

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASININ PREZİDENTİ YANINDA  
ELMİN İNKİŞAFI FONDU**

---

**Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında  
Elmin İnkişafı Fondunun 2015-ci ilin əsas qrant müsabiqəsi  
çərçivəsində təqdim olunmuş kompleks elmi-tədqiqat  
proqramlarının (EIF-KETPL-2015-1(25)) qalibi olmuş  
layihənin yerinə yetirilməsi üzrə**

**YEKUN ELMİ-TEXNİKİ HESABAT**

Layihə rəhbərinin soyadı, adı və atasının adı: Nəsirov Füzuli Əkbər oğlu

Qrantın məbləği: 100 000 manat

Layihənin nömrəsi: EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/25/4-M-48

Müqavilənin imzalanma tarixi: 26 aprel 2017-ci il

Qrant layihəsinin yerinə yetirilmə müddəti: 12 ay

Layihənin icra müddəti (başlama və bitmə tarixi): 01 may 2017-ci il – 01 may 2018-ci il

**ETİLENİN ALFA-OLEFINLƏRƏ VƏ SİNTETİK YAĞ FRAKSIYALARINA SELEKTİV  
OLIQOMERLƏŞMƏSİ ÜÇÜN YENİ EFFEKTİV KATALİTİK SİSTEMLƏRİN  
İŞLƏNİLİB HAZIRLANMASI VƏ ALINAN POLIALFAOLEFİN MƏHSULLARIN  
TƏDQIQI**

**1. Etilenin müxtəlif keçid metal tərkibli kompleks katalitik sistemlər və ion mayeləri  
iştirakında oliqomerləşməsi (ədəbiyyat icmalı)**

Etilenin müxtəlif keçid metal tərkibli kompleks katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsi sahəsində məlum olan son illərin ədəbiyyat və patent materialları toplanmış və tənqidi analizi aparılmışdır. Etilenin dar olefin fraksiyalarına selektiv oliqomerləşməsi üçün perspektiv elmi istiqamətlər müəyyənləşdirilmiş və mövcud katalitik sistemlərin təsir mexanizmləri araşdırılmışdır. Etiləndən birbaşa yağ fraksiyalarının alınması üçün mövcud proseslər, sintetik yağlara müxtəlif təyinatlı aşqarlar haqqında da ədəbiyyat materialları toplanmış və ümumiləşdirilmişdir.

Göstərilmişdir ki, etilenin metal kompleks katalizatorlar iştirakında oliqomerləşməsi prosesi kifayət qədər geniş tədqiq olunmuş və bu sahədə aparılan işlərin nəticələri bir sıra icmal məqalələrdə öz əksini tapmışdır. Etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə alınan yüksək xətti  $\alpha$ -olefinlər kimya sənayesinin əsas xammallarından biridir. Alınan xətti  $\alpha$  – olefinlər əsasında yaxşı axıcılığa, özlülük-temperatur xassələrinə, hidrolizə və korroziyaya davamlı polialfaolefin ( PAO) sürkü yağları alınır. Alınan PAO zəncirin uzunluğundan asılı olaraq plastik kütlələr üçün aralıq birləşmələrin, plastifikatorların, səthi aktiv maddələrin və s. alınmasında istifadə edilir.

Etilenin oligomerləşməsi prosesini iki mərhələyə bölmək olar. Birinci mərhələ Tsiqler və b. tərəfindən [1]  $\text{Et}_3\text{Al}$  iştirakında etilenin oliqomerləşməsidir. İkinci mərhələ isə metal kompleks katalizatorlar iştirakında, 1960 –cı illərin ortasında, eyni vaxtda Almaniyada [2], Fransada [3] və SSRİ–də [4] aparılmışdır. Xətti  $\alpha$ -olefinlərin alınması üçün etilenin homogen, o cümlədən Zr əsaslı metal kompleks katalitik sistemlər iştirakında oliqomerləşməsi prosesi kifayət qədər tədqiq olunmuşdur [5-14].

Ə.Ə.Xanmətov və b. [15, 16] tərəfindən xətti  $\alpha$ -olefinlərin alınması üçün Zr-karboksilatlarından və  $(\text{Et})_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  –dən ibarət kompleks katalitik sistemlərə müxtəlif modifikatorların təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, katalitik sistemə elektrodonor modifikatorları kimi sadə efirlərin  $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ ,  $(\text{iC}_5\text{H}_{11})_2\text{O}$ ,  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$ ) əlavə olunması alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasının Şulz-Flori paylanmasından Puasson paylanmasına keçməsinə səbəb olur. Etilenin oliqomerləşmə prosesi Zr $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCOO}]_3\text{Cl} + (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  kompleks katalitik sistemin iştirakında Zr:Al:M=1:20:2 mol nisbətində, 80<sup>0</sup>C reaksiya temperaturunda, 4 MPa etilenin təzyiqində aparılıqda alınan C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> fraksiyasının çıxımı 75% təşkil etmişdir. Melnikov və b. [17, 18] tərəfindən Zr[OCO(izo)C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sub>4</sub> və  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ –dən ibarət katalitik sistemin iştirakında etilenin yüksək  $\alpha$ -olefinlərə oliqomerləşməsi prosesi üçün optimal olaraq 353K reaksiya temperaturu, 2-3MPa etilen təzyiqi, Al/Zr=1/17 mol nisbəti və Zr qatılılığı 0,6-0,8 mmol/l müəyyən edilmişdir.

Etilenin xətti  $\alpha$ -olefinlərə oliqomerləşməsi prosesində sirkonil karboksilatlar ZrO $[(\text{CH}_3)_n\text{CHCOO}]_m\text{Cl}_{2-m}$ , burada, n=3-10 və m=1 və ya 2] iştirakında sokatalizator kimi  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  istifadə edildikdə alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanması Şulz-Flori tipində olur [19, 20]. Jukov və b. [21] etilenin oliqomerləşməsi üçün tərkibində C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> karbon atomları saxlayan ZrO(OCOR)<sub>2</sub> birləşmələri və  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  ibarət katalitik sistemə modifikator kimi CCl<sub>4</sub>, vinilasetat (VA) və sink stearat müxtəlif nisbətlərdə əlavə etdikdə, sink stearat/Zr=0,25÷2 mol nisbətində C<sub>4</sub>–ün miqdarı 11,5% -dən 5,8% -ə qədər azalmış, C<sub>6</sub>–nın miqdarı isə əksinə 26,3% -dən 33,6% -ə qədər artmışdır.

Etilenin oliqomerləşməsi prosesində homogen keçid metal komplekslərinin yüksək aktivliyə və selektivliyə malik olmasına baxmayaraq, alınan oliqomer məhsulun ayrılmasının mümkünsüzlüyü və onların oliqomerləşmənin tsiklində təkrar istifadə edilə bilməmək kimi çatışmamazlıqları vardır. 1990–cı illərin ortalarında ion mayelərini kifazalı katalizdə istifadə etməyə başladılar və bu prosədə homogen katalizatorlar ion mayələrində həll olduğu üçün alınan həll olmayan oliqomer məhsulu özündə həll olmuş katalizatorlardan sadə dekantasiya yolu ilə ayırmağa imkan verir [22-31]. Digər tərəfdən bir çox həlledicilərin zəhərli və zərərli xassələri, xüsusilə xlorlu karbohidrogenlərin suların çirkləndirməsi və s. kimi mühüm ekoloji problemlərə səbəb olur. İon maye tipli həlledicilərin tətbiqi ekoloji baxımdan təmiz olmayan ənənəvi həlledicilərin böyük dərəcədə ətraf mühitə vurduğu mənfi təsirini azaltmağa imkan yaradır [27, 32, 33-38].

İmidazolium [39-46], piridinium [47,48] xloridlərdən, AlCl<sub>3</sub> və əsasən də alkilalüminium xloridlərdən (AlEtCl<sub>2</sub>, AlEt<sub>2</sub>Cl) ibarət xloralüminat tipli ion mayeləri nikel tərkibli katalizatorlar üçün aşağı molekul kütləli olefinlərin oliqomerləşməsi prosesində həm həlledici kimi, həm də Ni aktivatoru kimi istifadə olunur. İon mayeləri üzərində immobilizə olunmuş nikelin diimin kompleksləri üzvi həlledicilər ilə müqayisədə daha yüksək katalitik aktivlik göstərirler [49]. Etilenin oliqomerləşməsi

prosesini  $[C_4mim][Cl]/AlCl_3$  ion mayesində və müxtəlif fəza çətinliyinə malik nikel diimin komplekslərinin iştirakında, aktivator kimi MAO-dan istifadə edilməklə, Al:Ni=200:1 mol nisbətində katalizatorun aktivliyi 68000 qr etilen/qr Ni-saat təşkil edir. Alınmış oliqomer məhsul 66% butenlərdən, 31% heksenlərdən və 3% oktenlərdən ibarət olmuşdur. Məhsulun tərkibində  $\alpha$ -olefinlərin miqdarı cəmi 27% təşkil etmişdir. Bu zaman düz zəncirli oliqomerlərlə yanaşı şaxəli quruluşa malik 2-etil- buten –1, metil–3 penten–1 və metil–3 penten–3 kimi olefinlər də alınmışdır.

Katio B.-G. və b. [50] göstərmişdir ki, Ni-diiminofosforan kompleksləri mülayim şəraitdə (temperatur  $10^\circ C$ ,  $P_{C_2H_4} = 1,1$  bar, reaksiyanın müddəti 2 saat) həm homogen, həm də xlorbenzol və  $[C_4mim][Cl]/AlCl_3$  ion maye sistemlərində etilenin ikifazlı sistemdə oliqomerləşməsi prosesində alınan  $C_4$ -ün miqdarı bütün hallarda  $25 \pm 1$  %-ə bərabər olur.

Einloft S. və b. [51] tərəfindən üç müxtəlif tərkibli nikel katalizatorların  $NiF_2$ ,  $NiCl_2(PCy_3)_2$  və  $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$  iştirakında,  $[C_4mim][Cl]/AlCl_3$  ion mayesində sokatalizator kimi  $EtAlCl_2$  –dən istifadə etməklə aromatik həlledicilərdə etilenin oliqomerləşmə prosesində nikel komplekslərinin təbiətinin katalizatorun aktivliyinə və selektivliyinə təsiri olduğu göstərilmişdir.  $NiF_2$  və  $NiCl_2(PCy_3)_2$  iştirakında oliqomer məhsulu əsasən dimer və trimer fraksiyalarından,  $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$  iştirakında isə yalnız dimerlərdən ibarət olmuşdur (buten – 1 – in miqdarı 83%).

Lixia P. və b. [52] tərəfindən  $(PPh_3)_2NiCl_2$  və  $(PPh_3)_2NiBr_2$  nikel kompleksləri iştirakında etilenin selektiv oliqomerləşməsi prosesi həm  $[C_4mim][Cl]/AlCl_3$  ion mayesi iştirakında, həm də ion maye və üzvi həlledicilərdən istifadə etməklə ikifazlı sistemlərdə tədqiq olunmuşdur. Bu komplekslər heptan və toluol mühitində aşağı aktivlik göstərməyinə baxmayaraq, iki fazlı sistemlərdə yüksək aktivlik nümayiş etdirmişlər. Optimal şəraitdə bu katalizatorların aktivliyi 24000 mol  $C_2H_4/mol$  Ni,  $0^\circ C$ -də  $C_4$ -ün miqdarı maksimum 60% təşkil etsə də,  $40^\circ C$ -də  $C_4$ -ün miqdarı azalır və  $C_6$  fraksiyası isə artaraq 67%-ə çatır.

Dupont və b. [53] zəif turşu xassəli  $[C_4mim]Cl/AlCl_3/AlEtCl_2$  (nisbət 1:1,2:0,25) ion mayesində həll edilmiş  $[Ni(MeCN)_6][BF_4]_2$  katalizatorunun iştirakında 100% çıxımla butenlər alınmışdır. Alınan oliqomer məhsul əsasən butenin izomerlərindən ibarət olmuşdur. Bu komplekslər müvafiq şəraitdə butenin dimerləşməsi prosesini də aparmışdılar. Alınan məhsul heksenin izomerlərindən ibarət olmuşdur ( $39 \pm 1$  % dimetilheksen,  $56 \pm 2$ % monometilhepten və  $6 \pm 1$ % okten-1) [54, 55].

İmidazolium heksaflüorofosfat ion mayeləri keçid metal katalizatorlar üçün polyar, zəif koordinasiya olunmuş mühit kimi istifadə olunur. Peter Vasserşaid və b. [56-58] tərəfindən kation ( $\eta^3$ -metallil)  $[bis(difenilfosfino)metan-monoksid-\kappa^2-P,O]$  nikel(II)stibium-heksaflüorat ( $[(\text{mail})Ni(dppmO)][SbF_6]$ ) kompleksinin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi həm  $[C_4mim][PF_6]$  ion mayesində, həm də dixlormetanda və iki müxtəlif tutumlu reaktorda aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, eyni şəraitdə ikifazlı mühitdə katalizatorun aktivliyi və selektivliyi (84,2%-ə qarşı 91,3%) daha yüksəkdir.

Brassat və b.[59-61] Shell Higher Olefins Process də (SHOP) neytral nikel fosfin komplekslərindən əlavə kation tipli nikel kompleksləri  $[(\text{mail})Ni(dppm)][SbF_6]$  və  $[C_4mim][PF_6]$  ion mayesi iştirakında etilenin yüksək molekullu olefinlərə oliqomerləşməsi prosesində yüksək aktivlik və selektivyə nail olmuşdur. Göstərilmişdir ki, zəif Lüis əsasları (  $NPh_3$ ,  $PPh_3$ ,  $BiPh_3$ , Ph - fenil)

xloralüminat ion mayelərinə əlavə edildikdə Ni prekursorları üçün  $\alpha$  – olefinlərin ikifazlı selektiv oliqomerləşməsi prosesində effektiv katalizatorlar əmələ gəlir [62].

Ion mayeləri oligomerləşmə prosesində həlledici kimi istifadə olunmaqla yanaşı həm də ilk dəfə 1993–cü ildə aşağı molekulyar kütləli olefinlərin oligomerləşməsi üçün katalizator kimi istifadə olunmuşdur. Goledzinovski və b. [63,64] katalizator əlavə olunmadan 3 turşu xassəli ion mayesinin (butilpiridinium hidroxlorid/ $\text{AlCl}_3$  (1:2) piridinium hidroxlorid/ $\text{AlCl}_3$  (1:2) və  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$  (2:3)) iştirakında etilenin və propilenin doymuş və doymamış karbohidrogenlərə çevrilməsi prosesini tədqiq etmişdir.  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$  ion maye sistemi  $\text{C}_4$  və  $\text{C}_6$  karbohidrogenlərə görə daha çox turşu xassəli butilpiridinium hidroxlorid/ $\text{AlCl}_3$  ion maye sisteminə nisbətən yüksək selektivlik göstərmişdir.

Stenzel və b. [65] etilendən okten-1-ə kimi etilenin oliqomerləşmə prosesini  $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{EtAlCl}_2$  (1:1,1:0.1) ion mayesində  $60^\circ\text{C}$  temperaturda aparmışdır. Alınan məhsul 25% dimer, 36% trimer və 6% tetramer olmuşdur. Həmçinin alkil zəncirində  $\text{SO}_3\text{H}$  qrupu saxlayan imidazolium ion mayeləri müxtəlif olefinlərin oligomerləşməsi prosesində həm katalizator, həm də həlledici rolunu oynayaraq təkrar istifadə oluna bilən turşu katalizatorlar kimi istifadə olunmuşdur [66].

İlk dəfə immobilizə olunmuş ion mayeləri strategiyası heterogen metallosen və postmetallosen katalizatorlar iştirakında olefinlərin polimerləşməsi üçün istifadə olunmuşdur [67]. 1-(3-triethoxysilyl)-propil-3-metilimidazolium alkilxloroaluminat ion mayesi üzərində immobilizə olunmuş  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ , FI-Ti, and Sal-Ti kompleksləri amorf silisium oksid mezoporları üzərində yerləşdirilmişdir. Bu komplekslər iştirakında etilenin polimerləşməsi nəticəsində polietilen alınmışdır.

Song K.–M. və b. [68] etilenin oligomerləşməsi prosesi üçün ion mayeləri üzərində bərkidilmiş bis(salisilaldimin)Ni(II) kompleksləri sintez etmişdir.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  iştirakında, Al:Ni=290:1 nisbətində,  $25^\circ\text{C}$ -də katalizatorun aktivliyi 41800 mol  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{mol Ni}\cdot\text{saat}$ , oliqomerləşmə məhsulu isə 13,3% butenlərdən, 50,8% heksenlərdən, 31,6% oktenlərdən və 4,3% daha yüksək molekulyar kütləli oliqomerlərdən ibarət olmuşdur. Komplekslər Al:Ni=400:1 nisbətində ən yüksək aktivlik - 49300 mol  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{mol Ni}\cdot\text{saat}$ , göstərmişdir.

Daniel T., və Roberto F. de Souza və b. dəmir və kobaltın asetonitril kompleksləri iştirakında və sokatalizator kimi  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$  və  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$  və MAO-dan istifadə etməklə  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$  ion mayesinin iştirakına da 2,2,4-trimetilpentan həlledicisində ikifazlı sistemlərdə etilenin oliqomerləşməsi prosesini aparmışlar [69]. Bu komplekslər nikel analoglarına nisbətən aşağı aktivlik göstərmişlər. Dəmir (I) kompleksi və  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ -dan ibarət katalitik sistem iştirakında  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$  ion mayesində  $50^\circ\text{C}$  temperaturda katalizatorun aktivliyi 19500 mol etilen/mol Fe·saat, reaksiya məhsulu isə etilenin dimerlərindən (79%), trimerlərindən (19%) və əsasən daxili ikiqat rabitəli oliqomerlərdən ibarət olmuşdur. Həmin kompleksin iştirakında sokatalizator kimi MAO-dan istifadə edildikdə, Al:Me=200:1 mol nisbətində,  $30^\circ\text{C}$ -də katalizatorun aktivliyi 415 mol etilen/1mol Fe·saat, reaksiya məhsulu isə butenlərin miqdarı 92,7% və buten-1-ə görə selektivliyi isə 95,8% olmuşdur.

Daniel T., Roberto F. de Souza tərəfindən həmçinin bir sıra bis(imino)piridin kobalt (II) kompleksləri də sintez edilmiş və  $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{AlCl}_3$  ion mayesində iki fazlı sistemdə aktivator kimi MAO – dan istifadə etməklə etilenin oliqomerləşmə reaksiyasını tədqiq olunmuşdur [70]. Katalitik

sistemlər  $50^{\circ}\text{C}$  temperaturda, Al:Co= 600:1 mol nisbətində maksimum aktivliyə (17000 mol etilen/mol Co·saat) malikdir. Alınan oliqomer məhsulu 89,4% butenlərdən (buten 1 – in miqdarı isə 67,1%) və 10,6 % isə daha yüksək molekullu oliqomerlərdən ibarət olur. Al:Co aşağı mol nisbətlərində (200 – 400) katalizatorun aktivliyi aşağı olaraq 4800 – 8600 mol etilen/mol Co·saat təşkil etsə də, bu şəraitdə oliqomer məhsulunda buten fraksiyasının miqdarı və buten 1- ə görə selektivlik artaraq 95,8 % təşkil edir.

Etilenin ikifazlı sistemlərdə xrom katalizatorları iştirakında alkilxloraluminat ion mayelərindən istifadə etməklə heksen–1-ə oligomerləşməsinin nəticələri patendə verilmişdir [71]. Katalitik sistem 2 saat müddətində otaq temperaturunda aktivləşdirilmiş, proses tsikloheksan mühitində,  $100 - 120^{\circ}\text{C}$  temperaturda, 50 bar etilen təzyiqində aparılmış, katalizatorun aktivliyi 13500 q oliqomer/q Cr·saat olmuşdur. Heksen fraksiyasının çıxımı 64%, bu fraksiyada heksen–1– in çıxımı isə 83% təşkil etmişdir.

Xromun difosfinamin liqandları iştirakında [BMIM][PF<sub>6</sub>] ion mayesi və tsikloheksandan ibarət ikifazlı sistemlərdə sokatalizator kimi MAO–dan istifadə edilməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi Wang Mei və b. tərəfindən tədqiq edilmişdir [72]. İon mayesinin iştirakı olmadan oliqomer məhsul C<sub>4</sub> - C<sub>8</sub> fraksiyasından ibarət olduğu halda ikifazlı sistemlərdə yalnız C<sub>4</sub> və C<sub>6</sub>–dan ibarət olmuşdur. Etilenin oliqomerləşmə prosesi 80 atm etilen təzyiqində  $50^{\circ}\text{C}$  temperaturda, 30 dəq. müddətində və Al: Cr = 300:1 mol nisbətində 3 tsikldə aparılmış və ikifazlı sistemlərdə ən yüksək katalitik aktivlik əldə olunmuşdur (154000 q/mol Cr·saat). Hər 3 tsikldə buten və heksenin paylanması eyni olmuşdur.

Cl<sub>2</sub>W=NPh(PhMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> imino volfram kompleksləri EtAlCl<sub>2</sub> əlavə olunmadan [C<sub>4</sub>mim][Cl]/AlCl<sub>3</sub> turşu ion mayesində etilenin dimerləşməsi zamanı  $60^{\circ}\text{C}$ –də, 40 bar etilen təzyiqində yüksək aktiv katalitik xassə göstərmişdir [73]. Alınan məhsul 81% butenlərdən, 18% heksenlərdən və 1% yüksək molekullu oliqomerlərdən ibarət olmuş,  $\alpha$ –olefinlərə görə selektivlik 65% təşkil etmişdir.

## **2. Etilenin alfa-olefinlərə və sintetik yağ fraksiyalarına selektiv oliqomerləşməsi üçün yeni effektiv katalitik sistemlərin işlənib hazırlanması**

Layihənin həyata keçirilməsi zamanı “calanmış” ion maye liqandlı katalitik sistemlər (SB1, SB2, SB3, SB4, SB5) əlavə daşıyıcı səth istifadə etmədən “in situ” üsulu ilə hazırlanmışdır. Bu sistemlərin identifikasiyası zamanı səthlərinin quruluşu, kristallıq dərəcəsi ilk dəfə olaraq müəyyən edilmişdir. Alınan metal komplekslərin termiki xassələri müəyyən olunmuş və onların etilenin “yumşaq” şəraitdə oliqomerləşməsi üçün yararlı olduğu ilkin olaraq göstərilmişdir. İlk dəfə olaraq etilenin selektiv oliqomerləşməsi üçün naften turşularının dar fraksiyaları əsasında sirkonium- və sirkonil duzları sintez olunmuşdur.

Sirkonil naftenatların növlərinin genişləndirilməsi, alınma üsullarının təkmilləşdirilməsi və etilenin oliqomerləşməsində yeni tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsi məqsədi ilə naften turşuları əsasında sirkonil naftenatların sintezi və xassələrinin öyrənilməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Azərbaycan neftlərindən ayrılmış, qaynama başlanğıcı  $280^{\circ}\text{C}$  və qaynama sonu  $360^{\circ}\text{C}$  olan naften turşusu dar fraksiyalara vakuum distillə üsulu ilə ayrılmışdır. Göstərilən fraksiyalar əsasında 96,9 % çıxımla sirkonium oksid-naftenatlar sintez edilmişdir. Sintez etdiyimiz sirkonil-naftenatlar element analizi, İQ-, NMR-spektral, DTA, RFA DSK, analiz üsulları ilə tədqiq edilmişdir.

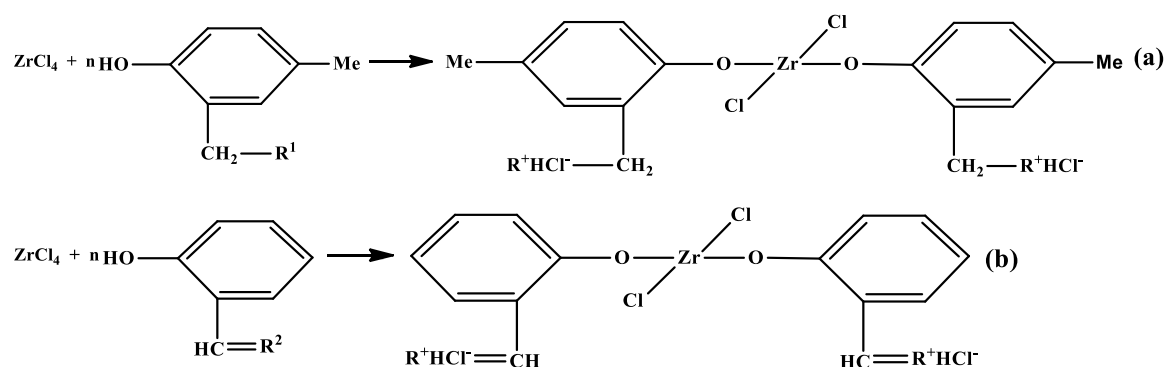
Sintez etdiyimiz sirkonil-naftenatlardan və alüminiumüzvi birləşmələrdən (AÜB) ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi avtoklav şəraitində aparılmış, reaksiyanın şəraiti və əldə olunan nəticələr cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. Etilenin sirkonil naftenat və alkilalüminiumxloridlərdən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsi (SN1).

| Birgə-katalizator   | Al:Zr (mol nisbəti) | Modifikator (M)*<br>M:Zr, mol | P <sub>atm</sub> | Həll-edic    | Reaksiya müddəti | Kat. aktivliyi (q oliqomer/q Zr×saat) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |                |                |                 |                    |                  |
|---|---------------------|-------------------------------|------------------|--------------|------------------|---------------------------------------|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------|------------------|
|   |                     |                               |                  |              |                  |                                       | C <sub>4</sub>             | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>12-18</sub> | C <sub>20+</sub> |
| (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | 30:1                | 2:1                           | 35               | toluol       | 15               | 6150                                  | 10,1                       | 20,5           | 23,6           | 18,0            | 12,9               | 15,2             |
| “—”   | 7:1                 | 6:1                           | 23               | “—”          | 60               | 1080                                  | 2,0                        | 3,5            | 12,0           | 10,5            | 11,0               | 61               |
| “—”   | 8:1                 | 1:1                           | 30               | “—”          | 60               | 2840                                  | 9,0                        | 20,5           | 25,0           | 18,3            | 15,4               | 11,8             |
| “—”   | 15:1                | 1:1                           | 25               | “—”          | 60               | 2100                                  | 10,2                       | 28,2           | 22,8           | 14,3            | 20,3               | 4,2              |
| “—”   | 10:1                | “—”                           | 26               | “—”          | 80               | 2030                                  | 15,0                       | 23,0           | 24,0           | 9,0             | 11,6               | 17,4             |
| “—”   | 6:1                 | “—”                           | 15               | tsikloheksan | 160              | 880                                   | 3,6                        | 10,3           | 16,0           | 9,5             | 5,5                | 55,0             |

\*M-modifikator kimi naften turşusundan (160-180°C/5 mm Hg.st. qaynayan) istifadə edilmişdir

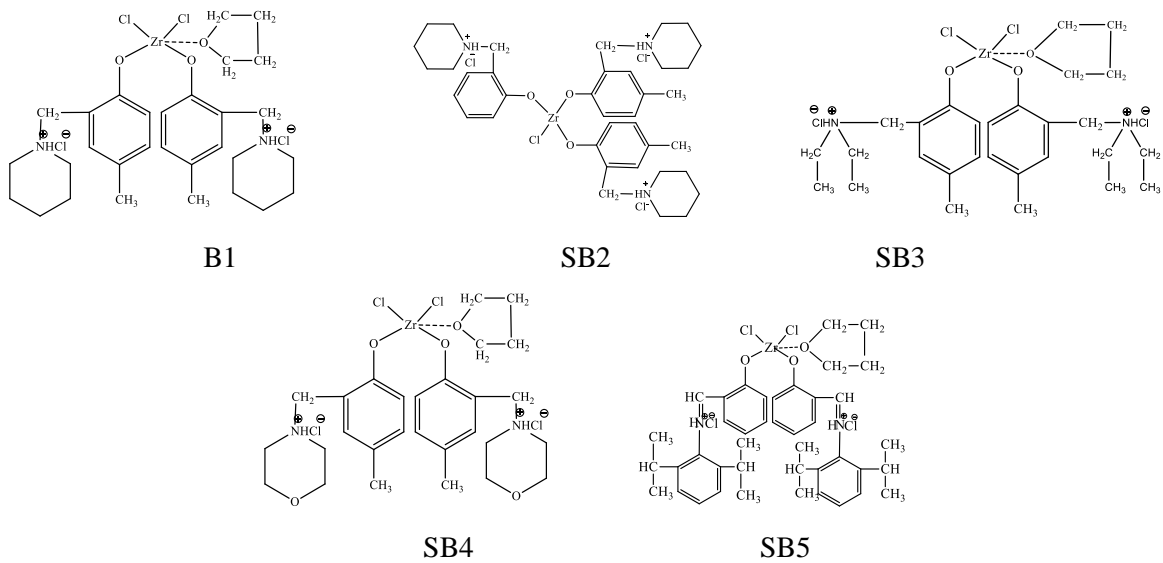
İmino və aminofenolların ZrCl<sub>4</sub> ilə qarşılıqlı təsirindən tərkibində amino və iminohidroksid əvəzedicilər saxlayan “calanmış” ion maye tipli sirkonium kompleksləri sintez edilmiş (sxem 1) və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur.



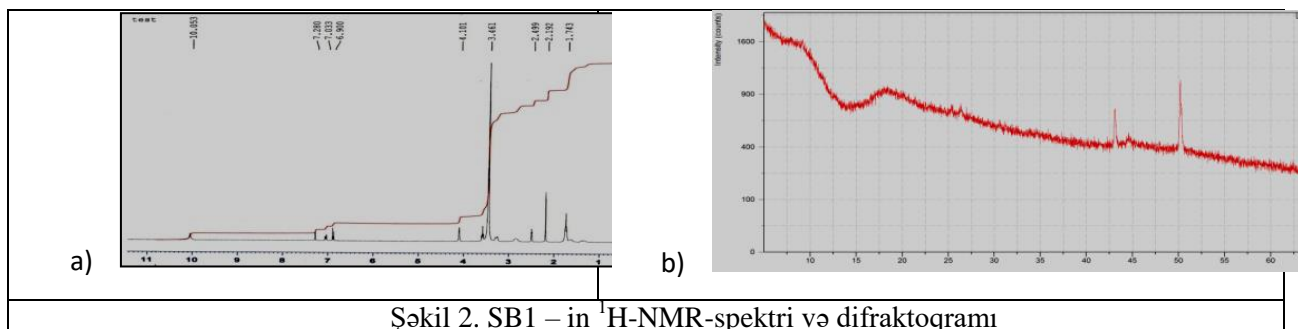
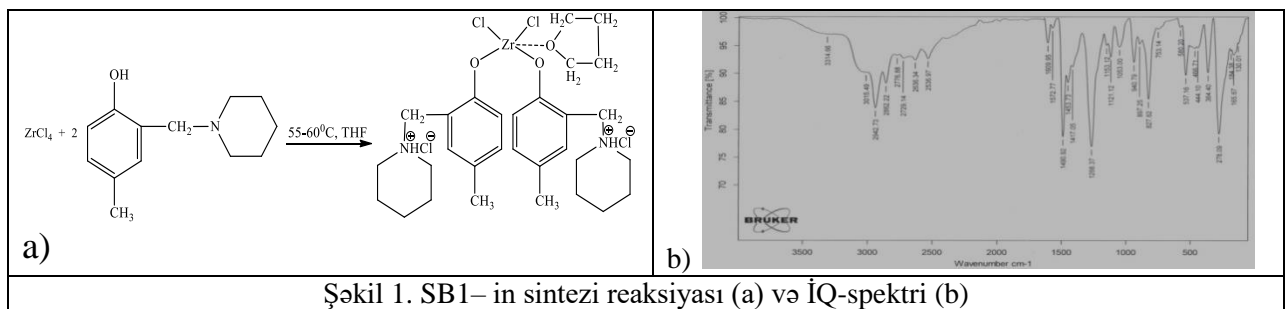
burada, n=2 (SB1, SB3, SB4) və n=3 (SB2), R<sup>1</sup> –piperidinil, morfolil, dietilamin, R<sup>2</sup> -2,6-di(izopropil) fenilimin radikallarıdır (SB5, n=2).

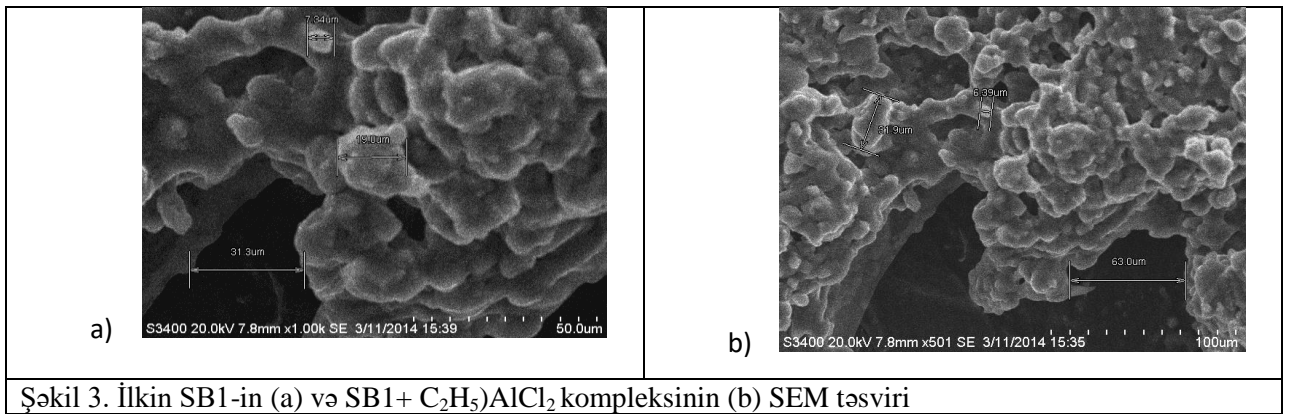
Sxem 1. “Calanmış” ion maye liqandlı amino (a) və iminofenolların (b) sintezi reaksiyası.

Bu komplekslərin kimyəvi formulları aşağıda və onların, İQ-, NMR-spektral, DTA, SEM, RFA və DSK analizinin nəticələri şəkil 1-3-də verilmişdir:

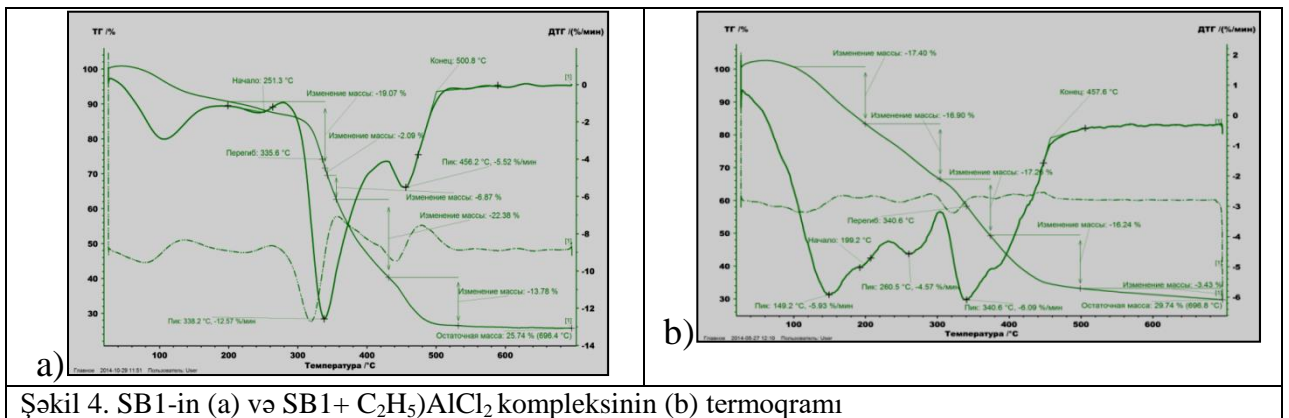


“Calanmış” ion maye liqanlı sirkonium kompleksləri və AÜB iştirakında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərindən alınmış nəticələr cədvəl 2-də verilmişdir. Aminohidrokslorid liqandları saxlayan SB1, SB2, SB3 və SB4 sirkonium kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> oliqomer fraksiyasından ibarət olduğu halda, tərkibində iminohidrokslorid liqandları saxlayan komplekslər iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> olefinlərdən ibarət olur. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al iştirakında reaksiya məhsulu xətti quruluşa malik bərk polietilendən ibarət olub katalizatorun aktivliyi 91 kq polietilen/kq Zr-saat təşkil edir. Aminohidrokslorid liqanlı sirkonium kompleksləri və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub> dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında alınan məhsul çevrilmiş etilenə görə 57,5-67,5% çıxımla, özlülük indeksi 62-68, kinematik özlülüyü 100<sup>o</sup>C– də 8,70 – 16,2 mm/s<sup>2</sup>, 40 <sup>o</sup>C– də 78,62 – 240,38 mm/s<sup>2</sup>, alışma temperaturu 198 – 215 <sup>o</sup>C və donma temperaturu mənfi 12–25<sup>o</sup>C olan poliolefin yağından ibarətdir.





Şəkil 3. İlkin SB1-in (a) və SB1+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub> kompleksinin (b) SEM təsviri



Şəkil 4. SB1-in (a) və SB1+ C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub> kompleksinin (b) termoqramı

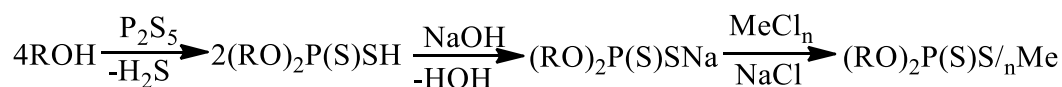
“Calanmış” ion maye liqandlı hetrogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri etilenin  $\alpha$ -olefinlərə və polietilen yağ fraksiyalına oliqomerləşməsi prosesində 10 dəfə təkrar istifadə olunmuş, katalizatorun aktivliyində və alınan oliqomer məhsulun paylanmasında ciddi dəyişiklik baş verməmişdir.


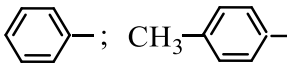
Cədvəl 2. Amino və iminohidroqlorid liqandlı Zr-kompleksləri və müxtəlif alüminium üzvi birləşmələri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi

| SB  | Alüminium üzvi birləşməsi   | Həlledici | Aktivlik, q oliqomer/q Zr-saat | Oliqomer məhsulun paylanması, % |                |  |                  |
|-----|---|-----------|--------------------------------|---------------------------------|----------------|--|------------------|
|     |   |           |                                | C <sub>4</sub>                  | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>                    | C <sub>20+</sub> |
| SB1 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> | Toluol    | 420                            | 41,3                            | 15,8           | 35,8   | 7,1              |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl                            | Toluol    | 1438                           | 15,2                            | 27,1           | 57,7 (C <sub>8</sub> -25,1, C <sub>10</sub> -17,2) | -                |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>                             | Heptan    | 378                            | 4,1                             | 10,6           | 23,1   | 62,2             |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al                              | Toluol    | 91000                          | P o l i m e r                   |                |  |                  |
| SB2 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>                             | Heptan    |                                | 10,4                            | 14,5           | 22,5   | 52,6             |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl                            | Toluol    | 850                            | 26,3                            | 28,6           | 45,1 (C <sub>8</sub> -18,2, C <sub>10</sub> -14,5) | -                |
| SB3 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>                             | Heptan    | 385                            | 7,2                             | 12,3           | 23,5   | 57,0             |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl                            | Toluol    | 1720                           | 19,8                            | 28,2           | 48 (C <sub>8</sub> -24,3, C <sub>10</sub> -16,3)   | -                |
| SB4 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>                             | Heptan    | 1250                           | 15,2                            | 40,0           | 30,8   | 14,0             |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl                            | Toluol    | 2521                           | 17,8                            | 28,2           | 54 (C <sub>8</sub> -20,6, C <sub>10</sub> -19,1)   | -                |
| SB5 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>                             | Heptan    | 1100                           | 5,6                             | 62,9           | 25,5   | 6,0              |
|     | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl                            | Toluol    | 1820                           | 5,6                             | 20,4           | 74 (C <sub>8</sub> -32,2, C <sub>10</sub> -30,6)   | -                |



Etilenin oliqomerləşməsi üçün Ni-, Co- saxlayan O,O-dialkil(aril)ditiofosfat kompleksləri sintez olunmuş və əsas xassələri tədqiq edilmişdir (sxem 2).



burada, R- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>; i-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>; ;  və s., Me – Ni, Co, Nd, n- 2-3

Sxem 2. Metal-ditiofosfatların sintezi sxemi

Metal-ditiofosfatların etilenin oliqomerləşməsi reaksiyasında aktivlikləri öyrənilmişdir (cədvəl 3). Cədvəl 3-dən görüldüyü kimi, yoxlanılmış bütün Ni- və Co-tərkibli metalditiofosfatlar (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> so-katalizatoru iştirakı ilə etilenin oliqomerləşməsində yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər. Həlləddici olaraq toluoldan istifadə edildikdə Al:Me=100:1 nisbətində, 90°C-də, 60 dəq. müddətində 48,2-64,0% çıxımla və 588-2980 q oliqomer/q Me-saat məhsuldarlıqla etilenin C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub> oliqomerləri əldə olunur.

Etiləndən birbaşa xətti olefinlərin, (oliqo)alkilatların, yağ fraksiyalarının, polietilenin alınması üçün yeni sintez olunmuş katalitik sistemlər sırasından ən səmərəli olanları seçilmiş və proseslərin optimallaşması aparılmışdır. Sintez edilmiş metal-komplekslərin etilenin oliqomerləşmə proseslərində aktivliyi və selektivliyi müxtəlif şəraitlərdə öyrənilmiş, alınan məhsulların identifikasiyası aparılmışdır.

Cədvəl 3. Etilenin metal-ditiofosfat və etilalüminiumsəskvixloriddən [(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl] ibarət katalitik sistemlərin iştirakında oliqomerləşməsi. Həlləddici – toluol; Al:Me=100:1; T=90°C; reaksiya müddəti - τ=60 dəq.

| Metalditio-<br>fosfat | P <sub>atm</sub> | Oliqomerin<br>çıxımı, % | Kat. aktivliyi<br>(q oliqomer/q<br>Me·saat) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |                |                |                 |                                      |                  |
|-----------------------|------------------|-------------------------|---|----------------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------------------------------|------------------|
|                       |                  |                         |   | C <sub>4</sub>             | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>12</sub> -<br>C <sub>18</sub> | C <sub>20+</sub> |
| DEDTF-Ni              | 15               | 55,0                    | 1250  | 10,8                       | 21,5           | 20,6           | 22,0            | 15,1                                 | 10,0             |
| DFDTF-Ni              | 25               | 64,0                    | 2980  | 8,0                        | 25,5           | 18,0           | 20,5            | 12,0                                 | 16,0             |
| TBDTF-Ni              | 30               | 59,5                    | 1840  | 9,8                        | 18,5           | 28,0           | 17,5            | 15,2                                 | 11,0             |
| DiPDTF-Ni             | 35               | 62,1                    | 2100  | 11,2                       | 23,2           | 20,8           | 18,3            | 16,3                                 | 10,2             |
| KTF-Co                | 20               | 48,2                    | 830   | 15,0                       | 23,0           | 24,0           | 19,0            | 11,6                                 | 7,3              |
| TBDTF-Co              | 15               | 55,5                    | 588   | 8,6                        | 20,3           | 26,0           | 15,5            | 13,5                                 | 16,1             |
| DFDTF-Co              | 20               | 58,5                    | 950   | 9,2                        | 21,0           | 25,8           | 18,8            | 14,8                                 | 10,4             |
| UDDTF-Co              | 30               | 50,6                    | 760   | 10,5                       | 19,8           | 23,9           | 19,8            | 15,5                                 | 10,5             |

Tərkibində sirkonium saxlayan “calanmış” ion maye liqandlı katalitik sistemlərin (Bis[N-(2-metilpiperidinilaminohidrokslorid-4-metil)-fenolato]sirkonium dixlorid; Tri[N-(2-metil piperidinilaminohidrokslorid-4-metil)fenolato]-sirkonium xlorid; Bis[N-(2-metil dietilaminohidrokslorid-4-metil)-fenolato]sirkonium dixlorid; Bis[N-(2-metil morfolilaminohidrokslorid-4-metil)fenolato] sirkonium

dixlorid; Bis- $\{N-2-[2,6-di(izobutil)fenil]-iminohidroxlid]-fenolato\}$ sirkonium dixlorid və s.) əlavə daşıyıcı səth istifadə etmədən etilenin oliqomerləşmə proseslərində optimal sistemlər olduğu müəyyən edilmişdir. Sirkonium kompleksi və  $EtAlCl_2$  – dən ibarət kompleks katalitik sistem (SB1) iştirakında polietilen yağ fraksiyasının alınması prosesinin optimallaşdırılması həyata keçirilmişdir.

Etilenin oliqomerləşməsi ilə alınan yüksək qaynayan olefin fraksiyasının çıxımına və xassələrinə modifikatorların növünün təsiri öyrənilmişdir.

Tərkibində aminohidroxlid əvəzedicilər saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərinin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində yağ fraksiyası nisbətən yüksək çıxımla SB1, SB2, SB3 və  $EtAlCl_2$  – dən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında alınmışdır. Bu katalitik sistemlər iştirakında yağ fraksiyalarının çıxımını artırmaq və xassələrini yaxşılaşdırmaq məqsədilə müxtəlif  $\pi$  – elektronodonor tipli modifikatorlardan istifadə olunmuşdur. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında  $Zr:Al=1:25$  mol nisbətində, 2,5 MPa etilen təzyiqində, heptan mühitində alınmış oliqomer məhsulun 62,2%  $350^{\circ}C$ -dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyası təşkil edir. Alınmış yağ fraksiyasının özlülük indeksi və  $100^{\circ}C$ -də kinematik özlülüüyü müvafiq olaraq 68 və  $8,70\text{ mm}^2/s$  təşkil edir. Eyni şəraitdə katalitik sistemə  $Zr:Al:M=1:25:3$  mol nisbətində  $\pi$ -elektronodonor modifikatoru kimi durul əlavə etdikdə alınan yağ fraksiyasının çıxımı artaraq 67% təşkil edir. Katalitik sistemə əlavə olunan  $\pi$  - elektronodonor modifikatorun sonrakı artımı ( $Zr:Al:M= 1:25:5$ ) alınan yağ fraksiyasının çıxımının 75,6% - ə qədər artmasına səbəb olur. Həmçinin modifikator iştirakında alınmış yağ fraksiyasının kinematik özlülüüyü və özlülük indeksi artaraq müvafiq olaraq  $38,5\text{mm}^2/s$  və 86 – ya bərabər olur. SB1 sirkonium kompleksi və  $EtAlCl_2$ -dən ibarət katalitik sistemə  $Zr:Al:M= 1:25:2$  mol nisbətində modifikator kimi  $\alpha,\alpha'$ -dipiridil əlavə etdikdə alınan yağ fraksiyasının özlülük indeksi 94 vahidə qədər artır. Bu şəraitdə alınan polietilen yağ fraksiyasının çıxımı çevrilmiş etilənə görə 77,2% təşkil edir. Eyni zamanda SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında hazırlanmış katalitik sistemə  $Zr:Al:M=1:25:5$  mol nisbətində modifikatorun əlavə olunması alınan yağ fraksiyasının özlülük indekslərinin müvafiq olaraq 62–dən 82–yə və 64–dən 84-ə qədər artmasına gətirib çıxardır. Bu zaman alınmış polietilen yağ fraksiyasının çıxımı müvafiq olaraq 52,6–dən 70,4%-ə və 57%-dən 69,5%-ə qədər artır.  $\pi$ - elektronodonor modifikatorların əlavə olunması katalitik sistemin aktivliyinin bir qədər azalmasına səbəb olur. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında  $Zr:Al=1:25$  mol nisbətində,  $90^{\circ}C$  temperaturda 2,5 MPa etilen təzyiqində katalitik sistemin aktivliyi 378 q oliqomer/ q Zr saat olduğu halda, eyni şəraitdə həmin katalitik sistemə  $Zr:Al:M=1:25:5$  mol nisbətində  $\pi$  – elektrodonor modifikator kimi durul əlavə olunduqdan sonra katalitik sistemin aktivliyi 305 q/q oliqomer Zr saata kimi azalır. Cədvəldən göründüyü kimi, “calanmış” ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri və onların müxtəlif  $\pi$ -elektronodonor modifikatorları ilə modifikasiya olunmuş katalitik sistemlər iştirakında alınmış,  $350^{\circ}C$  – dən yuxarı temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının donma və alışma temperaturları müvafiq olaraq mənfi 10 – ( $-25$ ) $^{\circ}C$  və 205 – 215 $^{\circ}C$  temperatur intervalında dəyişir.

Heterogenləşdirilmiş “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium kompleksləri və  $EtAlCl_2$  – dən ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının molekül kütlə paylanmaları yüksək effektiv eksklüzyon xromatoqrafiya vasitəsi ilə analiz edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 4-də verilmişdir.

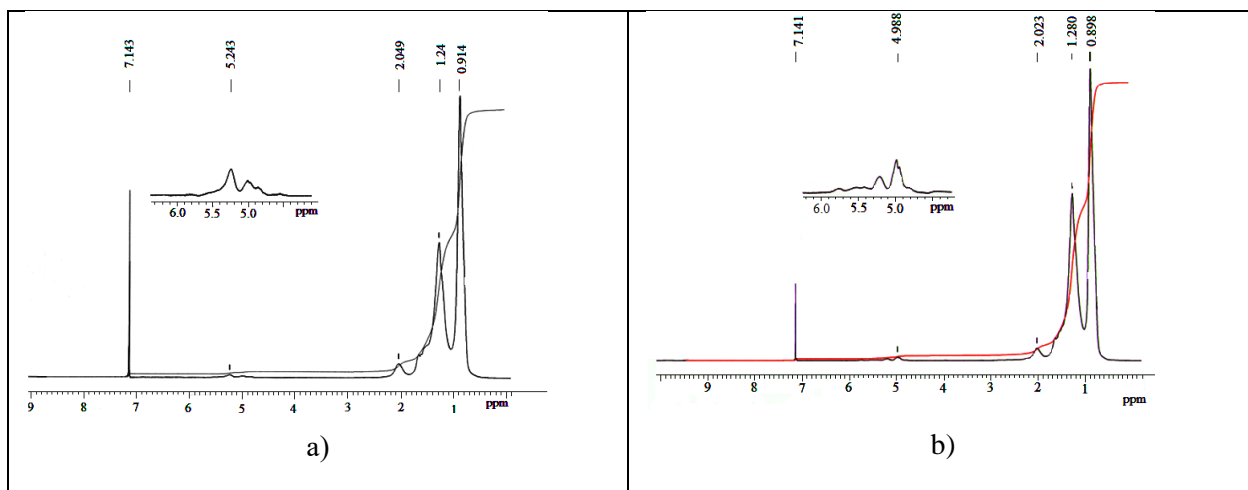
Cədvəldən görüldüyü kimi, modifikasiya olunmuş və modifikasiya olunmamış SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış, 350 °C-dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının orta çəki molekul kütləsi ( $M_w$ ) 423–484, orta ədədi molekul kütləsi ( $M_n$ ) isə 307 – 390 intervalında dəyişir. Katalitik sistemlərə  $\pi$ -elektronodonor modifikatorun əlavə olunması molekul kütləsinin nisbətən artmasına səbəb olur. Modifikasiya olunmamış SB1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış yağ fraksiyasının  $M_w$  və  $M_n$ -ni müvafiq olaraq 430 və 317-yə bərabər olur. Eyni katalitik sistemə modifikatorun əlavə olunması  $M_w$  və  $M_n$ -nin müvafiq olaraq 479 və 390-a kimi artmasına səbəb olur. Alınmış yağ fraksiyaları dar MKP-na malik olub polidisperslik dərəcəsi katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq 1,17–1,36 arasında dəyişir.

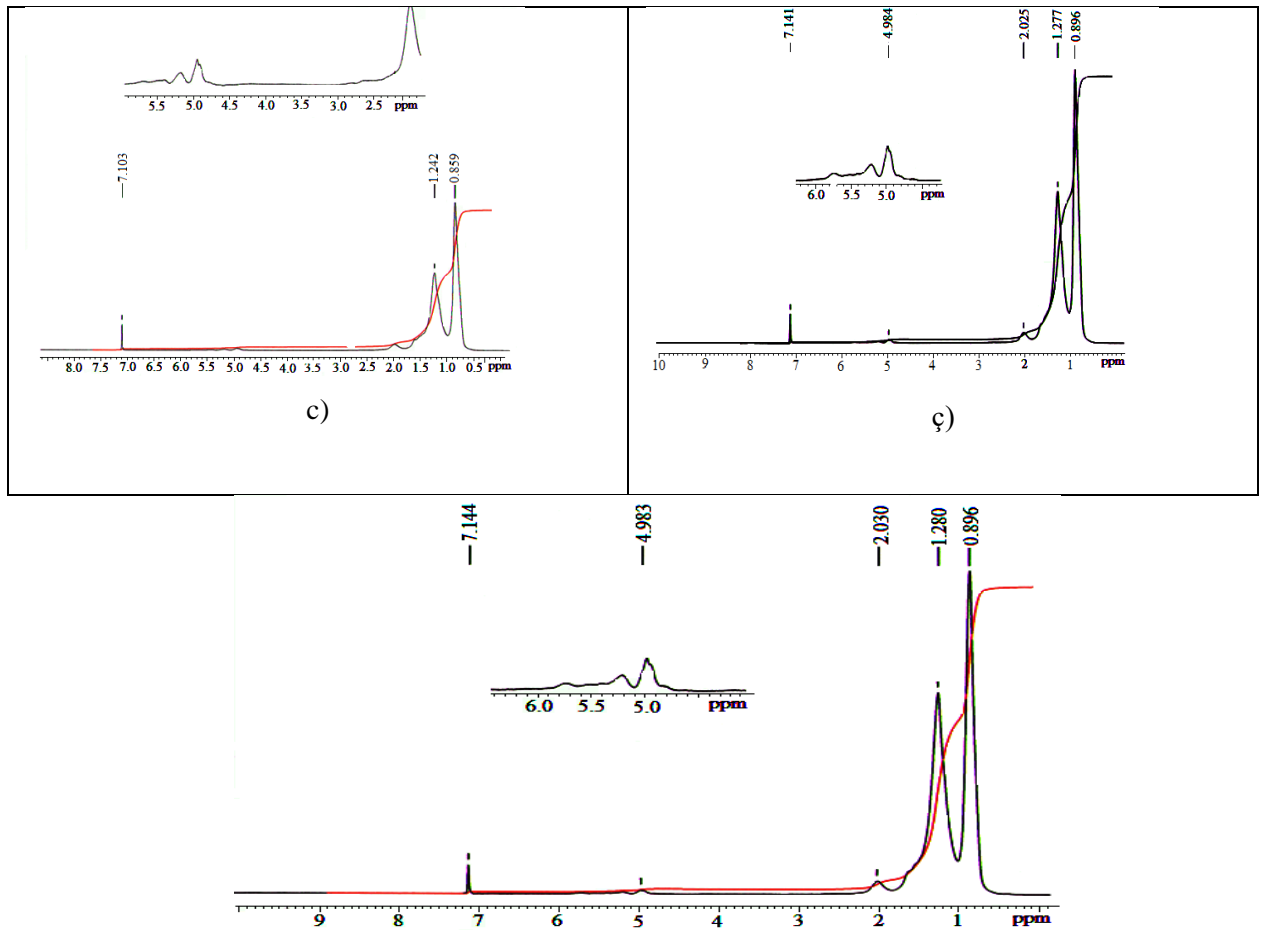
Cədvəl 4. SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqmerləşməsi yolu ilə alınmış yağ fraksiyalarının molekulyar göstəriciləri (reaksiyanın temperaturu 90°C, həlledici – 50 ml, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, etilenin təzyiqi - 2,5MPa)

| Sirkonium birləşməsi | $M_w$ | $M_n$ | $M_w/M_n$ | Yağ fraksiyalarının orta molekulunda ikiqat rabitənin miqdarı, % |
|----------------------|-------|-------|-----------|--|
| SB1                  | 430   | 317   | 1,36      | 10,13  |
| SB1m*                | 479   | 390   | 1,23      | 16,01  |
| SB2                  | 445   | 380   | 1,17      | 14,4   |
| SB3                  | 423   | 336   | 1,26      | 13,32  |
| SB3m*                | 484   | 372   | 1,3       | 14,93  |

m\*- SB1m və SB3m katalitik sistemlərində Zr/Al=1/5 mol nisbətində  $\pi$ -elektronodonor modifikator kimi duroidan istifadə olunmuşdur.

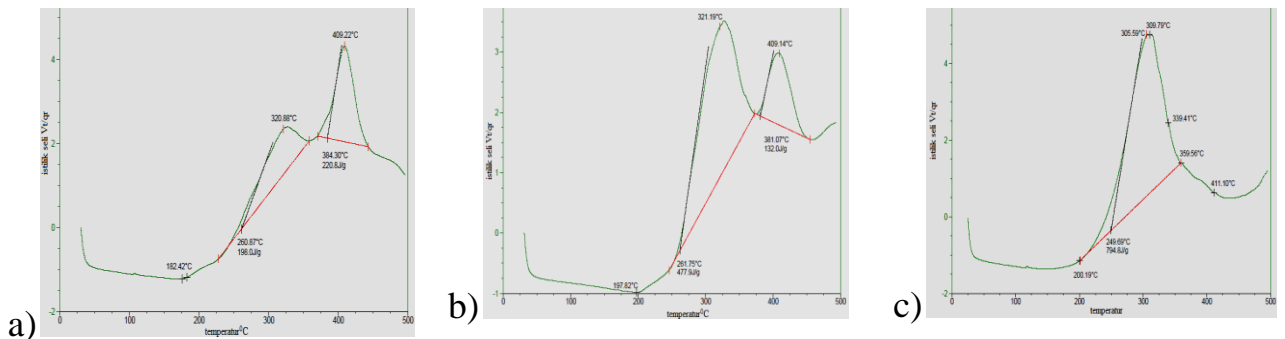
Calanmış ion maye liqanlı modifikasiya olunmuş və modifikasiya olunmamış sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının  $^1\text{H-NMR}$  spektrləri şəkil 4-də verilmişdir.

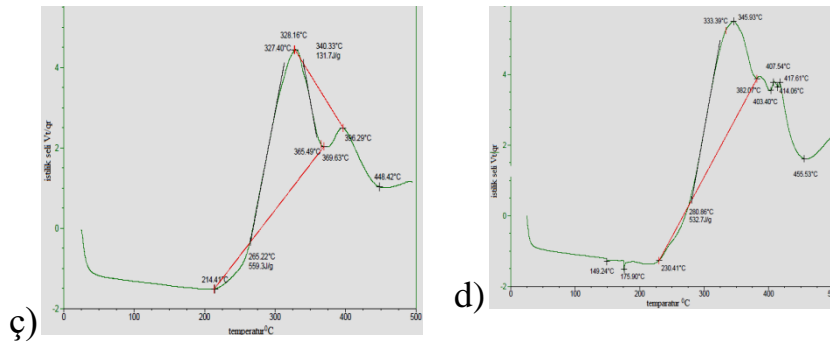




Şəkil 4. SB1 (a), SB1m (b), SB2 (c), SB3(ç) və SB3m (d) iştirakında alınmış oliqomer fraksiyasının <sup>1</sup>H-NMR spektrləri

Calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri, EtAlCl<sub>2</sub> və π–elektrodonor modifikatoru kimi duoldan ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində alınmış olefin fraksiyalarının termooksidləşmə stabilliyi DSK analiz metodu ilə öyrənilmişdir (şəkil 5). Olefin fraksiyalarının DSK analizləri əsasında ilkin oksidləşmənin başlanğıc temperaturu (T<sub>1</sub>), oksidləşmənin maksimal pikində qeyd olunan temperatur (T<sub>m</sub>), destruktiv oksidləşmənin yekun temperaturu (T<sub>3</sub>) və oksidləşmənin entalpiyası (ΔH<sub>ok</sub>) cədvəl 5-də verilmişdir.





Şəkil 5. SB1 (a), SB1m (b), SB2 (c), SB3(ç) və SB3m (d) sirkonium kompleksləri, EtAlCl<sub>2</sub> və elektrodonor modifikatoru kimi duroidən ibarət katalitik sistemlər iştirakında alınmış oliqoetilen fraksiyalarının DSK ayrılırları.

Cədvəl 5. . SB1, SB1m, SB2, SB3 və SB3m sirkonium kompleksləri, EtAlCl<sub>2</sub> və durol modifikatoru tərkibli katalitik sistemlər iştirakında alınmış oliqoetilen fraksiyalarının istilik-fiziki parametrlər.

| SB  | Zr:Al:M mol nisbəti | P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> , MPa | T <sub>1</sub> , °C | T <sub>m</sub> , °C | T <sub>3</sub> , °C | ΔH <sub>ok</sub> , Coul/qr |
|-----|---------------------|---|---------------------|---------------------|---------------------|----------------------------|
| SB1 | 1 : 25              | 2,5   | 183                 | 320                 | 384                 | 198.0                      |
|     | 1 : 25 : 5          | 3,0   | 197                 | 321                 | 381                 | 477.9                      |
| SB2 | 1 : 30              | 2,3   | 200                 | 305                 | 359                 | 784.8                      |
| SB3 | 1 : 25 : 0          | 2,5   | 205                 | 315                 | 360                 | 598.2                      |
|     | 1 : 25 : 5          | 2,5   | 214                 | 327                 | 365                 | 559.3                      |
|     | 1 : 25 : 7          | 2,5   | 230                 | 333                 | 382                 | 532.7                      |

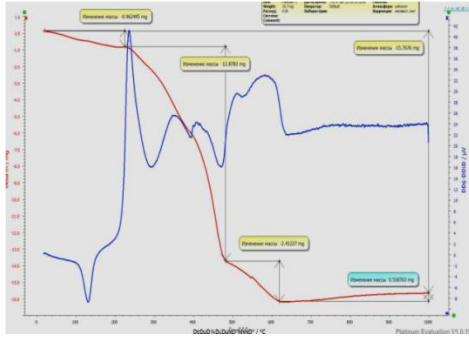
Göründüyü kimi müxtəlif katalitik sistemlər iştirakında sintez olunmuş oliqoetilen fraksiyalarının termooksidləşmə entalpiyası da fərqli qiymətə malik olur. Katalitik sistemə π-elektrodonor tipli modifikatorlar əlavə etdikdə alınan fraksiyaların başlanğıc termooksidləşmə temperaturunun artması onların molekulunda xətti quruluşun payının artması ilə əlaqədardır. Bu asılılıq oliqoetilen fraksiyasının xassələrində də özünü göstərir.

Tərəfimizdən sirkonium fenolyatlardan başqa, həm də sirkonil naftenatlar sintez olunmuşdur. Onların naften turşuları əsasında alınması və etilenin oliqomerləşməsində ilkin sınaqları haqqında məlumatlar birinci və ikinci rübün hesabatlarında verilmişdir. Sirkonil karboksilatların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi aparılmış və nəticədə əsasən polietilenlərin alınması müəyyən edilmişdir:

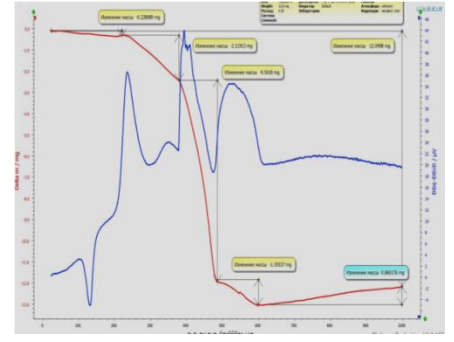
Alınan polietilenlər müxtəlif analiz üsulları, o cümlədən DTA (şəkil 6, cədvəl 7) və SEM (şəkil 7) vasitəsilə identifikasiya edilmişdir.

Cədvəl 6. Sirkonil-naftenat (187-197°C/5 mm Hg.st. qaynayan NT fraksiyasından alınmış) və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-dan ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında etilenin polimerləşməsi

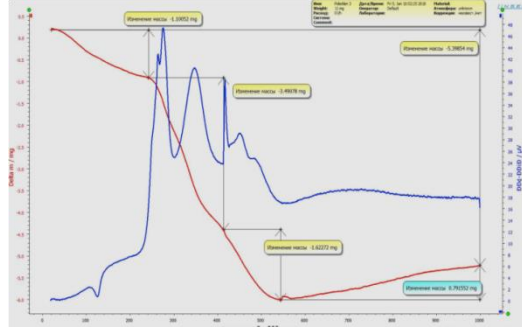
| №               | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al | Al:Zr (mol. nisbəti) | P, atm | T, °C | Həlledici | Rekasiya müddəti, dəq. | Katalitik sistemin aktivliyi |                  |
|-----------------|--|----------------------|--------|-------|-----------|------------------------|------------------------------|------------------|
|                 |  |                      |        |       |           |                        | kq PE / mol Zr × saat        | q PE/ q Zr× saat |
| PE <sub>1</sub> | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al | 1:100                | 13     | 90    | o-ksilol  | 5                      | 26,39                        | 290              |
| PE <sub>2</sub> | -  | 1:100                | -      | 70    | -         | 20                     | 6,188                        | 68               |
| PE <sub>3</sub> | -  | 1:100                | -      | 80    | -         | 15                     | 9,779                        | 107,5            |



PE1



PE2



PE3

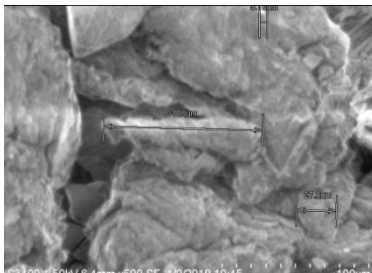
Şəkil 6. Sintez olunmuş polietilenlərin DTA ayriləri

Cədvəl 7. Sirkonil-naftenat (187-197°C/5 mm Hg.st. qaynayan NT fraksiyasından alınmış) və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al-dan ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında alınan polietilenlərin istilik-fiziki xassələri

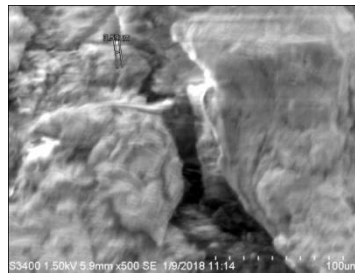
| Nö              | T <sub>ər.1</sub>                | T <sub>ər.2</sub> | T <sub>ər.3</sub> | Td.1                                    | Td.2  | Td.3  | Td.4                                     | Td.5  | Td.6  | Td.7                                     | Td.8  | Td.9  |
|-----------------|----------------------------------|-------------------|-------------------|---|-------|-------|--|-------|-------|--|-------|-------|
| PE <sub>1</sub> | 116,2                            | 126,4             | 153,0             | 226,1                                   | 233,0 | 270,0 | 312,9                                    | 328,2 | 392,9 | 482,8                                    | 487,8 | 635,8 |
|                 | $\Delta H_{\text{ərimə}}=106,1$  |                   |                   | $\Delta H_{\text{destruksiya1}}=846,18$ |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya2}}=937,80$  |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya3}}=1584,34$ |       |       |
| PE <sub>2</sub> | 118,5                            | 129,6             | 150,1             | 218,7                                   | 230,2 | 279,4 | 384,1                                    | 386,2 | 425,4 | 486,8                                    | 492,0 | 611,4 |
|                 | $\Delta H_{\text{ərimə}}=115,13$ |                   |                   | $\Delta H_{\text{destruksiya1}}=850,41$ |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya2}}=1723,95$ |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya3}}=1762,57$ |       |       |
| PE <sub>3</sub> | 118,3                            | 126,8             | 141,7             | 254,8                                   | 367,6 | 296,6 | 430,2                                    | 429,7 | 421,1 | 318,8                                    | 336,5 | 388,8 |
|                 | $\Delta H_{\text{ərimə}}=46,61$  |                   |                   | $\Delta H_{\text{destruksiya1}}=1477,6$ |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya2}}=887,70$  |       |       | $\Delta H_{\text{destruksiya3}}=1212,13$ |       |       |

T<sub>ər.2</sub> - ərimə temperaturudur, °C ilə göstərilmişdir; T<sub>ər.1</sub> və T<sub>ər.3</sub> – uyğun olaraq ərimə başlanğıcı və sonudur, °C ilə göstərilmişdir; Td. – destruksiya temperaturudur, °C ilə göstərilmişdir;  $\Delta H$  – qeyd olunan proseslərin entalpiyalarıdır və Coul/qr ilə göstərilmişdir.

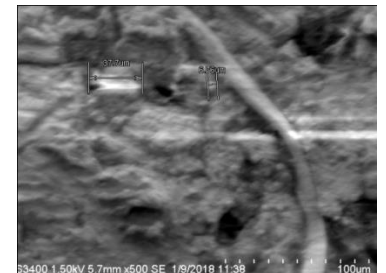
Sintez olunan polietilenlərin SEM vasitəsilə alınan mikrofotoları çəkilmişdir. Şəkil 7-dən görüldüyü kimi alınan polimerlər həm kristal, həm də amorf quruluşların mövcudluğu ilə xarakterizə olunur.



PE<sub>1</sub>



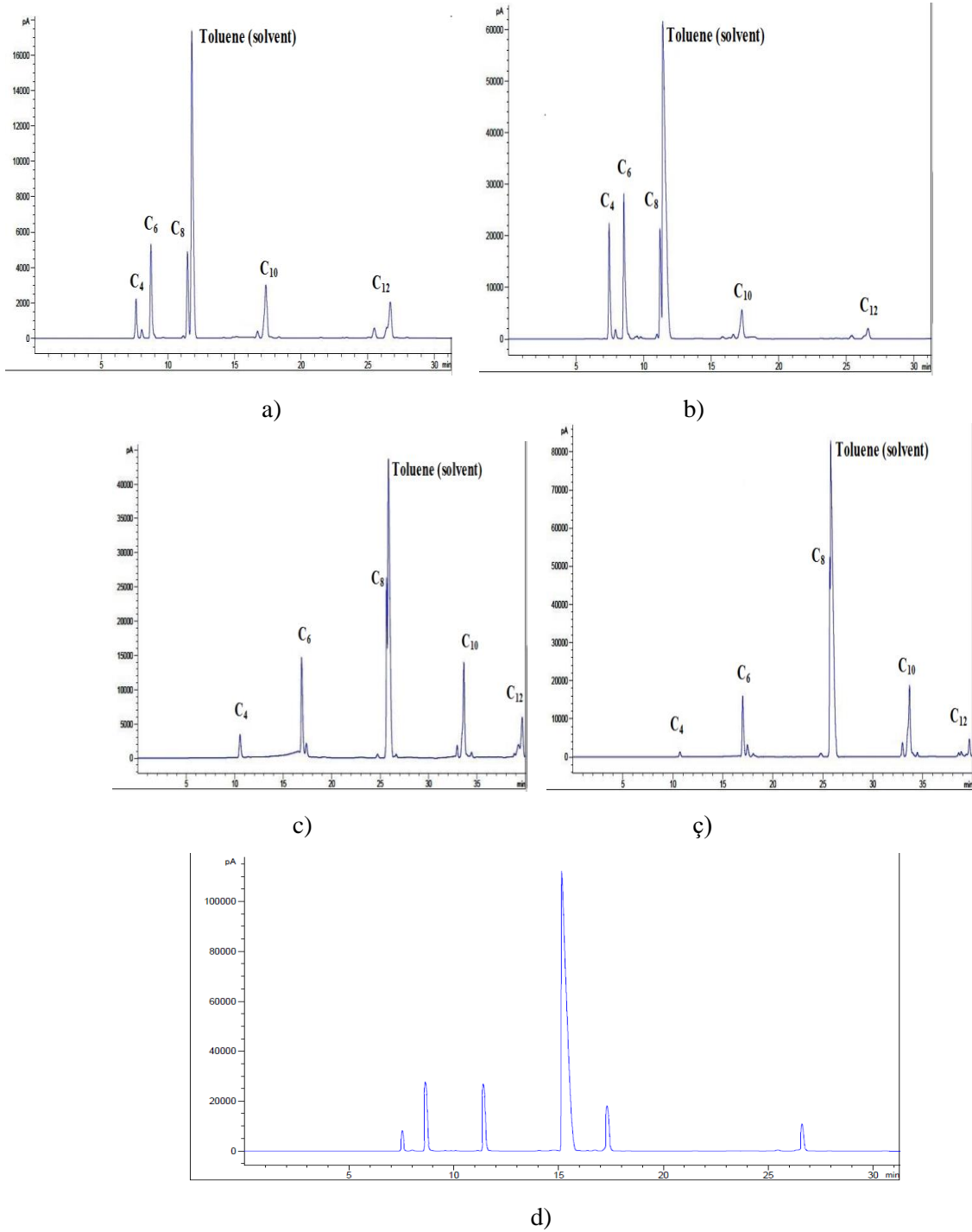
PE<sub>2</sub>



PE<sub>3</sub>

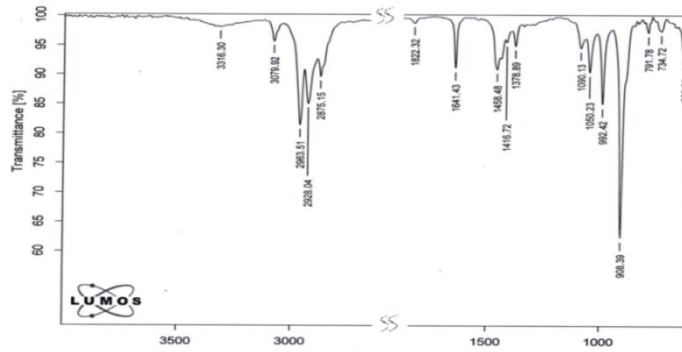
Şəkil 7. Sintez olunan polietilenlərin SEM vasitəsilə alınan mikrofotoları.

Tərkibində aminofenol və iminofenol liqandlar saxlayan SB1, SB2, SB4 və SB5 sirkonium kompleksləri iştirakında 90<sup>0</sup>C reaksiya temperaturunda, 2,5MPa etilen təzyiqində, Zr:Al=1:25 mol nisbətində, toluol mühitində alınmış oliqomer məhsulların 220<sup>0</sup>C-yə kimi qaynayan fraksiyalarının xromatoqrammaları şəkil 8-a, b, c, ç – də verilmişdir. Xromatoqramlardan görüldüyü kimi, alınmış oliqomer məhsullar əsasən xətti quruluşlu  $\alpha$ -olefinlərdən ibarətdir. Alınmış oliqomer məhsulların MKP-sı sirkonium komplekslərinin tərkibindən asılıdır.



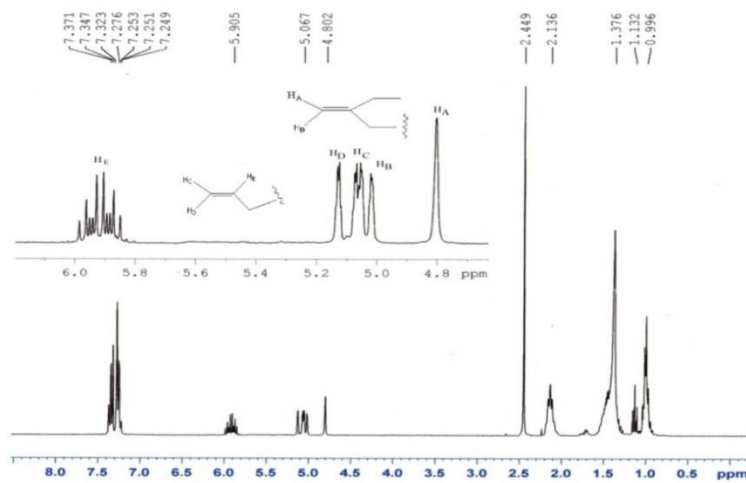
Şəkil 8. SB1 (şəkil 1 a), SB2 (şəkil 1 b), SB4 (şəkil 1c) və SB5 (şəkil 1ç), SB1, 100 ml o – ksilol mühitində (şəkil 1d), sirkonium kompleksləri və Et<sub>2</sub>AlCl – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında alınmış oliqomer məhsulların xromatoqramları

İQ-spektrdə (şəkil 9) oliqomer məhsulun  $\alpha$  – olefinlərə uyğun gələn  $908 \text{ cm}^{-1}$  və  $992 \text{ cm}^{-1}$ , vinil qrupunun ( $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ) C–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə,  $164 \text{ cm}^{-1}$  vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin ( $\text{C}=\text{C}$ ) valent rəqslərinə və  $887 \text{ cm}^{-1}$  viniliden ( $>\text{C}=\text{CH}_2$ ) qrupunun C–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə aid udulma zolaqları müşahidə olunur. Çox güman ki, alınan oliqomer məhsulda viniliden rabitəli karbohidrogenlərin olması etilenin alınan oliqomerlər ilə birgə oliqomerləşmə reaksiyasına daxil olması ilə əlaqədardır. Birgə oliqomerləşmənin qarşısını almaq üçün reaksiya mühitində alınan oliqomerlərin qatılığını azaltmaq məqsədi ilə 50 ml toluol əvəzinə 100 ml o – ksilol götürməklə eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşməsi prosesi aparılmışdır. Alınan oliqomer məhsulun  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  – yə qədər qaynayan fraksiyasının İQ spektri şəkil 26 – də verilmişdir.



Şəkil 9. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında ksilol mühitində alınmış oliqomer məhsulun  $63\text{-}125 \text{ }^\circ\text{C}$  – də qaynayan fraksiyasının İQ spektri (reaksiya şəraiti: 100ml toluol, temperatur –  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , etilenin təzyiği – 2,5 MPa, reaksiya müddəti – 30 dəq).

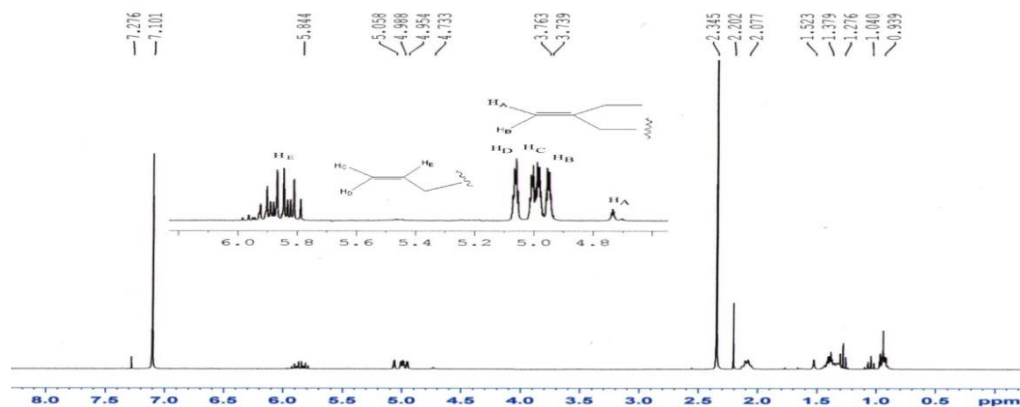
SB1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun  $^1\text{H}$  NMR spektri şəkil 10–da verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, alınan oliqomer məhsulda vinil və viniliden fraqmentli olefinlərə aid ikiqat rabitələrin kimyəvi sürüşməsinə uyğun gələn udulma zolaqları vardır. Viniliden qrupunun C – H rabitəsinin protonlarına uyğun gələn kimyəvi sürüşmə zolaqları sinqlet şəkildə 4.80 və 5.01 ppm – də müşahidə olunur. Vinil qrupunun protonlarına uyğun gələn kimyəvi sürüşmə zolaqları duplet və multiplet piklər şəkildə müvafiq olaraq 5.07 – 5.13 ppm və 5.90 – 5.92 ppm – də müşahidə olunur.



Şəkil 10. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulun  $\text{H}^1$ - NMR spektri



Oliqomerləşmə prosesi zamanı alınan viniliden rabitəli karbohidrogenlərin miqdarının azaldılması məqsədi ilə 100 ml p – ksilol mühitində alınmış oliqomer məhsulun 45–130 °C temperaturda qaynayan fraksiyasının <sup>1</sup>H NMR spektri çəkilmiş və şəkil 28–də verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, 50 ml toluol mühitində alınan oliqomer məhsulun spektrində müşahidə olunan, viniliden rabitəsinə aid 4,80 ppm udulma zolağı 100 ml p – ksilol mühitində alınmış oliqomer məhsulun tərkibində çox az miqdardadır.



Şəkil 11. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında 100 ml p – ksilol mühitində alınmış, 45–130°C–də qaynayan oliqomer məhsulun <sup>1</sup>H-NMR spektri.

Qeyd olunan bu nəticə İQ-spektrdə alınan nəticə ilə üst-üstə düşür. Bu da alınan məhsulda oliqomerlərin qatılılığı azaldıqca sooliqomerləşmə reaksiyasının baş verməsi ehtimalının azalmasını və alınan oliqomer məhsulda vinil tərkibli olefinlərin miqdarının artmasını deməyə əsas verir. Nəticədə oliqomer məhsul əsasən xətti quruluşlu α-olefinlərdən ibarət olur.

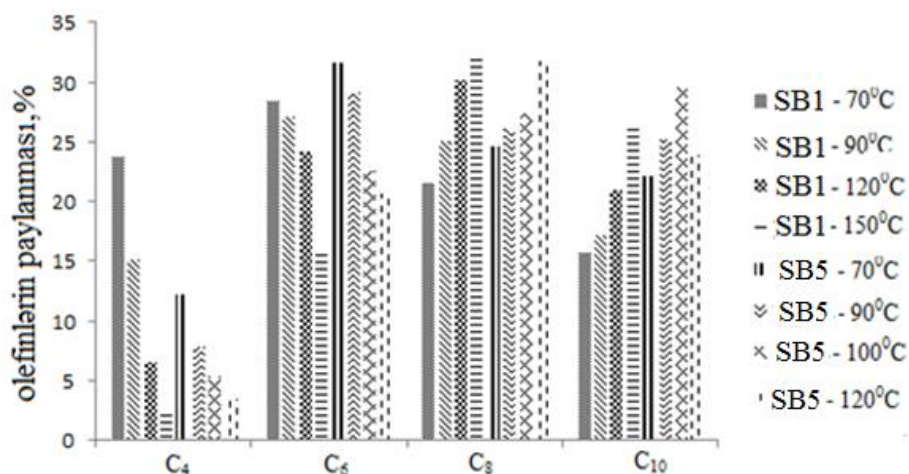
Sintez olunmuş katalizatorların iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində alınan oliqomer məhsulun molekül kütlə paylanmasına temperaturun təsirini öyrənmək məqsədilə SB1, SB2 və SB5 sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesi müxtəlif temperaturlarda tədqiq edilmişdir. Alınan nəticələr cədvəl 8–də və şəkil 12–də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, alınan oliqomer məhsulun tərkibi və katalizatorun aktivliyi oliqomerləşmə reaksiyasının temperaturundan asılı olaraq dəyişir. Belə ki, SB1 kompleksinin iştirakında 70 °C – də katalizatorun aktivliyi 828 q oliqomer/q Zr· saat təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 90 °C–yə kimi yüksəldilməsi ilə katalizatorun aktivliyi 1438 q oliqomer /q Zr· saat qədər artır. Reaksiya temperaturunu 120°C– yə qaldırdıqda isə katalizatorun aktivliyi 2422 q oligomer/q Zr· saat təşkil edir. Temperaturun sonrakı artımı katalizatorun aktivliyinin nisbətən azalmasına səbəb olur və 150 °C – də katalizatorun aktivliyi azalaraq 2145 q oliqomer/q Zr· saat təşkil edir.

Cədvəl 8–dən görüldüyü kimi, reaksiya temperaturunun artırılması alınan oliqomer məhsulda aşağı molekül kütləli olefinlərin miqdarının azalmasına, C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> fraksiyasının miqdarının isə artmasına səbəb olur. Şəkil 12–də SB1 və SB5 sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun molekül kütlə paylanması verilmişdir. Diaqramdan görüldüyü kimi, SB1 sirkonium kompleksi iştirakında 70 °C – də alınan oliqomer məhsul əsasən C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> olefinlərdən ibarət olub, çıxımı

Cədvəl 8. SB1, SB2 və SB5 sirkonium kompleksləri və Et<sub>2</sub>AlCl iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilenin təzyiqi – 2,5 MPa).

| Zr kompleks | T, °C | Katalizatorun aktivliyi<br>q oliqomer/ q Zr ·s <sup>-1</sup> | Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə |                |                |                 |                                 |                                  |                 |
|-------------|-------|--|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|-----------------|
|             |       |  | C <sub>4</sub>                     | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>12</sub> -C <sub>18</sub> | C <sub>20</sub> |
| SB1         | 70    | 828  | 23,7                               | 28,5           | 21,6           | 15,8            | 65,9                            | 10,4                             | -               |
|             | 90    | 1438   | 15,2                               | 27,1           | 25,1           | 17,2            | 69,4                            | 15,4                             | -               |
|             | 120   | 2422   | 6,6                                | 24,2           | 30,2           | 21              | 75,4                            | 17,1                             | 0,9             |
|             | 150   | 2145   | 2,4                                | 15,8           | 32,4           | 26,2            | 74,4                            | 21,2                             | 2,0             |
| SB2         | 90    | 850  | 26,3                               | 28,6           | 18,2           | 14,5            | 60,8                            | 12,4                             | -               |
|             | 100   | 1140   | 23,5                               | 34,1           | 18,6           | 13,8            | 66,5                            | 10,0                             | -               |
|             | 120   | 2120   | 20,4                               | 36,8           | 20,8           | 18,3            | 75,9                            | 3,7                              | -               |
| SB5         | 70    | 2014   | 10,2                               | 33,4           | 27,2           | 20,8            | 81,4                            | 8,4                              | -               |
|             | 90    | 2177   | 7,8                                | 29,2           | 26,1           | 25,2            | 80,5                            | 11,7                             | -               |
|             | 100   | 3240   | 5,4                                | 22,6           | 27,4           | 29,6            | 79,6                            | 13,8                             | 1,2             |
|             | 120   | 3843   | 3,5                                | 20,7           | 31,8           | 23,9            | 76,4                            | 15,6                             | 4,5             |

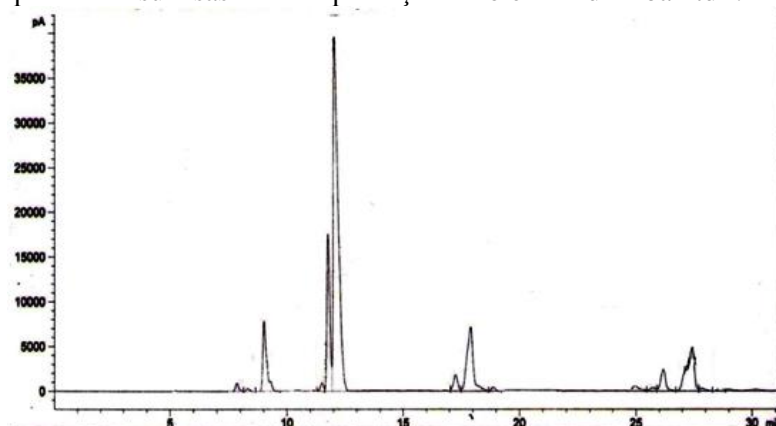
73,8% təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 70 °C–dən 150 °C–yə qədər artırılması alınan oliqomer məhsulda butenin miqdarının 23,7% - dən 2,4%-ə qədər azalmasına səbəb olur. Alınan oliqomer məhsulda C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub> fraksiyasının miqdarı 47,8% - dən 79,8%-ə qədər artır. Eyni zamanda SB2 sirkonium kompleksinin iştirakında 90 °C – də alınan oliqomer məhsulun tərkibində 26,3% buten olduğu halda, reaksiya temperaturunun 120 °C – yə kimi artırılması butenin miqdarının 20,4% - ə kimi azalmasına gətirib çıxardır (şəkil 12).



Şəkil 12. SB1 və SB5 sirkonium kompleksi iştirakında müxtəlif temperaturalarda etilenin oliqomer məhsulun paylanması

SB1 sirkonium kompleksi iştirakında 120°C reaksiya temperaturunda alınmış oliqomer məhsulun xromatoqramması şəkil 13–də verilmişdir. Xromatoqrammadan da görüldüyü kimi reaksiya

temperaturunun artırılması alınan oliqmer məhsulun tərkibində C<sub>4</sub>-ün miqdarının azalmasına gətirib çıxardır. Alınan oliqomer məhsul əsasən xətti quruluşlu  $\alpha$  – olefinlərdən ibarətdir.



Şəkil 13. SB1 sirkonium kompleksi və Et<sub>2</sub>AlCl – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında 120<sup>0</sup>C reaksiya temperaturunda alınmış oliqomer məhsulun xromatoqramması.

Tərkibində amino – və iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsulun molekul kütlə paylanmasına və katalizatorun aktivliyinə etilenin təzyiqinin təsirini öyrənmək məqsədi ilə oliqomerləşmə prosesi müxtəlif təzyiqlərdə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, həm alınan oliqomer məhsulun paylanması həm də katalizatorun aktivliyi etilenin təzyiqindən asılıdır. SB1 və SB5 sirkonium komplekslərinin iştirakında müxtəlif təzyiqlərdə etilenin oliqomerləşmə prosesinin nəticələri cədvəl 9–da verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, SB1 iştirakında 90<sup>0</sup>C temperaturda, Zr:Al=1:35 mol nisbətində 1,8 MPa etilen təzyiqində katalizatorun aktivliyi 712 q oliqomer/q Zr saat olduğu halda 3,3 MPa etilen təzyiqində katalizatorun aktivliyi 4160 q oliqomer/q Zr x saat təşkil edir. Həmçinin SB5 iştirakında da təzyiqin 2,3MPa – dan 3,0 MPa – a qədər artırılması katalizatorun aktivliyinin 2177 q oliqomer/q Zr-saat –dan 4240 q oliqomer/q Zr-saata kimi artmasına səbəb olur.

Cədvəl 9. SB1 və SB5 sirkonium kompleksləri və Et<sub>2</sub>AlCl iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə reaktorda etilen təzyiqinin təsiri (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:35 mol, reaksiya temperaturu – 90<sup>0</sup>C).

| Zr komp-<br>leksi | P <sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></sub> | Katalizatorun aktivliyi,<br>q oliqomer/ q Zr·saat | Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə |                |                |                 |                                   |                 |
|-------------------|---|---|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
|                   |   |   | C <sub>4</sub>                     | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub> | C <sub>20</sub> |
| SB1               | 1,8                                     | 712   | 10,3                               | 22,5           | 28,7           | 19              | 18,4                              | 1,1             |
|                   | 2,5                                     | 1250  | 15,4                               | 26,8           | 25,8           | 15,9            | 16,1                              | -               |
|                   | 2,8                                     | 2960  | 18,3                               | 29,7           | 23,4           | 16,2            | 12,2                              | -               |
|                   | 3,3                                     | 4160  | 19,8                               | 30,4           | 22,5           | 17,2            | 10,1                              | -               |
| SB5               | 2,3                                     | 2177  | 7,8                                | 29,2           | 26,1           | 25,2            | 11,7                              | -               |
|                   | 2,8                                     | 3254  | 8,4                                | 31,4           | 25,8           | 24,3            | 10,1                              | -               |
|                   | 3,0                                     | 4240  | 10,4                               | 31,9           | 23,4           | 24,6            | 9,7                               | -               |

Cədvəldən göründüyü kimi, alınan oliqomer məhsulun paylanması da etilenin təzyiqindən müəyyən qədər asılıdır. Beləki, həm amino- həm də iminohidroqlorid əvəzidicili liqandlar saxlayan sirkonium fenolyatlar iştirakında nisbətən yuxarı təzyiqdə alınan oliqomer məhsulda aşağı molekullu olefinlərin miqdarı bir qədər artır. Reaksiya mühitində təzyiqin 2 MPa – dan 3 MPa – a kimi artması SB1 və SB5 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulda C<sub>4</sub> – nun miqdarının müvafiq olaraq 10,3% - dən 19,8%-ə və 7,8% - dən 10,4% - ə qədər artmasına səbəb olmuşdur. SB1 iştirakında 1,8 MPa etilen təzyiqində C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> fraksiyasının miqdarı 80,5% olduğu halda, 3.3 MPa etilen təzyiqində bu fraksiyanın miqdarı artaraq 89,9% təşkil edir.

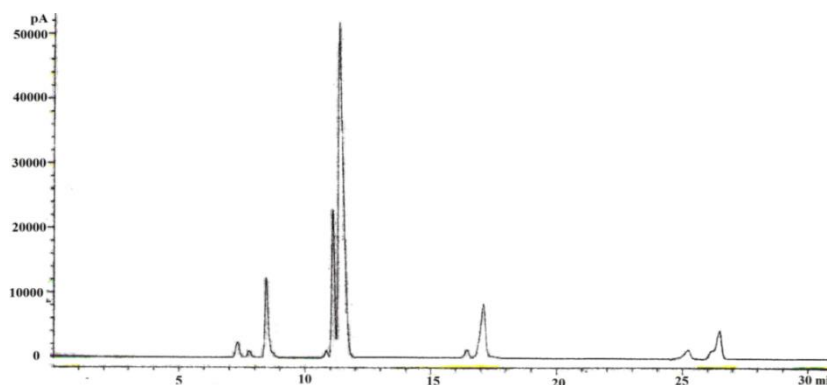
Katalitik sistemin komponenti kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşmələr ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al) tərkibində amino- və iminohidroqlorid əvəzidicilər saxlayan sirkonium fenolyatları iştirakında etilenin oliqomerləşməsi reaksiyasında həm metal aktivatoru, həm də amino- və iminohidroqlorid əvəzidicilərdə ammonium hidroqlorid qrupları ilə alüminium üzvi birləşməsinin qarşılıqlı təsirindən alkilxloralüminat tipli ion maye əvəzidicili sirkonium fenolyatların əmələ gəlməsində iştirak edir. Sintez olunmuş sirkonium kompleksləri və Et<sub>2</sub>AlCl – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında, Zr:Al = 1:(20÷80) nisbətlərində etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 10-da verilmişdir. Cədvəl 10-dan göründüyü kimi sokatalizatorun aktivliyi həm də oliqomer məhsulun paylanması Zr:Al mol nisbətindən asılıdır. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında Zr:Al=1:35 mol nisbətində katalizatorun aktivliyi 1438 q oligomer/q Zr saat olduğu halda bu nisbəti Zr:Al=1:80 - ə qədər artırıqda katalizatorun aktivliyi yüksəlir və 3800 q oligomer/q Zr-saat təşkil edir. Həmçinin tərkibində 3 əvəzölünmüş aminohidroqlorid fenol və 2 əvəzölünmüş iminohidroqlorid fenol liqandları saxlayan SB2 və SB5 sirkonium fenolyat kompleksləri iştirakında da alüminiumun sirkoniumu olan molyar nisbətinin artırılması katalitik sistemin aktivliyinin artmasına səbəb olur

Cədvəl 10. SB1, SB2 və SB5 sirkonium kompleksləri və Et<sub>2</sub>AlCl iştirakında sirkonium və alüminiumun müxtəlif molyar nisbətlərində etilenin oliqomerləşmə prosesi (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, etilenin təzyiqi – 2,5 MPa, reaksiya temperaturu – 90<sup>0</sup>C).

| Zr komp- leksi | Zr:Al mol nisbəti | Katalizatorun aktivliyi q oliqomer/ q Zr · s <sup>-1</sup> | Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə |                |                |                 |                                 |                                   |                 |
|----------------|-------------------|--|------------------------------------|----------------|----------------|-----------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------|
|                |                   |  | C <sub>4</sub>                     | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> | C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> | C <sub>12</sub> - C <sub>18</sub> | C <sub>20</sub> |
| SB1            | 1:35              | 1438   | 15,2                               | 27,1           | 25,1           | 17,2            | 69,4                            | 15,4                              | -               |
|                | 1:50              | 2783   | 8,6                                | 27,3           | 30,8           | 22,1            | 80,2                            | 11,2                              | -               |
|                | 1:80              | 3800   | 2,4                                | 25,2           | 32,2           | 25,3            | 82,7                            | 14,9                              | -               |
| SB2            | 1:35              | 850  | 26,3                               | 28,6           | 18,2           | 14,5            | 61,3                            | 12,4                              | -               |
|                | 1:60              | 2510   | 23,7                               | 25,1           | 21,2           | 17,0            | 63,3                            | 13,0                              | -               |
|                | 1:80              | 3014   | 21,3                               | 23,2           | 20,3           | 19,2            | 62,7                            | 16,0                              | -               |
| SB5            | 1:20              | 1820   | 5,6                                | 20,4           | 30,2           | 34,6            | 85,2                            | 12,2                              | -               |
|                | 1:35              | 2177   | 7,8                                | 29,2           | 26,1           | 25,2            | 80,5                            | 11,7                              | -               |
|                | 1:50              | 3160   | 18,3                               | 25,7           | 24,6           | 22,2            | 72,5                            | 9,2                               | -               |
|                | 1:80              | 3480   | 36,5                               | 27,2           | 22,3           | 8,3             | 57,8                            | 5,7                               | -               |

. SB5 sirkonium kompleksi iştirakında Zr/Al=1:20 mol nisbətində katalizatorun aktivliyi 1820 q oliqomer/q Zr-saat təşkil edir. Eyni şəraitdə Zr/Al=1:80 mol nisbətində isə katalizatorun aktivliyi artaraq 3480 q oliqomer/q Zr-saata bərabər olur. Katalitik sistemin komponentləri olan Zr:Al mol nisbətinin dəyişməsi oliqomer məhsulun paylanmasına da təsir göstərir. Cədvəl 19-dan görüldüyü kimi, SB1 sirkonium kompleksi iştirakında Zr:Al mol nisbətini 1:35-dən 1:80-ə nisbətənə kimi artırılması oliqomer məhsulun tərkibində etilenin dimerlərinin (C<sub>4</sub>) miqdarının 15,2% - dən 2,4% - ə qədər azalmasına səbəb olur. Belə ki, Zr:Al=1:80 mol nisbətində alınan oligomer məhsul, əsasən C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> fraksiyasından ibarətdir və bu fraksiyanın miqdarı oligomer məhsulun tərkibində 82,7% təşkil edir.

Alüminium üzvi birləşməsinin sirkonium birləşməsinə olan mol nisbətini artırıdıda aktiv mərkəzdə Zr atomuna koordinasiya olunan alüminium üzvi birləşməsinin miqdarı artır. Bu da öz növbəsində komplekslərdə sirkonium atomunda elektron sıxlığını artırır. Nəticədə β – H eliminasiya sürəti azalır, etilenin Zr–C rabitəsinə daxil olma ehtimalı isə artır və nisbətən yüksək molekullu olefinlər əmələ gəlir. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi, Zr/Al=1:80 mol nisbətində alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub> – ün miqdarı cəmi 2,4% təşkil edir. Həmçinin 3 əvəzolunmuş liqand saxlayan SB2 sirkonium kompleksi iştirakında da alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub>-ün miqdarı 26,3% - dən 21,3% - ə qədər azalır. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında Zr/Al=1:50 molyar nisbətində alınmış oliqmer məhsulun xromatoqramması şəkil 31 - də verilmişdir.



Şəkil 14. SB1 iştirakında Zr:Al=1:50 mol nisbətində alınmış oliqomer məhsulun xromatoqramması

Tərkibində aminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyat komplekslərindən fərqli olaraq tərkibində iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonim fenolyat (SB5) kompleksinin iştirakında alınmış oliqomer məhsulun tərkibində Zr/Al molyar nisbətini artırılması aşağı molekullu olefinlərin çıxımının artmasına səbəb olur. Belə ki, alüminiumun sirkoniuma olan mol nisbəti Al/Zr=20 – dən Al/Zr=80 – nə qədər artırıldıqda alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub> – un miqdarı 5,6% - dən 36,5% - ə qədər artır. SB5 – in iştirakında Zr/Al=1/80 mol nisbətində alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> olefinlərin miqdarı 94,3 % təşkil edir. SB5 sirkonium kompleksi iştirakında Zr/Al=1/20 mol nisbətində C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> fraksiyasının miqdarı 85,2% olduğu halda bu nisbət 1:80-nə kimi artırılması fraksiyanın çıxımını 57,8 - ə qədər azalmasına səbəb olur.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun aktivliyi və oliqomer məhsulun tərkibi sokatalizator kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşməsinin tərkibindən də asılıdır. Cədvəl 11-də SB1 kompleksinin müxtəlif alüminium üzvi birləşmələri C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al və onların

müxtəlif mol nisbətlərində qarşılıqlı təsirində alınan kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 11. Müxtəlif alüminium üzvi birləşmələri və SB1 sirkonium kompleksinin qarşılıqlı təsirində əmələ gələn kompleks katalitik sistemin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (SB 1– in miqdarı – 0,42 mmol, reaksiya mühiti- 50 ml toluol, temperatur – 90<sup>0</sup>C)

| № | Alüminium üzvi birləşmələr  | Al birləşməsi, mmol | $P_{C_2H_4}$ , MPa | Katalizatorun aktivliyi, q oligomer/ q Zr s | Oliqomer məhsulun paylanması, % |                |                                 |                  |
|---|---|---------------------|--------------------|---|---------------------------------|----------------|---------------------------------|------------------|
|   |   |                     |                    |   | C <sub>4</sub>                  | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> –C <sub>18</sub> | C <sub>20+</sub> |
| 1 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> AlCl <sub>2</sub>   | 21                  | 2,5                | 378   | 3,5                             | 9,8            | 26,7                            | 60               |
| 2 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl  | 16                  | 2,5                | 1438  | 15,2                            | 22,1           | 59,8                            | -                |
| 3 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>   | 17                  | 2,5                | 420   | 41,3                            | 15,8           | 35,8                            | 7,1              |
| 4 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al  | 12                  | 2,0                | 91000                                       | P o l i m e r                   |                |                                 |                  |
| 5 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al | 7+2                 | 2,5                | 2000  | 13,4                            | 54,2           | 32,4                            | —                |
| 6 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al | 7+5                 | 2,0                | 523   | 9,6                             | 22,12          | 68,28                           | —                |
| 7 | (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> +(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al | 2+5                 | 2,0                | 72000                                       | P o l i m e r                   |                |                                 |                  |

Cədvəl 11-dən görüldüyü kimi, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>AlCl<sub>2</sub> iştirakında alınan oliqomer məhsulun 60% - i 350<sup>0</sup>C – dən yüksək temperaturda qaynayan, orta molekulyar kütləsi 317–390 olan yağ fraksiyasından ibarətdir. (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub> iştirakında alınan məhsullar isə əsasən C<sub>4</sub>–C<sub>18</sub> oliqomerlərindən ibarətdir. Sokatalizator kimi (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al iştirakında isə reaksiya məhsulu bərk polietilendir. Görüldüyü kimi, katalitik sistemə sokatalizator kimi əlavə olunan alüminium üzvi birləşmələr oliqomer məhsulun paylanmasından başqa katalizatorun aktivliyinə də təsir göstərir. Et<sub>3</sub>Al iştirakında katalizator ən yüksək aktivlik göstərərək 91 kq polimer /q Zr·saat təşkil edir.

Fərdi alüminium üzvi birləşmələrindən başqa SB1 sirkonium kompleksi iştirakında Et<sub>3</sub>Al ilə Et<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>–in müxtəlif molyar nisbətlərində qarşılıqlı təsirdən hazırlanmış katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir. Cədvəl 11-dən görüldüyü kimi, SB1 kompleksi və trietilalüminiumun etilalüminiumseskvixloridlə 2:7 mol nisbətində qarşılıqlı təsirdən hazırlanmış kompleks katalitik sistemin iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C<sub>4</sub> və C<sub>6</sub> olefinlərdən ibarətdir. Bu şəraitdə alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub> və C<sub>6</sub>–nın çıxımı müvafiq olaraq 13,4% və 54,2% təşkil edir. Qarışıqda trietilalüminiumun mol nisbətinin artırılması (5 mmol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al:7 mmol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>Cl<sub>3</sub>) C<sub>8</sub>–C<sub>18</sub> fraksiyasının miqdarının çoxalmasına səbəb olur. Alınan oliqomer məhsulda 68,28 % çıxımla alınan C<sub>8</sub> – C<sub>18</sub> fraksiyasında C<sub>8</sub> – in miqdarı 44,4 % təşkil edir (təc №6). Bu zaman C<sub>4</sub> və C<sub>6</sub> –nin miqdarı nisbətən azalaraq müvafiq olaraq 9,6% və 22,12% təşkil edir. Eyni zamanda cədvəldən görüldüyü kimi, sistemə trietilalüminiumun daxil edilməsi və qarışıqda miqdarının artırılması katalizatorun aktivliyinin kəskin şəkildə artmasına və əsasən yüksək molekulyar kütləli polimerin alınmasına gətirib çıxardır (təc. №4 və 7).

Tərkibində amino- və iminohidroxlid əvəzedicilər saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium fenolyat əsaslı kompleks katalitik sistemlərin etilenin oliqomerləşmə prosesində aktivliklərinin və stabilliklərinin saxlanması və onların alınan oliqomer məhsuldan asanlıqla–sadə dekantasiya yolu ilə ayrılmasının

mümkünlüyü bu katalizatorları etilenin oliqomerləşmə prosesində təkrar istifadə etməyə imkan verir. Sintez olunmuş sirkonium komplekslərinin iştirakında eyni şəraitdə və eyni katalizatorun iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi bir neçə dəfə təkrar olunmuşdur. SB1 və SB5 sirkonium komplekslərinin eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşməsi prosesinin 3 tsiklində təkrar istifadə edilməsi zamanı alınmış nəticələr cədvəl 12 – də verilmişdir. Alınan oliqomer məhsul sadə dekantasiya yolu ilə katalizatorundan ayrıldıqdan sonra avtoklavda qalan katalizatorun üzərinə lazım olan miqdarda həlledici və aktivator kimi istifadə olunan  $(C_2H_5)_2AlCl$  əlavə olunaraq etilenin oliqomerləşməsi prosesi təkrar aparılmışdır. Cədvəldən görüldüyü kimi etilenin oliqomerləşməsinin 3 tsiklində təkrar istifadə olunan SB1 və SB5 sirkonium komplekslərinin katalitik aktivlikləri çox az miqdarda dəyişmişdir. Belə ki, SB1 və SB5 kompleksləri iştirakında katalizatorun aktivliyi etilenin oliqomerləşməsinin 3 tsiklində, müvafiq olaraq,  $1438 \div 1312$  q oliqomer/q Zr·saat və  $2117 \div 2065$  q oliqomer/q Zr·saat intervalında dəyişmişdir.

Etilenin oliqomerləşməsində təkrar istifadə olunan SB1 və SB5 sirkonium komplekslərinin iştirakında alınan oliqomer məhsulun MKP–sı cədvəldən görüldüyü kimi, tsikldən asılı olaraq az miqdarda dəyişir. Belə ki, SB1 iştirakında  $C_4$ –ün miqdarı oliqomerləşmə prosesinin 3– cü tsiklində 15,8% - dən 18,4% - ə qədər artmış,  $C_6$ - $C_{18}$  oliqomerlərin isə paylanmasında çox az dəyişiklik müşahidə olunur.

Cədvəl 12. SB1 və SB2 komplekslərindən və  $(C_2H_5)_2AlCl$  – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşmə prosesinin nəticələri (reaksiya şəraiti: 0,42 mmol sirkonium kompleksi (SB1 və SB5), reaksiya vaxtı-30 dəq, Zr:Al=1:35 mol nisbəti, etilen təzyiqi 2,5 MPa, həlledici- 50 ml toluol)

| № | Sirkonium kompleksləri | Katalizatorun aktivliyi<br>q oliqomer/q Zr saat | Oliqomer məhsulun paylanması % |       |       |          |                     |           |
|---|------------------------|---|--------------------------------|-------|-------|----------|---------------------|-----------|
|   |                        |   | $C_4$                          | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}$ - $C_{18}$ | $C_{20+}$ |
| 1 | SB1                    | 1438  | 15,8                           | 27,5  | 25,8  | 16,2     | 15,3                | -         |
| 2 | SB1                    | 1386  | 17,1                           | 26,8  | 24,8  | 17,1     | 14,2                | -         |
| 3 | SB1                    | 1312  | 18,4                           | 28,2  | 24,6  | 16,5     | 12,3                | -         |
| 4 | SB5                    | 2177  | 6,8                            | 29,2  | 26,1  | 25,2     | 12,7                | -         |
| 5 | SB5                    | 2100  | 8,9                            | 28,6  | 25,8  | 24,7     | 12                  | -         |
| 6 | SB5                    | 2065  | 11                             | 28,2  | 25,2  | 23,9     | 11,7                | -         |

Həmçinin tərkibində iminohidroxlid əvəzedicisi olan SB5 kompleksinin iştirakında da alınmış oliqomer məhsulun tərkibində  $C_4$ –ün miqdarı 6,8% - dən 11% - ə qədər artmış  $C_6$ - $C_{18}$  oliqomerlərin isə paylanmasında demək olar ki, heç bir dəyişiklik müşahidə olunmur. Beləliklə müəyyən edilmişdir ki, katalitik kompleksin etilenin oliqomerləşməsi prosesində təkrar istifadəsi zamanı alınan oliqomer məhsul əsasən xətti  $\alpha$  – olefinlərdən ibarətdir.

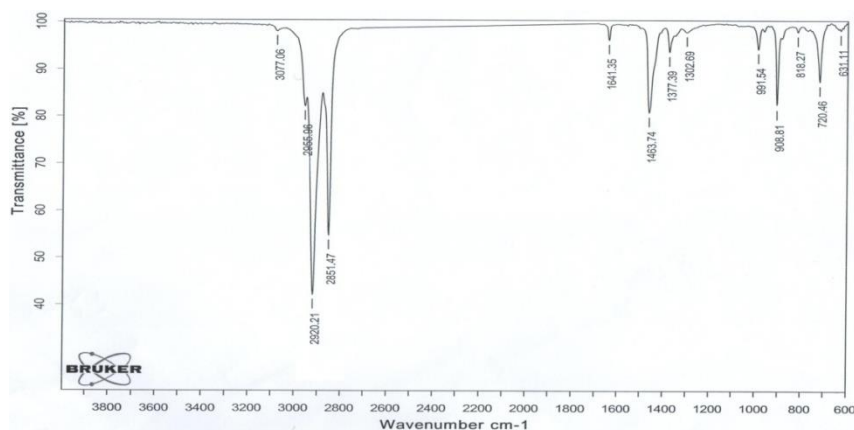
TNT-nin 160-180 °C 5 mm Hg. st. qaynayan fraksiyası əsasında sintez olunmuş sirkonil naftenat iştirakında sokatalizator kimi  $Et_3Al$  ilə  $Et_3Al_2Cl_3$  müxtəlif mol nisbətində istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 13-də verilmişdir.



Cədvəl 13.  $(C_2H_5)_3Al/(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$  mol nisbətinin katalizatorun aktivliyinə və etilenin oliqomer məhsulunun paylanmasına təsiri.

| № | $(C_2H_5)_3Al/$<br>$(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$<br>mmol | Al:Zr<br>(mol<br>nisbəti) | Temperat<br>ur,<br>°C | $P_{atm}$ | Həllədi<br>ci | Rekasiya<br>müddəti,<br>dəq. | Kat.<br>Aktivliyi<br>(q/q Zr<br>saat) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |       |       |          |                 |           |             |
|---|---|---------------------------|-----------------------|-----------|---------------|------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------|-------|----------|-----------------|-----------|-------------|
|   |   |                           |                       |           |               |                              |                                       | $C_4$                      | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}-C_{18}$ | $C_{20+}$ | polime<br>r |
| 1 | 7,3/4,4   | 47                        | 90                    | 30        | ksilol        | 60                           | 1757                                  | 15,7                       | 30    | 12    | 21       | 13,7            | 7,4       |             |
| 2 | 3,7/4,4   | 34                        | 90                    | 25        | -             | 60                           | 1502                                  | 15,4                       | 25,6  | 15,4  | 7,1      | 32,7            | 3,8       |             |
| 3 | 1,8/4,4   | 29                        | 90                    | 30        | -             | 60                           | 2369                                  | 9,7                        | 17,3  | 13,2  | 17,3     | 29,3            | 13,2      |             |
| 4 | 0,7/4,4   | 26                        | 90                    | 30        | -             | 60                           | 1791                                  | 6,5                        | 14,1  | 16,5  | 14,5     | 21              | 27,4      |             |
| 5 | -/7,9   | 1:20                      | 90                    | 27        | -             | 60                           | 1676                                  | 27,7                       | 18,9  | 16,2  | 21,2     | 16              | -         |             |
| 6 | 8,2 / -   | 1:100                     | 90                    | 14,5      | -             | 5                            | 26,39 kq                              | —                          | —     | —     | —        | —               | 100       |             |

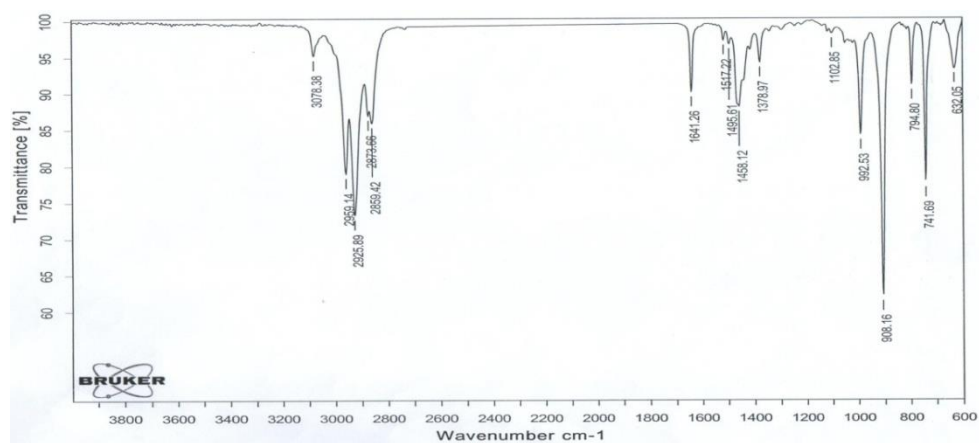
Cədvəl 13-dən göründüyü kimi qarışıqda  $Et_3Al$ -ün miqdarının azalması alınan məhsulda polimerin miqdarını 0,1%-ə qədər azalmasına səbəb olur. Sokatalizator kimi istifadə olunan  $Et_3Al / Et_3Al_2Cl_3 = 0,7/4,4$  mmol nisbətində alınan oliqomer məhsulun tərkibində polimer kimyasında makromonomer kimi istifadə olunan xətti quruluşlu sonda ikiqat rabitə saxlayan yüksək molekullu oliqomerlərin miqdarı 27,4 % təşkil edir. Bu fraksiyanın İQ spektri şəkil 15-də verilmişdir.



Şəkil 15. 350 °C-dən yuxarı temperaturda qaynayan oliqomer məhsulun İQ-spektri.

Şəkildən göründüyü kimi alınan yüksək molekullu oliqomer fraksiyası xətti quruluşa malik olub, tərkibində alkil zəncirinin  $-CH_2-$  qrupunun C-H rabitəsinin  $2920\text{ cm}^{-1}$ ,  $2851\text{ cm}^{-1}$  valent və  $1462\text{ cm}^{-1}$  deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqları yüksək intensivlikdə müşahidə olunur. Həmçinin, göstərilən şəraitdə alınan oliqomer məhsulun 42-95 °C temperaturda qaynayan fraksiyasının İQ-spektri də şəkil 16-da verilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi fraksiya əsasən  $\alpha$ -olefinlər  $908\text{ cm}^{-1}$  və  $992\text{ cm}^{-1}$  vinil qrupunun C-H rabitəsinin deformasiya və  $1641\text{ cm}^{-1}$  C=C rabitəsinin valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları mövcuddur.





Şəkil 16. 42-92 °C temperaturda qaynayan oliqomer məhsulun İQ-spektri.

Təbii neft turşusunun 160-180 °C 5 mm Hg. st. qaynayan fraksiyası əsasında sintez olunmuş sirkonil naftenat iştirakında sokatalizator kimi  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  iştirakında, modifikator kimi təbii neft turşusundan  $\text{M}:\text{Zr}=0,5:1$  mol nisbətində istifadə etməklə etilenin oliqomerləşməsi prosesi 70-140 °C temperaturda tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 14-də verilmişdir.

Cədvəl 14.  $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3 + \text{ZrO}(\text{RCOO})_2 + \text{RCOOH}$  (M) katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomer məhsulunun tərkibinin temperaturdan asılılığı.

| № | Al:Zr<br>(mol<br>nisbəti) | Modifika<br>tor (M)<br>M:Zr,<br>mol | Tem<br>pera<br>tur, <sup>o</sup><br>C | P <sub>atm</sub> | Həll<br>edic<br>i | Reak<br>siya<br>müd<br>dəti,<br>dəq. | kat.<br>aktivliyi<br>(q<br>oliqome<br>r/q Zr s <sup>-1</sup> ) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |                |                |                                  |                  |
|---|---------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------|------------------|-------------------|--------------------------------------|--|----------------------------|----------------|----------------|----------------------------------|------------------|
|   |                           |                                     |                                       |                  |                   |                                      |  | C <sub>4</sub>             | C <sub>6</sub> | C <sub>8</sub> | C <sub>10</sub> -C <sub>18</sub> | C <sub>20+</sub> |
| 1 | 20:1                      | 1:0,5                               | 70                                    | 30               | ksil<br>ol        | 90                                   | 809  | 63,04                      | 19             | 14,2           | 3,76                             | —                |
| 2 | 20:1                      | 1:0,5                               | 90                                    | 30               | -                 | 60                                   | 1763   | 26,6                       | 24,<br>9       | 21,2           | 16,4                             | 10,9             |
| 3 | 20:1                      | 1:0,5                               | 120                                   | 29               | -                 | 35                                   | 3815   | 15,8                       | 19,<br>3       | 20             | 36,7                             | 8,2              |
| 4 | 20:1                      | 1:0,5                               | 140                                   | 30               | -                 | 35                                   | 3988   | 10,7                       | 14,<br>5       | 18,4           | 43,5                             | 11,6             |

Cədvəldən göründüyü kimi reaksiya temperaturunun 70°C-dən 140°C-yə qədər kimi artırılması alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub>-ün miqdarının 63,04%-dən 10,7 %-ə qədər azalmasına gətirib çıxardır. Bu zaman C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> fraksiyasının miqdarı 43,5 % təşkil edir. 70°C temperaturda alınan oliqomer məhsulda C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fraksiyasının 96,2 % təşkil edir. Reaksiya temperaturunun 70°C-dən 140°C-yə qədər kimi artırılması katalizatorun aktivliyinin 809 q oliqomer/ g Zr· saat –dan 3988 q oliqomer/g Zr·saata kimi artırılmasına səbəb olur.

Göstərilmiş katalitik sistem iştirakında sokatalizator kimi  $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$  –dən istifadə etməklə Al/Zr = 1:(8÷30) mol nisbətində 90 °C reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuş və alınmış nəticələr cədvəl 15-də verilmişdir.

Cədvəl 15.  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3/ZrO(RCOO)_2$  mol nisbətinin katalizatorun aktivliyinə və etilenin oliqomer məhsulunun tərkibinə təsiri.

| № | Al:Zr<br>(mol nisbəti) | Temperatu<br>$r, ^\circ C$ | $P_{atm}$ | Həllədic<br>i | Reaksiya müddəti,<br>dəq. | kat. aktivliyi<br>(q oliqomer/q<br>$Zr s^{-1}$ ) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |       |       |                 |           |
|---|------------------------|----------------------------|-----------|---------------|---------------------------|--|----------------------------|-------|-------|-----------------|-----------|
|   |                        |                            |           |               |                           |  | $C_4$                      | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}-C_{18}$ | $C_{20+}$ |
| 1 | 8:1                    | 90                         | 30        | Toluol        | 75                        | 2660   | 18.0                       | 23.3  | 16.8  | 32.2            | 10.0      |
| 2 | 10:1                   | 90                         | 25        | -             | 80                        | 2030   | 12,7                       | 28,0  | 21,4  | 27,6            | 10,3      |
| 3 | 20:1                   | 90                         | 27        | -             | 60                        | 3546   | 13,2                       | 25,8  | 16,6  | 33,8            | 10,5      |
| 4 | 30:1                   | 90                         | 37        | -             | 15                        | 4705   | 10.7                       | 26.5  | 14.4  | 37.9            | 10.5      |

Cədvəldən görüldüyü kimi Al:Zr mol nisbətinin Al:Zr=1:30-a kimi artırılması katalizatorun aktivliyini 2660 q oliqomer/ g Zr·saat –dan 4705 q oliqomer/g Zr·saata kimi artırılmasına gətirib çıxarır. Eyni zamanda alınmış üzvi birləşmənin miqdarının artırılması qarışıqda  $C_4$  –ün miqdarını 18 %-dən 10,7 %-ə qədər azalmasına,  $C_{10}-C_{18}$  fraksiyasının isə 32,2 %-dən 37,9 %-ə qədər azalmasına səbəb olur.

Etilenin xətti  $\alpha$ -olefinlərin dar fraksiyalarına, həmçinin yağ fraksiyalarına selektiv oliqomerləşməsinə iri həcmli laboratoriya təcrübi sınaq qurğusunda həyata keçirmək üçün layihənin rəhbəri, k.e.d. F.Ə.Nəsirov 23 fevral-25 mart tarixində Türkiyənin Petkim Firmasının (SOCAR Firması) Elmi-Tədqiqat Mərkəzində (ArGe) olmuşdur. Şirkətin Baş direktorunun müavini Kənan Mirzəyevlə görüşdükdən sonra ArGe-nin müdiri, Ph.D Ayhan Ezdeşirlə təcrübələrin aparılmasının planı nəzərdən keçirilmiş və müvafiq qurğunun təcrübələr üçün ayrılmasına dair göstəriş verilmişdir. Qurğunun rəsmi şəkil 17-də verilmişdir.



Şəkil 17. Petkim Firmasının ArGe-sində: soldan sağa - ArGe müdiri, Ph.D. A.Ezdeşir, k.e.d. F.Nəsirov, Muammer Karahan, Ali Akpunar. Sağda təcrübələrin aparılması üçün istifadə edilən pilot qurğusu.

F.Nəsirovun və Ayhan Ezdeşirin bilavasitə rəhbərliyi ilə ArGe-nin təcrübəli işçiləri Muammer Karahan və Ali Akpunar tərəfindən müvafiq təcrübələr müvəffəqiyyətlə həyata keçirilmiş və əldə olunan nəticələr cədvəl 16-da verilmişdir. Cədvəl 16-dan görüldüyü kimi, ArGe-nin pilot qurğusunda əldə edilən elmi nəticələr tamamilə laboratoriya şəraitində alınmış nəticələri təsdiqləyir. Belə ki, Ni-ditiofosfatlar və  $(C_2H_5)_2AlCl$  iştirakında etilenin 50-90 atm təzyiqində,  $100^\circ C$ -də, 90 dəq müddətində 55.0-67.0% çıxımla və 950-1200 q oliqomer/q Ni·saat məhsuldarlıqla  $C_4-C_{20}$  oliqomer qarışığı alınır. SB1-SB5 Zr-

kompleksləri və  $(C_2H_5)_2AlCl$  iştirakında da eyni şəraitdə oxşar nəticələr əldə olunmuşdur. Bu zaman 70.0-89.0% çıxımla və 800-2500 q oliqomer/q Zr-saat məhsuldarlıqla  $C_4-C_{20}$  oliqomer qarışığı alınır.

Pilot qurğusunda və laboratoriya şəraitində aparılan təcrübələrdən əldə olunan elmi nəticələrin üst-üstə düşməsi sənayedə tətbiq üçün tövsiyələrin verilməsini mümkün edir.

Cədvəl 16. Zr-kompleksləri və  $(C_2H_5)_2AlCl$  iştirakında etilenin təcrübi sınaq qurğusunda oliqomerləşməsinin nəticələri. Həlləddici-toluol; Al:Me=100:1; T=100°C; reaksiya müddəti- $\tau=90$  dəq.

| SB və Ni-ditiofosfat | $P_{atm}$ | Oliqomerin çıxımı, % | Kat. aktivliyi (q oliqomer/q Me·saat) | Oliqomer tərkibi (% kütlə) |       |       |          |                 |           |
|----------------------|-----------|----------------------|---------------------------------------|----------------------------|-------|-------|----------|-----------------|-----------|
|                      |           |                      |                                       | $C_4$                      | $C_6$ | $C_8$ | $C_{10}$ | $C_{12}-C_{18}$ | $C_{20+}$ |
| DEDTF-Ni             | 50        | 55,0                 | 950                                   | 12,0                       | 20,0  | 23,0  | 20,0     | 15,0            | 10,0      |
| DFDTF-Ni             | 75        | 64,0                 | 1080                                  | 9,0                        | 25,0  | 20,0  | 22,0     | 10,0            | 14,0      |
| TBDTF-Ni             | 90        | 67,0                 | 1200                                  | 10,0                       | 17,0  | 30,0  | 15,0     | 16,0            | 12,0      |
| SB1                  | 55        | 82,0                 | 2500                                  | 10,0                       | 25,0  | 21,0  | 18,0     | 20,0            | 6,0       |
| SB2                  | 70        | 75,0                 | 1100                                  | 13,0                       | 22,0  | 24,0  | 19,0     | 18,0            | 4,0       |
| SB3                  | 70        | 70,0                 | 800                                   | 9,0                        | 20,0  | 26,0  | 15,0     | 20,0            | 10,0      |
| SB4                  | 90        | 80,0                 | 1050                                  | 9,0                        | 21,0  | 25,0  | 19,0     | 18,0            | 8,0       |
| SB5                  | 90        | 89,0                 | 960                                   | 10,0                       | 20,0  | 24,0  | 20,0     | 16,0            | 10,0      |

### 3. Yağ fraksiyasının molekül kütlə paylanmasının tədqiqi

Heterogenləşdirilmiş “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium kompleksləri və  $EtAlCl_2$ -dən ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının molekül kütlə paylanmaları yüksək effektiv eksklüzyon xromatoqrafiya vasitəsi ilə analiz edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 17 və şəkil 18-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, modifikasiya olunmuş və modifikasiya olunmamış SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış, 350°C-dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyalarının orta çəki molekül kütləsi ( $M_w$ ) 423–484, orta ədədi molekül kütləsi ( $M_n$ ) isə 307–390 intervalında dəyişir. Katalitik sistemlərə  $\pi$ -elektronodonor modifikatorun əlavə olunması molekül kütləsinin nisbətən artmasına səbəb olur. Modifikasiya olunmamış SB1 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış yağ fraksiyasının  $M_w$  və  $M_n$ -ni müvafiq olaraq 430 və 317-yə bərabər olur. Eyni katalitik sistemə modifikatorun əlavə olunması  $M_w$  və  $M_n$ -nin müvafiq olaraq 479 və 390-a kimi artmasına səbəb olur.

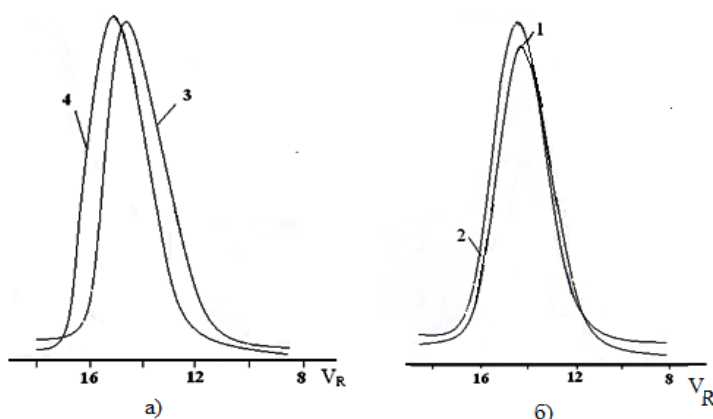
Məlumdur ki, oliqomer və polimer məhsulların, o cümlədən yağ fraksiyalarının alınmasında polidisperslik dərəcəsinin aşağı olması vacib amillərdən biridir. Dar MKP – na malik yağ fraksiyaları tələb olunan termiki xassələrə daha yaxşı cavab verir. Cədvəl 17-dən də görüldüyü kimi,

heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyaları dar MKP-na malik olub polidisperslik dərəcəsi katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq 1,17–1,36 arasında dəyişir.

Cədvəl 17. SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqmerləşməsi yolu ilə alınmış yağ fraksiyalarının göstəriciləri (reaksiyanın temperaturu 90°C, həlledici – 50 ml, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, təzyiq 2,5MPa)

| Sirkonium birləşməsi | Mw  | Mn  | Mw/ Mn | Yağ fraksiyalarının orta molekulunda ikiqat rabitənin miqdarı, % |
|----------------------|-----|-----|--------|--|
| SB1                  | 430 | 317 | 1,36   | 10,13  |
| SB1m                 | 479 | 390 | 1,23   | 16,01  |
| SB2                  | 445 | 380 | 1,17   | 14,4   |
| SB3                  | 423 | 336 | 1,26   | 13,32  |
| SB3m                 | 484 | 372 | 1,3    | 14,93  |

Qeyd: SB1m və SB3m katalitik sistemlərində Zr/Al=1/5 mol nisbətində  $\pi$ -elektrodonor modifikator kimi duroidan istifadə olunmuşdur.



Şəkil 18. SB1(1), SB1m(2), SB3(3) və SB3m(4) iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının ekskluziv xromatoqramları

Həmçinin cədvəl 17-də  $^1\text{H}$  NMR spektrlərinə əsasən yağ fraksiyalarının orta molekulunda ikiqat rabitəyə aid protonların faizlə miqdarı verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, alınmış yağ fraksiyaların  $^1\text{H}$  NMR spektrlərinə əsasən tapılmış protonların sayı nəzəri olaraq hesablanmış protonların sayından azdır. Buna əsasən demək olar ki, alınmış oliqomer məhsulda doymamışlıq ya çox azdır, yaxud da alınmış yağ fraksiyaların molekulunun xeyli hissəsi oliqoalkilnaften quruluşundadır.

#### 4. Polietilen və efir yağları əsasında kompozisiya yağları

Məlumdur ki, sintetik sürtkü yağları mexaniki qurğularda (maşınlarda, cihazlarda, hərbi və mülki texnikalarda) istifadə olunur və geniş tətbiq sahələrinə malikdir. Karbon turşularının mürəkkəb efirləri kimyəvi birləşmələrin perspektiv siniflərindən biri olub, sintetik yağlar kimi geniş tətbiq olunur. Onlar həm təmiz halda, həm də sürtkü kompozisiyalarının tərkibində istifadə olunur. Eyni zamanda efir yağları mineral və sintetik karbohidrogen yağları ilə yaxşı uyğunlaşır. Onlar yaxşı özlülük temperatur

xassələrinə, aşağı donma temperaturuna və yüksək termooksidləşmə stabilliyinə, az uçuculuğa, aşağı temperaturda özlülyə malik olub müasir dövrdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu üstünlüklər də onların nisbətən sərt şəraitdə istismarına imkan verir. Həmçinin poliolefin yağları yaxşı özlülük temperatur xassələrinə malik olmaqla yanaşı az polyar olub, aşqarlarda az həll olur və sintetik efir yağlarından nisbətən ucuzdur. Qeyd olunanlara əsaslanaraq bu yağlar əsasında yüksək istismar xassələrinə malik kompozisiyalar almaq olur. Bu məqsədlə SB1 sirkonium kompleksi və  $(C_2H_5)AlCl_2$  – dən ibarət katalitik sistem iştirakında alınmış polietilen yağ fraksiyasına 5, 10, 30% alkenilkəhraba turşusunun dioktil efiri əlavə edilərək yağ kompozisiyaları hazırlanmış və özlülük temperatur xassələri öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr cədvəl 18-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, SB1 sirkonium kompleksi və  $(C_2H_5)AlCl_2$  iştirakında alınmış polietilen yağ fraksiyasının 40 və 100 °C – də kinematik özlülükləri müvafiq olaraq 125,92 və 13,06 mm<sup>2</sup>/s, özlülük indeksi isə 62 - yə bərabərdir. Alınmış bu polietilen yağ fraksiyasına 5% efir yağı əlavə etdikdə alınan yağ kompozisiyasının 40 və 100 °C – də özlülükləri müvafiq olaraq 105,47 və 11,64 mm<sup>2</sup>/s, özlülük indeksi isə isə 98 – ə bərabər olur. Polietilen yağ fraksiyasına 10 və 30% efir yağının əlavə olunması ilə hazırlanmış yağ kompozisiyaların özlülük indeksləri müvafiq olaraq 106 və 118 - ə kimi artmışdır. Polietilen yağ fraksiyasına 30% efir yağı əlavə olunduqda alınmış kompozisiyanın 40 və 100°C–də kinematik özlülyü müvafiq olaraq 52,08 və 7,85 mm<sup>2</sup>/s təşkil edir.

Cədvəl 18. SB1 sirkonium kompleksi və  $(C_2H_5)AlCl_2$  – dən ibarət katalitik sistem iştirakında alınmış polietilen yağ fraksiyasının (POY) alkenilkəhraba turşusunun dioktil efiri (VD) ilə kompozisiyaları.

| POY : VD, % | Özlülük, mm <sup>2</sup> /s |        |          | Öİ  | Temperatur, °C |        |
|-------------|-----------------------------|--------|----------|-----|----------------|--------|
|             | 100                         | 40     | -20      |     | donma          | Alışma |
| 100 : 0     | 13,06                       | 125,92 | -        | 62  | -12            | 190    |
| 0 : 100     | 3,28                        | 9,22   | 1739,04  | 277 | -56            | 218    |
| 95 : 5      | 11,64                       | 105,47 | 19720,96 | 98  | -14            | 192    |
| 90 : 10     | 11,03                       | 91,32  | 12110,7  | 106 | -28            | 196    |
| 70 : 30     | 7,85                        | 52,08  | 4547,84  | 118 | -35            | 202    |

Həmçinin alınmış polietilen yağ fraksiyasına yuxarıda qeyd olunan miqdarda efir yağının əlavə olunması alınmış yağ kompozisiyaların donma və alışma temperaturlarına da müsbət təsir göstərmişdir. Belə ki, polietilen yağ fraksiyasının donma temperaturu -12°C olduğu halda ona 5, 10 və 30% efir yağının əlavə olunması alınan yağ fraksiyasının donma temperaturunu müvafiq olaraq minus 4°C, minus 28°C və minus 35°C–yə salır.

## 5. Nəticələr

Etilenin selektiv olaraq yağ fraksiyalarına polimerləşməsi sahəsində çap olunan ədəbiyyat və patent materialları toplanaraq, analiz edilmiş və aparılacaq tədqiqatların elmi istiqamətləri müəyyən olunmuşdur.

Etilenin selektiv oliqomerləşməsi üçün Tsiqler-Natta tip katalizatorlar və liqandlar seçilmiş, yüksək aktivliyə və selektivliyə malik yeni metalkompleks birləşmələr sintez edilmişdir. Bu

metalkomplekslər və alüminium üzvi birləşmələr əsasında etilenin selektiv oliqomerləşməsi yolu ilə xətti  $\alpha$ -olefinlərin dar  $C_4$ - $C_8$ ,  $C_6$ - $C_{10}$ ,  $C_8$ - $C_{18}$  fraksiyalarının və həmçinin, etilenin birbaşa oliqomerləşməsi ilə yüksək özlülük indeksli polietilen yağlarının alınmasını təmin edən metalkompleks katalitik sistemlər işlənib hazırlanmışdır.

Etilenin dar fraksiyalara selektiv oliqomerləşməsini təmin edən yüksək effektivliyə malik ion maye tərkibli heterogenləşdirilmiş Zr-tərkibli metal kompleks katalizatorlar işlənib hazırlanmış və sınaqdan çıxarılmışdır. Göstərilmişdir ki, oliqomerləşmə prosesinin ikifazlı sistemdə aparılması katalizator komponenti olan metal üzvi birləşməsini reaksiya məhsulundan ayırmağa və təkrar prosesdə istifadə etməyə imkan verir. Bu katalizatorlar iştirakı ilə əldə olunan etilenin oliqomerləşmə məhsulunun əsasən tərkibində praktiki olaraq ikiqat rəbitə olmayan oliqoetilen fraksiyasından ibarət olması müəyyən edilmişdir. Reaksiya şəraitində katalizatorun 1500-4500 q oliqomer/q Zr-saat aktivliyində (mövcud katalizatorların aktivliyindən 2-10 dəfə yüksək), 40 və 100<sup>0</sup>C- də kinematik özlülükləri müvafiq olaraq 125,92 və 13,06 mm<sup>2</sup>/s, özlülük indeksi isə 62 olan yağ fraksiyalarə alınmışdır

## 6. İstifadə olunmuş ədəbiyyatlar

1. K.Zeigler, H.G.Gellert, E.Holzcamp, G.Wilke, E.W.Duck and W.R.Kroll. Organoaluminum Compounds/Ed. by A. F. Zhigach (Inostrannaya Literatura, Moscow, 1962), p. 215 [in Russian]
2. J. Ewers. Angew.Chem78 (1), 593 (1966).
3. J. Chauven. Bull. Soc. Chim. Fr., No.10, 3223 (1966)
4. V. Sh. Feldblyum, N.V. Obeshchalova, A.I.Leshcheva. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 172 (1), 111 (1967).
5. Pierre-Alain Breuil, Lionel Magna, Helene Olivier-Bourbigou. Role of Homogeneous Catalysis in  $\alpha$ -Olefins: Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes. Catalysis Letters, Springer Verlag, 2015, 145, pp.173-192.
6. Speiser F, Braunstein P, Saussine K. Catalytic ethylene dimerization and oligomerization: recent developments with nickel complexes containing P,N-chelating ligand. Ace Chem.Res., 2005, 38:784-793.
7. David S. McGuinness. Olefin Oligomerization via Metallacycles: Dimerization, Trimerization, Tetramerization, and Beyond//American Chemical Society Chem. Rev., 2011, 111 (3), pp 2321–2341
8. Al-Jarallah A.M., Anabtawi J.A., Siddiqui M.A.B., Aitani A.M., Al-Sa'doun A.W. Ethylene dimerization and oligomerization to butene-1 and linear  $\alpha$ -olefins: A review of catalytic systems and processes// Cat Today 1992, 14:1-124.
9. Mei W., Hongjun Z., Kun Jin., Dong Dai., Licheng Sun. Ethylene oligomerization by salen-type zirconium complexes to low-carbon linear  $\alpha$ -olefins. Journal of Catalysis 2003. V 220. P. 392 -398.
10. Hongjun Z., Mei W., Chengbing M., Bo L., Changneng Ch., Licheng Sun. Preparation and structure of 6 - and 7- coordinate salen - type zirconium complexes and their catalytic properties for oligomerization of ethylene. Journal of Organometallic Chemistry 2005. V 690. P. 3929 - 3936.

11. David J., Kingsley C., Wilhelm K. Zirconium complexes as catalysts for the oligomerization of ethylene: the role of chelate ligands and the Lewis acid cocatalyst in the generation of the active species. *Journal of molecular catalysis, A*, 1999, V 138, pp. 37–52.

12. Yasushi Sh., Yoshikazu N., Yoshie S.,  $ZrCl_4$ -TEA-EASC three-component catalyst for the oligomerization of ethylene: the role of organoaluminum co-catalysts and additives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.187, Issue 2, 2002, pp. 283–294

13. M. Wang, R. Li, M. Qian, X. Yu, R. He The effect of cocatalysts on the oligomerization and cyclization of ethylene catalyzed by zirconocene complexes. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.160, Issue 2, 2000, pp. 337–341

14. M. Wang, D. Dai, H. Zhu, X. Zhang, L. Sun. Effects of the precatalyst structure and the Mg-containing third-component on cyclo-oligomerization of ethane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V 216, Issue 1, 2004, pp. 13–17

15. Пат.2032647 С1 РФ, 1995. Способ получения линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_8$ - $C_{18}$ / Ханметов А.А., Азизов А.Г., Пиралиев А.Г.

16. Ханметов А.А. Олигомеризация этилена в присутствии модифицированных комплексных катализаторов на основе смешаннолигандных карбоксилатохлоридов циркония. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 2007, №1.

17. В.Н.Мельников, П.Е.Матковский, О.А.Сычева, С.П.Черных, П.С.Черкий, В.Н.Белова, Л.Н.Руссиян, М.П.Герасина, Олигомеризация этилена в высшие  $\alpha$ -олефины на цирконийсодержащих катализаторах. *Химия и технология органических продуктов*, 1986, №5, с.26-263

18. В.Н.Мельников, О.А.Сычева, П.Е.Матковский, Т.А.Морева, С.П.Черных, П.С.Черкий, В.Н.Белова, Л.Н.Руссиян. Влияние состава катализатора на скорость и селективность низкотемпературной олигомеризации этилена. *Химия и технология органических продуктов*, 1986, №6, с.323- 325

19. А.С.1820601 СССР, 1992. Способ получения линейных  $\alpha$ -олефинов  $C_8$ - $C_{18}$ / Ханметов А.А., Азизов А.Г., Жуков В.И., Лифанова Е.Б., Пиралиев А.Г.

20. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Ибрагимова М.Д. и др. Полицентровая природа катализаторов олигомеризации этилена на основе карбоксилатов циркониила. *Нефтехимия*, 2007, т.47, №3, с.198-203.

21. В.И.Жуков, Г.В.Валькович, И.Н.Скорик, Ю.М.Петров, Г.П.Белов. Олигомеризация этилена в присутствии каталитической системы  $ZrO(OCOR)_2-(C_2H_5)_2AlCl$ -модификатор//*Нефтехимия*, 2007, т.47, №1, с.52-57.

22. H el ene Olivier-Bourbigou, Lionel Magna, Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions//*Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 182- 183, p.419-437

23. Vasile I., P arvulescu, Christopher Hardacre. Catalysis in Ionic Liquids *Chem.Rev.*, American Chemical Society, 2007, 107 (6), p. 2615–2665.

24. Z. Conrad Zhang, *Catalysis in Ionic Liquids, Advances in Catalysis*, 2006, Vol. 49, pp. 153-237.

25. А.А.Ханметов, Х.Г.Аскерова, Р.В.Алиева, А.Г.Азизов / ионные жидкости в процессах олигомеризации и полимеризации олефинов / Процессы нефтехимии и нефтепереработки 11,4(44). 2010 с.309 - 328
26. М.Д.Хамиев. Олигомеризация этилена в присутствии ионных жидкостей. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 16,4 (64), 2015, с.341 – 354
27. Csaba Fehér, Eszter Kriván, Zoltán Eller, Jenő Hancsók and Rita Skoda-Földes/ The Use of Ionic Liquids in the Oligomerization of Alkenes/INTECH June 18, 2014
28. Ф.А.Насиров, Ф.М.Новрузова, А.М.Асланбейли, А.Г.Азизов/ Ионные жидкости в каталитических процессах превращения олефинов и диенов. Нефтехимия, 2007, 47, №5, с. 339- 348.
29. Н. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan. Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications. Applied Catalysis A: General, V 373, I. 1–2, 31 January 2010, pp. 1–56.
30. Rajni Ratti, Ionic liquids: Synthesis and Applications in Catalysis. Hindawi Publishing Corporation, Advances in Chemistry, 2014, pp.2-16
31. Welton T. Ionic liquid in catalysis. Coordination Chemistry Reviews, 2004, № 248, pp. 2459
32. Chris Hardacre, Vasile Parvulescu Catalysis in Ionic Liquids: From Catalyst Synthesis to Application, 2014, 24 March, 620 p.
33. Wioletta Ochędzan-Siodłak. Ionic Liquids in Biphasic Ethylene Polymerisation, INTECH 2011.
34. P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.) Ionic Liquids in Synthesis. Wiley –VCH 2003, 319 p.
35. Azizov A.H.. Process of petrochemistry and oil refining, 2002, № 2(9), p.6-30.
36. Выгодский Я.С., Лозинская Е.И., Шаплов А.С. Рос.хим.журн.(Ж.Рос.хим.об-ва им. Д.И.Менделеева), 2004, Т. XLVIII, № 6, с. 40.
37. Караханов Э.А., Максимов А.Л. Рос.хим. журн.(Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И.Менделеева), 2008, Т. LII, № 4, с. 125.
38. Алиева Р.В. Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2004, № 1(16), p.26.
39. Chauvin Y, Einloft S, Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt<sub>x</sub>Cl<sub>3-x</sub>, (x=0,1) ionic liquids. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1995, 34, p. 1149-55.
40. R. T. Carlin and R. A. Osteryoung, J. Mol. Catal., 63, 125 (1990).
41. Thiele D, de Souza R. F. The role of aluminum species in biphasic butene dimerization catalyzed by nickel complexes. Journal of Molecular Catalysis A, 2007, 264, p. 293–298.
42. Simon LC, Dupont J, de Souza RF. Two-phase n-butenes dimerization by nickel complexes in molten salt media. Applied Catalysis A, 1998, 175, p. 215-220.
43. Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski CN, Simon LC, de Souza RF. Oligomerization of n-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids. Journal of Catalysis, 1997, 65, 275-278.
44. de Souza RF, Thiele D, Monteiro AL. Effect of phosphine–CS<sub>2</sub> adducts on the nickel catalyzed butenes oligomerization in organochloroaluminate imidazolium ionic liquids. Journal of Catalysis, 2006, 241, 232–234.



45. de Souza RF, Leal BC, de Souza MO, Thiele D. Nickel-catalyzed propylene dimerization in organochloroaluminate ionic liquids: Control of the isomerization reaction. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2007, 272, p. 6–10.

46. Eichmann M, Keim W, Haumann M, Melcher BU, Wasserscheid P. Nickel catalyzed dimerization of propene in chloroaluminate ionic liquids: Detailed kinetic studies in a batch reactor. *Journal of Molecular Catalysis A*, 2009, 314, p. 42–8.

47. Wasserscheid P, Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents—design and application of a continuous loop reactor. *Catalysis Today*, 2001, 66, 309–316.

48. Ellis B, Keim W, Wasserscheid P. Linear dimerisation of but-1-ene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents. *Chemical Communications*, 1999, p. 337–338.

49. V. Lecocq, H. Olivier – Bourbigou. Biphasic Ni-Catalyzed Ethylene Oligomerization in Ionic Liquids. *Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP*, 2007, Vol. 62, No. 6, pp. 761-773.

50. Bernardo – Gusmao Katia, Trevisan Queiroz Luiz, De Souza Roberto F., Leca Francois, Loup Christophe. *Reau Regis.*, 2003, vol. 219, pp. 59-62

51. Chaunvin Y, Einloft S., Olivier. H. *Jnd.Eng.Chem.Res.*, 1995, v 34, p.1149

52. Pei Lixia, Liu Xiamei, Gao Haiyang, Wu Qing. Biphasic oligomerization of ethylene with nickel complexes immobilized in organochloroaluminate ionic liquids. *Applied Organometallic Chemistry*, 2009, V 23, p. 455-459.

53. S. Einloft, F.K. Dietrich, R.F. de Souza, J. Dupont. Selective 2-phase catalytic ethylene dimerization by Ni-II complexes dissolved in organoaluminate ionic liquids. *Polyhedron*, 1996, 19, p. 3257-3259.

54. Y. Chauvin, H. Olivier, C. N. Wyrvalski, L. C. Simon, R. F. de Souza. Oligomerization of n-Butenes Catalyzed by Nickel Complexes Dissolved in Organochloroaluminate Ionic Liquids. *J. Catal.*, 1997, 165, p. 275–278.

55. L. C. Simon, J. Dupont, R. F. de Souza. *J. Mol. Catal.*, 1998, 175, p. 215–220.

56. Peter Wasserscheid, Claus Hilgers, Willi Keim /Ionic liquids—weakly-coordinating solvents for the biphasic ethylene oligomerization to  $\alpha$ -olefins using cationic Ni-complexes/ Pages 83-90

57. Wasserscheid, P; Gordon, CM; Hilgers, C; Muldoon, MJ; Dunkin, IR "Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher  $\alpha$ -olefins with cationic Ni complexes", *CHEM COMMUN*, (13), 2001, pp. 1186-1187

58. S. Meching, L.K. Lohson, L. Wang, M. Brookhardt, *J. Am. Chem. Soc* 120 (1998) 888 - 889

59. I. Brassat, Ph.D. thesis, RWTH Aachen, 1998.

60. I. Brassat, W. Keim, S. Killat, M. Möthraht, P. Mastroilli, C. Nobile, G. J. Suranna, *Mol. Catal. A: Chem.*, 2000, 43, p. 41–58.

61. I. Brassat, U. Englert, W. Keim, D. P. Keitel, S. Killat, G. P. Suranna, R. Wang. *Inorg. Chim. Acta*, 1998, 280, p. 150–162.

62. Matthias Dötterl, Helmut G. Heavy Metal with a Heavy Impact: Olefin Dimerization Reactions in Triphenylbismuth Buffered Chloroaluminate Ionic Liquids. /Chem.Cat.Chem., 2011, Vol. 3, Issue 11, p. 1799–1804, November 18.

63. Goledzinowski M., Birss V.I. Oligomerization of low molecular weight olefins in ambient temperature molten salts. Ind. Eng. Chem. Res., 1993, 32, p. 1795-1797.

64. A. A. K. Abdul-Sada, P.W.Ambler, P.K.G. Hodgson, K.R.Seddon, N. J. Stewart// World Patent, 1995, WO 95/21871.

65. Stenzel O, Brüll R, Wahner UM, Sanderson RD & Raubenheimer H.R. Oligomerization of olefins in a chloroaluminate ionic liquid. J. Mol. Catal. A, 2002, 3770, p. 1-6.

66. Y.Gu, F.Shi, Y.Deng. SO<sub>3</sub>H – functionalized ionic liquids as efficient green and reusable acidic catalyst systems for oligomerization of olefins. Catal.Comm., 2003, 4.

67. Wioletta Ochędzan-Siodłak. Katarzyna Dziubek. Metallocenes and post-metallocenes immobilized on ionic liquid-modified silica as catalysts for polymerization of ethylene. Applied Catalysis A: General, Vol. 484, 2014, p. 134–141.

68. Ke – Ming Song, Hai – Yang Qiao, Feng – Shou Liu, Jin Pan, Li- Hua Guo, Shao – Bo Zai, Qing Wu Ionic liquids – supported Bis (Salicylaldimine) Nickel complexes: Robust and Recyclable catalysts for ethylene oligomerization in biphasic solvent system. J.Catalysis Letters, 2009, v.131, № 3-4, p.566 – 573.

69. Thiele, Daniel; de Souza, Roberto Fernando Oligomerization of Ethylene Catalyzed by Iron and Cobalt in Organoaluminate Dialkylimidazolium Ionic Liquids. Catal.Lett., 2010, 138, p.50 – 55.

70. Thiele, Daniel; de Souza, Roberto Fernando Biphasic ethylene oligomerization using bis(imino)pyridine cobalt complexes in methyl-butylimidazolium organochloroaluminate ionic liquids. Journal of Molecular Catalysis A, Chemical, 2011, 340 (1), p. 83-88.

71. J. T. Dixon, J. J. C. Grove, A. Ranwell// WO 2001038270 A1. Hydrocarbon conversion process (to Sasol Technology (Pty) Ltd, S. Afr.), 2001.

72. Wang Mei, Shi Pengfei, CHEN Yanhui, Jiang Tao. Ethylene oligomerization catalyzed by PNP/Cr(III)/MAO in biphasic systems. CIESC journal, 2014,

73. Olivier, H; Laurent-Gerot, P. Homogeneous and two-phase dimerization of olefins catalyzed by tungsten complexes. The role of imido ligands and Lewis acids. Journal of molecular catalysis – A, 1999, Vol. 148, Issue 1-2, p. 43- 48.