UOT 621.892.28; 678.742

XROM DUZU İLƏ MODİFİKASIYA OLUNMUŞ KATALİTİK KOMPLEKSİN İŞTİRAKI İLƏ HEKSEN-1-İN OLİQOMERLƏŞMƏSİ PROSESİNİN TƏDQIQI

Ş.A.Əlizadə

AMEA Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu

Az 1025, Bakı, Xocalı prospekti, 30

Fax: (+99412) 490-24-76, e-mail: selizade180@gmail.com

Məqalədə alüminium əsaslı katalitik kompleksi xrom duzu ilə in situ rejimdə modifikasiya edilərək oliqomerləşmə proseslərində ilkin katalitik kompleks və digər alüminium tərkibli katalizatorlarla müqayisədə yüksək aktivlik göstərən bimetallik katalitik kompleksin sintezi məsələsinə toxunulmuş, bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesinin qanunauyğunluqları tədqiq olunmuşdur. Prosesə müxtəlif parametrlərin təsiri araşdırılmış, proses üçün optimal şərait təyin olunmuşdur. Oliqomerləşmə məhsullarının tərkibi, bəzi fiziki xassələri fiziki-kimyəvi analiz metodları ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, təyin olunmuş optimal şəraitdə xrom duzu ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi zamanı yüksək çıxım və fiziki-mexaniki göstəricilərə malik polialfaolefin yağları almaq mümkündür.

Açar sözlər: modifikasiya, oliqomerləşmə, katalitik kompleks, heksen-1, polialfaolefin yağları

DOI: 10.32737/2221-8688-2019-3-444-449

Giriş

α -Olefinlər əsasında sintetik yağların sintezi aktual elmi tədqiqat sahələrindən biri olub, olduqca böyük maraq doğurur və əşəğı donma temperaturuna, yüksək termostabilliyə, oksidləşməyə qarşı davamlılığa, az uçuculuğa, koklaşmaya və bircins tərkibə malik olması sayəsində polialfaolefin yağları tədqiqatçıların daim diqqət mərkəzində olmuş və bu gün onlar əsasında yüksək keyfiyyət göstəricilərinə malik müxtəlif çeşidli polialfaolefin yağları istehsal olunur [1-5]. Bu yağların tərkibində kükürlü və metal birləşmələri olmadığından, onlar yüksək antikorroziya xassəsinə malikdir. Eyni zamanda poliefin yağları ilə müqayisədə mineral yağlarla asan qarışdığından, yarımsintetik yağların istehsalında komponent kimi əvəzsizdir [6-13]. Bu baxımdan, α -olefinlərin oliqomerləşməsinin daha perspektiv yollarla həyata keçirilməsi istiqamətində tədqiqatlar

aparılır və göstərilmişdir ki, alüminiumun 1,2-dixloretilə qarşılıqlı təsirdən alınan katalitik kompleks doymamış karbohidrogenlərin oliqomerləşməsi prosesində yüksək aktivlik nümayiş etdirir [14]. Bununla yanaşı, müəyyənləşdirilmişdir ki, alüminium tərkibli katalitik kompleksin müxtəlif d-elementləri ilə modifikasiyası, daha yüksək aktivliyə malik bimetallik katalitik komplekslərin yaradılmasına imkan verir. Bunları nəzərə alaraq α -olefinlərin oliqomerləşmə prosesinin intensivləşdirilməsi, yüksək qaynama temperaturuna malik yağ fraksiyalarının alınması üçün daha selektiv və yüksək aktivliyə malik katalizatorların yaradılması məqsədilə xrom duzu ilə modifikasiya olunmuş katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuşdur.

Eksperimental hissə

Alüminium, dixloretil əsaslı katalitik kompleksi (KTK)Cr (III) xloridi ilə modifikasiya etməklə KTK və digər alüminium tərkibli katalizatorlarla müqayisədə oliqomerləşmə proseslərində daha yüksək aktivlik göstərən bimetallik kompleks sintez edilmişdir. Bimetallik katalitik kompleksin

sintezi reaksiya gedişində ilkin radikalların yaranma anında sistemə xrom duzunun (CrCl_3) daxil edilməsi ilə in situ rejimində aparılmışdır. Sintez prosesinə temperaturun, reaksiya müddətinin, həlledicinin təbiətinin, komponentlərin miqdarının, o cümlədən Al:Cr mol nisbətinin təsiri araşdırılmış, proses

üçün optimal şərait təyin olunmuşdur. Sintez olunmuş katalitik kompleksin tərkibi, strukturu müxtəlif fiziki-kimyəvi analiz üsulları ilə tədqiq olunmuşdur [15-18]. KTK və KTK/CrCl₃ iştirakı ilə müqayisəli şəkildə

heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi tədqiq olunmuş, prosesə katalizatorun qatılığının, reaksiya müddətinin, temperaturun və katalizatorun komponentlərinin (Al:Cr) mol nisbətinin təsiri öyrənilmişdir [19].

Nəticələr və onların müzakirəsi

Heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə katalizatorun qatılığının təsirinin tədqiqi zamanı müəyyən olunmuşdur ki, katalizatorun aşağı qatılıqlarında oliqomerləşmə prosesi zəif gedir və oliqomerləşmə məhsulunun çıxımı nisbətən aşağı olur. Təcrübələr əsasında müəyyən edilmişdir ki, bimetallik kompleksin qatılığının artırılması nəticəsində proses sürətlənir və katalizatorun 0.4-0.5% küt. qatılıqlarında heksen-1-in tam çevrilməsinə nail olunur. İlk KTK ilə olefinin tam çevrilməsinə katalizatorun 0.7-1% qatılığında nail olunmuşdur. Sistemə katalizator qatılığının 1.0% küt.-dən artıq verilməsi olefinin sıçrayışla reaksiyaya daxil olmasına səbəb olur və prosesi tənzimləmək mümkün olmur. KTK/CrCl₃ iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə reaksiya müddətinin təsiri 10-80 dəq. zaman intervalında tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, ilk 10

dəq. müddətində heksen-1-in çevrilməsi aşağıdır və bu səbəbdən oliqomerləşmə məhsulunda $T \leq 300^{\circ}\text{C}$ fraksiya üstünlük təşkil edir. Reaksiya müddətinin artırılması ilə yüksək molekullu oliqomerlərin çıxımında artım qeydə alınmışdır və 60 dəq.-də 300-450°C yağ fraksiyasının maksimal çıxımı müşahidə edilmişdir. Reaksiya müddətinin sonrakı artımı prosesə, praktiki olaraq təsir göstərmir və proses üçün optimal müddət 60 dəq. hesab olunur. Oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri 30-60°C intervalında tədqiq olunmuşdur. Təcrübi nəticələrə əsasən müəyyən edilmişdir ki, temperaturun 50°C-dək yüksəldilməsi prosesin gedişinə müsbət təsir göstərərək heksen-1-in tam oliqomerləşməsinə təmin etməklə yanaşı, yüksək özlülüyə malik olan yağ fraksiyasının miqdarının artmasını təmin edir.

Cədvəl. Al:Cr nisbətinin heksen-1-in oliqomerləşmə prosesinə təsiri (katalizatorun qatılığı – 0.5 % küt., temperatur – 50°C, reaksiya müddəti – 60 dəq.)

Katalizator	Al:Cr mol nisbəti	Yağ fraksiyalarının çıxımı, % küt.			
		300-350°C	350-400°C	400-450°C	450-500°C
KTK	-	22	30	25	10
KTK/CrCl ₃	4:1	12	19,6	31,8	12
	8:1	10	17	44	18
	12:1	12	16	41	16,9
	16:1	20	30,6	25,8	11,2

Cədvəldən göründüyü kimi, Al-un nisbəti (8:1)-dən 16:1-dək yüksəldikcə heksen-1-in oliqomerləşmə dərəcəsi azalır və 16:1 mol nisbətində demək olar ki, KTK-dan az fərqlənir. Komponentlərin aşağı mol nisbətlərində (4:1) isə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesində konversiya dərəcəsinin azalması müşahidə edilmişdir. Bu onu sübut edir ki, götürülən metal duzunun miqdarı bimetal mərkəzlərin tam formalaşması üçün kifayət etmir və artıq miqdarda

götürülmüş CrCl₃ mexaniki qarışıq şəklində sistemdə qalaraq heksen-1-in konversiyasına mənfi təsir göstərir.

Aparılan təcrübələrə əsasən bimetallik katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi prosesi üçün optimal şərait: reaksiya müddəti – 60 dəq., katalizatorun qatılığı – 0.5% küt., komponentlərin mol nisbəti Al:Cr=8:1, temperatur – 50°C müəyyən edilmişdir.

Müəyyən edilmiş optimal şəraitdə xrom duzu ilə modifikasiya olunmuş yeni katalitik kompleksin iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsi zamanı yüksək çıxım və fiziki göstəricilərə malik, dar molekul-kütlə paylanması ilə xarakterizə olunan oliqomerlər almaq mümkündür.

Yeni katalitik sistemlərin alınması yüksək istismar xüsusiyyətləri ilə digər yağlardan fərqlənən polialfaolefin yağlarının fiziki-kimyəvi xassələrinin tənzimləməsi və bu məhsulların keyfiyyət göstəricilərinin yaxşılaşması üçün mühüm addımdır. Müasir analiz metodlarından istifadə etməklə heksen-1-in oliqomerləşməsindən alınan məhsulların tərkibi, fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri tədqiq olunmuşdur [20]. Tədqiq olunan oliqomer məhsulların termiki xüsusiyyətləri termoqravimetrik (TG) və differensial termiki analiz (DTA) metodları vasitəsilə öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, termoqravimetrik əyrilər xarakter baxımından bir-birinə oxşardır, lakin xrom duzu ilə modifikasiya olunmuş katalitik sistemin iştirakında alınan yağların termiki davamlılığında sürüşmə nəzərə çarpır. Əgər heksen-1-in oliqomerləşdirilməsi üçün katalizator kimi KTK götürüldükdə DTG-əyrisində maksimum 285°C -də qeydə alınmışsa, KTK-Cr iştirakında alınan yağın parçalanma sürətinin maksimumu 330°C -dək

yerini dəyişmiş, nəticədə bu fərq 45°C təşkil etmişdir [20]. Yağ nümunələrinin İQ spektrlərinin tədqiqi zamanı dalğa uzunluğu 3000cm^{-1} -də doymamış karbohidrogenlərə, $1500\text{--}400\text{cm}^{-1}$ diapazonunda isə yağ molekullarının skelet rəqslərinə uyğun udulma zolaqları müşahidə olunmuşdur.

Yağın tərkibində aromatik karbohidrogenlərə xas olan siqnalları ultrabənövşəyi spektroskopik metodla dəqiq müəyyənəlməkdə mümkündür. Tədqiqatlar zamanı müəyyən olunmuşdur ki, ikiqat rabitəli doymamış karbohidrogenlərə aid edilən intensiv $195\text{--}200\text{ nm}$ udulma zolaqları zəif də olsa müşahidə olunur, lakin aromatik karbohidrogenlərə aid olan siqnallar ($260\text{--}280\text{ nm}$), praktiki olaraq yoxdur. Bu isə kation tipli katalizatorlardan fərqli olaraq sintez olunmuş katalitik sistemlərin iştirakı ilə olefinlərin oliqomerləşməsi zamanı dehidrogenləşmə və tsiklləşmə proseslərinin baş verməməsini göstərir. Alınan yağların tərkibində aromatik karbohidrogenlərin olmaması, hidrogenləşmədən sonra onlardan tibbdə “Ağ yağ” kimi istifadə olunması perspektivləri açır.

KTK-Cr iştirakı ilə 40°C , 50°C , 60°C temperaturalarda sintez edilmiş $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ yağ fraksiyalarının termooksidləşdirici sabilliyini öyrənmək məqsədi ilə FOCT 11063-77 üzrə sınaqlar aparılmış və nəticələr aşağıdakı qrafikdə verilmişdir.

Şəkil. Müxtəlif temperaturalarda alınmış $300\text{--}450^{\circ}\text{C}$ yağ fraksiyalarında 200°C -də çöküntü əmələ gəlməsinin zamandan asılılığı (1- 40°C ; 2- 50°C ; 3- 60°C)

Qrafikdən göründüyü kimi, yağ fraksiyalarında çöküntünün miqdarı vaxtdan

asılı olaraq cüzi dəyişir. 40 saat ərzində 40°C , 50°C , 60°C temperaturalarda sintez edilmiş

300-450°C yağ fraksiyalarında əmələ gələn çöküntünün miqdarı müvafiq olaraq 0.067%, 0.055%, 0.061% təşkil edir. Müqayisə üçün tədqiqatlar aparılaraq müəyyən olunmuşdur ki, T-46 mineral baza yağında çöküntünün miqdarı uyğun olaraq, 10 saat ərzində - 0.8 %, 20 saatda – 1.5 %, 30 saatda – 2 %, 40 saatda – 2.25% olmuşdur. Əldə edilən nəticələrdən göründüyü kimi, KTK-Cr iştirakı ilə heksen-1-in oliqomerləşməsindən alınan yağ fraksiyaları

yüksək termostabillik xassəsi göstərir və keyfiyyətli mühərrik yağları kimi xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

Beləliklə, katalitik sistemin seçilməsindən asılı olaraq alınan yağların fiziki-mexaniki xassələrini tənzimləmək mümkündür və bununla da gələcəkdə tələb olunan yüksək keyfiyyət göstəricilərinə malik polialfaolefin yağları almaq imkanı yaranır.

References

1. Kramer A., Surana P., Nandapurkar P.J., Yang N. High viscosity polyalphaolefins based on 1-hexene, 1-dodecene and 1-tetradecene. Pat. U.S. 7 547 811 B2(2009).
2. Tsvetkov O.N. Poly- α -olefin oils: chemistry, technology and application. Moscow. 2006, 190p.
3. Xiaoqiao Y., Benxian S., Lan Y., Lei L., Hui S., Jichang L. Synthesis of polyalphaolefines on $\text{AlCl}_3/\text{TiCl}_4$ catalyst. *China petroleum processing and petrochemical technology*. 2012, vol. 14, no. 2, pp.55-59.
4. Surana P., Norman Y., Pramod N. High viscosity PAOs based on 1- decene/1-dodecene. Pat. US 7 550 640 B2(2009)
5. Ding H., Zhang B.Y., Liu J. Study on preparation process of lubrication from 1-decene with acidic ionic liquid catalyst. *Petroleum Science and Technology*. 2009, vol. 27, no. 17, pp.1919-1925.
6. Rudnik L.R. Synthetics, Mineral Oils and Bio-based Lubricants. Chemistry and technology. Taylor&Francis, 2006, 894 p.
7. Yadav D., Doshi N.S. Development of green process for poly- α -olefin based lubricants. *Green Chemistry*. 2002, vol. 4, pp. 528 -540.
8. Azizov A.H., Aliyeva R.V., Seidova Kh.H., Karayeva E.M., Nazarov I.G., Abdullayeva A.M. Oligomerization and alkylation decene-1 in the presense chloroaluminate ionic liquids. *American Journal of Chemistry and Application*. 2015, vol. 2 (3), pp.21-26.
9. Knowles D.C., Fabian J.R., Kosover V, Ferrarotti S., Fox E.B. Polyalphaolefins and processes for forming polyalphaolefins. United States patent US 20090281360. 2009, Nov. 12.
10. Tsvetkov O.N., Toporishcheva R.I., Kolesova G.E., Cheremiskin A.L., Shamsutdinov V.G., etc. Synthesis of the high-viscosity poly-alpha-olefins and exploration of the industrial oil production at PAOO-20. *World of Oil Products*, 2010, no.3, pp.26-29.
11. Azizov A.G., Samedova F.I., Ibragimova M.D., Gasanova R.Z., Azmamedov N.G., Askerova A.S. Synthetic oligodecene bases of the viscous transmission oils. *Petroleum Refining and Petrochemistry*. 2009, no. 8, pp.18-21.
12. Gasanova R.Z., Askerova A.S. Modern state of production and utilization of environmentally safe poly- α -olefin oils. *Azerbaijan Oil Industry*. 2007, no. 8, pp.60-67.
13. Saptarshi R, Peddy V.C.R., Netten V.C. Poly- α -olefin-based synthetic lubricants: a short review on various synthetic routes. *Lubrication Science*. 2012, vol. 24, no. 1, pp. 23-44.
14. Rustamov M.I, Babaev A.I, Ibragimov Kh.D. The possibility of solving a number of problems of modern petrochemistry and oil refining in Azerbaijan on the basis of a new catalytic complex. *Processes of petrochemistry and oil refining*. 2006, no.1, pp.48-70.
15. Ibragimov H.D., Seidov N.M., Ismailov E.G., Ibragimova Z.M., Gasimova K.M., Kolchikova I.V., Gasimova G.F. The new effective bimetallic catalytic complex of C_5 fraction processing of pyrocondensate. *Chemical problems*, 2012, no.3, pp. 305-

- 315.
16. Ibragimov H.C., Gasimova K.M., Ibragimova Z.M. Synthesis and study of bime-tallic catalytic systems formed in situ by aluminum, 1, 2-dichloroethane and Fe (III), Ni (II), Mn (II) chlorides. *Journal of Advances in Chemistry*, 2013, vol. 3, no. 1, pp.120-132.
 17. Ibragimov H.C., Gasimova K.M., Ibragimova Z.M., Alizadeh Sh.A., Kolchikova I.V., Aleskerova S.M. Application of nanosized carbon aluminum-containing bimetallic catalyst complex in the oligomerization processes. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, no 4, pp.64-68.
 18. Ibrahimov H.J., Alizadeh Sh.A., Guliyev A.D., Asadzadeh R.N., Huseynova M.A., Zamanova L.S. Investigation of aluminum-containing catalytic complex modified by chromium salt. *Processes of Petrochemistry and Oil refining (PPOR)*. 2018, vol. 19, no. 4, pp.405-410.
 19. Ibragimov H.C., Alizadeh Sh.A., Amirov F.A., Zamanova L.S. Impact of various parameters to oligomerization process of hexen-1 with participation of bimetallic catalytic complex. *Chemical Problems*. 2018, no.1, pp.86-92.
 20. Ibragimov H.C., Alizadeh Sh.A. Investigation about physical-chemical properties of products oligomerization of hexene-1. *Azerbaijan Oil Industry*, 2018, no. 9, pp.67-70.

RESEARCH INTO OF HEXEN-1 OLIGOMERIZATION PROCESS IN THE PRESENCE OF CATALYTIC COMPLEX MODIFIED WITH CHROMIUM SALT

Sh.A. Alizadeh

*Institute of Petrochemical Processes named after Y.Mammadaliyev,
AZ 1025, Baku, Khojali Avenue, 30
Fax: (+99412) 490-24-76, e-mail: selizade180@gmail.com*

The effect of various parameters on the process hexen-1 oligomerization was examined and optimal process conditions revealed. Composition of oligomerization products and some physical properties were analyzed through methods of physical and chemical analysis. It found that under optimal conditions in the presence of the catalyst, it is possible to obtain polyalphaolefin oils with high output and physical and mechanical properties.

Keywords: *modification, oligomerization, hexen-1, polyalphaolefin oils*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ГЕКСЕНА-1 В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО КОМПЛЕКСА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СОЛЮ ХРОМА

Ш.А.Ализаде

*Институт нефтехимических процессов им акад. Ю. Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана
AZ 1025 Баку, пр.Ходжалы, 30; Fax: (+99412) 490-24-76
e-mail: selizade180@gmail.com*

Исследовано влияние различных параметров на процесс олигомеризации гексена-1 в присутствии алюминиевого комплекса, модифицированного солью хрома (CrCl₃) в режиме in situ определены оптимальные условия процесса. Состав продуктов

олигомеризации, некоторые физические свойства изучены методами физико-химического анализа. Установлено, что при оптимальных условиях в присутствии исследуемого катализатора возможно получение поли-альфа-олефиновых масел с высокими выходами и показателями физико-механических свойств.

Ключевые слова: *модифицирование, олигомеризация, гексен-1, поли-альфа-олефиновые масла*