

УДК 66.097.12

## ДИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИТИОСИСТЕМ

А.М. Асланбейли

Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Мамедалиева  
Национальной АН Азербайджана  
AZ 1025 Баку, пр. Ходжалы, 30, e-mail: [anipcp@dcacs.ab.az](mailto:anipcp@dcacs.ab.az)

Поступила в редакцию 29.03.2018

Изучена димеризация пропилена в ионно-жидкостных растворителях с использованием в качестве катализатора никельсодержащих каталитических дитиосистем. В отличие от органических растворителей, таких как алифатические, хлорированные или ароматические углеводороды, использование ионных жидкостей на основе N-алкилпиридиниум- или 1,3-диалкилимидазолиум хлоралюминатов приводит к существенному увеличению активности известных катализаторов. При этом производительность никельсодержащих каталитических дитиосистем доходит до 500 кг димеров/г Ni·час, против 25 кг димеров/г Ni·час в присутствии органических растворителей.

**Ключевые слова:** пропилен, никелевые дитиосистемы, ионная жидкость, димеризация, метилпентены

### ВВЕДЕНИЕ

В последнее время в ряде работ особо подчеркиваются преимущества ионных жидкостей (ИЖ) в органическом синтезе по сравнению с обычными органическими растворителями [1-9].

В ИНХП Национальной Академии Наук Азербайджана нами ранее было создано семейство новых высокоактивных каталитических дитиосистем на основе органических дитиопроизводных (дитиофосфатов, дитиокарбаматов и ксантогенатов) никеля и кобальта и алюминийорганических соединений (АОС) для (со)димеризации, олигомеризации и полимеризации олефинов и диенов [10-15]. При растворении в алифатических, хлорированных или ароматических

углеводородах никельсодержащие каталитические дитиосистемы оказались эффективными катализаторами димеризации пропилена с производительностью 25 кг димера / г Ni·час [10].

Учитывая тот факт, что разветвленные алкены, полученные димеризацией олефинов, используются в качестве высокооктановых добавок к бензинам, в данной работе мы исследовали особенности ионных жидкостей в качестве региоселективных растворителей никельсодержащих катализаторов двухфазной димеризации пропилена по сравнению с обычными органическими растворителями.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

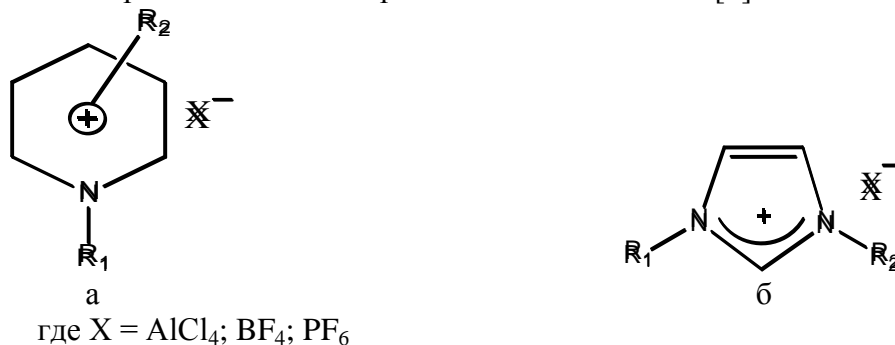
Диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) получены с Редькинского завода

(Российская Федерация), метилалюминий-оксан (МАО) - из компании Aldrich и использованы без дополнительной очистки. Согласно [16] молекулярная масса МАО

была принята как 948. Все реагенты были очищены и осушены по соответствующим методикам и хранились в инертной атмосфере.

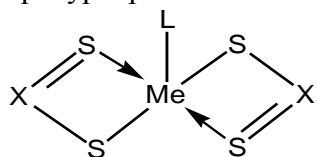
Хлоралюминатные ионные жидкости (рис.1) были синтезированы согласно методикам, описанным в литературе [17-19]. Для типичного синтеза 1-бутил-3-метилимидазолий хлоралюминатной (БМИХА) ионной жидкости смесь 1-метилимидазола (0.03 моль) и n-бутилхлорида (0.28 моль) кипятили при перемешивании в темноте ~72 ч, после чего смесь была охлаждена и отделена от твердой фазы фильтрованием. Полученный 1-бутил-3-метилимидазол промывали несколько раз этилацетатом и перекристаллизовывали из смеси 1:1 этилацетат/ацетонитрил. После повторной

фильтрации и промывки этилацетатом полученный 1-бутил-3-метилимидазолий хлорид (бмимCl) сушили при температуре 70°C в течение ~24 ч под высоким вакуумом и хранили в темных стеклянных бутылках. 1-бутил-3-метилимидазолий хлоралюминатная ионная жидкость (бмимAlCl<sub>4</sub>) приготовлена смешиванием соответствующих количеств бмимCl и AlCl<sub>3</sub> в атмосфере азота. Полученный продукт представляет собой прозрачную жидкость. Подобная методика использовалась также при приготовлении N-алкилпиридиний хлоралюминатных (апAlCl<sub>4</sub>) и других ионных жидкостей. Необходимо при этом учитывать неустойчивость хлоралюминатных ионных жидкостей к действию незначительных количеств влаги [6].



**Рис.1.** Примеры ионных жидкостей комнатной температуры: а) N-алкилпиридиний хлоралюминат, тетрафтороборат или гексафторофосфат; б) 1,3-диалкил-имидазолий хлоралюминат, тетрафтороборат или гексафторофосфат

В качестве никельсодержащих органические дитиопроизводные никеля прекурсоров нами использованы формулы:



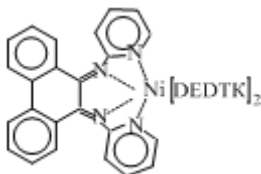
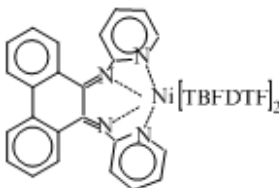
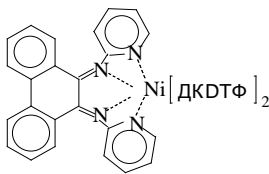
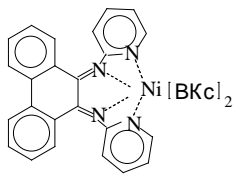
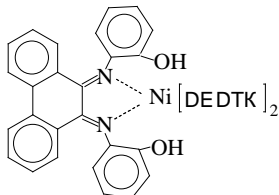
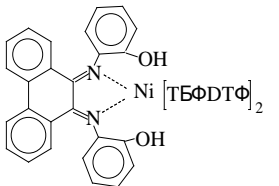
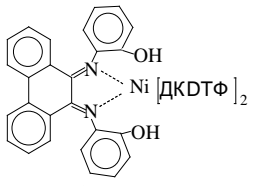
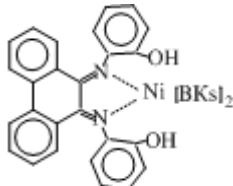
где, M=Ni, X =  $\begin{matrix} \text{O}-\text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{R} \end{matrix}$ ;  $\text{C}-\text{N} \begin{matrix} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{R} \end{matrix}$ ;  $\text{C}-\text{O}-\text{R}$ , R и R<sub>1</sub> – алкил, арил, алкарил радикалы, L – иминокомплекс (или его отсутствие).

Некоторые из использованных дитиопроизводных (O,O-дизамещенные дитиофосфаты, N,N-дизамещенные дитиокарбаматы, ксантогенаты и их иминокомплексы) никеля показаны в таблице 1. Эти прекурсоры синтезированы

согласно методикам, описанным в [11, 14, 20, 21]. Все реакции осуществлены в атмосфере инертных газов (аргона или азота) согласно методикам работы с металлоорганическими катализаторами.

**Табл. 1.** Органические дитиопроизводные никеля, использованные в работе

$\left[ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{O} \end{matrix} \right]_2 \text{Ni}$	$\left[ \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{O} \end{matrix} \right]_2 \text{Ni}$	$\left[ \begin{matrix} \text{C}_4\text{H}_9-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{P} \\ \diagup \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{O} \end{matrix} \right]_2 \text{Ni}$	$\left[ \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{C} \\ \diagup \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix} \right]_2 \text{Ni}$
---	---	---	--

Ni-ДЭДФ O,O- диэтилдитиофосфат никеля	Ni-ДФДФ O,O-дифенилдитио- фосфат никеля	Ni-ДБДФ O,O-ди-4-трет.- бутилфенил- дитиофосфат никеля	Ni-ДЭДТК N,N-диэтилдитио- карбамат никеля
$\left[ \text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{Ni}$	$\left[ \text{C}_4\text{H}_9\text{-O-C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{Ni}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_{13}\text{-O-C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{Ni}$	$\left[ \text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-C} \begin{array}{l} \text{S} \\ \text{S} \end{array} \right]_n \text{Ni}$
Ni-ЭКс Этилксантогенат никеля	Ni-БКс Бутилксантогенат никеля	Ni-ГКс Гексилксантогенат никеля	Ni-ОКс Октилксантогенат никеля
			
Ni-ФАП-ДЭДТК Фенантренхинон-2- аминопиридин-N,N- диэтилдитиокарбамат никеля	Ni-ФАП-ТБДФ Фенантренхинон-2- аминопиридин-O,O- ди-4-трет.- бутилфенилдитио- фосфат никеля	Ni-ФАП-КДФ Фенантренхинон- 2-аминопиридин- O,O-ди-4- метил- фенилдитиофос- фат никеля	Ni-ФАП-БКс Фенантренхинон-2- аминопиридин- бутилксантогенат никеля
			
Ni-ФАФ-ДЭДТК Фенантренхинон-о- аминофенол-N,N- диэтилдитиокарбамат никеля	Ni-ФАФ-ТБДФ Фенантренхинон-о- аминофенол-O,O-ди- 4-трет.-бутилфенил- дитиофосфат никеля	Ni-ФАФ-КДФ Фенантренхинон- о-аминофенол- O,O-ди-4-метилфе- нил дитиофосфат никеля	Ni-ФАФ-БКс Фенантренхинон-о- аминофенол-бутил- ксантогенат никеля

Каталитические реакции димеризации пропилена проводились в периодическом или полунепрерывном режимах.

Эксперименты в периодическом режиме проведены в автоклаве с объемом 500 мл, снабженной магнитной мешалкой и охлаждающей рубашкой. В типичных экспериментах автоклав, содержащий комплекс никеля, продували газообразным пропиленом, затем вводили ионную жидкость и расчетное количество пропилена. Температуру поддерживали в

интервале 0-65<sup>0</sup>С. Конверсия определялась анализом аликвотной части газовой фазы.

Полунепрерывные эксперименты проводили в стеклянном реакторе с объемом 150 мл, снабженным магнитной мешалкой с постоянной подачей газообразного пропилена при атмосферном давлении. В типичных экспериментах реактор, содержащий никелевый комплекс, продували газообразным пропиленом, затем вводили ионную жидкость и при 0-65<sup>0</sup>С проводили димеризацию пропилена. Конверсия пропилена определялась по

разности между пропущенным и непрореагировавшим пропиленом.

Продукты реакции анализировались газохроматографическим методом на хроматографе «Хром-3» с медной

капиллярной колонкой длиной 40 м (газ-носитель -  $H_2$ , жидкая фаза – сквалан, внутренний диаметр – 0.25 мм, количество образца – 0.5мл, температура –  $70^{\circ}C$ ).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования особенностей ионных жидкостей в качестве региоселективных растворителей катализатора двухфазной димеризации пропилена по сравнению с обычными органическими растворителями было изучено влияния типа анионов и катионов в ИЖ, концентрации и соотношения компонентов каталитической системы, температуры и продолжительности реакции на выход и селективность целевых продуктов, а также на производительность катализатора.

Влияние типа органических растворителей (толуола, бензола, хлорбензола и гексана) на активность и

селективность никельсодержащих каталитических дитиосистем [о,о-дифенилдитиофосфат никеля (Ni-ДФДТФ) + диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ)] было исследовано при  $[Ni]=1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л, Al:Ni=100:1,  $T=25^{\circ}C$ .

Результаты исследования, приведенные в таблице 2, показывают, что при использовании обычных органических растворителей производительность катализатора достигает ~16-25 кг димера/г Ni·час при конверсии пропилена 70-85% и селективности по димерной фракции 80-90%. Среди димеров основными продуктами были метилпентены, за которыми следуют н-гексены.

**Табл. 2.** Влияние природы органических растворителей на конверсию пропилена, селективность и производительность каталитической дитиосистемы Ni-ДФДТФ+ДЭАХ в процессе димеризации пропилена. Условия реакции:  $[Ni]= 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; Al:Ni=100:1;  $T=25^{\circ}C$ ,  $\tau = 60$  мин

Органический растворитель	Конверсия пропилена, %	Селективность по $C_6$ , %	Производительность катализатора, кг димер / г Ni·час
Толуол	80.0	85.0	22.0
Бензол	75.0	85.0	20.0
Хлорбензол	85.0	90.0	25.0
Гексан	70.0	80.0	16.0

В димеризации пропилена были исследованы ионные жидкости с выбранными в качестве оптимальных катионов N-бутилпиридиний и 1-бутил-3-метилимидазолий в сочетании с

различными анионами ( $AlCl_4$ ,  $BF_4$ ,  $PF_6$ ) с использованием каталитической никельсодержащей дитиосистемы Ni-ДФДТФ+ДЭАХ. Результаты представлены в таблице 3.

**Табл. 3.** Влияние природы катиона и аниона в ИЖ на конверсию пропилена, селективность и производительность каталитической дитиосистемы Ni-ДФДТФ+ДЭАХ в процессе димеризации пропилена. Условия реакции:  $[Ni]= 1.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л; Al:Ni= 100:1;  $T=25^{\circ}C$ ,  $\tau = 60$  мин

Ионная жидкость	Конверсия пропилена, %	Селективность по $C_6$ , %	Производительность катализатора, кг димер / г Ni·час
-----------------	------------------------	----------------------------	--

бмимТФБ	88.0	96.0	320.0
бмимГФФ	90.0	91.0	360.0
бмимAlCl <sub>4</sub>	96.0	94.0	500.0
бпТФБ	84.0	92.0	300.0
бпГФФ	86.0	90.0	330.0
бпAlCl <sub>4</sub>	95.0	92.0	450.0

Высокая конверсия пропилена, селективность катализатора и производительность процесса были достигнуты при использовании хлоралюминатных ионных жидкостей и составляли 95-96%, 92-96% и 450-500 кг димер/г Ni·час, соответственно. Продукты димеризации также состоят, главным образом из метилпентенов, преимущественно из 2-метилпентена-2 (52-75%) и 2-метилпентена-1 (11-21%).

В качестве алюминийорганического активатора были использованы диэтилалюминийхлорид (ДЭАХ), диизобутилалюминийхлорид (ДИБАХ), этилалюминийсесквихлорид (ЭАСХ) и метилалюмоксан (МАО).

При использовании МАО в качестве со-катализатора в димеризации пропилена были достигнуты очень высокая конверсия пропилена (95-98%), производительность катализатора (380-450 кг димер/г Ni·час) и селективность димерной фракции (90-93%). Несколько большая селективность по димерной фракции (92-96%) были достигнуты при применении ДЭАХ в качестве активатора. Поэтому, в качестве со-катализатора для дальнейших исследований в качестве алюминийорганического компонента каталитической системы был выбран ДЭАХ.

Для изучения влияния типа катионов в ионных жидкостях нами использованы ионные жидкости – бутилпиридиниум хлоралюминат (бпAlCl<sub>4</sub>) и 1-бутил-3-метилимидазолиум хлоралюминат (бмимAlCl<sub>4</sub>), и было исследовано влияние катионов в ионных жидкостях на производительность и селективность

катализатора - Ni-ДФДТФ+ДЭАХ.

Как видно из таблицы 3, указанный выше катализатор в ионных жидкостях проявляет значительную активность при использовании ИЖ в каждом типе катионов. Реакции в ионных жидкостях показали более высокую производительность по сравнению с димеризацией пропилена в обычных органических растворителях. Результаты реакций как в бмимAlCl<sub>4</sub>, так и в бпAlCl<sub>4</sub> показали высокую конверсию пропилена 84-96%, очень высокую селективность для димерных продуктов – 90-96% и производительность катализатора – 300-500 кг димер/г Ni·час.

Большое значение в эффективности металлокомплексной каталитической системы имеет природа лигандного окружения переходного металла. Лиганды, используемые в настоящей работе, включают, главным образом, дитиофосфаты, дитиокарбаматы, ксантогенаты или их иминокомплексы.

Высокая конверсия пропилена (98.0%), селективность катализатора (95.0-96.0%) и производительность процесса (480.0-500.0 кг димер/г Ni·час) были достигнуты при использовании никельдитиофосфатных каталитических систем, типа О,О-дифенилдитиофосфат никеля (Ni-ДФДТФ) и фенантренхинон-2-аминопиридин-О,О-ди-4-метил-фенилдитиофосфат никеля (ФАП-КДТФ-Ni). В присутствии ФАП-КДТФ-Ni была обнаружена более высокая конверсия пропилена (98%), производительность катализатора (550 кг димер/г Ni·час) и селективность по димерной фракции (96%) по сравнению с Ni-ДФДТФ.

## ВЫВОДЫ

Установлена высокая активность и селективность никельсодержащих

каталитических дитиосистем в двухфазной каталитической димеризации пропилена в

среде ионных жидкостей хлоралюминатного типа. По сравнению с известными катализаторами промышленных процессов «Димерсол» и «Дифасол» эти системы обладают в 2 раза большей производительностью (130-500 кг димер/г Ме·час) при селективности по димерным фракциям 90-96% против 86-93% в известных процессах. Изучено влияние природы компонентов каталитической системы на производительность и селективность процесса димеризации пропилена. Установлено, что по сравнению с органическими растворителями, такими как толуол, бензол, хлорбензол, гексан, димеризация пропилена в среде хлоралюминатных ионных жидкостей протекает с производительностью, большей в 5-20 раз, и селективностью 90-96% (против 80-90%).

## REFERENCES

1. Wasserscheid P., Keim W. Ionic liquids - New "solutions" for transition metal catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 2000, vol. 39, pp. 3772-3789.
2. Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes. *Prog. Polym. Sci.*, 2004, vol., pp. 3-12.
3. Sheldon R. Catalytic reactions in ionic liquids. *Chem. Commun.*, 2001, no. 23, pp. 2399-2407.
4. Holbrey J.D., Seddon K.R. Review: Ionic liquids. *Clean Products and Processes*. 1999, no.1, pp. 223-236.
5. Gordon C.M. New developments in catalysis using ionic liquids. *Applied Catalysis. A-General.*, 2001, vol. 222, no.1-2, pp.101-117.
6. Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem.Rev.*, 1999, vol. 99, pp. 2071-2084.
7. Seddon K.R. Room-temperature ionic liquids: Neoteric solvents for clean catalysis. *Kinet. Catal.*, 1996, vol. 37, p.693.
8. Azizov A.H. Preparation methods and solvent properties of low temperature ionic liquids. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, Baku, 2002, vol. 1, no. 8, pp. 90-115.
9. Azizov A.H. Low temperature ionic liquids in organic and petrochemical synthesis. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*, Baku, 2002, vol. 2, no. 9, pp. 6-48.
10. Azizov A.G., Dzhaniybekov N.F. A.s. USSR, 1979, № 992082.
11. Nasirov F.A. Organic dithio derivatives of metals - components and modifiers of catalysts for petrochemical processes. *Neftehimiya - Petroleum Chemistry*. 2001, no. 6, pp. 403-416. (In Russian).
12. Azizov A.G. Doctoral thesis. Baku, Azerbaijan, 1991, 350 p.
13. Nasirov F.A. PhD thesis. Baku, Azerbaijan. 1983. 256 p.
14. Nasirov F.A. Doctoral thesis. Baku, Azerbaijan, 2003, 356 p.
15. Azizov A.H., Mamedaliyev H.A. Advances in hydrovinilation and hydroalkenylation processes development. *Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2005, no. 4, pp. 11-29.
16. Istenes M., Eilertsen J.L., Liu J. et al. *Journal of Polymer Science. Part A. Polymer Chemistry*. 2000, vol. 38, p. 2753.
17. Rebeiro G.L., Khadilkar B.M. Chloroaluminate ionic liquid for Fischer indole synthesis. *Synthesis*, 2001, no. 3, p. 370-372.
18. Surette J.K.D., Green L., Singer R.D. *J.Chem. Soc. Chem. Commun.* 1996, p. 2753.
19. Perry R.L., Jones K.M., Scott W.D. et al. *J. Chem. Eng. Data*, 1995, vol. 40, pp. 615-619.
20. Birko V.M. Dithiocarbamates. Moscow: Nauka Publ., 1984, 342 p.
21. Dzhaniybekov N.F. Doctoral thesis. Baku, Azerbaijan. 1987, 374 p.

**DIMERIZATION OF PROPENE IN IONIC LIQUIDS USING NICKEL-CONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS***A.M. Aslanbeyli*

*Yu.Mamedaliyev Institute of Petrochemical Processes  
Khojali Ave., 30, AZ1025 Baku, Azerbaijan; e-mail: [anipcp@dcacs.ab.az](mailto:anipcp@dcacs.ab.az)*

*Dimerization of propene was studied in ionic liquid solvents using nickel-containing dithiosystems as a catalyst. In contrast to organic solvents, such as aliphatic, chlorinated or aromatic hydrocarbons, the use of ionic liquids based on N-alkylpyridinium- or 1,3-dialkylimidazolium chloroaluminates results in significant enhancement of the activity of the well-known catalysts. In so doing, the productivity of nickel-containing catalytic dithiosystems reaches 500 kg dimers/g Ni-hour against 25 kg dimers/g Ni-hour in the presence of organic solvents.*

**Keywords:** *propylene, nickel dithiosystems, ionic liquids, dimerization, methylpentenes*

**NİKEL TƏRKİBLİ KATALİTİK DİTİOSİSTEMLƏRİN İŞTİRAKI İLƏ PROPİLENİN İON MAYELƏRİNDƏ DİMERLƏŞMƏSİ***A.M. Aslanbəyli*

*AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu  
AZ 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30. e-mail: [anipcp@dcacs.ab.az](mailto:anipcp@dcacs.ab.az)*

*Nikel tərkibli katalitik ditiosistemlərdən katalizator kimi istifadə etməklə propilenin ion-maye həlledicilərində dimerləşməsi öyrənilmişdir. Alifatik, xlorlu, yaxud aromatik karbohidrogenlər kimi üzvi həlledicilərdən fərqli olaraq, N-alkilpiridinium və ya 1,3-alkilimidazolium xloroaluminatlar əsasında ion mayelərin istifadəsi məlum katalizatorların aktivliyinin əhəmiyyətli artımına gətirib çıxarır. Nikeltərkibli katalitik ditiosistemlərin üzvi həlledicilərdə məhsuldarlığı 25 kq dimer/q Ni-saati keçməyə də ion maye həlledicilərində bu məhsuldarlıq 500 kq dimer /q Ni- saata çatır.*

**Açar sözlər:** *propilen, nikel ditiosistemləri, ion mayeləri, dimerləşmə, metilpentenlər*