

УДК 665.65.652.2

НОВЫЙ ЭФФЕКТИВНЫЙ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КОМПЛЕКС ПЕРЕРАБОТКИ ФРАКЦИИ C₅ ПИРОКОНДЕНСАТА**Х.Д.Ибрагимов, Н.М.Сеидов, Э.Г.Исмаилов, З.М.Ибрагимова,
К.М.Касумова, И.В.Кольчикова, Г.Ф.Касумова***Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана, AZ 1025, Баку, пр. Ходжалы, 30
e-mail: kenul.qasimova@gmail.com*

Приведены сравнительные результаты исследований олигомеризации фракции C₅ пироконденсата в присутствии каталитического комплекса на основе алюминия и дихлорэтана (КТК) и его модификаций солями Mn, Fe, Ni. Выявлено, что биметаллические каталитические комплексы проявляют в процессе олигомеризации значительно более высокую удельную активность, практически полностью освобождая фракцию C₅ от непредельных углеводородов. Обработанная фракция, состоящая, в основном из изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, может быть применена в качестве высокооктановой добавки к автомобильным бензинам, а образующиеся в процессе нефтеполимерные смолы (НПС) обладают высокими физико-механическими и пленкообразующими свойствами.

Ключевые слова: фракция C₅, олигомеризация, биметаллические каталитические комплексы, нефтеполимерные смолы

ВВЕДЕНИЕ

Фракция C₅, имеющая в своем составе олефиновые и диеновые углеводороды, является ценным источником сырья для промышленного производства различных нефтеполимерных смол (НПС) и синтеза компонентов добавок для получения высокооктановых бензинов [1-6].

Олигомеризации фракции C₅, входящей в состав пироконденсата, посвящено много работ [7-15]. Обычно для этих процессов используют катализаторы катионного типа, в частности, галогениды алюминия и титана. Используемые хлориды Al и Ti проявляют недостаточную активность для полной олигомеризации непредельных соединений в составе фракции, т.е. для проведения процесса требуется достаточно большое количество катализатора, при дезактивации которого образуется большое количество сточных вод, создающих дополнительные экологические проблемы. Следует отметить также, что в получаемых продуктах олигомеризации присутствует некоторое количество низкомолекулярных фракций, а это отрицательно сказывается на физико-

химических свойствах синтезируемых покрытий.

Под руководством академика Н.М.Сеидова были проведены обширные исследования по получению катализатора на основе металлического алюминия и четыреххлористого углерода (В-18), который запатентован в более чем 10 ведущих странах мира [16,17]. По существу, основу катализатора В-18 составляют хлористый алюминий с углеродом. Указанный катализатор был успешно апробирован в процессах получения бутилкаучука и полиизобутилена в ПО «Нижнекамскнефтехим». Результаты испытания катализатора в опытно-промышленном процессе получения бутилкаучука показывают, что его применение дает возможность в 2-4 раза снизить расход катализатора, поддерживая длительность пробега полимеризации на прежнем уровне, а также уменьшить количество остатков катализатора в целевом продукте. Указанный катализатор позволяет вести управление процессом в интервале температур (-97)÷(-85)⁰С.

Однако, необходимо отметить, что в процессе синтеза каталитического комплекса одновременно образуются трудно-отделимые смолообразные вещества, к тому же реакция экзотермична и требует затрат дополнительных количеств CCl_4 (1:40÷60), ресурсы которого отсутствуют в республике.

В дальнейшем с целью получения активного каталитического комплекса была исследована возможность использования и других хлорсодержащих углеводородов. Учитывая то, что на установках концерна «Азербимия» вырабатывается достаточное количество $C_2H_4Cl_2$, исследован процесс получения катализатора хлорированием металлического алюминия 1,2-дихлорэтаном (КТК), с применением которого впоследствии была осуществлена переработка отдельных фракций пироконденсата. Кроме того, проведены исследования процесса получения высокооктанового компонента для бензина на основе фракции C_5 пироконденсата, предварительно обработанной в присутствии катализатора КТК [18-20].

Для повышения стабильной активности катализатора КТК были проведены глубокие исследования по его модификации хлоридами $Mn(II)$, $Fe(III)$ и $Ni(II)$ в режиме «*in situ*» в среде растворителя при определенной температуре и атмосферном давлении. Для выявления природы образующихся активных центров синтезируемые каталитические системы были изучены методами электронного магнитного резонанса (ЭМР), ультрафиолетовой спектроскопии, рентгено-флуоресцентной (РФМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), рентгеноспектрального и термического анализов (ТГА/ДТА). При этом выявлено, что синтезированные биметаллические комплексы, содержащие в своем составе углеродные частицы, представляют собой агрегаты кластерного типа и служат основой для формирования каталитически активной композиции. Присутствие подобных структур в каталитической системе способствует проявлению высокой стабильной активности указанного катализатора, в частности, в реакциях олигомеризации [21-23].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Первоначально нами были синтези-рованы образцы каталитического комп-

лекса КТК и КТК, модифицированного хлоридами $Mn(II)$, $Fe(III)$ и $Ni(II)$ в режиме «*in situ*» в лабораторных условиях [20, 22].

Табл. 1. Характеристика фракции C_5 пироконденсата ($d_4^{20} = 0.67$ г/см³, содержание серы – 0.002% мас.)

Компоненты	$T_{кип.}, ^\circ C$	Октановое число		Содержание, % мас.
		ИОЧ	МОЧ	
ΣC_4				1.3
3 - Метил-1-бутен	25	97.5	-	0.5
Изопентан	27.9	92.3	90.3	16.6
Пентены	30.0	90.9	77.1	11.4
2-Метил-1 -бутен	31.2	102.5	81.9	2.4
Изопрен	34.1	99	81	12.2
н-Пентан	36.1	61.7	62.7	16.3
цис-транс-2-пентен	36.4	98	80.0	1.8
2-Метил-2-бутен	38.6	97.3	84.7	3.5
Циклопентадиен	41.0	103	86	13.4

Пиперилен (транс, цис)	44.1; 42.0	95	80	15.3
Циклопентен	44.3	93	70	2.9
Циклопентан	49.3	101	85	1.9
Бензол	80.4	110	102	0.50
Σ непредельных углеводородов				65.9

Олигомеризация фракции C₅ пироконденсата с установки ЭП-300 г.Сумгайыта проводилась в присутствии каталитической системы КТК, а также ее модифицированных форм - КТК/FeCl₃, КТК/NiCl₂, КТК/MnCl₂. Было изучено влияние температуры, времени реакции, концентрации и соотношения компонентов катализатора на процесс олигомеризации. Значения температуры реакции варьировались в пределах 30-60°C, время изменялось от 0.5 до 2 час, концентрация катализатора составляла 0.3-1.0% мас.

Анализ продуктов до и после реакции проводился на газо-жидкостном хроматографе Agilent 7890А с пламенно-

ионизационным детектором: газ-носитель – азот; колонка Zebron ZB-WAX, длина колонки 30 м, диаметр 0.32 мм, скорость газа-носителя 2 мл/мин., температурный режим: 40-80°C, линейный нагрев проводился со скоростью 3°C/мин.

Размеры частиц НПС, образующихся в процессе олигомеризации непредельных углеводородов, содержащихся во фракции, а также характер распределения их в различных растворителях определяли методом динамического рассеяния света (ДРС) с использованием анализатора размера частиц LB550, Horiba при 27°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Осуществлен процесс олигомеризации фракции C₅ пироконденсата на каталитическом комплексе, модифицированном солями металлов Fe, Mn, Ni, при различных соотношениях Al:Me. В результате проведенных исследований выявлено, что при соотношении Al:Me=8:1 биметалли-

ческий каталитический комплекс проявляет в реакциях олигомеризации наибольшую активность. В приведенной табл.2 показана степень конверсии непредельных углеводородов в составе фракции C₅ в зависимости от соотношения компонентов биметаллического каталитического комплекса.

Табл.2. Влияние соотношения компонентов катализатора (Al:Me) на процесс олигомеризации фракции C₅ пироконденсата (концентрация катализатора–0.5%мас., температура - 60°C, время реакции – 40 мин.)

Катализатор	Соотношение компонентов катализатора Al:Me (Ni, Mn, Fe)			
	4:1	8:1	12:1	16:1
Конверсия непредельных углеводородов, %				
КТК/NiCl ₂	94.20	99.82	97.10	64.70
КТК/MnCl ₂	93.05	97.67	94.97	63.55
КТК/FeCl ₃	91.90	96.56	93.86	62.43

Конверсия непредельных углеводородов в присутствии исходного КТК составляет 63.29% .

При проведении сравнительных исследований процесса олигомеризации с использованием модифицированных изучаемыми солями металлов катализаторов наблюдается увеличение конверсии непре-

дельных углеводородов в составе пироконденсата по сравнению с КТК. Это связано с формированием в процессе реакции близких по природе биметаллических активных центров, стабили-

зированных в результате координационного взаимодействия углеродных частиц, образованных во время модификации КТК солями переходных металлов.

На природу образующихся в системе каталитически активных центров очень большое влияние оказывает соотношение Al:Me. Причем, как это видно из табл.2, влияние соотношения Al:Me на активность каталитического комплекса носит экстремальный характер. Однако повышению активности биметаллического комплекса в процессе олигомеризации непредельных углеводородов способствует увеличение соотношения Al:Me до определенного значения. Наилучшие результаты отмечены при соотношении компонентов биметаллического комплекса 8:1, конверсия непредельных углеводородов при этом достигает максимума (96.56-99.82%). Излишек количества хлорида переходного металла оказывает отрицательное воздействие на формирование активного ката-

литического комплекса, т.е. дальнейшее увеличение соотношения указанных компонентов (16:1 и т.д.) приводит к снижению активности биметаллического катализатора, вследствие его дезактивации и, одновременно, к уменьшению конверсии непредельных углеводородов. Подтверждением сказанного служит то, что при олигомеризации фракции C₅ в присутствии всех трех модифицированных образцов катализатора при соотношении 16:1 конверсия непредельных углеводородов составляет всего 62.43-64.70%, по этой же причине дополнительные количества алюминий-органических соединений приводят к образованию НПС со сравнительно низкой молекулярной массой.

В табл.3 приведены результаты олигомеризации фракции C₅ пироконденсата в присутствии КТК и его модификаций при различных условиях реакций.

Табл.3. Влияние различных параметров на процесс олигомеризации фракции C₅ (соотношение компонентов катализатора Al:Me =8:1)

Температура, °С	Содержание катализатора, % мас.	Время реакции, мин.	Выход сухого остатка, % мас.			
			КТК	КТК/NiCl ₂	КТК/MnCl ₂	КТК/FeCl ₃
30	0.8	60	42.4	48.0	47.21	46.36
40	0.8	60	45.6	51.9	50.70	49.75
50	0.6	40	43.6	64.3	63.70	62.30
50	0.7	30	57.9	63.9	62.30	61.86
50	0.8	40	60.8	64.6	63.60	62.90
60	0.7	30	61.7	65.8	64.70	63.00
60	0.8	30	63.9	65.9	64.10	63.50
60	1.0	30	65.4	65.9	65.80	65.60
60	0.3	60	37.8	64.80	63.50	62.41
60	0.5	40	41.71	65.8	64.36	63.38
30	0.3	90	33.2	42.4	41.30	40.23
60	0.1	40	25.5	39.8	37.72	35.66

Из данных табл.3 следует, что с повышением температуры от 30 до 60°С выход олигомера увеличивается, а непредельность отгона уменьшается как в присутствии КТК, так и его модификаций.

Особую значимость имеет изучение сравнительного влияния концентраций используемых каталитических комплексов

на процесс олигомеризации и на выход образующихся НПС. Установлено, что увеличение концентрации каталитического комплекса в реакционной зоне до определенного уровня положительно сказывается на выходе олигомера. Однако, если при температуре 60°С максимальный выход НПС – 64.9% мас., наблюдается при

концентрации исходного КТК - 0.8% мас. то при использовании его модификаций КТК/NiCl₂, КТК/MnCl₂, КТК/FeCl₃ максимальный выход НПС, составляющий соответственно – 65.8% мас., 64.36% мас. и 63.38% мас. достигается уже при концентрации катализатора 0.5% мас. При более высоких значениях концентраций катализатора (>1% мас.) процесс становится неуправляемым и проводить эксперименты при температуре выше 60°C не пред-

ставлялось возможным из-за бурного кипения сырья при подаче каталитического комплекса.

Как следует из представленных данных, КТК, модифицированный NiCl₂, является наиболее активным каталитическим комплексом в реакциях олигомеризации, поэтому дальнейшие исследования проводились именно с его участием.

Табл. 4. Изменение содержания непредельных углеводородов во времени реакции олигомеризации (Т - 60°C, конц. катализатора- 0.3% мас., Al:Ni=8:1)

Время, мин.	КТК			
	КТК/NiCl ₂			
	Содержание непредельных углеводородов, %			
	изопрен	пиперилен	пентены	циклопентадиен
0	12.2	15.3	11.4	13.4
5	5.30	8.49	10.68	9.53
	2.50	4.20	6.92	4.96
10	2.30	4.36	8.43	7.83
	0.73	1.63	4.60	3.00
15	1.40	2.37	7.09	5.48
	0.40	0.96	3.29	1.90
20	1.23	1.24	6.21	4.30
	0.3	0.60	2.09	0.87
25	1.00	0.98	5.06	3.20
	0.1	0.34	1.46	0.54
30	0.87	0.73	3.98	2.30
	0.09	0.1	0.97	0.30
35	0.70	0.65	2.30	1.90
	0.07	0.08	0.64	0.1
40	0.58	0.53	1.09	0.89
	0.047	0.05	0.35	0.06

В процессе каталитической обработки фракции преимущественно происходит олигомеризация различных диенов, их соолигомеризация друг с другом и с олефинами [24-27]. Из содержащихся во фракции диеновых мономеров наиболее легко вступают в реакцию изопрен, пиперилен и циклопентадиен (табл. 4). Как видно из таблицы, в первые 5 минут процесса олигомеризации в присутствии 0,3% биметаллического катализатора наблюдается резкое снижение концентрации указанных мономеров до 75.51,

72.54, 62.99% мас. соответственно, в то время как при использовании исходного катализатора эти показатели соответственно равны 56.56, 44.51, 28.88% мас. Далее процесс в присутствии биметаллического катализатора стабилизируется в течение 20 минут и массовая доля прореагировавших диеновых углеводородов достигает 95.67% мас. На КТК, при той же концентрации, процесс стабилизируется в течение 40 минут и превращение диеновых углеводородов происходит на 95.11% мас. Относительно малоактивные олефиновые мономеры в течение 40 минут

практически полностью превращаются в нефтеполимерные смолы.

ПМР-спектроскопические исследования показали, что полученные в присутствии КТК и его модифицированных форм НПС, сохраняют значительное количество двойных связей. Так, наблюдается увеличение сигналов ПМР с химическим сдвигом 7 м.д., что говорит о частичной циклизации диенов в присутствии кислот Льюиса в ароматические соединения [28]. Последние снижают скорость деструктивных процессов при термообработке, а также обуславливают повышение температуры стеклования олигомеров, что благоприятно сказывается на физико-химических и эксплуатационных показателях покрытий.

Определены оптимальные условия олигомеризации фракции C_5 в присутствии биметаллического комплекса: температура 60°C , продолжительность реакции 40 мин., концентрация катализатора – 0.5% мас.

После каталитической переработки и ректификации из реакционной массы выделяется 34-35% фракции C_5 – преимущественно это смесь изопарафиновых и нафтеновых углеводородов, практически полностью очищенных от непредельных углеводородов и пригодных для применения в качестве высокооктанового компонента бензинов.

В табл.5 представлены некоторые физико-механические показатели НПС, синтезированных в присутствии биметаллического каталитического комплекса КТК/ NiCl_2 с соотношением компонентов $\text{Al:Me} = 4:1, 8:1, 12:1, 16:1$ и исходного КТК в сравнительной форме. При соотношении компонентов биметаллического комплекса $\text{КТК/NiCl}_2=8:1$ по сравнению с исходным КТК образуются нефтеполимерные смолы с лучшими показателями молекулярной массы, температуры размягчения и др.

Табл. 5. Физико-механические свойства НПС, полученных на основе фракции C_5

Показатели	Соотношение компонентов каталитического комплекса КТК/ NiCl_2				КТК
	4:1	8:1	12:1	16:1	
Плотность при 20°C , г/см ³	0.98	1.08	0.99	0.97	0.94
Молекулярная масса	900	1100	960	810	800
Температура размягчения, $^\circ\text{C}$	80-85	95-110	86-90	88-95	85-90
Йодное число, г $\text{J}_2/100\text{г}$	2.6	1.9	3.23	9.9	6.8
Условная вязкость по ВЗ-4 при $20\pm 2^\circ\text{C}$, с	30-35	35-40	30-36	27-33	25-30
Цвет, мг $\text{J}_2/100$ мл (по ИМШ)	30	35	28	26	25
Массовая доля золы, не более, %	0.03	0.03	0.05	0.06	0.06

Наиболее важными свойствами нефтеполимерных смол являются растворимость в определенных растворителях и совместимость их с теми или иными компонентами. Из данных литературы известно, что нефтеполимерные смолы хорошо растворяются в циклопарафинах, парафинах, ароматических углеводородах, сложных эфирах, хлорпарафинах и

некоторых других растворителях [29, 30].

Исследована растворимость НПС, полученных олигомеризацией фракции C_5 (0.03г смолы в 5 мл растворителя) в гептане, толуоле и дихлорэтане (рис.1).

Характер распределения частиц НПС в приготовленных растворах различных растворителей был изучен методом динамического рассеяния света (табл.6).

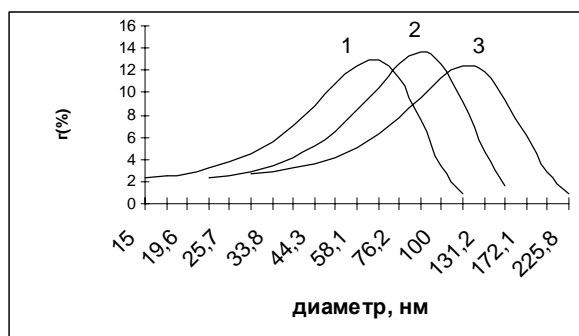


Рис. 1. ДРС спектр частиц смолы в различных растворителях при 27⁰С (1- дихлорэтан, 2 – толуол, 3 – гептан).

Табл. 6. Распределение частиц НПС по размерам в исследованных растворителях по данным ДРС

Размеры частиц, нм	Растворители		
	дихлорэтан	толуол	гептан
15.0	2.365	-	-
17.1	2.51	-	-
19.6	2.761	-	-
22.5	3.147	2.340	-
25.7	3.711	2.548	-
29.5	4.51	2.883	2.715
33.8	5.608	3.386	2.872
38.7	7.063	4.115	3.150
44.3	8.864	5.145	3.579
50.7	10.831	6.552	4.202
58.1	12.464	8.376	5.076
66.6	12.895	10.511	6.258
76.2	11.249	12.544	7.776
87.3	7.579	13.613	9.558
100.0	3.5	12.620	11.310
114.5	0.943	9.170	12.391
131.2	-	4.643	11.908
150.3	-	1.556	9.313
172.1	-	-	6.078
197.1	-	-	2.941
225.8	-	-	0.874

Как видно из рис.1 и табл.6, средние размеры агрегатов НПС, распределенных в системах исследуемых растворителей, таковы: в 1,2-дихлорэтано они сравнительно небольшие – 61.8 нм, в толуоле - 81.6 нм, а в гептане относительно крупные агрегаты с размерами 107.5 нм. Выявлено, что НПС в гептане растворяется хуже, чем в толуоле или дихлорэтано, так как часть смолы в гептане выпадает в виде осадка, а в толуоле и дихлорэтано она растворяется

моментально. В результате проведенных анализов выяснилось, что в зависимости от степени растворимости распределение макромолекул смолы в системе различно. Установлено, что в зависимости от природы растворителя степень диспергируемости ее растет в ряду: дихлорэтан > толуол > гептан.

Полученные растворы НПС характеризуются хорошими физико-химическими и пленкообразующими свойствами

(табл.7) и могут быть использованы в связующего [31, 32].
лакокрасочных композициях в качестве

Табл. 7. Физико-механические свойства раствора смолы и покрытий на основе фракции С₅

Наименование анализа	Показатели	
	КТК	КТК/NiCl ₂
Внешний вид и цвет раствора	Однородный раствор светло-коричневого цвета без посторонних включений	
Массовая доля нелетучих веществ, %	46.5	51.6
Условная вязкость по ВЗ-4 при температуре (20 ± 2) ⁰ С, с	29.7	38.1
Совместимость раствора смолы в соотношении 3:1, мас. ч а) с алкидным лаком (пентафталевым лаком ПФ-053) б) с оксидированным подсолнечным маслом	Совмещается	
Физико-механические свойства покрытий		
Внешний вид пленки	гладкая, полуглянцевая поверхность без оспин, подтеков и механических примесей	
Время высыхания пленки до степени 3 при температуре (20 ± 0,5) ⁰ С, ч	22	20
Относительная твердость пленки через 1 сутки после высыхания по прибору М-3, усл. ед.	0.28	0.45
Адгезия по методу решетчатых надрезов, баллы	2	1
Прочность пленки при изгибе по прибору ШГ-1, мм	3	1
Прочность пленки при ударе, см	5	7

Таким образом, проведенные исследования показали, что в присутствии нового биметаллического каталитического комплекса, синтезированного путем модификации катализатора КТК хлоридами переходных металлов, удается повысить эффективность процесса олигомеризации непредельных углеводородов фракции С₅ с использованием низких концентраций

применяемых катализаторов. При этом наряду с очищенной от непредельных углеводородов фракцией С₅, используемой в качестве высокооктанового компонента бензина, образуются нефтеполимерные смолы, обладающие особыми свойствами, делающими возможным их применение в качестве покрытий для лакокрасочной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаш С.Е. // Пиролиз углеводородного сырья, М.: Химия. 1987. с.240
2. Ahmedov M.S., Baulin O.A., Rahimov M.N., Rahimkulov R.A. Liquid pyrolysis products processing technology improvement. // Oil and Gas Business. 2009. p. 1-7.
3. Байбурский В.Л., Яковлев Б.В. Инновационные направления в нефтехимии. // The Chemical Journal. 2008. с. 34 - 39.
4. Брагинский О.Б. Мировая нефтехимическая промышленность. М.: Наука. 2003. с. 556
5. Нуруллина Е.В., Соловьева Н.Б., Лиакумович А.Г., Самуилов Я.Д. Получение дициклопентадиена высокой чистоты из С₅-фракции пиролиза углеводородов. // Журнал прикладной химии. 2001. Т. 47. Вып. 9. С. 1542-1545.
6. Нефтеполимерные смолы в СНГ. // Журнал «Евразийский химический рынок». 2008. № 3(39). С.88-95.

7. Мананкова А.А., Бондалетов В.Г., Солдатенко Л.Э., Огородников В.Д. Олигомеризация дициклопентадиен-содержащих фракций с использованием в качестве катализатора моноалкокситрихлоридов титана. // Ползуновский вестник. 2009. № 3. С. 201-204.
8. Чередникова Г.Ф., Думский Ю.В. Синтез нефтеполимерных смол на базе фракции C₅ продуктов пиролиза. // Новые направления использования продуктов нефтепереработки и нефтехимии. Сборник научных трудов. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1989. С. 114-121.
9. Ермизин К.В., Бондалетов В.Г., Ляпков А.А., Бондалетова Л.И. и др. Получение широкого ассортимента углеводородных олигомеров на основе кубовых продуктов колонны К-27 установки ЭП-300. // Химическая промышленность. 2009. Т. 86. № 6. С. 35-44.
10. Кичура Д.Б. Безотходная технология переработки жидких продуктов пиролиза. // Нефтепереработка и нефтехимия: Материалы НПК, Уфа: Институт нефтехимпереработки. 2003. С. 175 - 177.
11. Фитерер Е.П., Бондалетов В.Г., Новиков С.С., Приходько С.И. Исследование взаимодействия некоторых фракций пироконденсата с каталитической системой TiCl₄ – Al(C₂H₅)₂Cl. // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2004. Т. 47. № 10. С. 101–104.
12. Giuseppe Gozzelino, Aldo Priola, and Marco Sangermano. Cationic Reactivity of Olefins present in the C₅ fraction. // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. (42). p. 5437-5439.
13. Фитерер Е.П. Олигомеризация фракций жидких продуктов пиролиза прямогонного бензина под действием каталитических систем тетрахлорид титана - алюминий-органические соединения: Диссертация канд. хим. наук. Барнаул. 2006.-145 с.
14. Рыпка А.М. Каталитическая олигомеризация олефинсодержащих фракций: Авторефер. канд. хим. наук. Львов. 2005. С. 22.
15. Думский Ю.В. Производство нефтяных смол из фракции C₅. // Производство и использование эластомеров. 1997. №5. С. 25.
16. А.с. №1624769. СССР. 1990.
17. А.с. 1755562 СССР. 1992.
18. Рустамов М.И., Сеидов Н.М., Ибрагимов Х.Д. Новая комплексная схема переработки жидких продуктов пиролиза. / Тезисы докладов VIII Бакинской Международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии. 2012. С.19.
19. Ибрагимов Х.Д., Касумова К.М., Аббасов Я.А. и др. Новые каталитические системы переработки жидких продуктов пиролиза бензина. / Российский конгресс по катализу “Роскатализ”. Сборник тезисов. Том II. Новосибирск-2011. 230 с.
20. Ибрагимов Х.Д. Каталитическая переработка пироконденсата. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. №5. С.20-24.
21. Сеидов Н.М., Ибрагимов Х.Д. Новые катализаторы и получение наноглерода на их основе. / IV Семинар памяти профессора Ю.И.Ермакова «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ процессах переработки углеводородов и полимеризации». Новосибирск. 2010. С.120-121
22. Сеидов Н.М., Рустамов М.И., Ибрагимов Х.Д. и др. Синтез углеродных наноструктур из хлоруглеводородов и их применение в качестве катализаторов окисления средних нефтяных фракций. // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах. Сборник научных статей. Минск «Издательский центр БГУ». 2011. с.235-241
23. Сеидов Н.М., Рустамов М.И., Ибрагимов Х.Д. и др. Металлосодержащие углеродные нанокластеры в качестве катализаторов жидкофазного окисления нефтяных углеводородов. // XIX

- Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Волгоград. 2011. т.3. С. 175-176.
24. Думский Ю.В., Чередникова Г.Ф., Думский С.Ю. и др. Нефтеполимерные смолы и возможности их использования. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 10. С. 8 - 12.
 25. Лесняк В.П., Гапоник Л.В., Шиман Д.И. и др. Синтез, модификация и применение нефтеполимерных смол на основе мономерсодержащих пиролизных фракций. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий. Минск. 2008. С. 205-219
 26. Мардыкин В.П. и др. Катионная олигомеризации пиперилена на эфиратах хлоридов титана и алюминия. // Журнал прикладной химии. 1998. Т. 71. №6. С. 1041 - 1043.
 27. P.Matthew Spiecker, Keith L. Gawrys, Chad B. Trail. Peter K, Kilpatrick. Effekts petroleum resins on asfalthe aggregation and water-in-oil emulsion formation. // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 220. 2003. p. 9-27.
 28. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.: ООО «Пэйнт-Медиа». 2007. С.237.
 29. Самедова Ф.И., Бабаев А.И., Ибрагимов Х.Д. и др. Применение нефтеполимерных смол в качестве модификаторов дорожных битумов. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2009. №1(37). С.21-25.
 30. Oleg Grynyshyn, Olena Astakhova and Taras Chervinskyu. Production of bitumen modified by petroleum resins on the basis of tars of Ukrainian oils. // Chemistry end chemical technology. 2010. Vol. 4. No.3. p. 241-246.
 31. Шампаров А.Г., Ермаков В.В. Производство нефтеполимерных смол в ОАО «Завод «Сланцы». // Нефтепереработка и нефтехимия. 2002. № 10. С. 27 -30.
 32. Федоров В.В., Сыроежко А.М., Бегак О.Ю. и др. Модифицированные дорожные битумы на основе нефтяного гудрона и нефтеполимерных смол. // Журнал прикладной химии. 2002. №6. С.1027.

PİROKONDENSATIN C₅ FRAKSIYASININ EMALI ÜÇÜN YENİ EFFEKTİV BİMETALLİK KATALİTİK KOMPLEKS

H.C.İbrahimov, N.M.Seyidov, E.H.İsmayılov, Z.M.İbrahimova, K.M.Qasımova, İ.V.Kolçikova, G.F.Qasımova

Alüminium və dixloretan əsasında alınan katalitik kompleks (KTK) və onun Mn, Fe, Ni duzları ilə modifikasiyalarının iştirakı ilə pirokondensatın C₅ fraksiyasının oliqomerləşmə prosesinin müqayisəli nəticələri verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bimetallik katalitik komplekslər C₅ fraksiyasını doymamış karbohidrogenlərdən praktik olaraq tamamilə təmizləməklə daha yüksək aktivlik göstərir. Əsasən izoparafin və naften karbohidrogenlərindən ibarət emal olunmuş fraksiya avtomobil benzini üçün yüksək oktanlı əlavə kimi istifadə edilə bilər, prosesdə alınan neft-polimer qatranları (NPQ) isə yüksək fiziki-mexaniki və örtükəmələgətirici xassəyə malikdir.

Аçar sözlər: C₅ fraksiyası, oliqomerləşmə, bimetallik katalitik komplekslər, neft-polimer qatranları

NEW EFFECTIVE BIMETALLIC COMPLEX FOR PROCESSING OF C₅ FRACTION OF PIROCONDENSATE

*H.J. Ibrahimov, N.M. Seidov, E.H. Ismailov, Z.M. Ibragimova, K.M. Gasimova,
I.V. Kolchikova, G.F. Gasimova*

Comparative results of oligomerization of pirocondensate C₅ fraction in the presence of a catalytic system based on aluminum dichloride (KTK) and its modifications with Mn, Fe, Ni salts have been presented in the paper. It revealed that the bimetallic catalyst complexes exhibit significantly higher specific activity in the completely extraction of C₅ fraction from unsaturated hydrocarbons. Processed fraction consisting mainly of isoparaffin and naphthenic hydrocarbons can be used as a high-octane additive to motor gasoline, while resultant petroleum polymer resin dispose of highly physical-mechanical and film-forming properties.

Keywords: *C₅ fraction, oligomerization, bimetallic catalyst complexes, petroleum polymer resin*

Поступила в редакцию 19.08.2012.