SKAAL	MASSA n-BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING					
		BEG.	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
Klein	2	0	8	3	9.2	8.2	38.1	29.0	13.7	1.8
Groot	2	0	10	6	8.2	11.1	45.0	27.5	8.2	-

TABEL 5.35: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)					
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀	C ₆₀
Klein	3.0	8.8	40.7	31.0	14.6	1.9
Groot	2.0	11.8	48.0	29.4	8.8	-

vii) Invloed van verdunning op oligomeerverspreiding:

30 massa% n-dekaan is by die SLO-voerstream gevoeg, en 'n oligomerisasie-eksperiment is by 8°C begintemperatuur met 2 massa% BuOH as kokatalisator uitgevoer. ('n Kontrole-eksperiment sonder verdunning se resultate word vergelykenderwys verskaf).

TABEL 5.36: Verhouding van oligomere na oligomerisasie met verdunde en onverdunde SLO-voerstroam

REAKSIE	MASSA n-BuOH	TEMP. (°C)		TYD (h)	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
		BEG.	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
Verdun	2	8	15	3	40.9	16.6	33.7	7.7	1.2
Onverdun	2	8	17	3	10.1	13.5	55.8	17.1	3.5

TABEL 5.37: Oligomeerverspreiding en omsetting met inagneming van die paraffieninhoud

REAKSIE	OLIGOMEERVERSPREIDING (massa%)				
	C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
Verdun	18.0	23.0	46.7	10.7	1.6
Onverdun	4.0	14.4	59.5	18.2	3.7

5.2.5 FAKTORIAALEKSPERIMENT

Bogenoemde resultate het daarop gedui dat die verskillende reaksiekondisies gesamentlik die uiteindelijke oligomeerverspreiding beïnvloed. 'n Faktoriaaleksperiment op twee vlakke is beplan om die proses te optimaliseer.

Oligomerisasiereaksies is met die SLO-voerstroamsnit wat in Tabel 5.10 beskryf word, uitgevoer. Die onderskeie reaksies is oor 'n tydperk van drie ure gemonitor, en monsters is met gereelde tussenposes uit die reaksiemengsel onttrek. Reaksiekondisies en resultate word in Tabel 5.38 saamgevat.

TABEL 5.38: Resultate van faktoriaaleksperiment*

NR	[BuOH] massa%	TEMP °C		TYD min.	OLIGOMEERVERSPREIDING				
		BEG	MAKS		C ₁₀	C ₂₀	C ₃₀	C ₄₀	C ₅₀
1	0.5	8	16	0	100	0	0	0	0
				15	83.2	11.9	3.7	1.2	0
				30	82.3	12.0	4.6	1.1	0
				45	74.4	16.4	7.3	1.9	0
				60	77.4	13.2	8.5	2.6	0
				75	76.6	12.7	9.3	2.6	0
				90	75.5	11.0	8.0	2.2	0
				105	79.0	12.9	9.4	2.3	0
				120	75.6	12.5	10.2	2.5	0
				145	75.1	13.1	11.2	2.8	0
				175	73.1	12.7	11.3	2.4	0
2	0.5	20	28	0	100	0	0	0	0
				15	82.7	13.4	4.0	0	0
				60	78.1	13.7	6.8	1.3	0
				90	75.8	13.3	8.8	2.2	0
				120	74.1	13.8	10.4	1.7	0
				150	73.2	15.1	10.1	1.8	0
				180	71.2	14.3	12.9	1.7	0
				0	100	0	0	0	0
				15	84.5	10.8	3.4	1.3	0
				60	49.9	13.9	27.9	6.2	2.1
				120	29.0	16.9	41.9	9.9	2.4
180	19.1	17.5	48.6	12.3	2.5				
3	2	20	29	0	100	0	0	0	0
				15	88.6	8.9	2.0	0.6	0
				60	62.6	9.7	19.8	6.2	1.8
				120	44.2	12.8	30.9	9.6	2.5
				180	29.1	16.7	41.3	10.4	2.5
				0	100	0	0	0	0
				15	92.7	6.4	0.9	0	0
				30	40.4	16.8	33.1	8.0	1.7
				45	13.8	19.0	51.9	13.4	2.1
				60	8.6	22.0	53.2	14.1	2.3
				180	6.2	17.6	57.9	15.8	2.5
4	2	8	17	0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
				90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1
				150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4
				180	15.2	15	47.6	17.1	4.3
				0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
				90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1
				150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4
5	4	20	27	0	100	0	0	0	0
				15	97.6	1.9	0.5	0	0
				30	56.3	9.7	23.5	8.5	2.1
				45	28.5	12.7	38.4	15.7	4.7
				60	17.0	12.9	44.1	19.6	5.6
				75	10.2	13.9	45.9	22.7	6.4
				120	5.7	13.0	49.3	24.4	6.7
				180	5.6	12.5	47.9	25.7	7.1
				0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1				
150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4				
6	2	0	11	0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
				90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1
				150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4
				180	15.2	15	47.6	17.1	4.3
				0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
				90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1
				150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4
7	4	0	15	0	10	0	0	0	0
				15	97.6	1.9	0.5	0	0
				30	56.3	9.7	23.5	8.5	2.1
				45	28.5	12.7	38.4	15.7	4.7
				60	17.0	12.9	44.1	19.6	5.6
				75	10.2	13.9	45.9	22.7	6.4
				120	5.7	13.0	49.3	24.4	6.7
				180	5.6	12.5	47.9	25.7	7.1
				0	100	0	0	0	0
				15	78.4	12.5	6.9	2.0	0.4
				60	46.0	13.2	29.3	9.0	2.6
90	33.6	13.6	36.7	12.0	3.1				
150	19.7	14.4	44.7	16.4	3.4				

* Resultate impliseer dat paraffiene reeds in berekening gebring is

5.2.6 PRODUKEIENSKAPPE VAN SMEEROLIES:

'n Groot volume PAOs vanuit 'n SLO 1-dekeenvoerstromsnit (kyk Tabel 5.10) is vervaardig. Reaksielkondisies gebruik was 'n begintemperatuur van 8°C, en 'n BuOH-konsentrasie van 2 massa%. Die produk is gehidrogeneer en verskillende fraksies is m.b.v. kortpaddistillasie geproduseer. Die ligte fraksie (C₂₀) van die oligomerisaat wat met KPD geïsoleer is, kan aangewend word as 'n transformatorolie, terwyl die swaarder fraksies as enjinolies gebruik word. Die produkeienskappe van die verskillende fraksies is bepaal, en word in Tabel 5.39 en 5.40 voorgestel.



i) Transformatorolies:

TABEL 5.39: Produkeienskappe van 'n C₂₀-fraksie (SLO 1-dekeensnit voerstroam)

EIENSKAP	SABS RESULTATE	ESKOM RESULTATE	SABS 555 VEREISTES
Korroderende swael (ASTM D1275)	Nie-korroderend	-	Nie-korroderend
Digtheid 20°C, g/l (IP 160)	0.8090	-	0.895 maks.
Diëlektriese diss. faktor (tan delta) (SABS 555, 5.4)	0.0001	0.0005	0.005 maks.
Elektriese sterkte (SABS 555, 5.3), kV	58	-	30 min.
Flitspunt, °C (IP 34)	153	-	140 min.
Kin. visk. @ -15°C (IP 71), mm ² /s	57.76	-	800 maks.
Kin. visk. @ 40°C (IP 71), mm ² /s	5.763	-	16.5 maks.
Neutralisasiewaarde mgKOH/g (SABS 555, 5.2)	nul	0.01	0.03 maks.
Vloeipunt, °C (IP 15)	<-75	-	-21 maks.
Watergehalte, mg/kg (ASTM D1533)	31	-	35 maks.
Oksidasiestabiliteit:			
i) Neutralisasiewde mg KOH/g	3.2	0.01	0.40 maks.
ii) Tot. slykgehalte %(m/m)	0.02	0.01	0.10 maks.

ii) Enjinolies:

TABEL 5.40: Produkeienskappe van 'n 6cSt smeerolie (vanuit 'n SLO 1-dekeensnit)

ANALISE	SLO SMEEROLIE	ETHYL*
V _{-40°C} (cSt)	13510	7796
V _{40°C} (cSt)	35.9	30.5
V _{100°C} (cSt)	6.4	5.8
VI	130	134
Gietpunt (°C)	<-54	<-57
Flitspunt (°C)	252	242
Verd. verlies (%m/m)	10.4	41.8
Spes. digth. @ 15.6°C	0.84	0.83
Suurgetal (mg KOH/g)	<0.01	<0.01
IBP (°C)	160	167
Kleur (saybolt)	+30	+30
Oks. stab.:		
i) Visk. verh.	2.02	3.03
ii) C residu	0.09	0.05
Oligomere (GC):		
C ₃₀	56	35
C ₄₀	36	50
C ₆₀ (massa%)	8	14

* Die kommersiële 6 cSt Ethyl-produk word vergelykenderwys verskaf.

Bogenoemde 6 cSt is tot 'n 25W/60 wedrenolie vermeng en tydens 'n oefensessie getoets. Monsters van die olie is tydens die oefening geneem en geanaliseer, en die PAO het aan vereistes voldoen⁷⁴.

5.2.7 OLIGOMERISASIE VAN ANDER SASOL-SNITTE

Die moontlikheid om ander Sasol-snitte (as SLO 1-dekeensnit) as voerstrome vir die vervaardiging van PAOs aan te wend, is ondersoek.

i) Arge-snitte:

'n C_{9-11} en C_{8-10} Arge snit is met behulp van distillasie geïsoleer. Die voerstroombestemming het as volg daaruit gesien:

TABEL 5.41: Samestelling van Arge voerstroombestemming

KOMPONENT	C_{8-10} ARGE-SNIT (massa%)	C_{9-11} ARGE-SNIT (massa%)
Paraffiene	49.22	49.06
Alfa-olefiene	28.6	30.72
"Ander-as-alfa" olefiene	7.87	8.42
Oksigenate + aromate	14.31	11.80

Die bogenoemde voerstroombestemming is geïsoleer (normale prosedure is gevolg) en produkeienskappe is bepaal. (Reaksiestreeks: 2 % n-BuOH, begintemp. 8°C).

Produkeienskappe (bepaal na hidrogenering en verwydering van die $< C_{30}$ -fraksie met behulp van kortpaddistillasie) kan as volg saamgevat word:

TABEL 5.42: Eienskappe van smeerolies vanuit Arge voerstrome

VOERSTROOM	C_{9-11} ARGE	C_{8-10} ARGE
Visk _{40°C} (cSt)	29.9	26.1
Visk _{100°C} (cSt)	5.5	4.9
VI	122	111

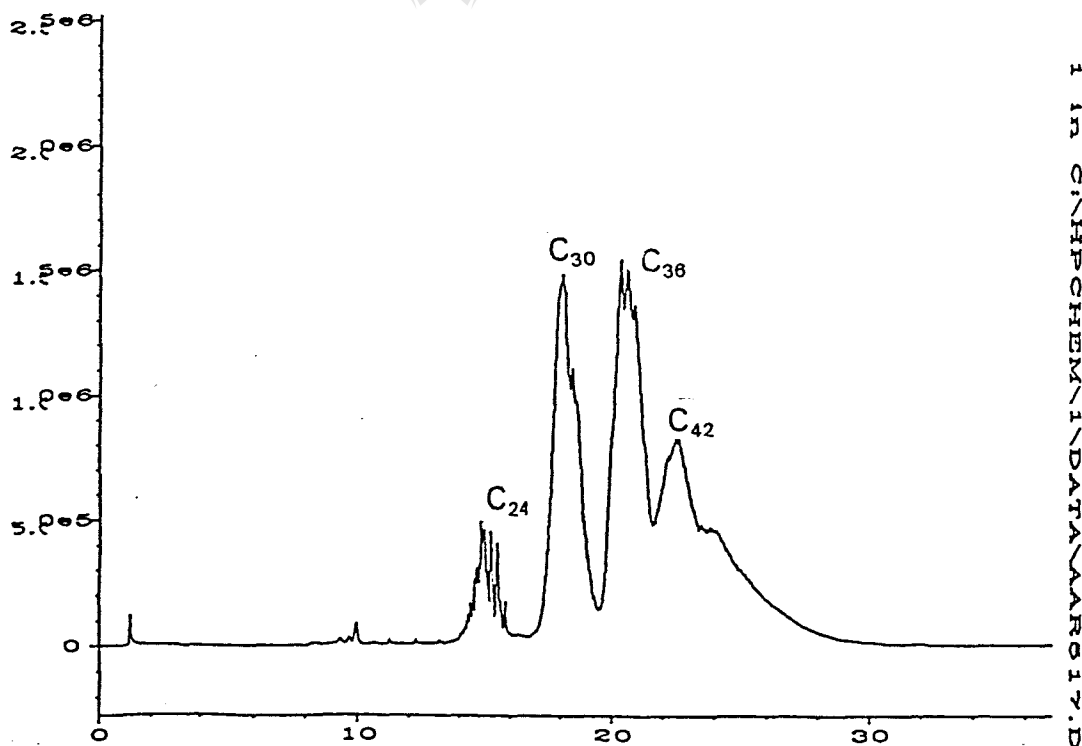
ii) C₅-, C₆-snitte:

Ander potensiële Sasol-voerstrome vir die produksie van PAOs is vlugtig ondersoek. 'n Aantal eksperimente met C₅- en C₆-voerstrome is uitgevoer (hierdie is suiwer en maklik beskikbare strome).

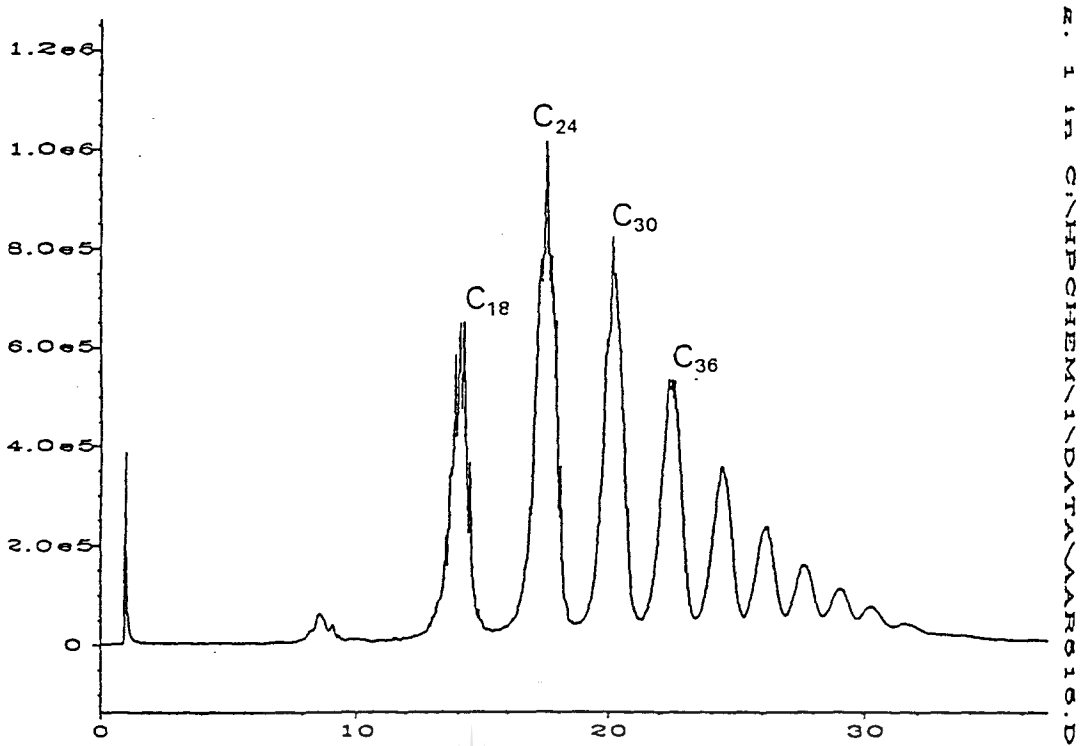
TABEL 5.43: Analises op C₅- en C₆-voerstrome

1-HEKSEEN (massa %)	1-PENTEEN (massa %)	i-HEKSEEN (3/4 me-1-PENTEEN) (massa %)	i-PENTEEN (3-me-1- BUTEEN) (massa %)
98.45	98.90	3-me-1-penteen: 47.6 4-me-1-penteen: 47.9	99.10

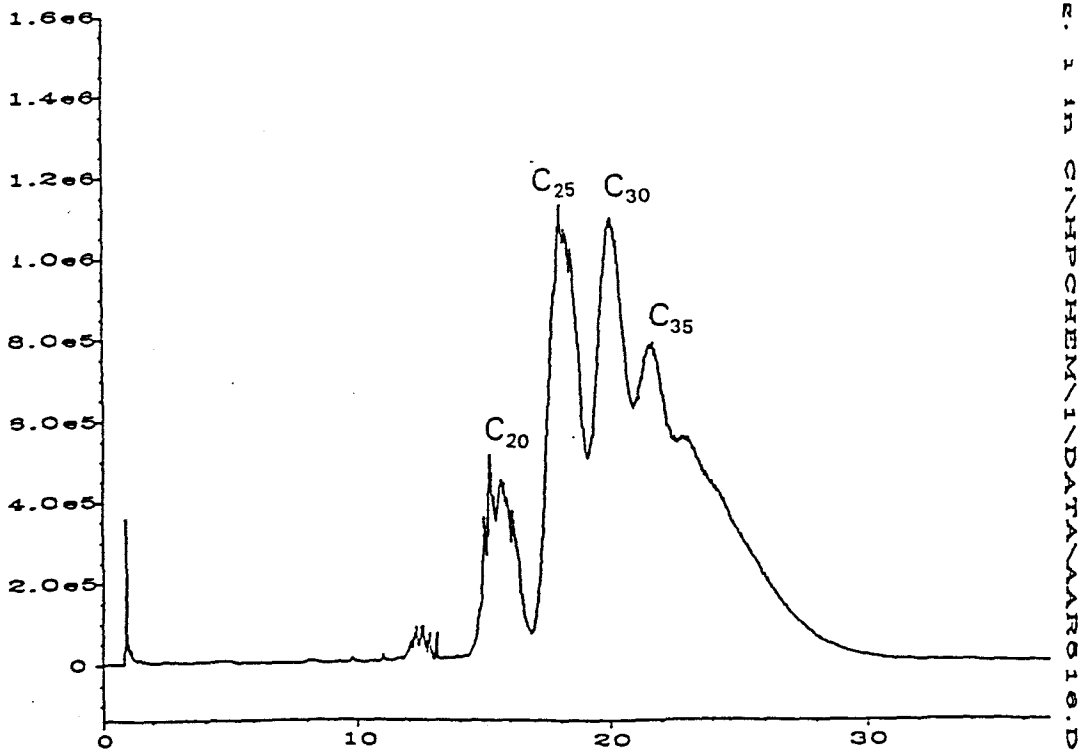
8°C is telkens as begintemperatuur gebruik, met 1 massa% BuOH as kokatalisator. Verskeie kortpaddistillasiesnitte is gemaak, en die produkte is met hoë-temp. GC geanaliseer. GC-chromatogramme word in Figure 5.6 - 5.9 voorgestel. Produkteienskappe (nà hidrogenasie en kortpaddistillasie) word in Tabel 5.44 saamgevat.



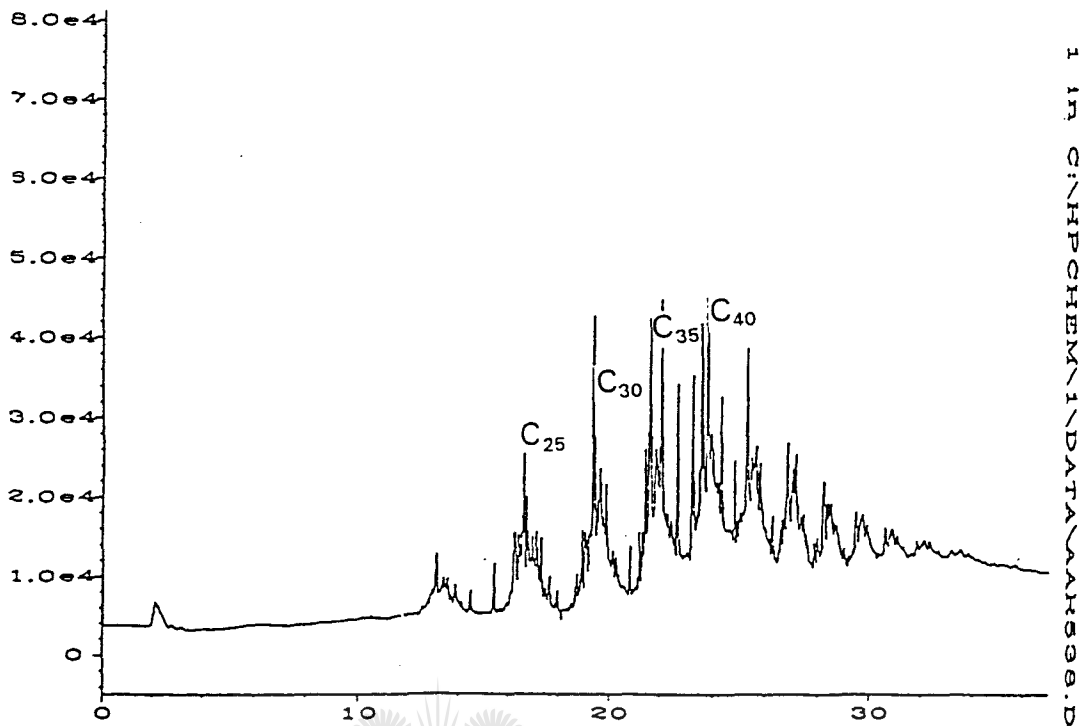
FIGUUR 5.6: Hoë-temp. GC van PAO vanuit 1-hekseen



FIGUUR 5.7: Hoë-temp. GC van PAO vanuit i-hekseen



FIGUUR 5.8: Hoë-temp. GC van PAO vanuit 1-penteen



FIGUUR 5.9: Hoë-temp. GC van PAO vanuit i-penteen

TABEL 5.44: Eienskappe van oligomere berei vanuit C₅- en C₆-voerstrome

VOER- STROOM	DIST. SNIT	VISK. (cSt)		VI	OKS. STAB. ⁴		MAS- SA% VAN TOT.	IBP °C
		40°C	100°C		Visk. verh.	C res.		
1-hekseen	totaal	19.7	3.9	80	-	-	-	-
1-hekseen	C ₃₀	25.8	4.7	94	-	-	-	182
1-hekseen	≥ C ₃₀	51.3	6.7	77	-	-	-	182
1-hekseen	≤ C ₃₀	9.8	2.5	69	-	-	51.3	-
1-hekseen	C ₃₀ , C ₃₆	32.3	5.7	118	-	-	30.9	-
1-hekseen	≥ C ₃₆	106.1	15.4	153	-	-	17.9	-
1-penteen	totaal	185.0	13.4	51	-	-	-	-
1-penteen	C ₃₀	45.0	6.0	62	-	-	-	-
1-penteen	≥ C ₃₀	> 300	111.3	-	-	-	-	-
1-penteen	≤ C ₃₀	10.5	2.66	90	-	-	47.3	-
1-penteen	C ₃₀ , C ₃₅	34.5	5.4	86	-	-	30.7	-
1-penteen	≥ C ₃₅	136.9	12.9	85	-	-	22.0	-
i-hekseen ¹	totaal	> 300	21.9	-	-	-	-	-
i-hekseen ¹	C ₃₀	49.7	6.3	63	-	-	-	-
i-hekseen ¹	≥ C ₃₀	> 300	6.5	-	-	-	-	-
i-penteen ²	C ₃₀	45.0	6.0	62	-	-	-	-
i-penteen ²	≥ C ₃₀	> 300	111.3	-	-	-	-	-
SLO C ₁₀ ³	C ₃₀	15.9	3.7	125	-	-	-	310
SLO C ₁₀ ³	C ₃₀ , C ₄₀							
	C ₅₀	35.9	6.4	130	2.02	0.09	-	160
Ethyl ³	C ₃₀	14.3	3.5	119	-	-	-	261
Ethyl ³	C ₃₀ , C ₄₀							
	C ₅₀	30.5	5.8	134	3.03	0.05	-	167

(1) 3/4-me-1-penteen (2) 3-me-1-buteen

(3) Analises van C₁₀ produkte (SLO en Ethyl) word ter vergelyking verskaf.

(4) Visk. verhouding = viskositeit (@ 40°C) na oksidasie / viskositeit voor oksidasie

C residu = Toename in C-residu na oksidasie

5.2.8 SPESIFIEKE KORTPADDISTILLASIESNITTE VAN PRODUKTE

Verskillende uitgangstrome is gebruik om by naastenby ooreenstemmende kondisies te oligomeriseer, en sodoende moontlik meer lig te werp op die verband tussen 'n produk (of fraksie van 'n produk) vanuit 'n spesifieke voerstroom en die uiteindelijke produkeienskappe verkry.

Die onderskeie oligomerisate is gedistilleer om spesifieke fraksies te isoleer. Verskeie fisiese eienskappe van hierdie fraksies is bepaal en word vergelykenderwys in Tabel 5.45 saamgevat.

TABEL 5.45: Fisiese eienskappe van 'n aantal oligomerisaatfraksies berei vanuit verskillende uitgangstrome

UITGANG STROOM	FRAK-SIE	V _{40°C} (cSt)	V _{100°C} (cSt)	VI	GIET PT °C	IBP °C
Ethyl	C ₃₀	14.3	3.5	119	<-21	261
52% SLO C ₁₀	C ₃₀	17.8	3.3	111	<-21	317
72% SLO C ₁₀ (2-13°C)	C ₃₀	15.9	3.7	125	<-21	310
72% SLO C ₁₀ (12-30°C)	C ₃₀	15.3	3.5	100	<-21	312
1-hekseen	C ₃₀	25.8	4.7	94	-	182
i-hekseen	C ₃₀	49.7	6.3	63	-	-
i-penteen	C ₃₀	45.0	6.0	62	-	-
C ₉₋₁₁ Arge	C ₃₀	23.2	4.7	122	<-21	300

5.2.9 Herwinning van BF₃ / hantering van uitvloeiisel⁷⁰

Alhoewel BF₃ nooit tydens eksperimentele werk in die laboratorium vir hergebruik herwin is nie, en die uitvloeiisel nooit verder hanteer is nie, is hierdie twee aspekte

van groot belang vir die ekonomiese evaluasie indien 'n aanleg opgerig sou word. 'n Onderzoek na moontlike metodes is dus geloods, en die volgende is geïdentifiseer:

Die kokatalisatorkompleks is eerstens toegelaat om vanuit die reaksiemengsel te skei. Katalisatorkompleks-skeiding het stadig by kamertemperatuur plaasgevind (die skeiding kan bespoedig word deur die temperatuur van die skeiproses te verhoog). Die kompleks kan hierna hergebruik word. Dit is egter belangrik dat 'n gedeelte vars kokatalisator by die reaksie gevoeg word (deur slegs 'n gedeelte van die katalisatorkompleks te gebruik, word verseker dat kontaminante nie in die proses akkumuleer nie). Addisionele BF_3 moes in die reaksiemengsel ingelei word.

Vry BF_3 is vanuit die reaksiemengsel verwyder deur die mengsel in teenwoordigheid van 'n geskikte oplosmiddel (soos iso-oktaan) te verhit (totale reflux). Die gebruik van hoër kokende oplosmiddels verseker dat meer van die BF_3 -gas afgedryf word. Die boorinhoud van die reaksiemengsel is met behulp van IGP (ioongekoppelde plasma) as 77 dpm bepaal. Die boorinhoud van die iso-oktaan was 4 dpm. Die boorinhoud van die olie kon na 4 dpm gereduseer word deur middel van 'n alkaliwas (5% NaOH-oplossing).

Tydens 'n massabalans-bepaling vir die BF_3 is die totale herwinning as 89.7%, en die totale verwydering as 99.9% bepaal.

VERWYSINGS

1. Braithwaite, E.R., "Lubrication and Lubricants", Elsevier Publ. Co. Ltd., Amsterdam, 1967.
2. Baaser, E.R. in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley and Sons, Inc., New York, 1964, vol. 14, p 477-526.
3. Gunderson, R.C. en Hart, A.W., "Synthetic Lubricants", Reinhold, New York, 1962.
4. Lappin, G.R. en Sauer, J.D., "Alpha Olefins Applications Handbook", Marcel Dckker, Inc., New York, 1989.
5. McCaleb, K.E., Schwendener, H. en Ishikawa, Y., "Specialty Chemicals", SRI International, vol. 6, Feb. 1992.
6. Shubkin, R.L., "Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids", Marcel Dekker, New York, 1992.
7. Bolan, R.E., "Synthetic Lubricants", SRI International, Report No. 125A, Sept. 1989.
8. Jenkins, A.D. en Loening, R.L. in "Comprehensive Polymer Science", ed. Booth, C. en Price, C., Pergamon Press, 1989, vol.1, p 17.
9. Fischer, F. en Tropsch, H., *Brennstoff-Chem.*, 1923, 4, 276.
10. Vosloo, A.C., "Die ontwikkeling van 'n teoretiese selektiwiteitsmodel vir die Fischer-Tropsch sintese", Phd-proefskrif, Universiteit van Stellenbosch, 1989.

Verwysings

11. Kritzinger, J.A., "Kinetika van die Fischer-Tropsch reaksie in die flodderfase onder hoë druk", M-Ing-verhandeling, Universiteit van Pretoria, 1992.
12. Kalfadelis, C.D. en Shaw, H. in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, 1980, vol. 11, p 473.
13. Meintjies, J., "Sasol 1950 - 1975", Tafelberg Uitgewers, Kaapstad, 1975, 33.
14. Dry, M.E., *Journal of Molecular Catalyses*, 1982, 17, 133-144.
15. Duvenhage, D.J., "An investigation of the physical and chemical changes occurring in a Fischer-Tropsch fixed bed catalyst during hydrocarbon synthesis", MSc-verhandeling, University of the Witwatersrand, South Africa, 1990.
16. Marriott, J.N., *Chemsa*, Augustus 1986, 174.
17. Linton, J.A. en Tisdall, G.C., *Coke and Gas*, April 1985, 148.
18. Dry, M.E. in "Appl. Ind. Catalyses", ed. B.E. Leach, Academic Press, New York, 1983, vol. 2, p 168.
19. Dry, M.E., *Hydrocarbon Processing*, Augustus 1982, 123.
20. Priola, Fattore, Arrighetti, Mancini, *European Patent Appl. O 068 554*, to ANIC, 1983.
21. Jenkins, A.D. en Ledwith, A., "Reactivity, Mechanism and Structure in Polymer Chemistry", John Wiley & Sons, 1974.

Verwysings

22. Cowie, J.M.G., "Polymers: Chemistry & Physics of modern materials", Blackie & Son Ltd, 1991.
23. Brennan, J.A., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, **19**, 2-6.
24. Driscoll, G.L. en Linkletter, S.J.G., "Synthesis of Synthetic Hydrocarbons via Alpha Olefins", Air Force Wright Aeronautical laboratories report designation AFWAL-TR-85-4066, Mei 1985.
25. Huang, R.L., Goh, S.H. en Ong, S.H., "The chemistry of free radicals", Edward Arnold Publ. Ltd, London, 1974.
26. Garwood, W.E., *U.S. Patent 2,937,129*, to Socony-Mobil, 1960.
27. Ohla, G., "Friedel-Crafts and related reactions", Interscience Publishers, 1967, vol. 1.
28. Montgomery, C.W., Gilbert, W.I., Kline, R.E., *US patent 2,559,984*, to Gulf Oil Co. , 1951.
29. Brennan, J.A., *US patent 3,382,291*, to Mobil Oil, 1968.
30. Shubkin, R.L., *US patent 3,763,244*, to Ethyl Corporation, 1973.
31. Shubkin, R.L., *US patent 3,780,128*, to Ethyl Corporation, 1973.
32. Onopchenko, A., Cupples, B.L. en Kresge, N., "The BF_3 -catalyzed oligomerization of alkenes - structures, mechanisms and properties", Symposium on synthetic and petroleum-based lubricants, Las Vegas, 1982.

Verwysings

33. Cowie, J.M.G. in "Comprehensive Polymer Science", Pergamon Press, 1989, vol. 3, p 1-8.
34. Cowie, J.M.G., "Chemistry and physics of modern materials", Chapman & Hall, New York, 2nd ed., 1991.
35. Young, R.J. en Lovell, P.A., "Introduction to Polymers", Chapman & Hall, 2nd ed., 1991.
36. Ledwith, A. en Sherrington, D.C. in "Reactivity, mechanism and structure in polymer chemistry", ed. Jenkins, A.D. en Ledwith, A., John Wiley & Sons Ltd., 1974, p 244.
37. Brandrup, J. en Immergut, E.H., "Polymer Handbook", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1975.
38. Sawada, H., "Thermodynamics of polymerization", Marcel Dekker, 1976.
39. Kumar, G. en Shubkin, R.L., "New Polyalphaolefin fluids for specialty applications", paper presented at the 47th annual meeting of the Society of tribologists and lubrication engineers, Pennsylvania, 1992.
40. James, B.D. en Dain, C.J., *J. Synth. Lubr.*, 5, 187-196.
41. Shubkin, R.L., "Polyalphaolefins: A technical overview", Course presented at the College of Petroleum Studies, Oxford, England, 1989.
42. Asinger, F., "Mono-olefins, chemistry and technology", Pergamon Press Ltd., 1968.
43. Priola, A., Gozzelino, G. en Ferrero, F., *Polymer Bulletin*, 1985, 13, 245-251.

Verwysings

44. Shubkin, R.L., Kerkemeyer, M.E. Walters en Bullen, J.V., "Tailor making PAOs", 7th Int. Colloquium on Automotive Lubr., Germany, 1990.
45. *United States Patent Application 429374*, to Gulf R&D Co., 1975.
46. Dry, L.J. en Obenhaus, P.W., "The synthesis of lubricating oils", Sasol interne verslag, 1957.
47. Dry, L.J., "Lubricating oil synthesis at Sasol", Sasol interne verslag, 1958.
48. Polchet, J.M., "Synthesis of lubricating oils from olefins", Sasol interne verslag, 1964.
49. Dressler, F., "White oils from Arge olefins", Sasol interne verslag, 1973.
50. Dressler, F., "Improvements in the preparation of white oils from Arge olefins", Sasol interne verslag, 1974.
51. Jonker, M.A., "Oligomerization of Arge and Synthol olefins with BF_3 as catalyst", Sasol interne verslag, 1976.
52. Dressler, F., "Thermal and catalytic oligomerization of Synthol Light Oil cuts - a comparison", Sasol interne verslag, 1981.
53. Dressler, F., "Review on special oils", Sasol interne verslag, 1983.
54. Dressler, F., "Special oils from Sasol/Natref feedstocks", Sasol interne verslag, 1983.
55. Louw, S., "A comparison between C_{10} SLO and C_{10} LTFT as feedstock for oligomerization to special oils", Sasol interne verslag, 1986.

Verwysings

56. Louw, S., "Some aspects of the oligomerization of C₁₀ olefins with BF₃ as catalyst", Sasol interne verslag, 1986.
57. Dressler, F., "Lube oils by oligomerization of F.T.olefins", Sasol interne verslag, 1988.
58. Augustyn, J.A.N., "Aromatic content of C₁₀ synthetic oil", Sasol interne verslag, 1994.
59. Booysen, J., "Opgradering van lineêre koolwaterstowwe in SLO mbv ureum/metanol - 'n Statusverslag", Sasol interne verslag, 1992.
60. Makin, E.C. in "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964, vol. 6, p 179.
61. Fieser, L.F. en Fieser, M., "Reagents for organic synthesis", John Wiley & Sons, Inc., London, 1967.
62. Coetzee, K., "Analise van PAO data", Sasol interne memorandum, Feb. 1994.
63. Linde AG, "Synthesis and characterization of poly alpha olefins from 1-hexene and 1-pentene in Linde's laboratory plant", report to Sasol, Maart 1994.
64. Shubkin, R.L., Baylerian, M.S. en Maler, A.R., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 1980, 19, 15.
65. Gandini, A. en Cheradame, H. in "Encyclopedia of polymer science and Engineering", John Wiley & Sons, Inc., 1985, vol. 3, p 274.

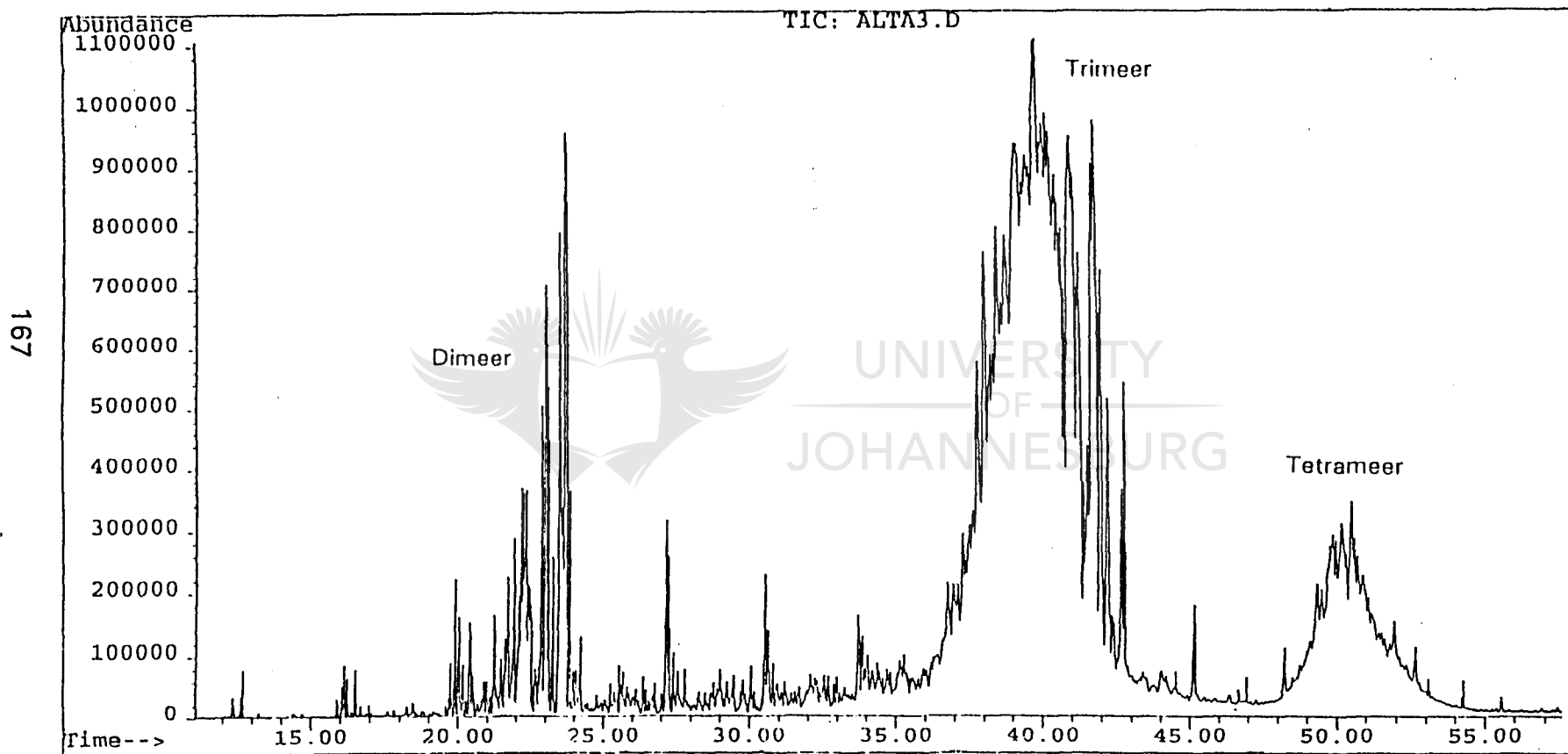
Verwysings

66. Ivin, K.J. en Busfield, W.K. in "Encyclopedia of polymer science and engineering", John Wiley & Sons, Inc., 1988, vol. 12, p 555.
67. Ohla, G., "Friedel Crafts and related reactions", Interscience, 1963, vol. 2.
68. Morrison, R.T. en Boyd, R.N., "Organic chemistry", 5th ed., Allyn and Bacon, Inc., 1987.
69. Miln, C.D., *European Patent Application O 400 905*, to BP Chemicals Ltd., 1990.
70. Engelbrecht, G., "Katalis herwinning en verwydering vanuit oligomerisasie-reaksies", Sasol interne verslag, Aug. 1993.
71. Shubkin, R.L. en Kerkemeyer, M.E., *Journal of Synth. Lubr.*, 8, 115.
72. Budzikiewicz, H., Djerassi, C. en Williams, D.H., "Interpretation of mass spectra of organic compounds", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964.
73. Koch, H., *Brennstoff-Chem.*, 1955, 36, 321.
74. Morgan, P., "Testwork on PAO 6 produced by Product Beneficiation Sastech R & D", Sasol interne memorandum, Junie 1993.

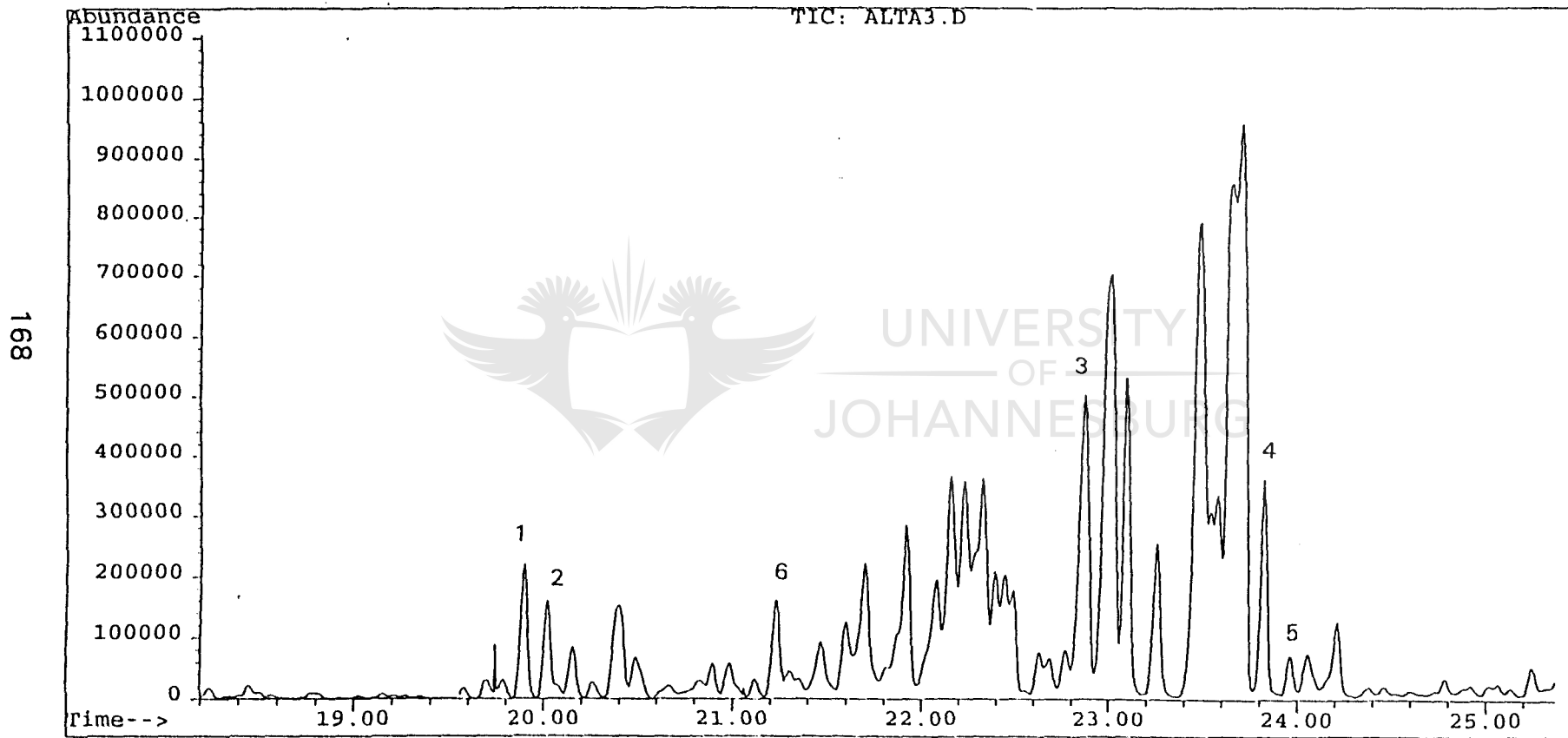
AANHANGSEL A:

GC-MS SPEKTRA VAN 1-HEKSEEN DIMEERFRAKSIES

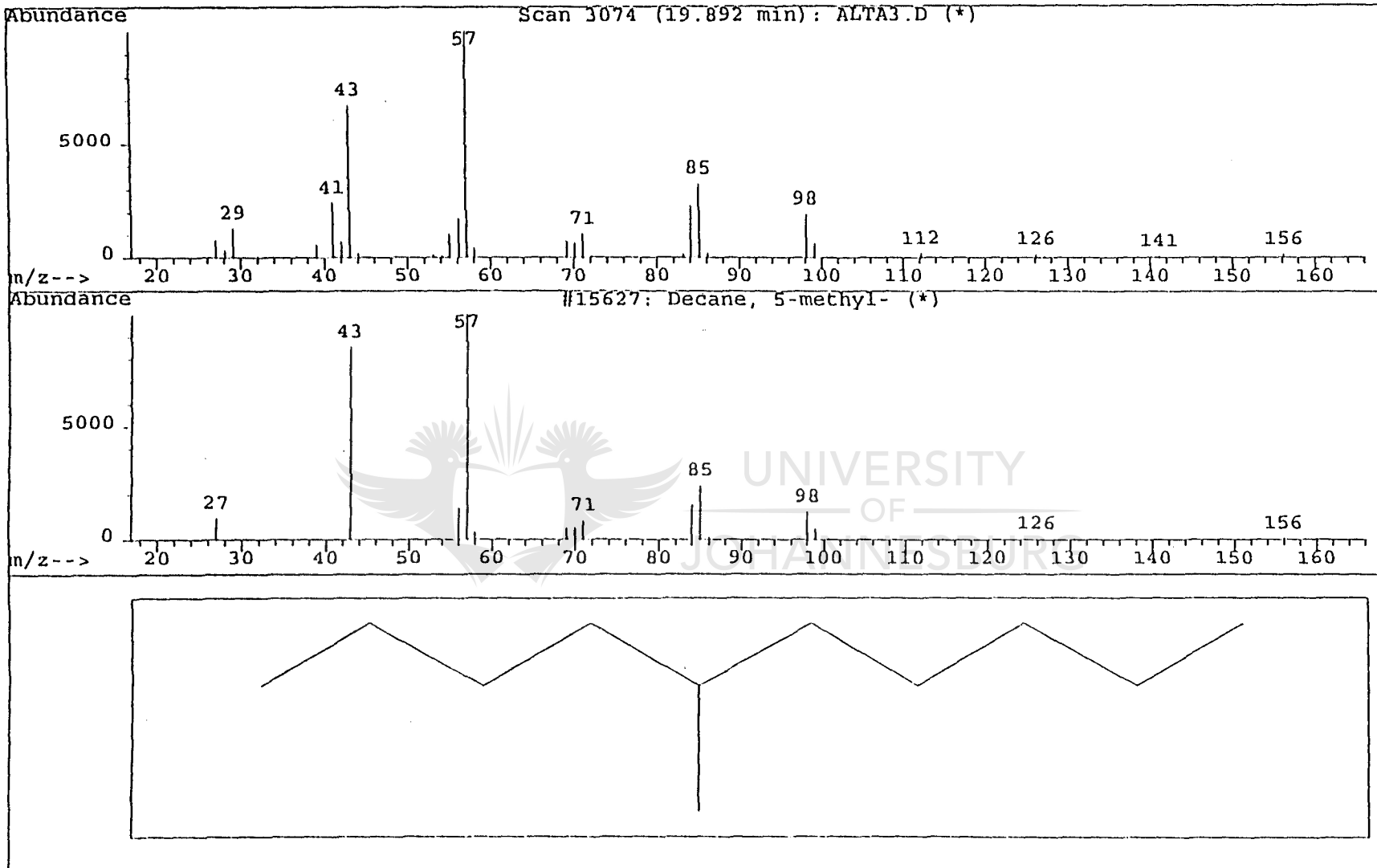




FIGUUR A.1: Gaschromatogram van gedistilleerde PAO-produk vanuit suiwer 1-hekseen

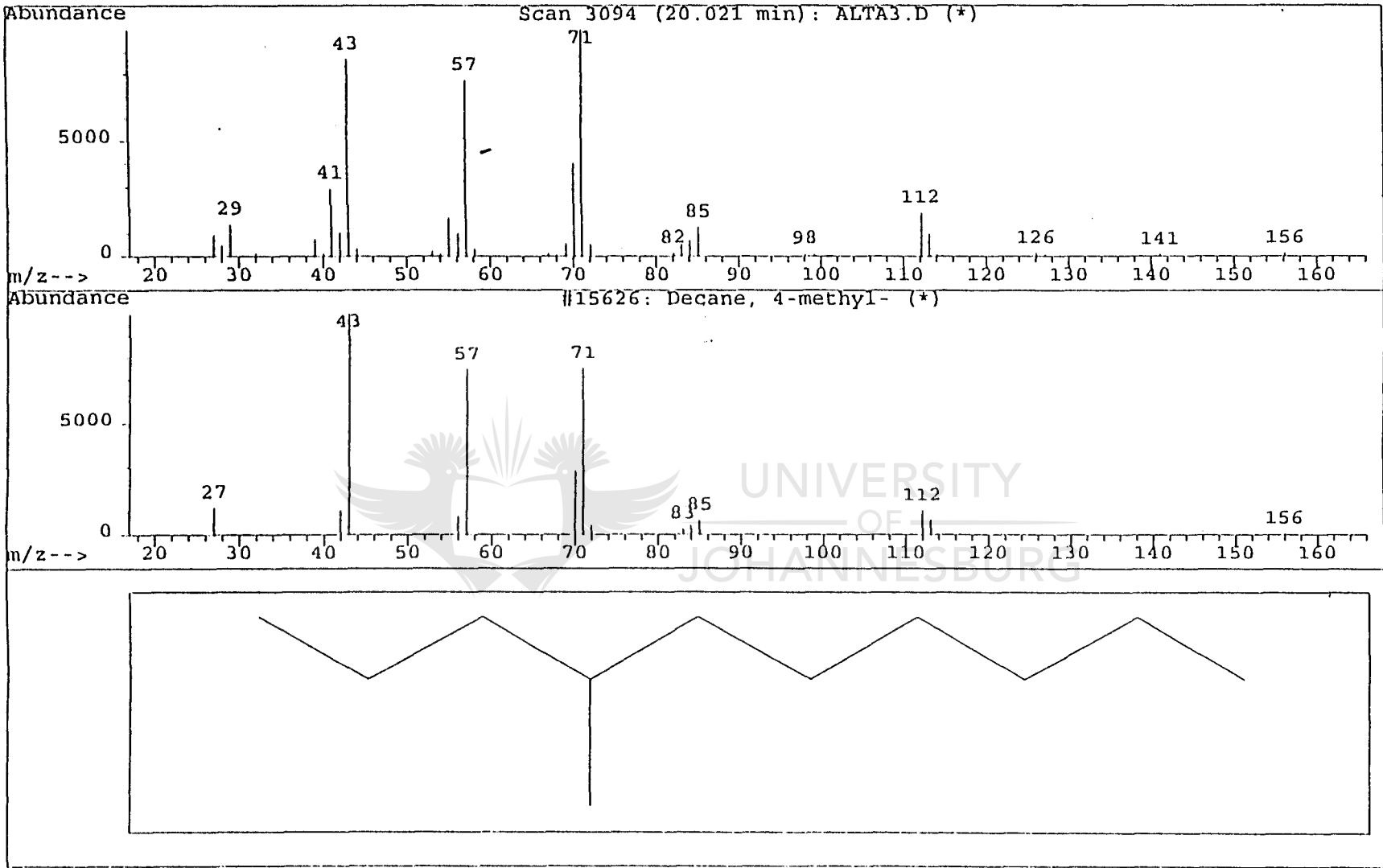


FIGUUR A.2: Gaschromatogram van dimeerfraksie van 1-hekseen PAO

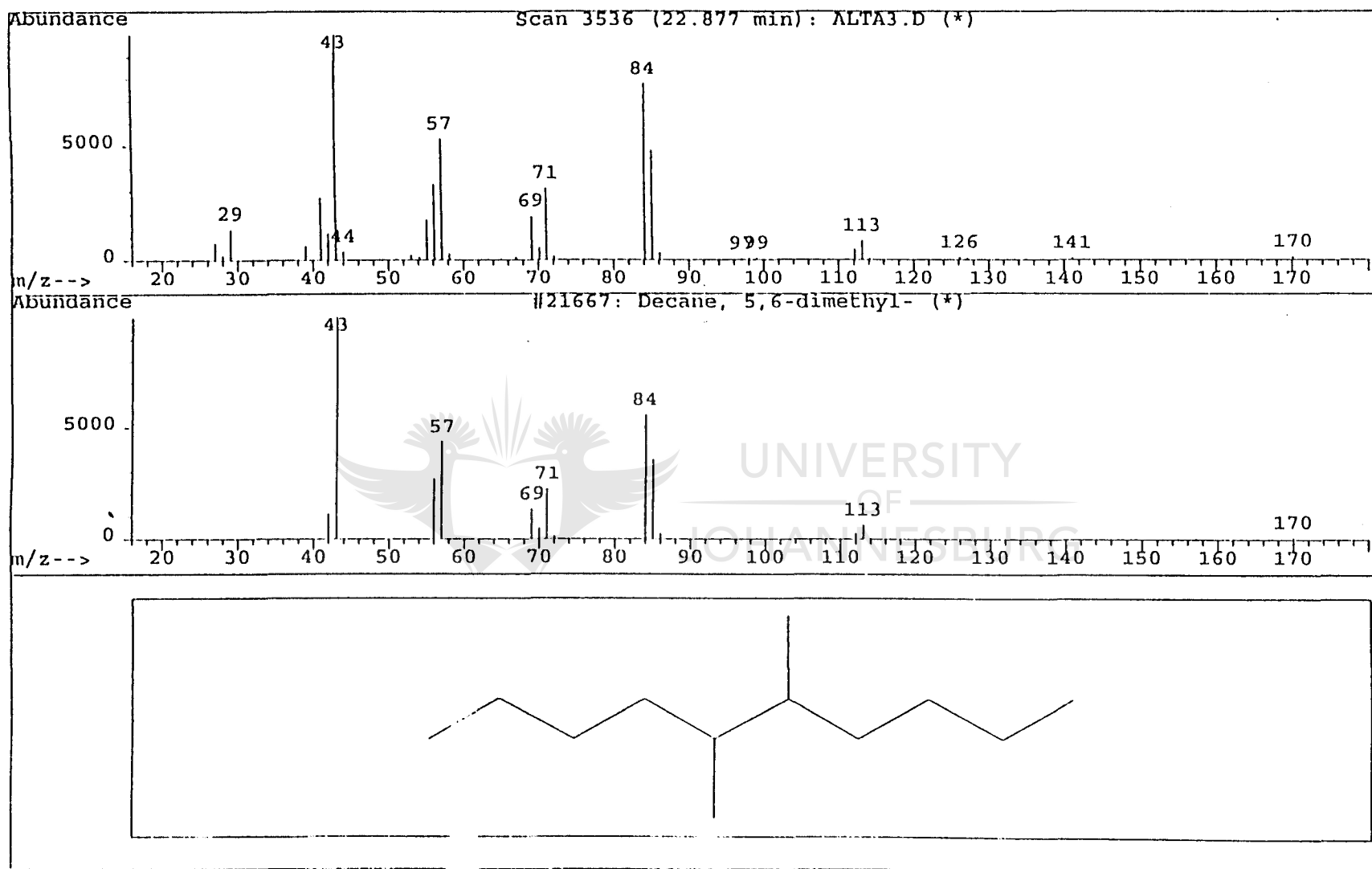


FIGUUR A.3: Massaspektrum van piek 1 (kyk Figuur A.2)

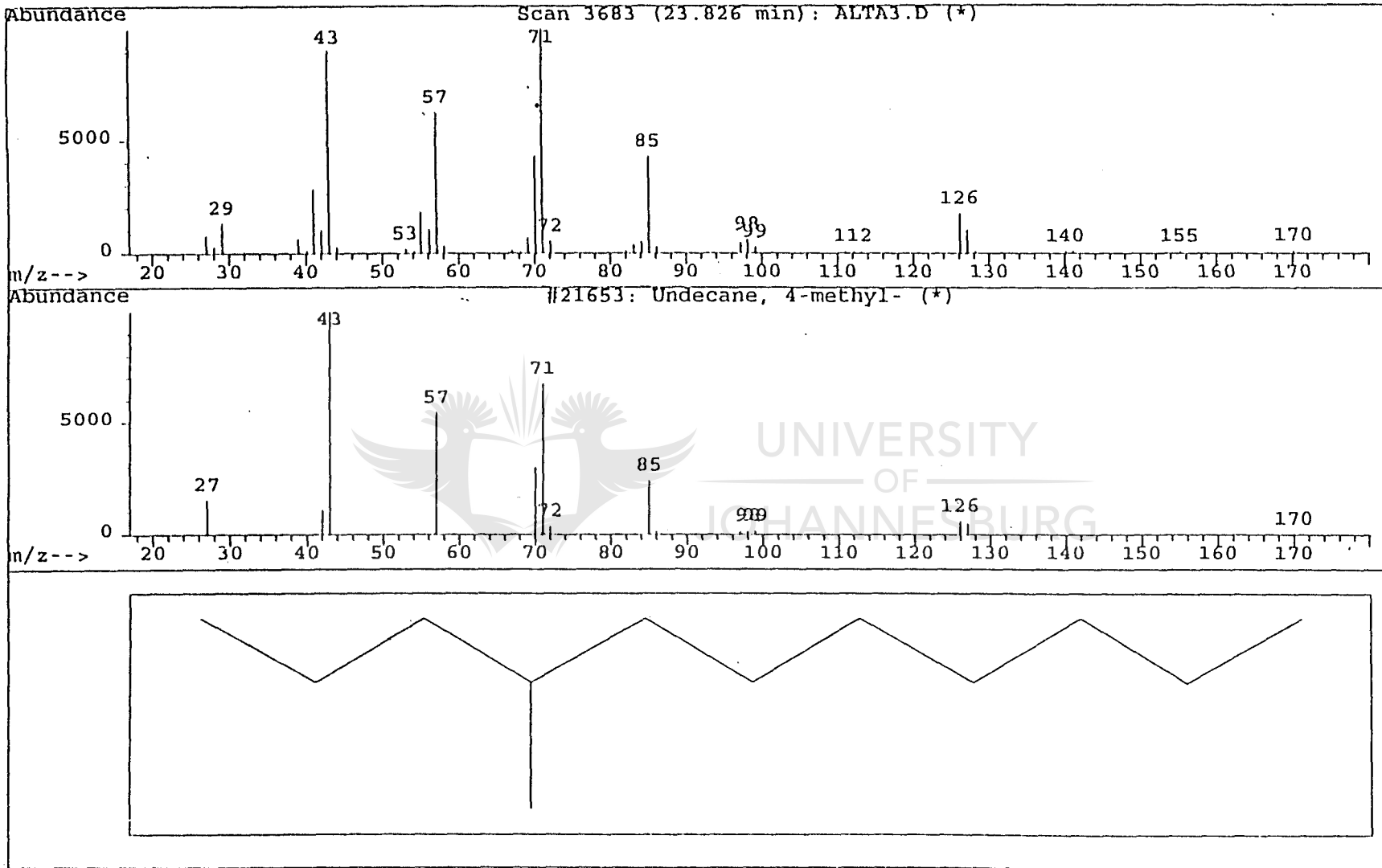
170



FIGUUR A.4: Massaspektrum van piek 2 (kyk Figuur A.2)

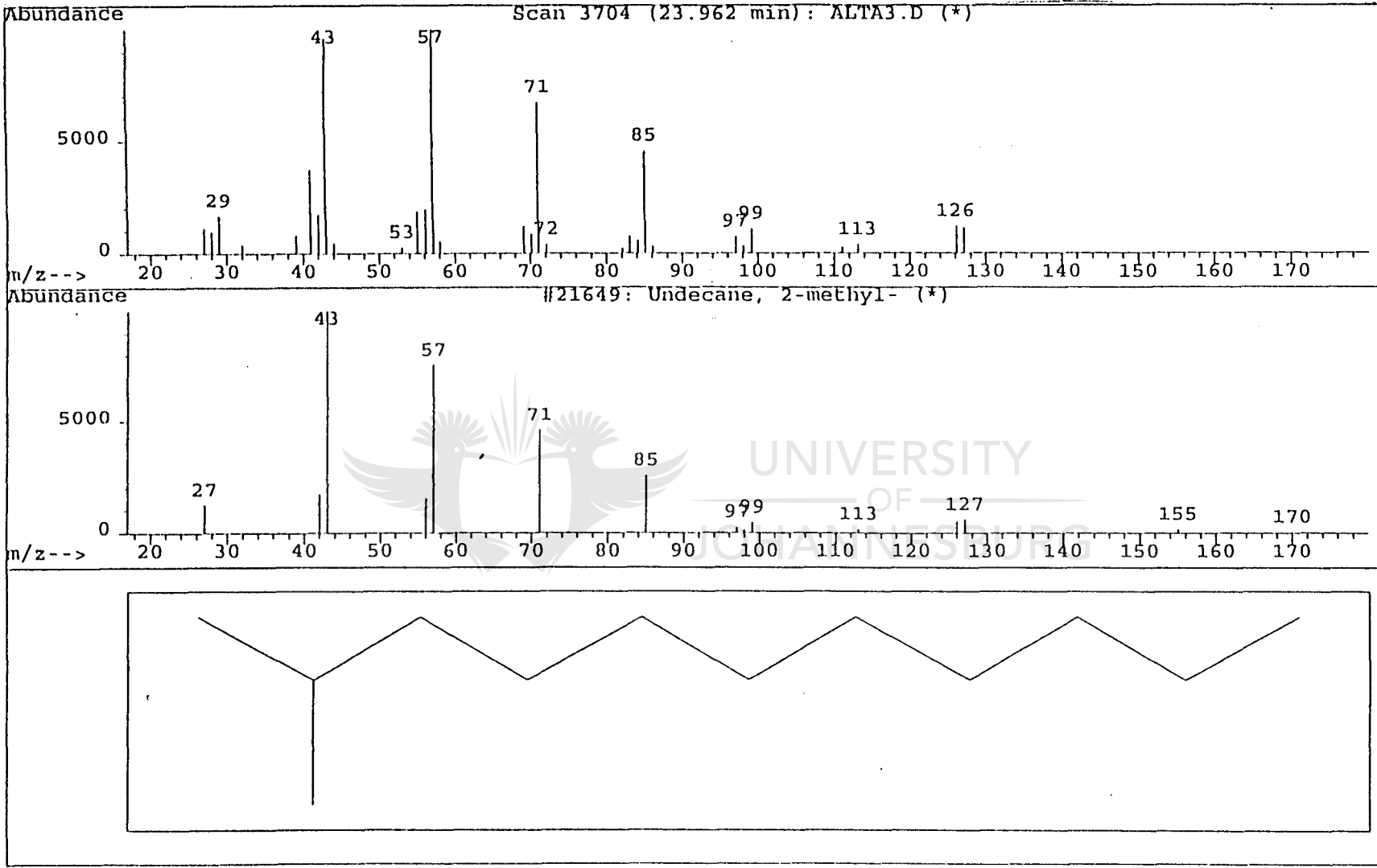


FIGUUR A.5: Massaspektrum van piek 3 (kyk Figuur A.2)

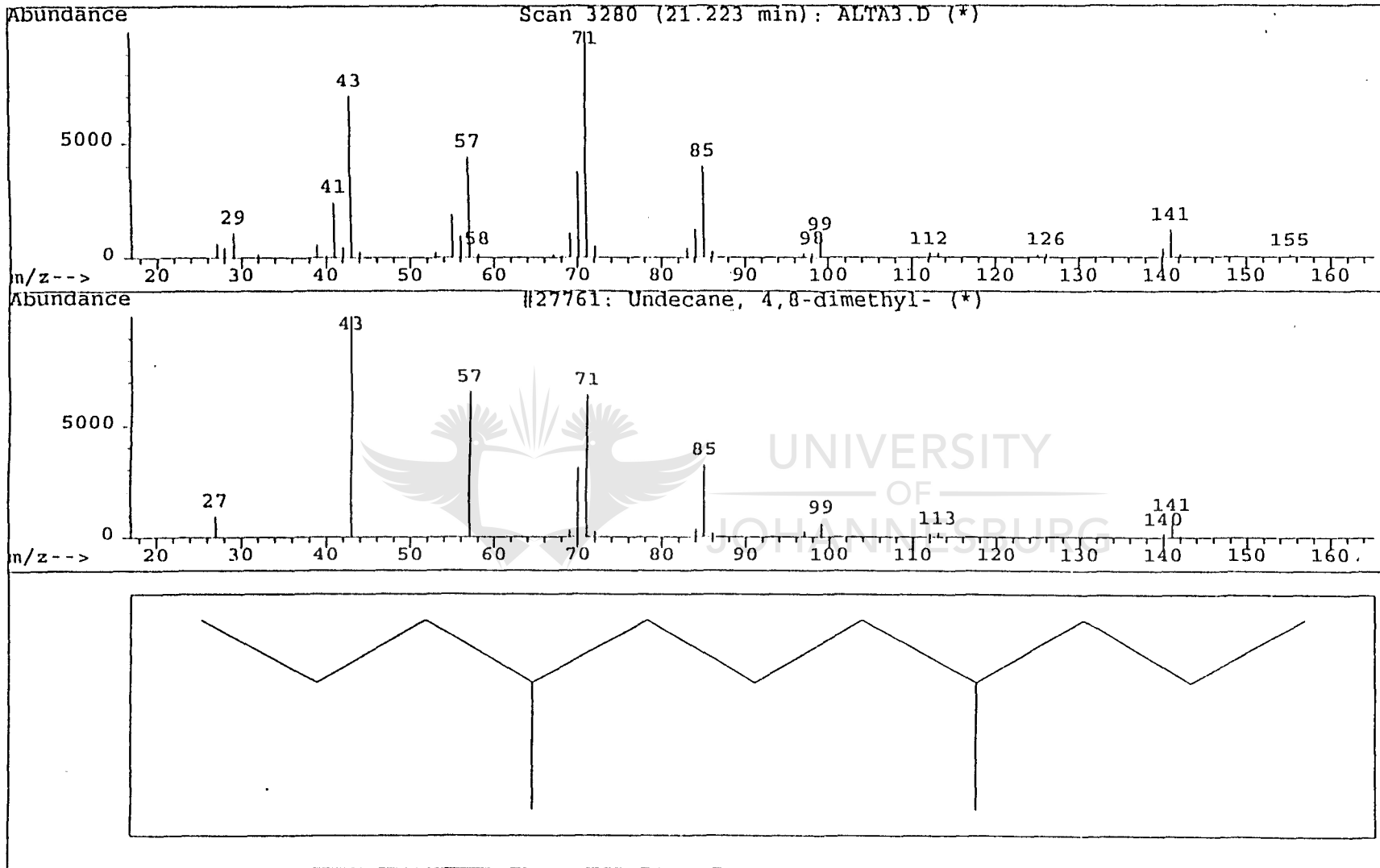


FIGUUR A.6: Massaspektrum van piek 4 (kyk Figuur A.2)

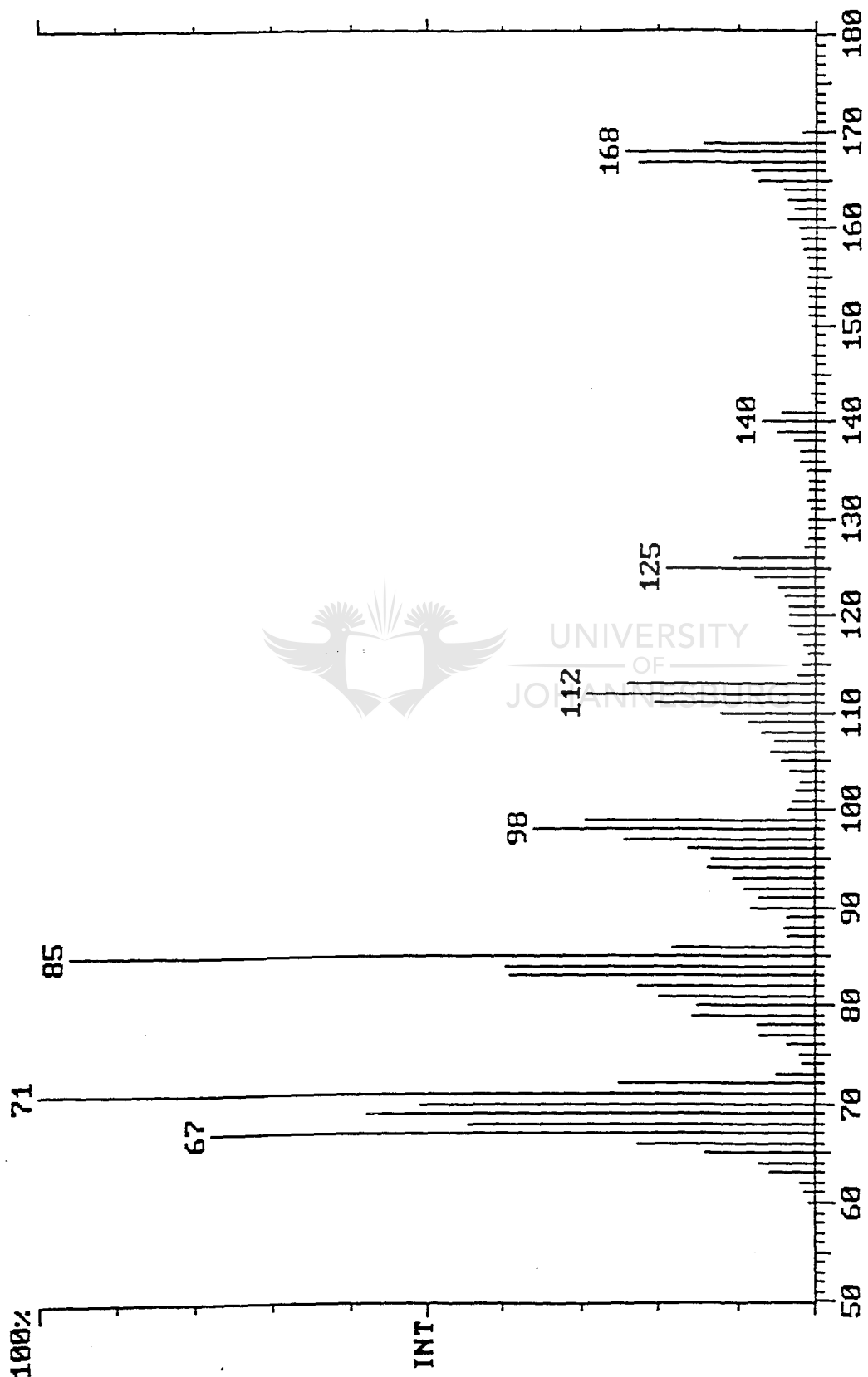
173



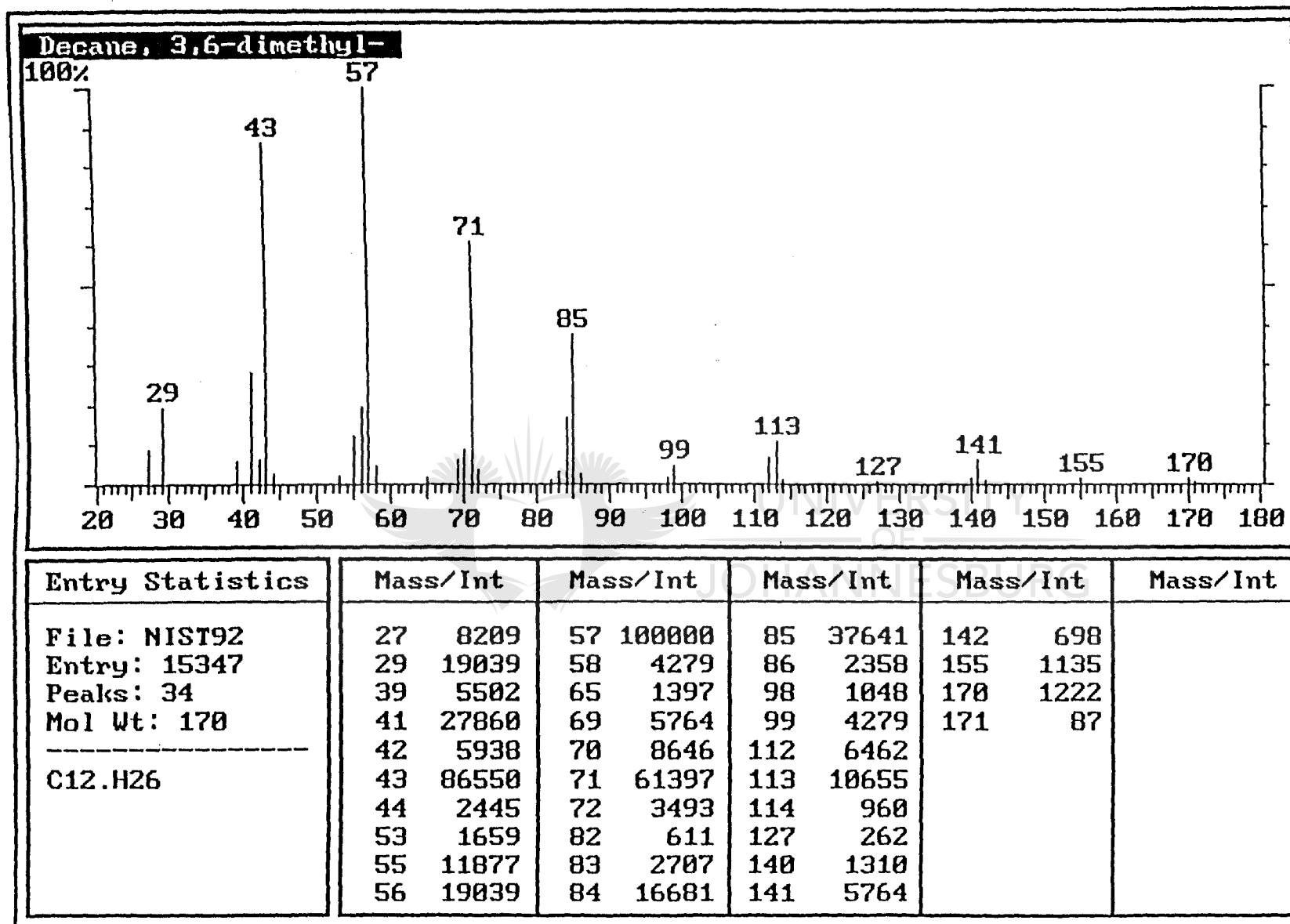
FIGUUR A.7: Massaspektrum van piek 5 (kyk Figuur A.2)



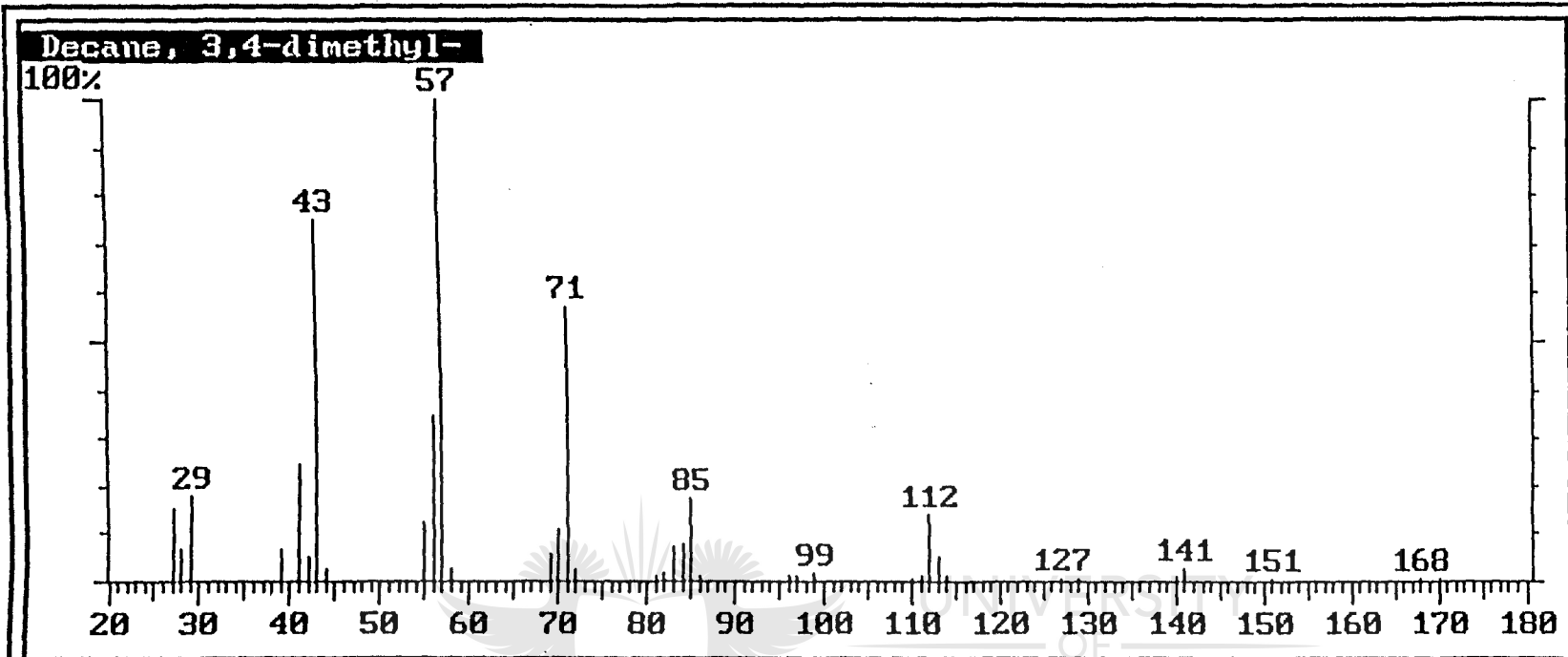
FIGUUR A.8: Massaspektrum van piek 6 (kyk Figuur A.2)



FIGUUR A.9: Massaspektrum van dodekaan

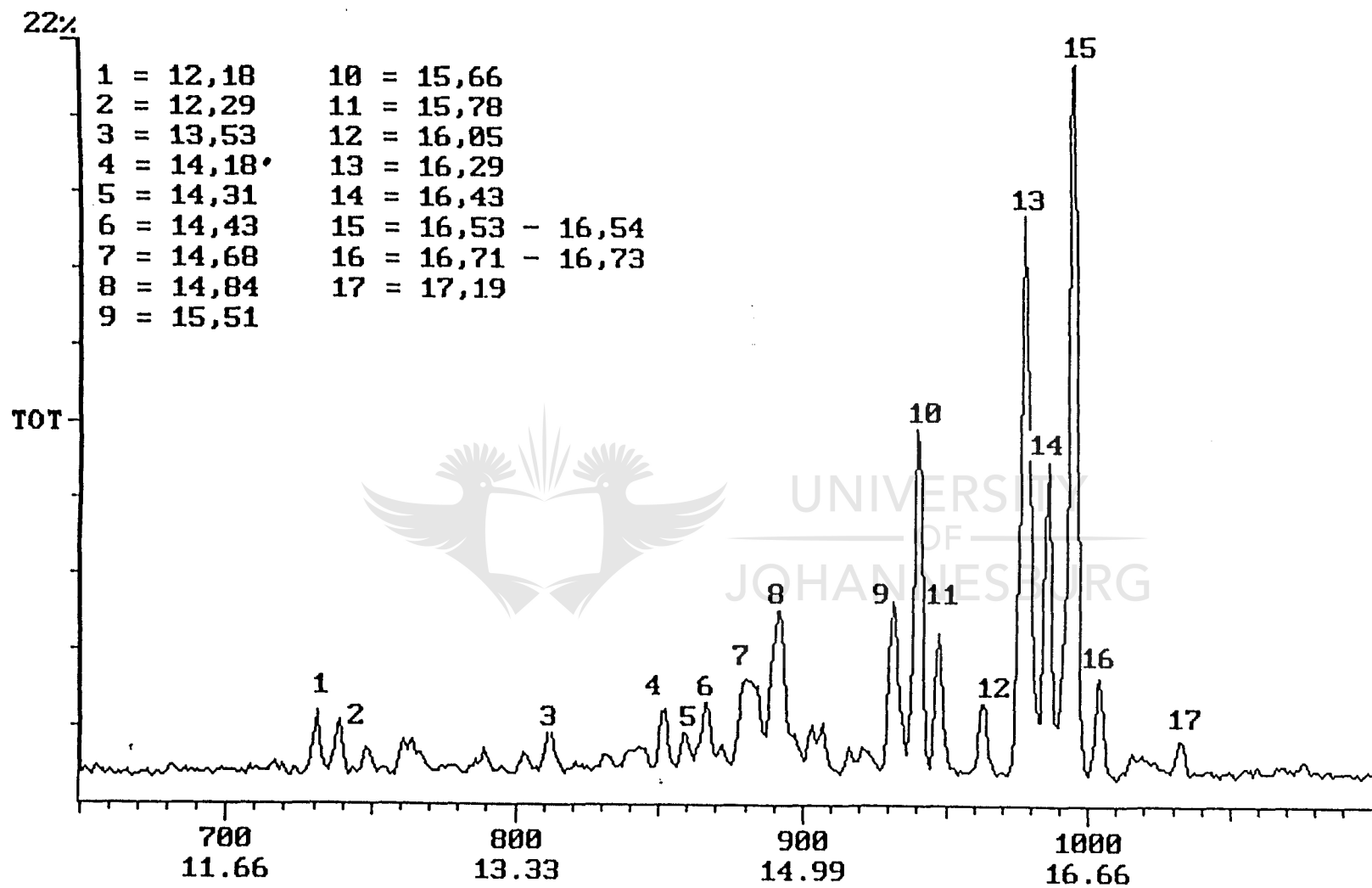


FIGUUR A.10: Massaspektrum van 3,6-dimethieldekaan

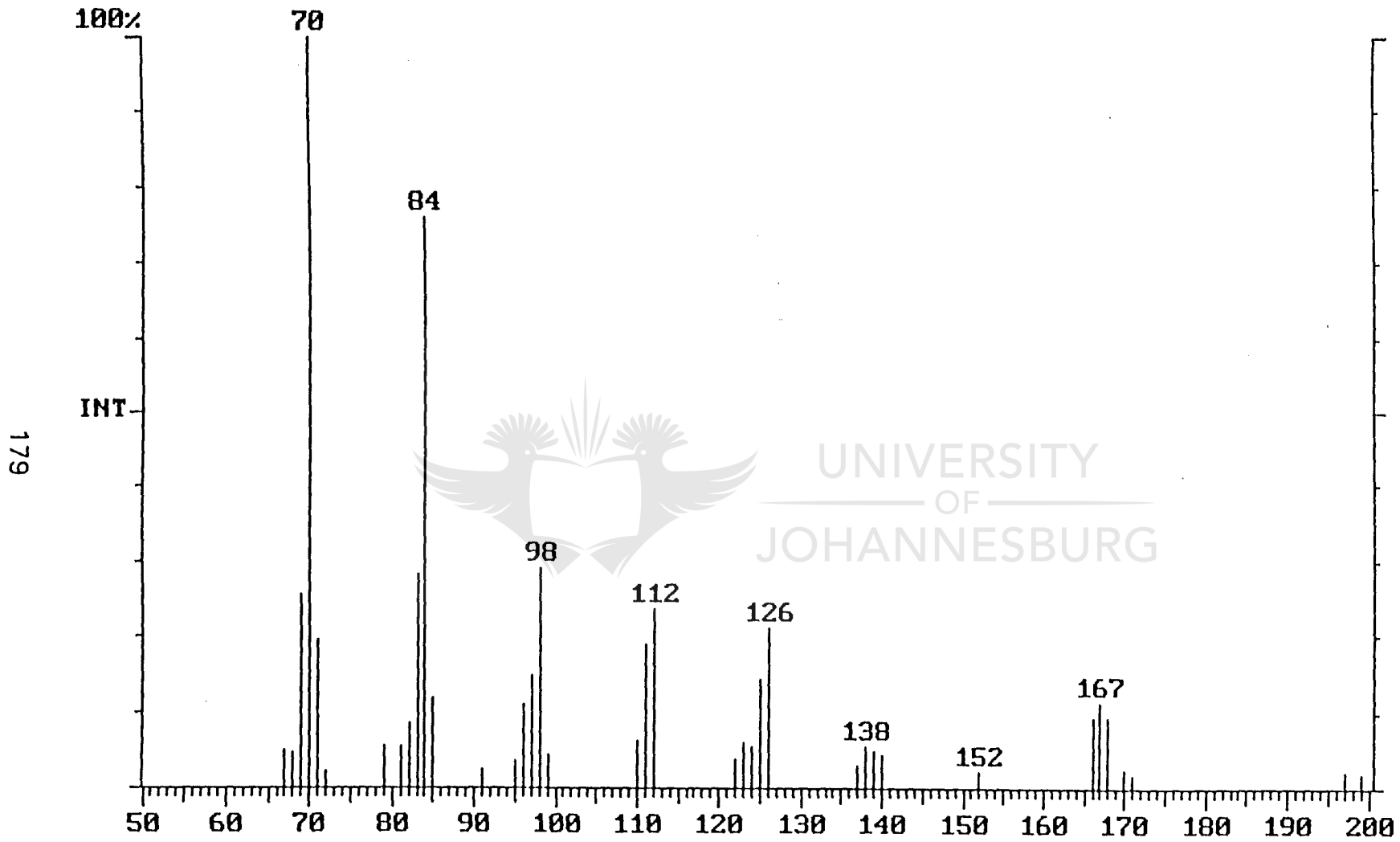


Entry Statistics	Mass/Int	Mass/Int	Mass/Int	Mass/Int	Mass/Int
File: NIST92	27 15196	57 100000	85 16943	127 262	
Entry: 15363	28 6200	58 2532	86 960	129 262	
Peaks: 37	29 17641	69 5240	96 698	140 611	
Mol Wt.: 170	39 6200	70 10393	97 786	141 2445	
-----	41 24192	71 57117	99 1135	151 174	
C12.H26	42 4628	72 2270	110 436	168 174	
	43 75283	81 786	111 611	170 174	
	44 2096	82 1222	112 13624		
	55 12139	83 7161	113 4890		
	56 34847	84 7248	114 873		

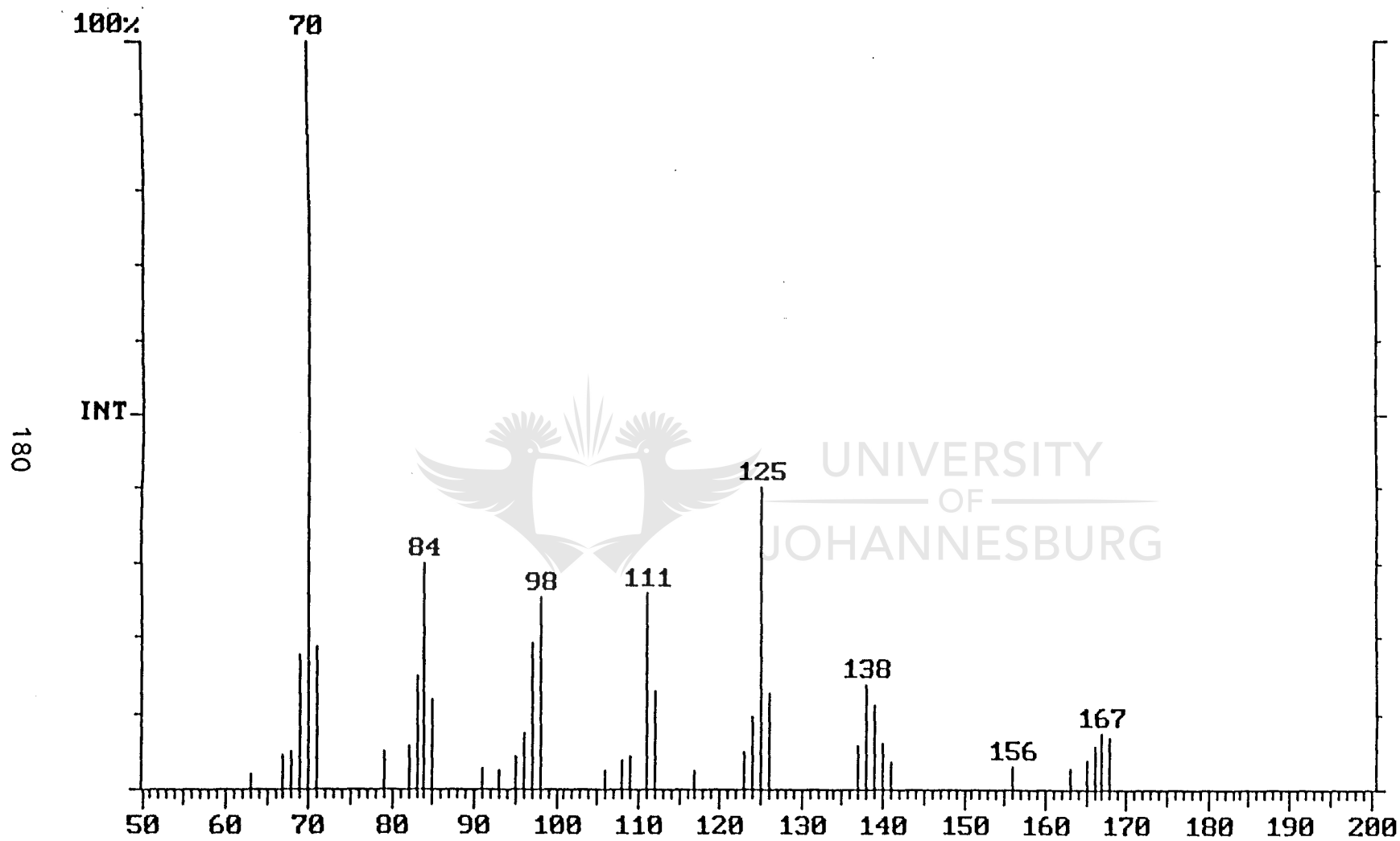
FIGUUR A.11: Massaspektrum van 3,4-dimethieldekaan



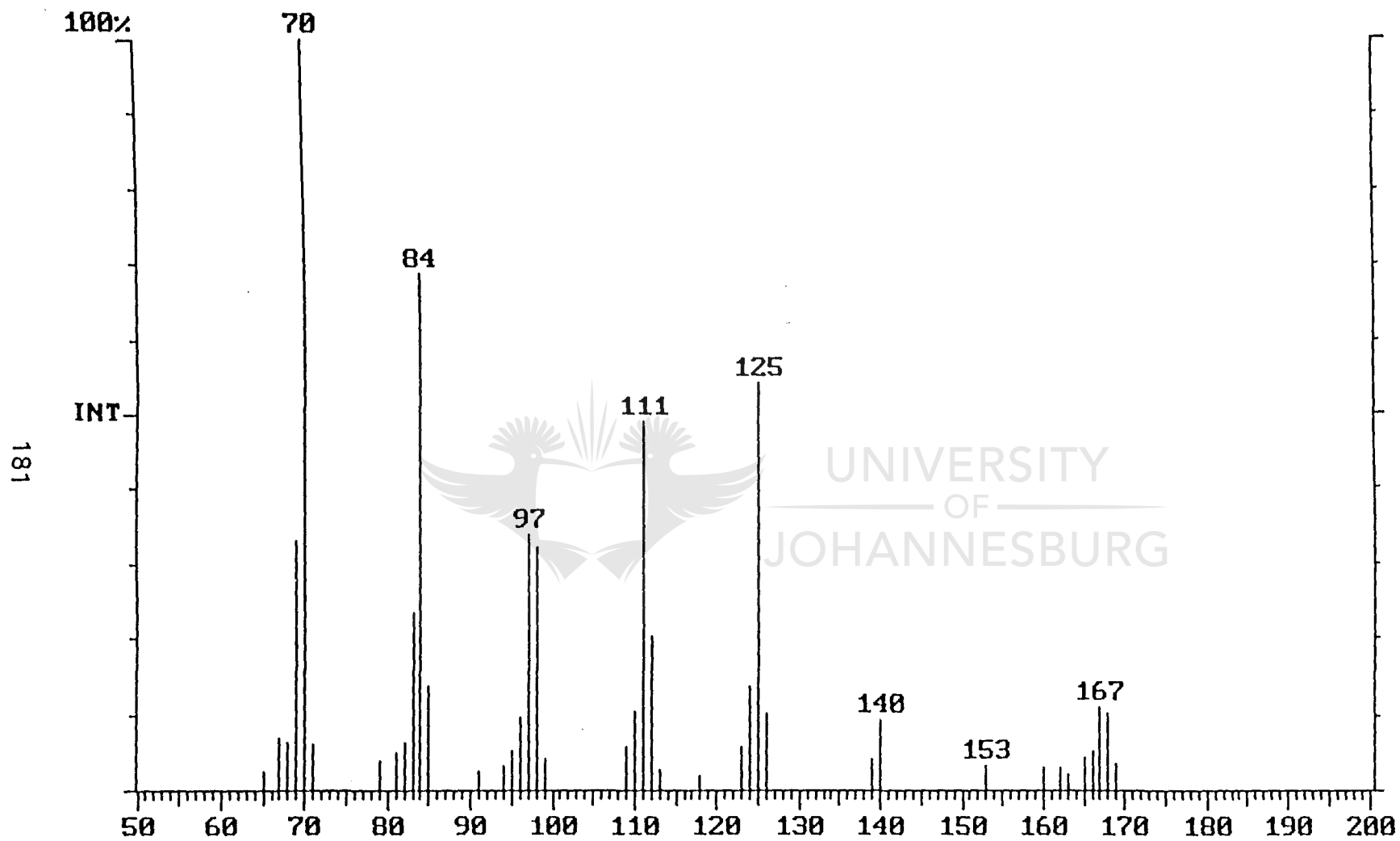
FIGUUR A.12: Gaschromatogram van PAO vanuit 1-hekseen - dimeerfraksie

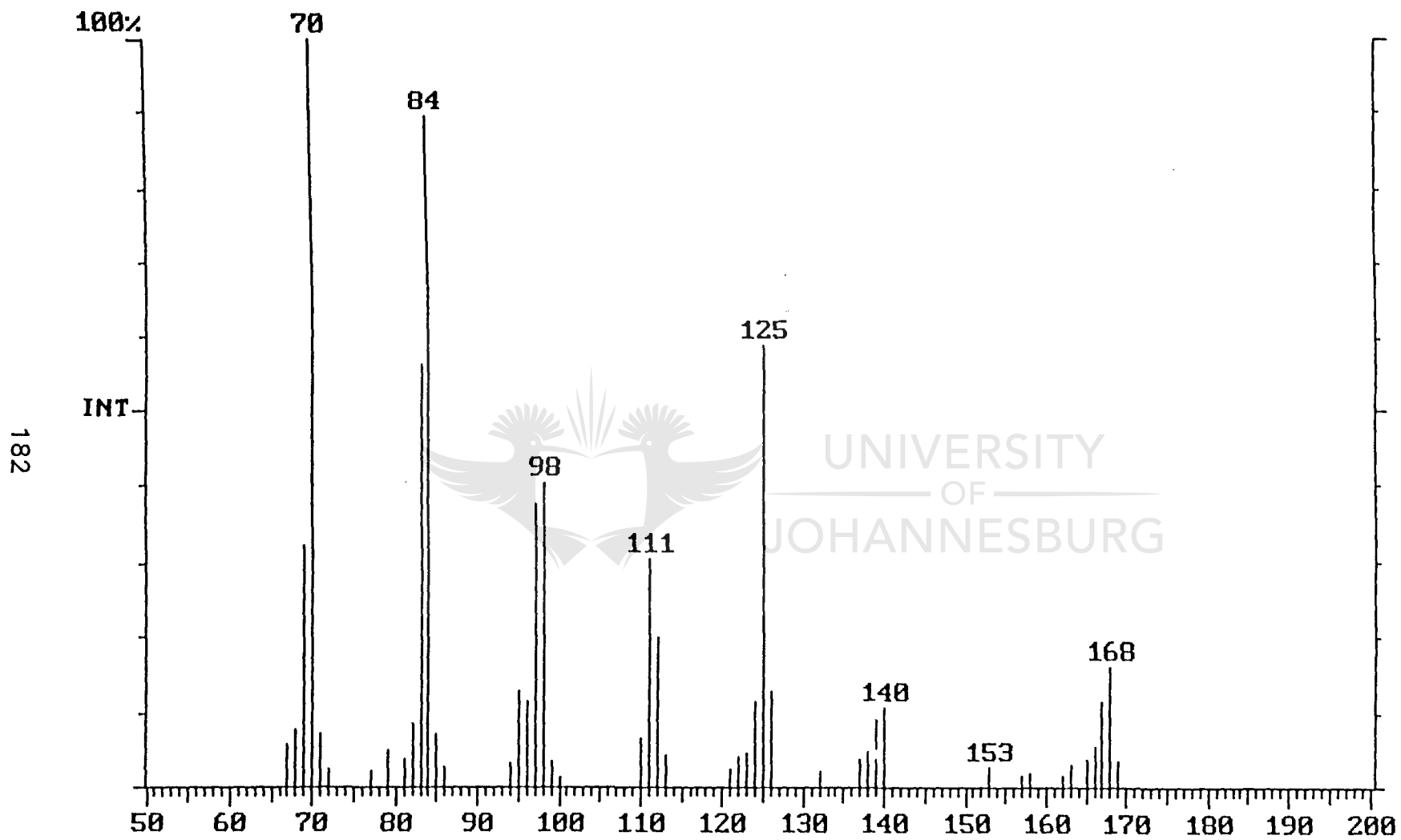


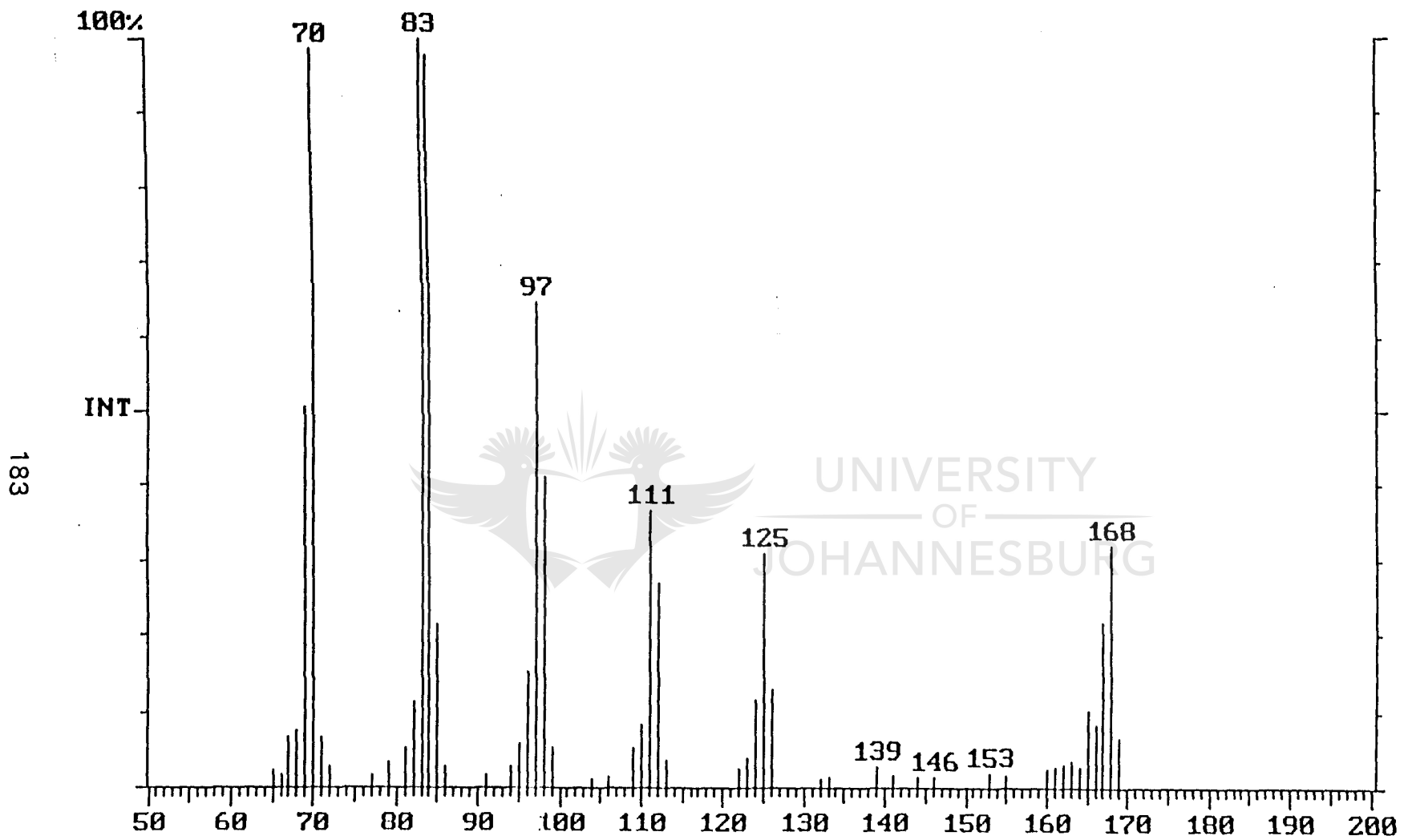
FIGUUR A.13: C₁₂-isomeer (piek 4 - kyk Figuur A.12)



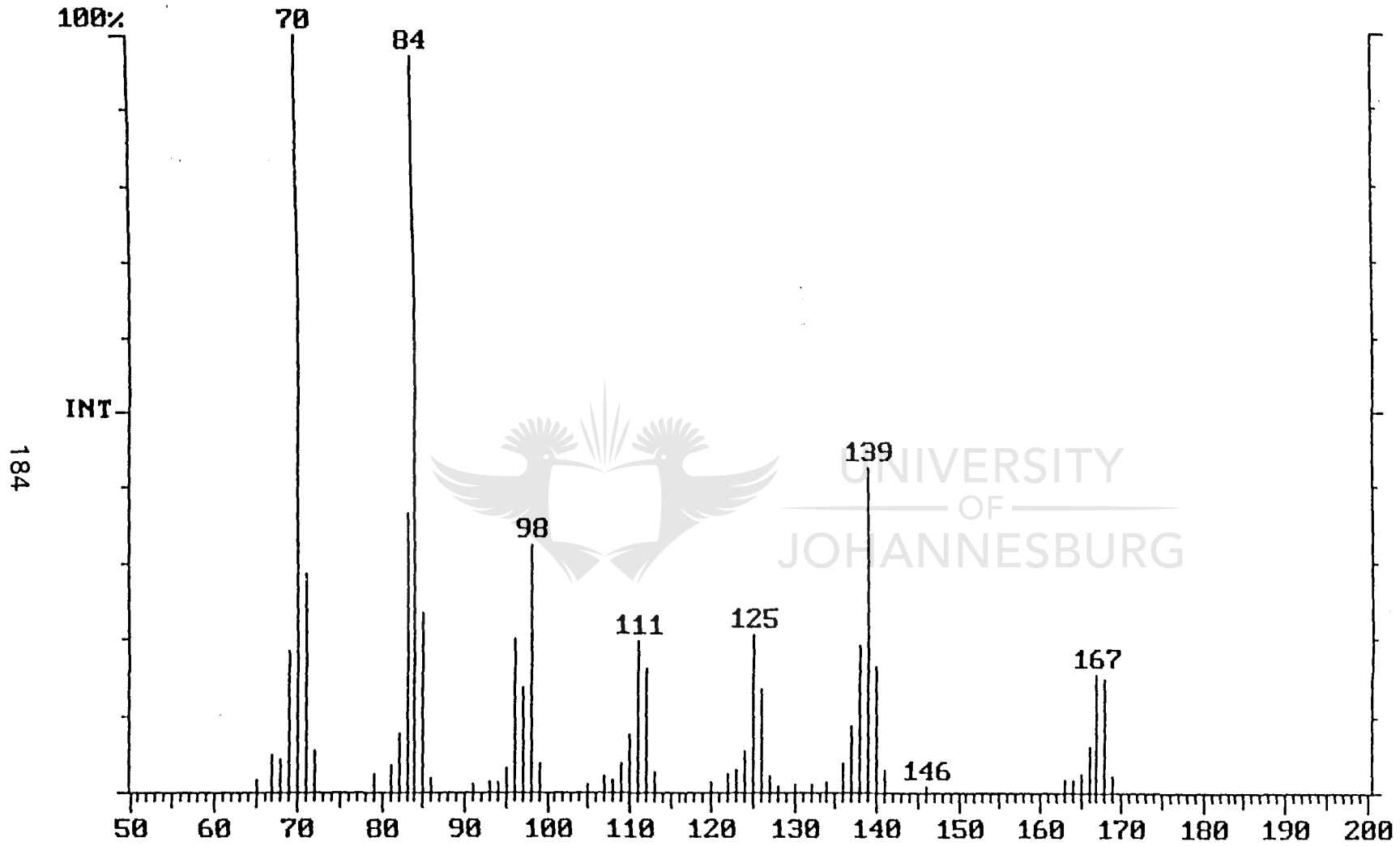
FIGUUR A.14: C₁₂-isomeer (piek 5 - kyk Figuur A.12)

FIGUUR A.15: C₁₂-isomeer (piek 7 - kyk Figuur A.12)

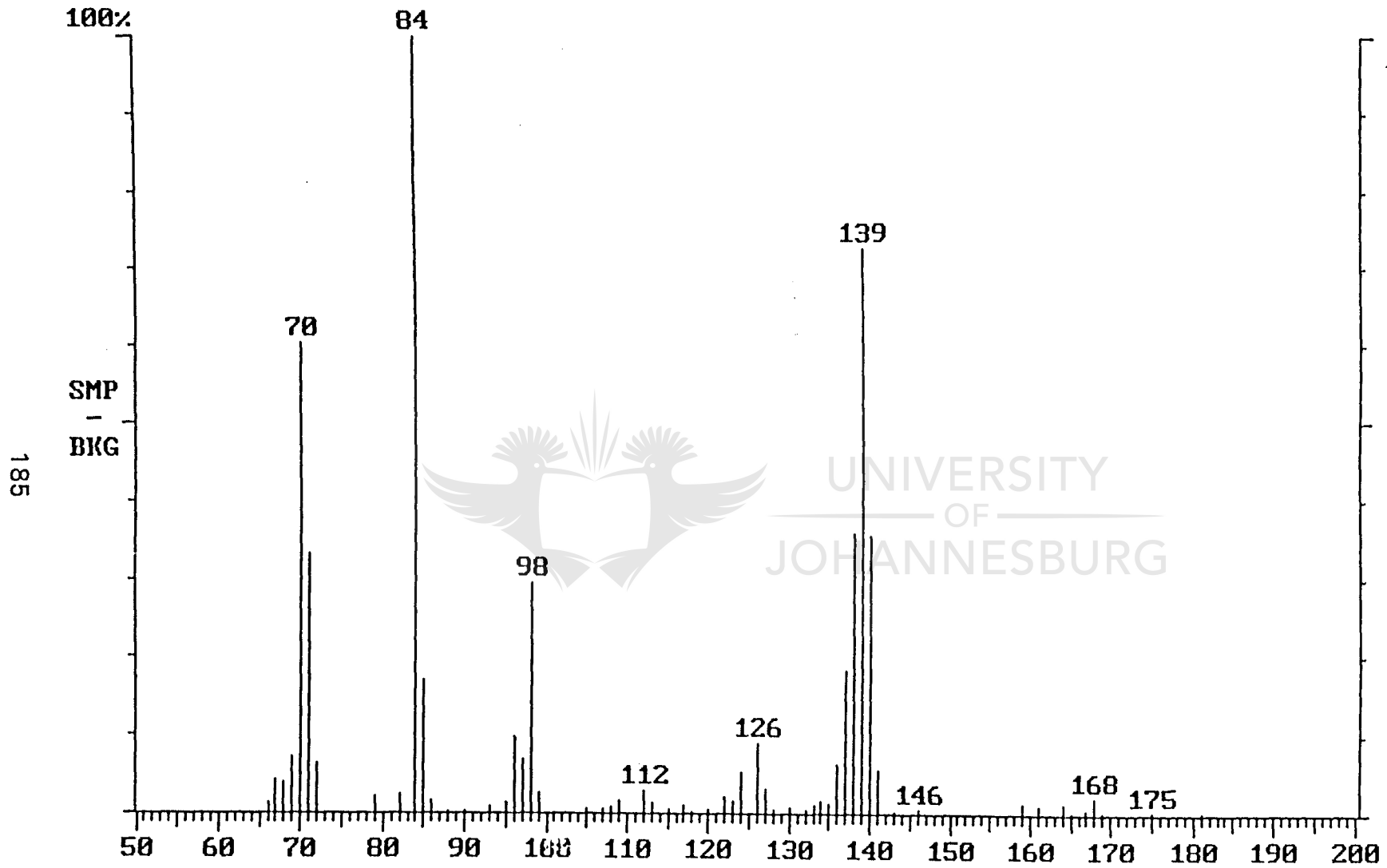
FIGUUR A.16: C₁₂-isomeer (piek 8 - kyk Figuur A.12)



FIGUUR A.17: C₁₂-isomeer (piek 10 - kyk Figuur A.12)



FIGUUR A.18: C₁₂-isomeer (piek 13 - kyk Figuur A.12)



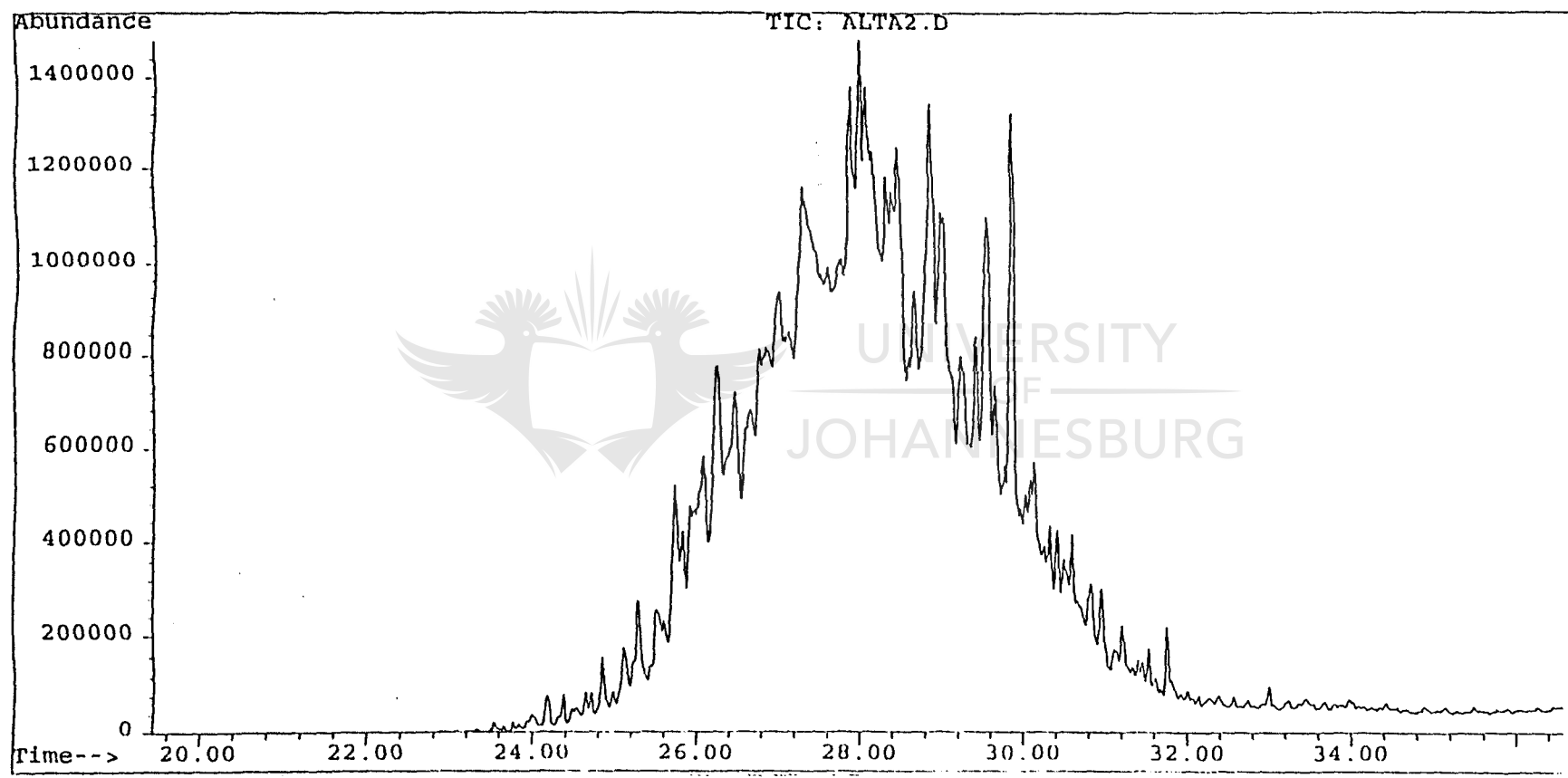
FIGUUR A.19: C₁₂-isomeer (piek 15 - kyk Figuur A.12)

AANHANGSEL B:

GC-MS SPEKTRA VAN SLO C₁₀ PAO-FRAKSIES

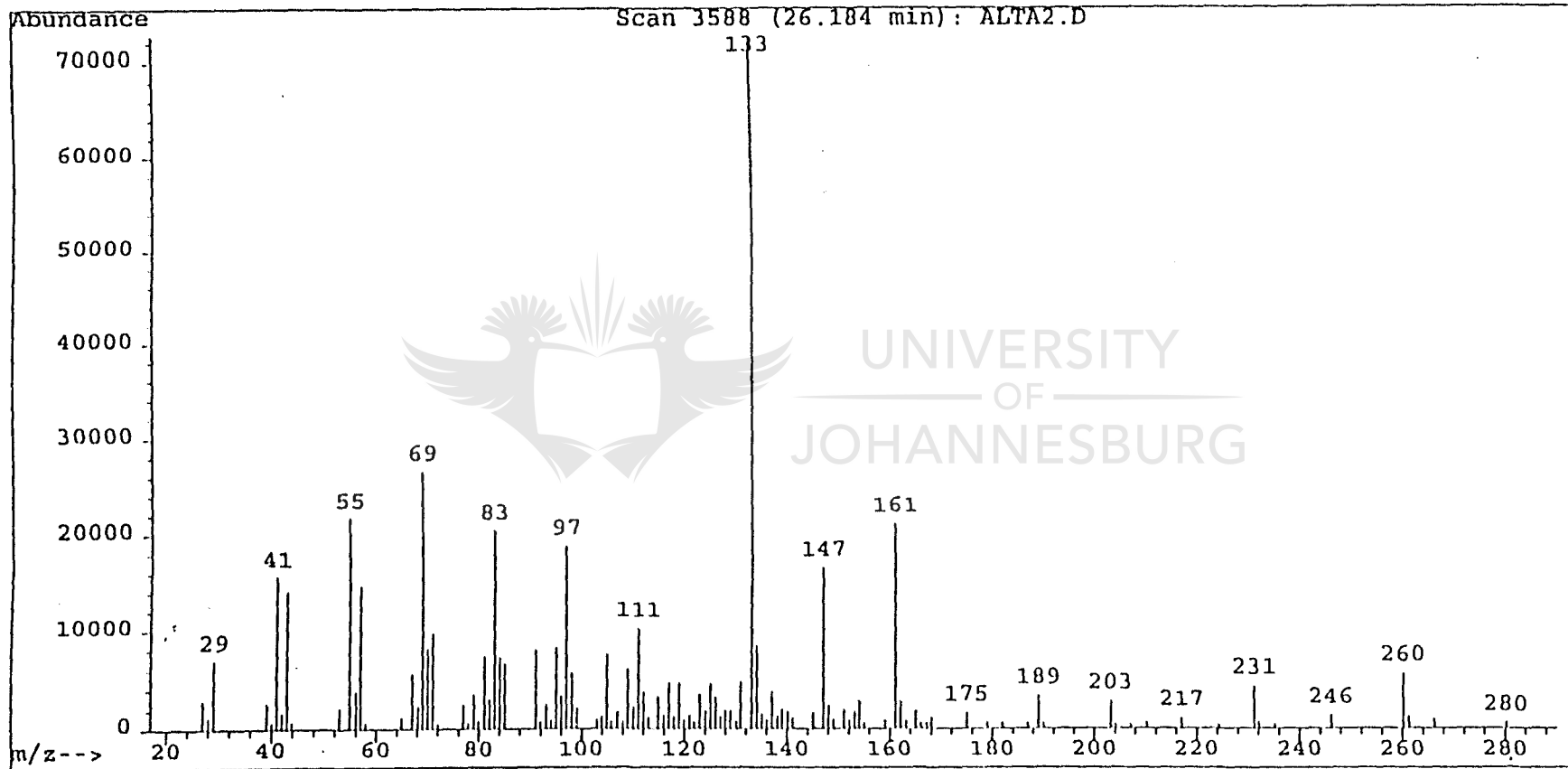


187

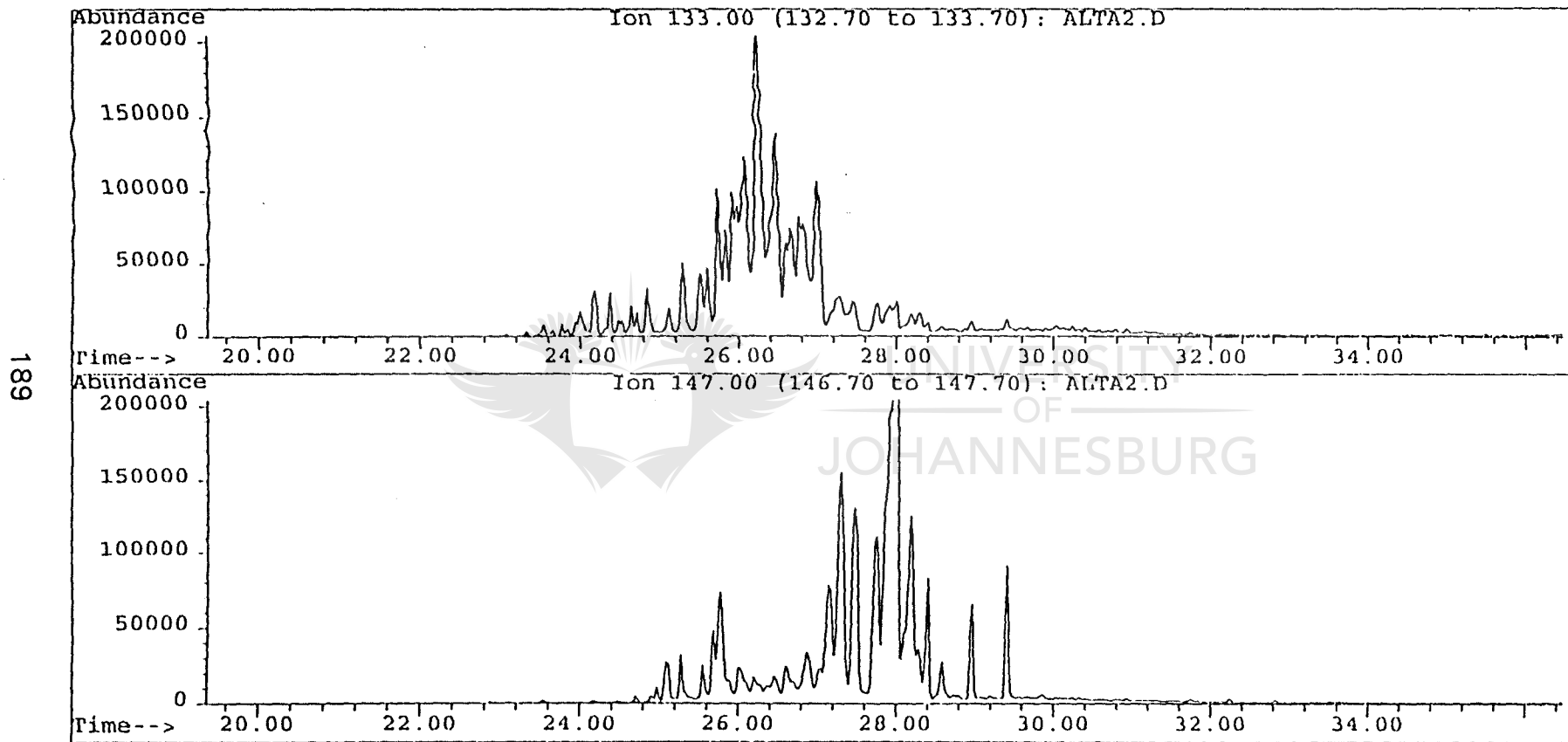


GC-MS spektra

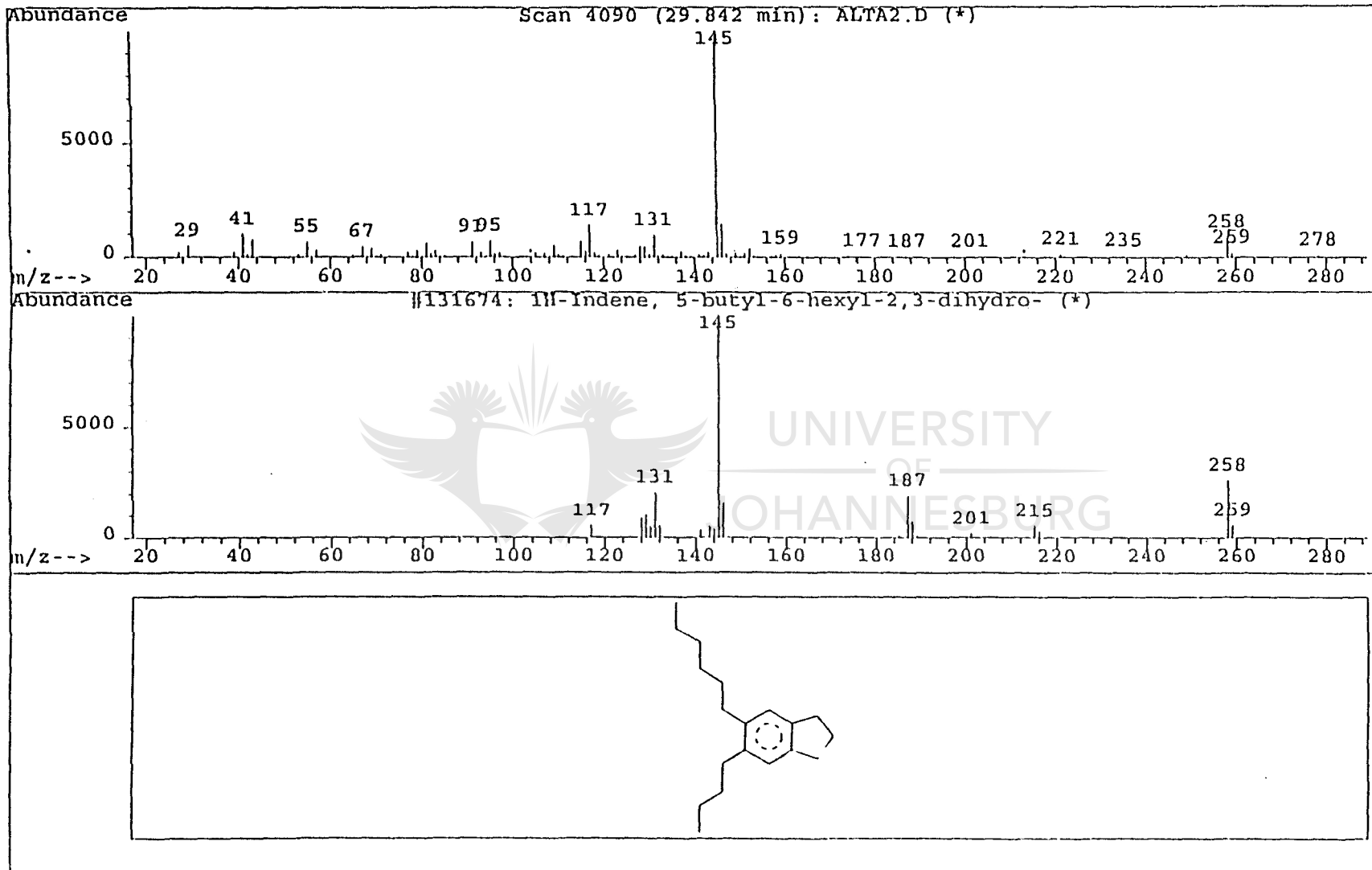
FIGUUR B.1: Gaschromatogram van dimeerfraksie van PAO vanuit SLO C₁₀-voerstroam



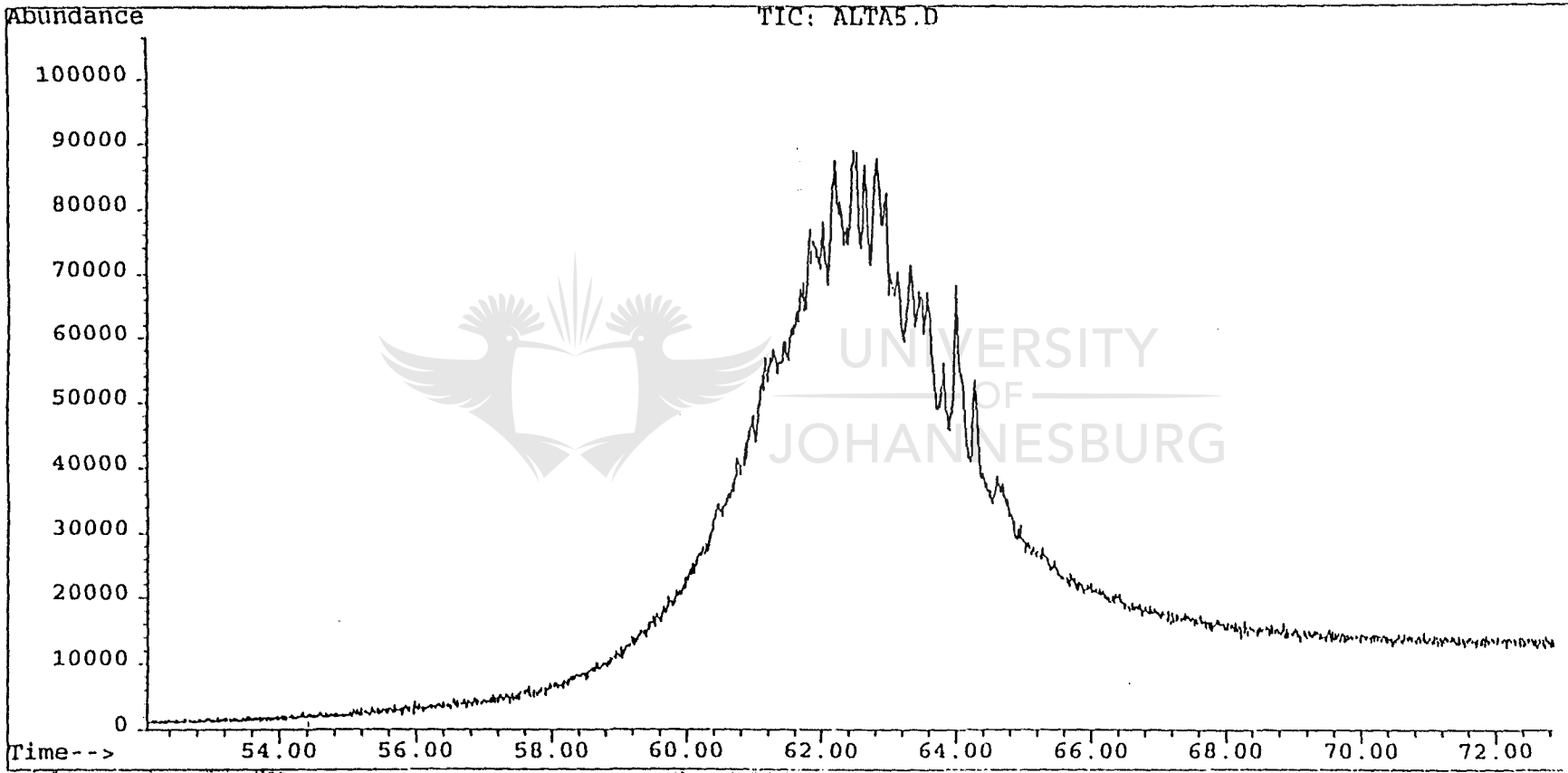
FIGUUR B.2: GC-MSD - dimeerfraksie (PAO vanuit SLO-voerstream)



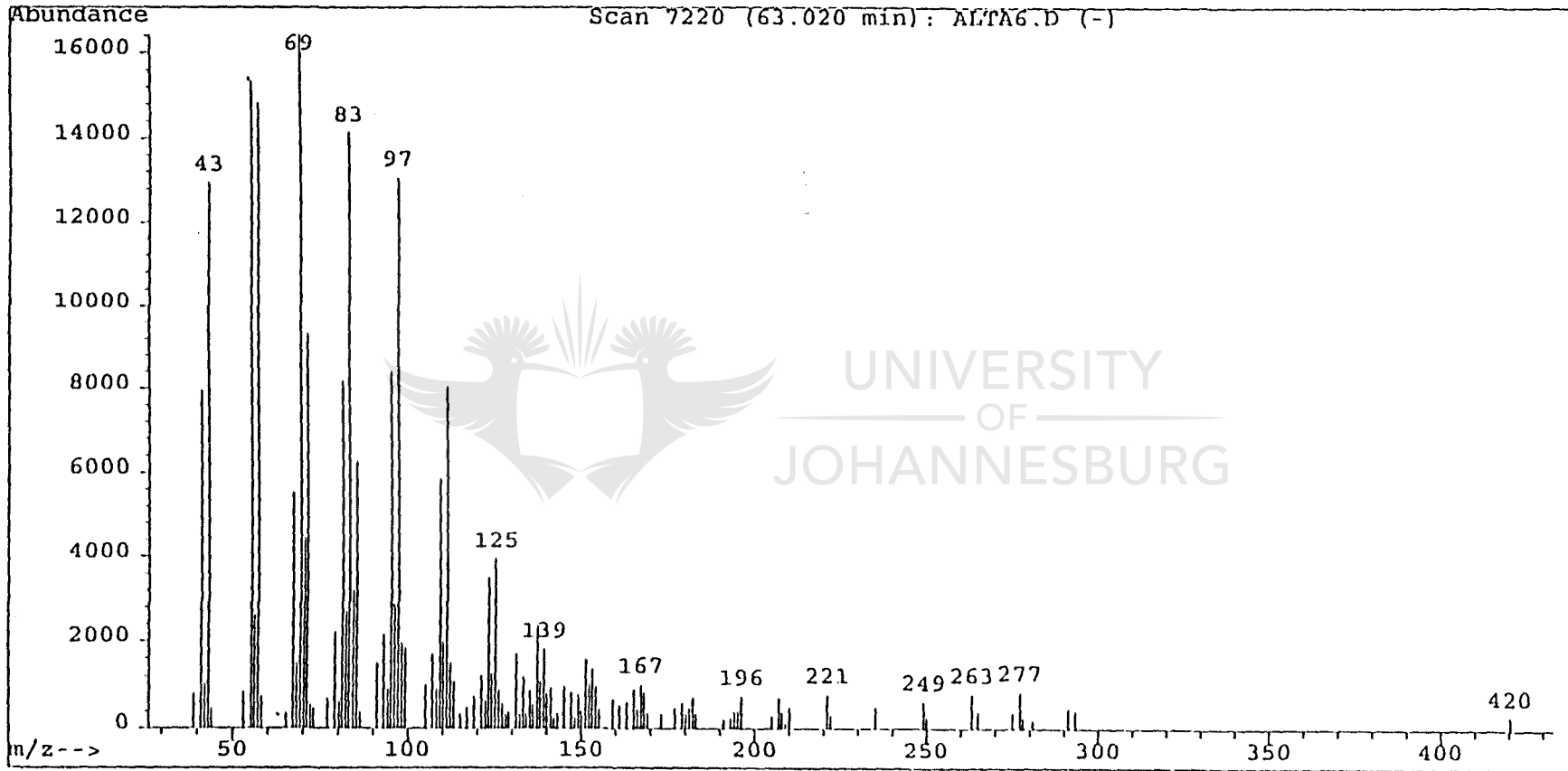
FIGUUR B.3: loonchromatogram by 133 en 147 ame



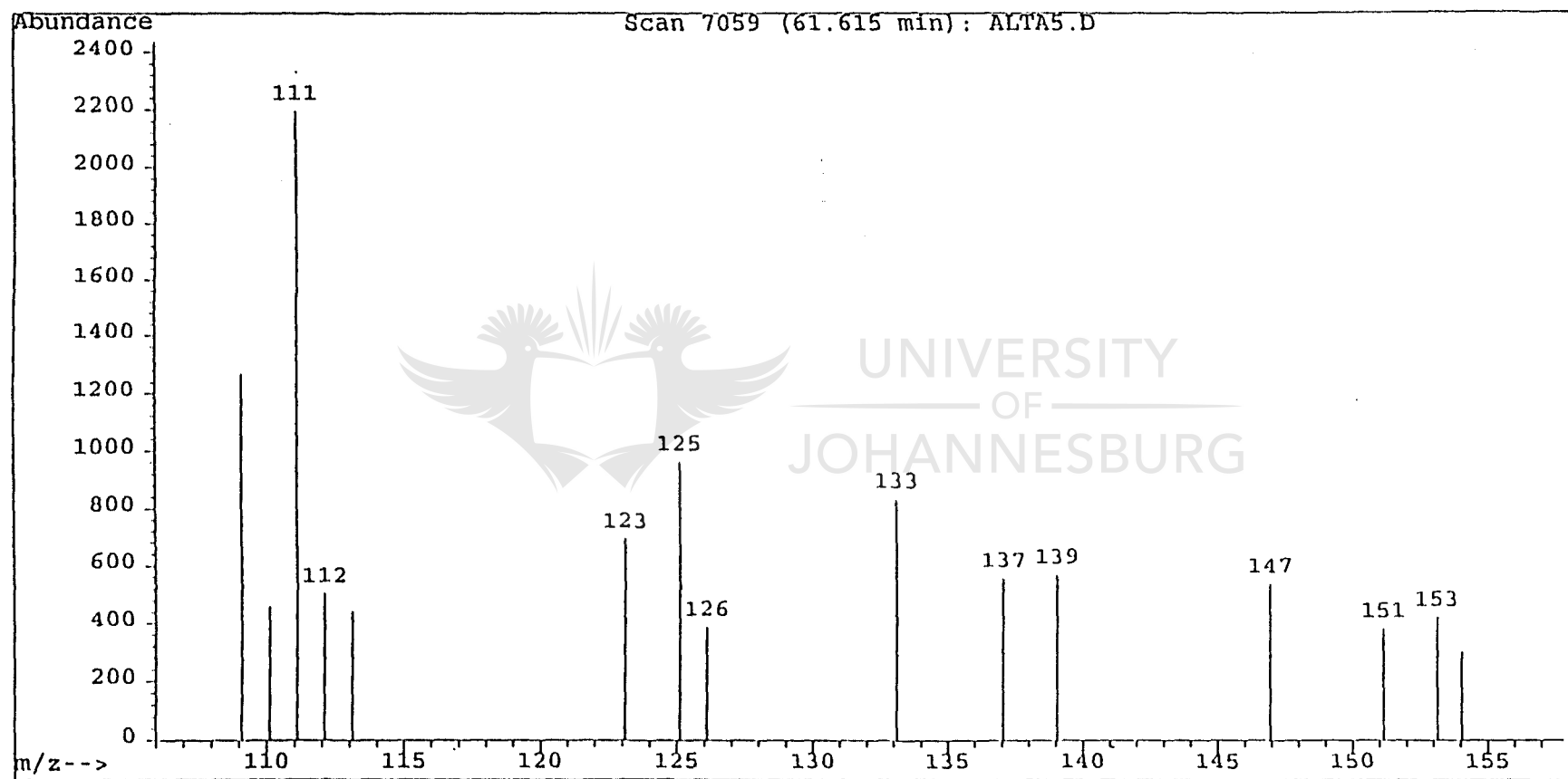
FIGUUR B.4: Vergelyking van dimeer-isomeer met spektra-biblioteek



FIGUUR B.5: Gaschromatogram van trimeerfraksie van PAO vanuit SLO C₁₀-voerstroomb



FIGUUR B.6: GC-MSD - trimeerfraksie (PAO vanuit SLO-voerstream)



FIGUUR B.7: Massaspektrum van trimeer-isomere