

UOT 547.313; 54.057; 665.381

BİMETALLİK KATALİTİK KOMPLEKSİN İŞTİRAKI İLƏ HEKSEN-1-İN OLİQOMERLƏŞMƏSİ PROSESİNƏ MÜXTƏLİF PARAMETRLƏRİN TƏSİRİ

H.C. İbrahimov, Ş.A. Əlizadə, F.Ə. Əmirov, L.S. Zamanova

AMEA Y. Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,
Az 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30
Fax: (+99412) 490-24-76, e-mail: selizade180@gmail.com

Məqalədə heksen-1-in xrom duzu ilə modifikasiya olunmuş yeni bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuş, prosesə müxtəlif parametrlərin təsiri məsələsinə toxunulmuş, oliqomerləşmə prosesi üçün optimal şərait müəyyən edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi zamanı yüksək çıxım və fiziki göstəricilərə malik oliqomerlər almaq mümkündür. Sintez olunmuş olefin yağlarının tərkibi, bəzi fiziki xassələri müasir analiz metodları vasitəsi ilə tədqiq olunmuşdur.

Açar sözlər: heksen-1, bimetallik katalitik kompleks, oliqomerləşmə, sintetik yağlar, oliqomer məhsullar

GİRİŞ

Mühərrik yağlarına qoyulan tələblərin sərtləşdiyi bir dövrdə yüksək keyfiyyətli sintetik polialfaolefin sürtkü yağlarına tələbat getdikcə artmaqdadır [1-3]. Xammalın müasir üsullarla emalı prosesinin işlənməsi sintez olunan məhsulların geniş intervalda fiziki-kimyəvi xassələrini tənzimləməyə və yağların keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşması üçün yeni üsullar həyata keçirməyə imkan verir [4-5]. Sənaye miqyasında proseslərin effektivliyinin yüksəldilməsi üçün katalizatorun miqdarının əhəmiyyətli dərəcədə azaldılmasını təmin edən, kifayət qədər yüksək aktivlik və stabilliyə malik katalitik sistemlərin

sintezi əsas şərtlərdən biridir. Məlumdur ki, oliqomerləşmə prosesləri üçün kation tipli katalitik komplekslər geniş istifadə olunur. Olefinlərin yüksək konversiyası baxımından metal-kompleks katalizatorların selektivliyi, kation tipli katalizatorlarla müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malik olması da ədəbiyyatdan məlumdur. Lakin bu tip katalizatorlar yüksək hiqroskopikliyə malik olduqlarından, prosesdə az miqdarda olan nəmlə belə qarşılıqlı təsir nəticəsində aktivliklərini itirir və bu baxımdan yeni katalizatorların işlənilib hazırlanması aktual məsələlərdən birinə çevrilmişdir.

EKSPERİMENTAL HİSSƏ

Alüminium metalı əsasında $C_2H_4Cl_2$ -dən istifadə edilməklə katalitik kompleks (KTK) sintez olunmuş və bu kompleks oliqomerləşmə, alkilləşmə proseslərində digər alüminium tərkibli katalizatorlarla müqayisədə yüksək stabil aktivlik göstərmişdir [6-7]. KTK-nın iştirakı ilə oliqomerləşmə zamanı alınan məhsulların molekül-kütlə paylanmasının tənzimlənməsi, olefinlərin oliqomerləşdirilməsi prosesinin intensivləşdirilməsi məqsədilə KTK-nın keçid metal xloridi ilə modifikasiyasından yüksək stabil

aktivlikli bimetallik kompleks sintez edilmişdir. Sintez prosesi Al+DXE qarşılıqlı təsiri nəticəsində ilkin radikalların yaranma anında sistemə metal birləşmələrinin daxil edilməsilə *in situ* rejimində həyata keçirilmişdir. Bimetallik komplekslərdə keçid metalların katalitik mərkəzlərə təsiri, onların təbiəti və strukturu fiziki metodlar vasitəsi ilə öyrənilmişdir [8-9]. Sintez olunmuş bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur. Təqdim olunan məqalədə

bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə müxtəlif parametrlərin təsiri məsələsinə toxunulmuş, sintez olunmuş olefin yağlarının bəzi fiziki xassələri müasir analiz metodları vasitəsi ilə tədqiq olunmuşdur. Təcrübələr 10-

80 dəq. müddətində, 30-60°C temperatur intervalında, bimetallik kompleksin tərkibinə daxil olan komponentlərin - Al:Cr=(4-32):1 mol nisbətlərində, katalizatorun 0.1-1 % kütlə qatılıqlarında aparılmışdır.

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Təcrübələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, heksen-1-in oliqomerləşmə dərəcəsi katalizatorun qatılığından bilavasitə asılıdır. KTK/CrCl₃ katalizatorlarının aşağı qatılıqlarında (0.1% küt.) heksen-1-in oliqomerləşməsi zəif gedir və oliqomerləşmə məhsullarının çıxımı götürülmüş katalitik sistemin təbiətindən asılı olaraq 40-60% küt. arasında dəyişir. Katalizatorların miqdarının sistemdə artırılması nəticəsində oliqomerləşmə prosesi sürətlənir və katalizatorların 0.5-1.0% küt. qatılıqlarında olefinin tam çevrilməsinə nail olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, bimetallik katalitik kompleks KTK ilə müqayisədə bu prosesdə özünü daha fəal göstərir və aşağı qatılıqlarda (0.4-0.5% küt.) kifayət qədər

yüksək aktivlik göstərərək heksen-1-in praktiki olaraq tam oliqomerləşməsinə təmin edir. Katalizatorun miqdarının sistemə 1.0% küt.-dən artıq verilməsi heksen-1-in sıçrayışla oliqomerləşməsinə səbəb olur və prosesi tənzimləmək mümkün olmur.

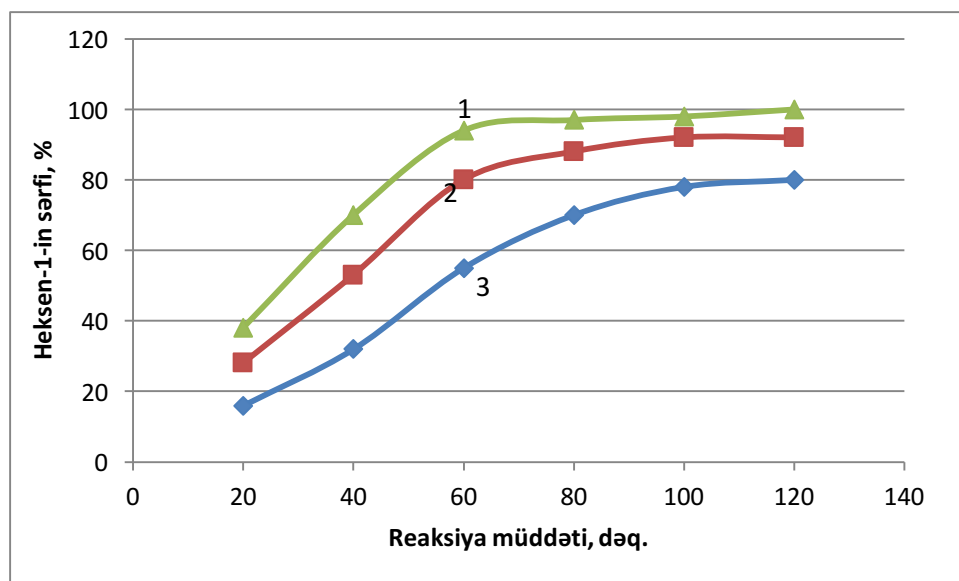
Oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri 30-60°C intervalında tədqiq olunmuşdur. Təcrübi nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, temperaturun 50°C-dək yüksəldilməsi prosesin gedişinə müsbət təsir göstərərək heksen-1-in tam oliqomerləşməsinə təmin etməklə yanaşı, yüksək özlülüyə malik olan yağ fraksiyasının miqdarının artmasını təmin edir (cədv.1).

Cədvəl 1. KTK/CrCl₃ iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri (Katalizatorun qatılığı – 0.5% küt., reaksiya müddəti – 60 dəq.)

Temperatur, °C	Konversiya, % küt.	Oliqomerləşmə məhsullarının çıxımı, % küt.				İtki, % küt.
		<300°C	300-350°C	350-450°C	>450°C	
30	60	5.1	30.7	48.4	12.6	3.2
40	72	6.2	32.1	50.3	8.3	3.1
50	100	7	34	54.4	3.4	1.2
60	100	8.3	31.2	57	2.1	1.4

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi, KTK/CrCl₃ iştirakında oliqomerləşmə prosesində 300-450°C və >450°C yağ fraksiyasının maksimal çıxımı 50°C temperaturda müşahidə edilir və bu göstərici 91.8% təşkil edir. Müxtəlif bimetallik kompleksin tərkibinə daxil olan komponentlərin - Al:Cr nisbətinin oliqomerləşmə prosesinin gedişinə təsiri Al:Cr=(4-32):1 mol nisbətlərində öyrənilmişdir (Şək.1).

Komponentlərin aşağı mol nisbətlərində (4:1) kompleksin tərkibinə daxil olan metal duzu bimetallik mərkəzlərin tam formalaşmasını təmin edir, lakin artıq qalan CrCl₃ sistemdən mexaniki qarışıq şəklində çökür. Bu nisbətə alınmış katalitik kompleks heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesində də özünü göstərir, alınan oliqomer fraksiyasının çıxımı kəskin azalır.



Şəkil 1. Müxtəlif mol nisbətlərində (1- Al:Cr=8:1; 2 - 16:1; 3- 32:1) KTK/CrCl₃-ün iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsinin zamandan asılılıq qrafiki

Müəyyən edilmişdir ki, 8:1 mol nisbətində bimetallik kompleks heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesində maksimal aktivlik göstərir (Şək. 1) və bu nisbəti (8:1)-dən (32:1)-dək yüksəldikcə heksen-1-in oliqomerləşmə dərəcəsi azalır. Qeyd edək ki, təcrübələr əsasında 32:1 mol nisbətində çevirmə prosesinin KTK iştirakı ilə heksen-1-in

çevrilməsindən cüzi fərqləndiyi müəyyən olunmuşdur [8].

KTK/CrCl₃ iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə reaksiya müddətinin təsiri 10-80 dəq. zaman intervalında öyrənilmişdir. Zamandan asılı olaraq oliqomer məhsulların çıxımı cədv.2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. KTK/CrCl₃ iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə reaksiya müddətinin təsiri (Katalizatorun qatılığı – 0.5% küt., temperatur - 50°C)

Reaksiya müddəti, dəq.	Oliqomerləşmə məhsullarının çıxımı,%				İtki, %
	Fr.<300°C	Fr.300-350°C	Fr.350-450°C	Fr.>450°C	
10	58	22,5	16	2	1.5
20	49.7	19.7	22.8	5	2.8
30	38	17.8	36	7	1.2
40	25.5	20	46.6	5.8	2.1
50	11.6	29.5	52	4.1	2.8
60	7	34	54.4	3.4	1.2
70	6.8	33	55.3	3.6	1.3

Cədvəl 2-dən göründüyü kimi, ilk 10 dəq. müddətində heksen-1-in çevrilməsi aşağıdır və bu səbəbdən oliqomerləşmə məhsulunda $T \leq 300^\circ\text{C}$ fraksiya üstünlük təşkil edir. Reaksiya müddətinin artırılması ilə yüksək molekullu oliqomerlərin çıxımında artım qeydə alınır və 60 dəqiqədə 300-450°C

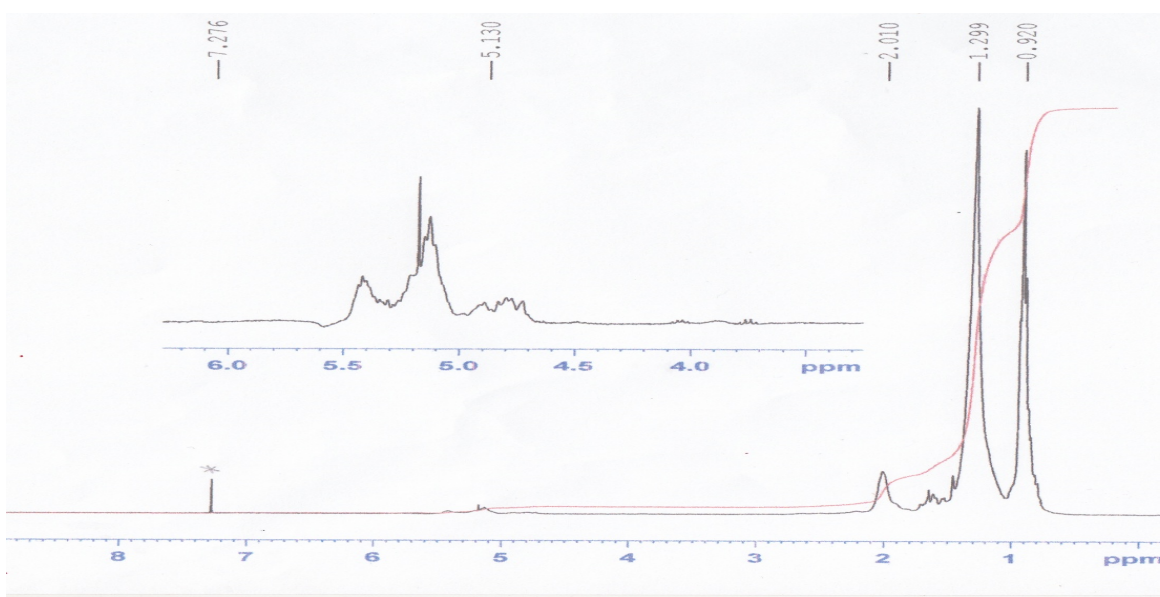
yağ fraksiyasının maksimal çıxımı müşahidə edilir. Zamanın sonrakı atırımı prosesə, praktiki olaraq təsir göstərmir və proses üçün optimal müddət 60 dəq. hesab olunur.

Aparılan tədqiqatlara əsasən bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi üçün optimal şərait:

reaksiya müddəti – 60 dəq., katalizatorun qatılığı – 0.5% küt., komponentlərin mol nisbəti Al:Cr=8:1, temperatur - 50°C müəyyən edilmişdir.

Yeni bimetalik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi zamanı alınan yağ fraksiyalarının tərkibi, bəzi fiziki xassələri müasir analiz metodları vasitəsi ilə tədqiq olunmuşdur. Sintez olunmuş nümunələrin NMR ^1H spektrləri “Bruker” firmasının (AFR) istehsalı olan və impuls rejimində işləyən 300.18 MHz tezlikli Furye

spektrometrində çəkilmişdir. Həllədiçi kimi deyteriumlu xloroformdan (CDCl_3) istifadə olunmuşdur (qatılıq ~ 5 %). Struktur fraqmentlərdə protonların nisbi payı uyğun udma zolaqlarının inteqrallanması yolu ilə təyin edilmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, NMR spektroskopiyasının köməyi ilə aparılan tədqiqatlar müxtəlif karbohidrogen fraksiyalarının ən mühüm struktur parametrlərini təyin etməyə imkan verir. Şəkil 2-də oliqoheksen fraksiyasının ($t_q = 350\text{-}450^\circ\text{C}$) NMR ^1H spektri verilmişdir.



Şəkil 2. Oliqoheksen fraksiyasının NMR ^1H spektri

Göründüyü kimi güclü maqnit sahəsində, kimyəvi sürüşmənin $\delta = 0.92$ və 1.30 ppm qiymətlərində CH_3 və CH_2 qruplarına məxsus intensiv siqnallar müşahidə olunur. Digər qruplara məxsus nisbətən zəif udma zolaqları isə $\delta = 1.45\text{-}1.80$; $1.90\text{-}2.15$ və $4.65\text{-}5.60$ ppm sahəsində identifikasiya edilmişdir (uyğun olaraq CH , α_{CH_2} və olefin qrupları).

Aparılmış hesablamaların nəticələri cədvəl 3-də verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi prosesin şəraitindən asılı olaraq alınan məhsulda, yəni yağ fraksiyalarında CH_2 (parafin) qruplarının payı heksen karbohidrogenlərinə nisbətən ~ 2 dəfə artır, olefin strukturlarına düşən hidrogen atomlarının payı isə 25 %-dən ~ 2 %-ə qədər azalır.

Cədvəl 3. Heksenin oliqomerləşməsindən alınan yağ fraksiyalarının struktur parametrləri

Nümunələrin şifrəsi	Hidrogen atomlarının struktur qruplar üzrə paylanması, %					İzoparafın indeksi
	Olefin qrupları	İkiqat rabitədə	Parafın qrupları			
	-CH=CH- >C=CH ₂ >C=CH-	α _{CH₂}	CH	CH ₂	CH ₃	I
I	2.1	6.6	4.2	56.4	30.7	0.36
II	2.0	6.5	3.3	60.7	27.5	0.30
III	1.9	6.5	3.3	58.9	29.4	0.33
IV	1.8	5.8	2.5	60.8	29.1	0.32

I – Yağ fraksiyası <300 °C, II – Yağ fraksiyası 300-350 °C, III– Yağ fraksiyası 350-450 °C, IV– Yağ fraksiyası >450 °C

KTK/CrCl₃ iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsindən alınan yağ fraksiya-

larının (Fr.300-450⁰C) bəzi fiziki xassələri aşağıdakı kimidir:

Özlülük, mm ² /san, 100 °C	5.488
Özlülük indeksi	122
Sıxlıq	0.8366
Şüasındırma əmsalı	1.4632
Yod ədədi, qrJ/100qr	1.8
Alışma temperaturu, °C	234
Donma temperaturu, °C	-43

Aparılan tədqiqatlar göstərir ki, yeni bimetalik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in müəyyən olunmuş optimal şəraitdə oliqomerləşməsi zamanı yüksək fiziki göstəricilərə malik oliqomer məhsullar alınır.

Bu cür məhsulların alınması, olefinlərin və onların fraksiyalarının oliqomerləşdirilməsi ilə müxtəlif təyinatlı yüksəkmolekullu birləşmələrin sintezinin sənaye əhəmiyyətli proseslər olduğunu təsdiq edir.

ƏDƏBİYYAT

1. Яруллин Р.С. Автореферат докт. техн. наук. Казань: КГТУ, 2009.
2. Гусейнова Г.А. Технологические аспекты получения синтетических олефиновых белых масел. // Нефтепереработка и нефтехимия, 2006, №7, с.21-25.
3. Кулиев Р.Ш. Увеличение выхода поли-α-олефинового масла. // Химия и технология топлив и масел, 2000, №4, с.15-17.
4. Səmədova F.İ., İbrahimova M.C., Məmmədov R.B., Nəsənova R.Z. Yağ fraksiyalarının ion maye tərkibli ekstragentlə təmizlənməsindən alınan baza yağı. // Kimya Problemləri, 2010, №4, səh. 680-683.
5. Cavadova H.Ə., Kərimov K.T., Yusifova A.R. İşlənmiş sürtgü yağlarının müasir regenerasiya üsulları. // Kimya Problemləri, 2011, № 4, səh. 575-579.
6. Rüstamov M.İ., Babəev A.İ., İbrahimoğlu X.Д. Возможность решения ряда проблем современной нефтехимии и нефтепереработки Азербайджана на базе нового каталитического комплекса // Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2006, №1, с.48-70.
7. Rüstamov M.İ., Babəev A.İ., Fərxədova Г.Т., Кязимов С.М. Способ получения катализатора для конверсии

- углеводородов. Пат. I 2002 0001 Азерб. Р. 2002.
8. Ибрагимов Х.Д., Касумова К.М., Ибрагимова З.М., Ализаде Ш.А., Кольчикова И.В., Алескерова С.М. Применение наноразмерных углеродных алюминийсодержащих биметаллических каталитических комплексов в процессах олигомеризации. // Азербайджанский Химический Журнал, 2016, №4, с.64-68.
9. Ibragimov H.C., Ismailov E.H., Gasimova K.M., Yusifov Y.H., Ibragimova Z.M., Kolchikova I.V. Bimetallic aluminum complexes modified with chloride Ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for pyrocondensate oligomerization. // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry. 2013, 3(4), pp. 428-440.

REFERENCES

1. Yarullin R.S. Abstract of the Doct. tech. sciences. Kazan: KSTU, 2009.
2. Guseinova G.A. Technological aspects of obtaining synthetic olefin white oils. *Neftepeperabotka I neftechimiya - Oil refining and petrochemistry*. 2006, no. 7, pp. 21-25. (In Russian).
3. Kuliev R.Sh. Increase in yield of poly- α -olefin oil. *Himija i tehnologija topliv i masel-Industrial Chemistry and Chemical Engineering*. 2000, no. 4, pp. 15-17. (In Russian).
4. Samadova F.I., Ibragimova M.J., Mammadov R.B., Hasanova R.Z. Basic oils obtained by purification of oil fraction with application of liquid-ion extractant. *Kimya Problemleri - Chemical Problems*, 2010, no. 4, pp. 680-683. (In Azerbaijan).
5. Javadova H.A., Karimov K.T., Yusifova A.R. New methods of regeneration of used lubricating oil. *Kimya Problemleri - Chemical Problems*. 2011, no. 4, pp. 575-579. (In Azerbaijan).
6. Rustamov M.I., Babaev A.I., Ibragimov Kh.D. The possibility of solving a number of problems of modern petrochemistry and oil refining in Azerbaijan on the basis of a new catalytic complex. *Processes of petrochemistry and oil refining*. 2006, no. 1, pp. 48-70. (In Azerbaijan).
7. Rustamov M.I., Babaev A.I., Farhadova G.T., Kyazimov S.M. Method for the preparation of a catalyst for the conversion of hydrocarbons. Pat. I. 2002 0001 Azerbaijan R. 2002.
8. Ibragimov Kh. D., Kasumova KM, Ibragimova Z.M., Alizade Sh.A., Kolchikova I.V., Aleskerova S.M. Application of nano-sized carbon aluminum-containing bimetallic catalytic complexes in oligomerization processes. *Azerb.Kimya Jurnalı - Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, no. 4, pp. 64-68.
9. Ibragimov H.C., Ismailov E.H., Gasimova K.M., Yusifov Y.H., Ibragimova Z.M., Kolchikova I.V. Bimetallic aluminum complexes modified with chloride Ions of Mn (II), Fe (III), and Ni (II) for pyrocondensate oligomerization. *International Research Journal of Pure & Applied Chemistry*. 2013, vol. 3, no. 4, pp. 428-44.

IMPACT OF VARIOUS PARAMETERS ON OLIGOMERIZATION PROCESS OF HEXEN-1 IN THE PRESENCE OF BIMETALLIC CATALYTIC COMPLEX

H.J. Ibrahimov, Sh.A. Alizadeh, L.S. Zamanova, F.A. Amirov

*Acad. Yu. Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes
Khojali Ave.,30, Baku, Azerbaijan Republic; e-mail: selizade180@gmail.com*

The paper describes the process of oligomerization of Hexen-1 in the presence of the new bimetallic catalytic complex modified by chromium salt and the impact of various parameters on the process. It revealed that in the initial period (10 min) the conversion of hexene-1 and the yield of purposeful oil fraction have been low. As time increases, conversion rate of Hexen-1 increases as well, and the optimal time for the process is 60 minutes. When concentrations of catalyst (0,1-0,3) are low, the oligomerization of hexene-1 is low as well; however, in high concentrations (>1%) the reaction runs with higher rates, and in terms of optimal concentration 0,5% mass, both the yield of oil fraction and its chemical-physical properties proved to be high. Note that the ratio effect of Al catalyst components has been analyzed in the course of oligomerization process: Cr that used Al: Cr=(4-32):1 mol. It found that oligomerization of Hexen-1, at low mol ratio of components (4:1) and the yield of oligomer fraction decreases as mol ratio increases (16:1, 32:1). Studies said that bimetallic complex at 8: 1 mole has shown the maximal activity in the oligomerization process of Hexen-1. The impact of temperature on the oligomerization process has been examined in the range of 30-60°C where the temperature went up to 50 °C with a positive effect on the course of the process. Even despite the complete oligomerization of hexene-1, it leads to the rise in the amount of oil fractions with high viscosity. Under a certain optimal condition, it is possible to obtain oligomers with physical properties characterized by a narrow molecular mass distribution and a new catalytic complex that underwent modifications by chromium salt. The composition of synthesized olefin oils and some physical properties have been studied through the use of modern analysis methods.

Keywords: *hexene-1, bimetallic catalytic complex, oligomerization, synthetic oils, oligomeric products.*

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ НА ПРОЦЕСС ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА

Х.Д. Ибрагимов, Ш.А. Ализаде, Ф.А. Амиров, Л.С. Заманова

*Институт Нефтехимических Процессов им. акад. Ю.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; email: selizade180@gmail.com*

В статье представлены результаты исследования процесса олигомеризации гексена-1 в присутствии модифицированного хлоридом хрома нового биметаллического каталитического комплекса, рассмотрены вопросы влияния на процесс различных параметров, определены оптимальные условия процесса олигомеризации. Установлено, что при проведении процесса в присутствии биметаллического комплекса образуются с высоким выходом олигомеры с удовлетворяющими физическими показателями и эти олигомерные продукты имеют особую значимость в качестве высококачественных моторных масел. Состав и некоторые свойства синтезированных олефиновых масел исследованы современными методами анализа.

Ключевые слова: *биметаллический каталитический комплекс, гексен-1, олигомеризация, синтетические масла, олигомерные продукты.*

Redaksiyaya daxil olub 15.02.2018.