

MƏTLƏB CAHANGİR OĞLU XAMİYEV

**CALANMIŞ İON MAYE LİQANDLI Zr – ƏSASLI KATALİTİK
SİSTEMLƏRİN İŞTİRAKINDA ETİLENDƏN YÜKSƏK
OLEFİNLƏRİN VƏ YAĞLARIN ALINMASI**

İxtisas: 2314.01 – “Neft kimyası”

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

AVTOREFERATI

İş Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akademik Y.H.Məmmədliyəv adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir

Elmi rəhbər: kimya üzrə elmlər doktoru

Ə.Ə.Xanmətov

Elmi məsləhətçi: akademik

A.H.Əzizov

Rəsmi opponətlər: kimya üzrə elmlər doktoru, professor **N.A.Zeynalov**

kimya üzrə elmlər doktoru

F.Ə.Nəsirov

Aparıcı təşkilat: Bakı Dövlət Universiteti “Neft kimyası və kimya texnologiyası kafedrası”

Dissertasiyanın müdafiəsi «27» oktyabr 2017-ci il saat 12⁴⁵ –də Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının akad.Y.H.Məmmədliyəv adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda D 01.031 şiffli Dissertasiya Şurasında olacaqdır (AZ1025, Azərbaycan Respublikası, Bakı ş., Xocalı pr., 30).

Dissertasiya ilə Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası NKPI – nun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat «25» sentyabr 2017 - cı il tarixində paylanmışdır.

Dissertasiya Şurasının elmi katibi,

kimya üzrə elmlər doktoru, professor

M. C. İbrahimova

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Etilenin metal kompleks katalizatorların iştirakında oliqomerləşməsi yolu ilə yüksək xətti α – olefinlərin (XAO) alınması mühüm sənaye proseslərindən biridir. Bu üsulun üstünlüyü oliqomerləşmənin müəyyən mərhələsində alınan məhsulun molekul kütlə paylanmasına (MKP) nəzarət etməyin mümkün olmasıdır. Bu da öz növbəsində bazarın ümumi tələblərinə asan uyğunlaşmağa imkan verir.

Etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə alınan yüksək XAO – lər zəncirin uzunluğundan asılı olaraq müxtəlif məqsədlər üçün istifadə olunurlar. XAO – in C_4 – C_8 fraksiyası aşağı sıxlığa malik polietilenin alınmasında birgə monomer kimi, C_6 – C_{10} fraksiyası hidroformilləşmə yolu ilə plastifikatorların alınmasında, C_{10} – C_{12} fraksiyası sintetik sürtkü yağlarının alınmasında, C_{12} – C_{16} fraksiyası arilləşmə/sulfollaşma yolu ilə səthi aktiv maddələrin alınmasında, C_{16} – C_{18} fraksiyası neft-mədən sənayesində istifadə olunan kimyəvi reagentlərinin alınmasında istifadə olunur.

Nəqliyyatın enerji tələbatının daim artması izoparafinlərin istehsalına kəskin ehtiyac yaradır. Etilenin oliqomerləşməsi zamanı istifadə olunan katalizatorların tərkibindən və reaksiya şəraitindən asılı olaraq benzin, reaktiv yanacağı və dizel fraksiyasının qaynama temperaturuna uyğun müxtəlif izoolefinlər də almaq mümkündür. Alınan izoolefinlər hidrogenləşmə yolu ilə izoparafinlərə çevrilir.

Müxtəlif keçid metal tərkibli homogen metal kompleks katalizatorların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi kifayət qədər tədqiq olunmuşdur. Bu katalizatorlar etilenin oliqomerləşmə prosesində yüksək aktivliyə və selektivliyə malik olmaqla yanaşı, reaksiya məhsulunu katalizatorundan ayırmaq və onun qalıqlarından təmizləmək, katalizatoru prosedə təkrar istifadə etməyin mümkün olmaması kimi çatışmamazlıqlarla səciyyələnir. Göstərilmiş çatışmamazlıqları aradan qaldırmaq üçün son zamanlar oliqomerləşmə prosesində ion mayeləri geniş tətbiq olunur. Ion mayelərinin etilenin oliqomerləşmə prosesində istifadə olunması bu prosesi ikifazlı sistemlərdə aparmağa və katalizatoru prosedə təkrar istifadə etməyə imkan verməklə ekoloji və iqtisadi baxımdan səmərəli texnologiyaların yaradılmasına zəmin yaradır.

Məlumdur ki, etilenin oliqomerləşmə məhsulu olan α -olefinlər əsasında alınan polialfaolefin (PAO) yağları aşağı temperaturda yaxşı axıcılığa, yüksək termiki və oksidləşməyə qarşı stabilliyə, az buxarlanma, yüksək özlülük indeksinə və korroziyaya qarşı davamlılığa malikdirlər. PAO yağlarının alınması etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə α -olefinlərin

alınması, onların oliqomerləşməsi, lazım olan yağ fraksiyasının ayrılması və hidrogenləşdirilməsi kimi mərhələlərdən keçir. Bu baxımdan etilenin birbaşa oliqomerləşməsi yolu ilə PAO yağlarının alınması iqtisadi cəhətdən sərfəlidir.

Bununla əlaqədar olaraq etilenin selektiv oliqomerləşməsi yolu ilə XAO – in və həmçinin etilenin birbaşa oliqomerləşməsi yolu ilə polietilen yağlarının alınmasını təmin edən heterogenləşdirilmiş ion maye tipli metal kompleks katalizatorların işlənilib hazırlanması problemi xüsusi ilə mühüm elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bu baxımdan etilenin dar fraksiyalara və polietilen yağlarına selektiv oliqomerləşməsi üçün yüksək effektivliyə malik katalizatorların yaradılması xüsusilə aktualdır.

Bunları nəzərə alaraq təqdim olunan dissertasiya işi aktual bir mövzuya – calanmış ion maye tipli heterogenləşdirilmiş Zr-tərkibli metal kompleks katalizatorların işlənilib hazırlanmasına və onların iştirakında etilenin XAO – ə və poliiolefin yağlarına oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.

İşin məqsədi əsasən aşağıdakı istiqamətləri əhatə edir:

-Etilenin XAO – ə və poliiolefin yağlarına selektiv oliqomerləşməsi üçün tərkibində müxtəlif amino- və iminohidroqlorid əvəzedicili fenolyat tipli liqandlar saxlayan calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium komplekslərinin alınma üsullarının işlənilib hazırlanması;

- İşlənilib hazırlanmış katalizatorlar iştirakında etilenin XAO – ə və polietilen yağlarına selektiv oliqomerləşmə proseslərinin tədqiqi;

- Selektiv olaraq XAO – in və polietilen yağlarının əmələ gəlməsini təmin edən liqandların, həm katalizator – alkilalüminiumqloridlərin və modifikatorların növlərinin və oliqomerləşmə şəraitinin müəyyən edilməsi.

Qarşıya qoyulmuş məqsədə uyğun olaraq təqdim olunan dissertasiya işində aşağıdakı tədqiqat işləri yerinə yetirilmişdir:

- Tərkibində amino- və iminohidroqlorid tərkibli əvəzediciləri olan Zr-fenolyatların sintezi;

- Sintez olunmuş, tərkibində ion maye əvəzediciləri saxlayan Zr-fenolyatların quruluşlarının müxtəlif fiziki – kimyəvi üsullarla tədqiqi;

- Sintez olunmuş ion maye tərkibli Zr – fenolyat birləşmələri və alkilalüminium qloridlər əsasında alınmış metal kompleks katalizatorların etilenin oliqomerləşmə prosesində heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlər kimi aktivliklərinin öyrənilməsi;

- Sintez olunmuş komplekslər iştirakında həm katalizator kimi istifadə olunan alüminium üzvi birləşməsinin növündən asılı olaraq alınan oliqomer məhsulun molekul-kütlə paylanması göstəricilərinin müəyyən

edilməsi;

- Sintez olunmuş komplekslərin iştirakında etilenin XAO – ə oliqomerləşmə prosesi üçün optimal şəraitin seçilməsi;

- Sintez olunmuş komplekslər iştirakında etilenin poliolefin yağlarına oliqomerləşməsi üçün optimal şəraitin müəyyən edilməsi və alınan polietilen yağ fraksiyasının fiziki – kimyəvi xassələrinin və quruluşlarının müxtəlif fiziki – kimyəvi üsullar ilə öyrənilməsi;

Elmi yenilik. İlk dəfə olaraq:

- Tərkibində ion maye tipli amino- və iminohidroqlorid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyatların sintezi üsulu işlənilib hazırlanmışdır. $ZrCl_4$ – in 2-metil piperidinil-4-metilfenol, 2-metil morfolil-4-metilfenol, 2-metil dietilamino-4-metilfenol və 2 - [(2,6-di(izopropil)fenil) imino]fenol ilə qarşılıqlı təsirdən heterogenləşdirilmiş metal kompleks katalizatorlar kimi istifadə olunan sirkonium fenolyat tərkibli yeni komplekslər sintez edilmişdir;

- İon maye tipli əvəzediciləri olan sirkonium fenolyatlardan və alkilalüminium xloridlərdən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmişdir;

- Sintez olunmuş sirkonium fenolyatlardan və dietilalüminium xloriddən ibarət heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun əsasən XAO – dən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir;

- Sintez olunmuş ion maye əvəzediciləri olan sirkonium fenolyatlardan və etilalüminiumdixloriddən ibarət heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun əsasən tərkibində praktiki olaraq ikiqat rabitə olmayan sintetik poliolefin yağ fraksiyasından ibarət olması müəyyən edilmişdir. Alınan yağ fraksiyası gel-nüfuzedici xromatoqrafiya, İQ- və NMR-spektroskopiya, diferensial skanedici kalorimetriya və s. analiz üsulları ilə identifikasiya olunmuş və oliqoalkilnaften quruluşa malik olması müəyyən edilmişdir;

- Etilenin bis [N-(2-metil piperidinilaminohidroqlorid-4-metil) fenolyat] sirkonium dixloriddən (SB1) və $(C_2H_5)_3AlCl$ - dən ibarət olan heterogenləşdirilmiş katalitik sistemin iştirakında XAO – ə oliqomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və prosesin ehtimal olunan mexanizmi təklif edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti. $ZrCl_4$ və amino-, iminofenollar əsasında etilenin yumşaq şəraitdə dar (C_4 - C_8) XAO fraksiyasına və poliolefin yağlarına selektiv oliqomerləşməsi üçün yeni heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemlər işlənilib hazırlanmışdır.

Sirkonium SB1, bis [N-(2-metil dietilaminohidrokslorid-4-metil) fenolyat] sirkonium dioxlorid (SB3), bis [N-(2-metil morfolilamino-hidrokslorid-4-metil)fenolyat] sirkonium dioxlorid (SB4), bis-{N -2-[2,6-di(izobutil)fenil)-iminohidrokslorid]-fenolyat} sirkonium dioxlorid (SB5) və $(C_2H_5)_3AlCl$ – dən ibarət olan heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemlər iştirakında 70-150⁰C temperaturda və 2,0 – 3,0 MPa təzyiqdə etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə XAO – in dar C₄-C₈ fraksiyasının 80 - 86% çıxımla selektiv alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır. XAO - in fraksiyada miqdarı 97 – 98% təşkil edir.

Sintez olunmuş, tərkibində ion maye tipli əvəzedici olan sirkonium fenolyatlardan, aktivləşdirici komponent – etilalüminiumdioxlorid və katalitik sistemin modifikatorları – alkilaromatik karbohidrogenlərdən ibarət heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemlər iştirakında, 90 - 150⁰C temperaturda və 1,8 – 5,0 MPa təzyiqdə etilenin birbaşa oliqomerləşməsi üsulu ilə 70 – 75% çıxımla, özlülük indeksi 62 – 90, kinematik özlülüüyü 100⁰C – də 8,70 – 38,5 mm²/s olan, oksidləşməyə qarşı yüksək davamlılığa malik sintetik poliolefin yağlarının alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Alınmış poliolefin yağlarına müəyyən nisbətdə efir yağları əlavə etməklə yüksək istismar xassələrinə malik kompozisiyalar işlənilib hazırlanmışdır.

Müəllifin şəxsi iştirakı. Dissertasiya işinin yerinə yetirilməsində məsələnin qoyuluşu, işin yerinə yetirilməsi zamanı əsas ideyaların formalaşdırılması, tədqiqatların istiqaməti, təcrübələrin aparılması, alınan nəticələrin izahı və ümumiləşdirilməsi zamanı əsas aparıcı rol müəllifə məxsusdur.

Nəşr və işlərin aprobasiyası. Dissertasiya mövzusu üzrə 26 elmi əsər, o cümlədən 7 məqalə 19 məruzə tezisi nəşr olunmuşdur. Dissertasiya işinin əsas nəticələri aşağıdakı konfranslarda məruzə və müzakirə olunmuşdur: Материалы VIII, IX Бакинский международный Магедалиевской конференции по нефтехимии (Bakı, 2012, 2016), Всероссийская конференция, посвященная научному наследию Михаила Григорьевича Кучерова «Современные достижения химии непредельных соединений: алкинов, алкенов, аренов и гетероаренов» (Sankt-Peterburq, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin 91 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqşünaslıq elmlərinin aktual problemləri mövzusunda III respublika konfransının materialları” (Bakı, 2014), 5th Conference on Molten Salts and Ionic Liquids “EUCHEM 2014” (Tallin, 2014), International Conference Molecular Complexity in Modern Chemistry “MCMC-2014” (Moskva, 2014), 1st International

Scientific Conference dedicated to the oil workers Day of Azerbaijan Republic and 20th anniversary of the Century of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences (earth , technical and chemical)” (Bakı, 2014), Akademik S.D.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi – praktiki konfransının məruzələri, (Bakı, 2014), professor A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II respublika konfransının materialları (Bakı, 2014), Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 – ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir Kimyanın və Biologiyanın Aktual Problemləri Elmi-Praktik Konfrans” (Gəncə, 2015), 4th International school conference on catalysis for young scientists “Catalyst Design: from molecular to industrial level” (Kazan, Russia 2015), Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri, III respublika konfransının materialları (Sumqayıt, 2015), Сборник тезисов докладов V международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, Олигомеры-2015 (Volqoqrad, 2015), 1st international Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (ITWCCST) (Sarayevo, 2015), Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqarlar və reagentlər” mövzusunda Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), Akademik Toğrul Şaxtaxtinskiyin 90 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransı (Bakı, 2015), Polimer materialları İnstitutunun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar” mövzusunda respublika elmi konfransının materialları (Sumqayıt 2016), Gənc alimlərin I beynəlxalq elmi konfransı (Gəncə, 2016), M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri – Üzvi Kimya İnstitutunun 80 – illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi Konfransının materialları (Bakı, 2016)

İşin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi 171 səhifə həcmindədir, girişdən, 5 fəsildən, nəticələrdən, 184 sayda ədəbiyyat istinadından, 32 cədvəl, 65 şəkil və 21 sxemdən ibarətdir.

Girişdə dissertasiya işinin mövzusunun aktuallığı əsaslandırılmış, onun məqsədi, elmi və praktiki əhəmiyyəti haqqında məlumatlar verilmişdir.

Dissertasiya işinin birinci fəslində homogen və heterogenləşdirilmiş keçid metal kompleksləri iştirakında etilenin XAO – ə və yağ fraksiyalarına oliqomerləşməsinə ikifazlı mühitlərdə, ion mayələrinin həm katalizator,

həm də həlledicilər kimi istifadəsi ilə oliqomerləşməsi prosesinə dair ədəbiyyat materiallarının icmalı verilmişdir.

Dissertasiya işinin ikinci fəslində etilenin oliqomerləşmə prosesinin aparılma qaydası, alınan oliqomer məhsulun katalitik sistemlərdən ayrılması, alınmış oliqomer məhsulların tərkiblərinin, katalitik sistemin komponentlərinin tərkib və quruluşlarının müəyyən olunmasında istifadə olunan müasir analiz üsulları, heterogenləşdirilmiş sirkonium tərkibli katalitik komplekslərin etilenin oliqomerləşməsi prosesində təkrar istifadəsi və alınmış yağ fraksiyalarının struktur qrup tərkibinin təyini üsulları haqqında məlumatlar verilmişdir.

Dissertasiyanın üçüncü fəslində “calanmış” ion maye tipli heterogenləşdirilmiş Zr – fenolyat tərkibli metal komplekslərin sintezi üçün istifadə olunan müxtəlif amino- və iminofenolların sintezi və sintez olunmuş amino- və iminofenollar əsasında Zr-tərkibli metal komplekslərin alınma üsulları əks olunmuşdur. Sintez olunmuş amino- və iminohidroqlorid liqandlı Zr-komplekslərinin quruluşlarının müxtəlif analiz üsulları ilə tədqiqinin nəticələri də üçüncü fəslidə öz əksini tapmışdır.

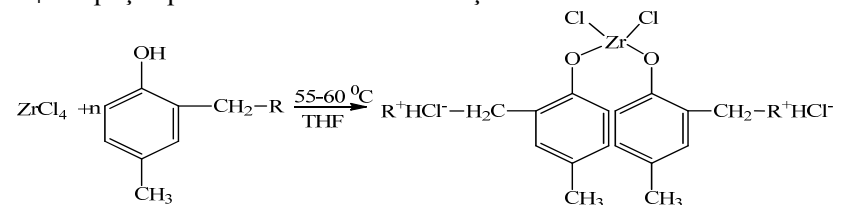
Dissertasiya işinin dördüncü fəslində tərkibində müxtəlif amino- və iminohidroqlorid liqandlar saxlayan “calanmış” ion maye tipli sirkonium komplekslərindən və sokatalizator kimi $(C_2H_5)_2AlCl$ – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin XAO – ə oliqomerləşməsi prosesinin nəticələri verilmişdir.

Dissertasiya işinin beşinci fəslində tərkibində amino- və iminohidroqlorid liqandlar saxlayan sirkonium kompleksləri və $(C_2H_5)AlCl_2$ – dən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin polietilen (poliolefin) yağlara oliqomerləşməsinin nəticələri verilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU

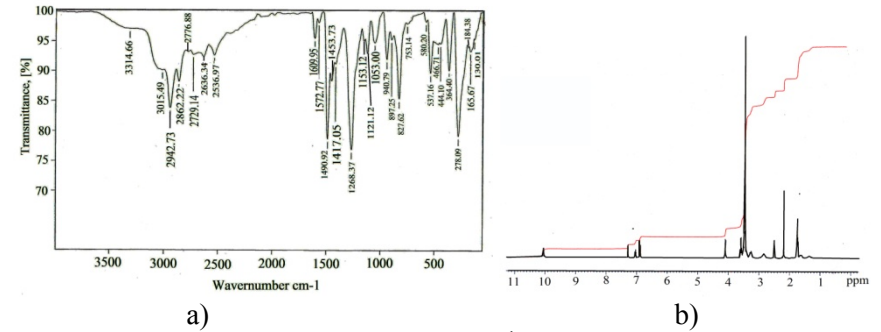
1. Tərkibində amino- və iminohidroqlorid qrupları saxlayan calanmış ion maye liqandlı Zr komplekslərinin sintezi

Tərkibində amino- və iminohidroqlorid qrupları saxlayan calanmış ion maye liqandlı, heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri inert qaz mühitində tetrahidroqloran (THF) məhlulunda amino və iminofenolların $ZrCl_4$ ilə qarşılıqlı təsirindən sintez edilmişdir.



Burada $n = 2$ (SB1, SB3, SB4, SB5) və $n=3$ (SB2), R – piperidinil, morfolil, dietilamino, 2,6-di(izopropil) fenilimino radikallarıdır.

Katalizator komponentlərinin qarşılıqlı təsirindən ayrılan HCl liqandın azot atomu ilə birləşərək dördlü ammonium duzlarının alınması İQ və NMR spektroskopiyaya analiz üsulları ilə sübut edilmişdir. Sintez olunmuş komplekslərdən SB1 - in İQ spektrində (şəkil 1a) N^+R_3H ammonium qrupuna uyğun 2536 cm^{-1} , 2573 cm^{-1} , 2636 cm^{-1} valent və 1614 cm^{-1} deformasiya rəqsləri (N^+R_3H qrupunun N-H rəbitəsi) müşahidə olunur. SB1 – in 1H NMR spektrində dördlü ammonium duzlarına uyğun kimyəvi sürüşmə zolaqları 10,05 ppm mövcüddür (şəkil 1b).



Şəkil 1. SB1 – in İQ (şəkil 1a) və 1H NMR (şəkil 1b) spektrləri

İkiəvəzolunmuş amino və iminofenol liqandları saxlayan sirkonium komplekslərinin protonlarının inteqral əyrisinə əsasən hesablanmış sayına görə müəyyən olunmuşdur ki, komplekslərin tərkibində Zr metalına koordinasiya olunmuş şəkildə 1 mol THF qalır (1,74 ppm və 3,46 ppm). Komplekslərin İQ spektrlərində onların alınmasında həlledici kimi istifadə olunan THF – nin C – O – C rəbitəsinin 1053 cm^{-1} , 1121 cm^{-1} və 1153 cm^{-1} valent rəqslərinə uyğun udulma zolaqları da müşahidə olunur. Həmçinin komplekslərin İQ spektrində Zr-O və Zr-Cl rəbitələrinin valent rəqslərinə uyğun müvafiq udulma zolaqları da 530 - 600 cm^{-1} və 278 cm^{-1} mövcüddür.

Sintez olunmuş sirkonium komplekslərinin rentgenfaza analizi aparılmış və müəyyən edilmişdir ki, kompleksdə üzvi liqandın həcmi artdıqca amorf quruluş kristal quruluşla əvəz olunur. 2 – metil piperidinil 4 – metil fenol əsasında alınmış SB1 sirkonium kompleksi amorf, eyni liqand əsasında alınmış 3 əvəzolunmuş SB2 isə kristal quruluşa malikdir.

Sirkonium komplekslərinin görünən səthinin təsviri İQ – Furiye LUMOS mikroskopunda çəkilmiş və üzərində müxtəlif nöqtələr seçilərək İQ spektrləri çəkilmişdir. Görünən səthin üzərində seçilmiş nöqtələrin İQ

spektrlərini müqayisə etdikdə müəyyən edilmişdir ki, bütün nöqtələrin İQ spektrlərində müşahidə olunan udulma zolaqları eynidir. Bu göstərir ki, alınmış sirkonium kompleksləri bircinslidir.

Sintez olunmuş SB1 sirkonium birləşməsinin və onun $(C_2H_5)_2AlCl_2$ ilə qarşılıqlı təsirdən alınan katalitik sistemin səthinin quruluşu skanedic elektron mikroskop (SEM) ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, SB1 sirkonium kompleksi və onun əsasında alınmış katalitik sistem məsaməli quruluşa malik olub çox sayda məsamələr və kanallara malikdir. Etilenin oliqomerləşməsindən sonra kompleksin səthində heç bir dəyişiklik baş vermədiyi müəyyən edilmişdir.

2. Calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin XAO – ə oliqomerləşməsi

Sintez olunmuş sirkonium kompleksləri və $(C_2H_5)_2AlCl$ – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqinin nəticələri cədvəl 1 – də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi katalitik sistemlərin aktivlikləri və alınmış oliqomer məhsulun MKP – s1 sirkonium kompleksinin tərkibindən asılıdır. Tərkibində aminohidrokslorid liqandlar saxlayan SB1, SB2, SB3, və SB4 sirkonium kompleksləri əsasında katalitik sistemlərin iştirakında alınan oliqomer məhsulun tərkibi əsasən C_4 - C_{12} olefinlərdən ibarətdir və bu komplekslərdən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında C_6 - C_{10} fraksiyasının miqdarı 61,3-69,4% təşkil edir.

Cədvəl 1

Müxtəlif sirkonium kompleksləri və $(C_2H_5)_2AlCl$ – dən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, Zr:Al=1:25, P= 2,5 MPa, temperatur – 90°C)

Zr kompleks	Aktivlik, q oliqomer/ q Zr · s ⁻¹	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə						
		C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₆ -C ₁₀	C ₁₂ -C ₁₈	C ₂₀
SB1	1438	15,2	27,1	25,1	17,2	69,4	15,4	-
SB2	850	26,3	28,6	18,2	14,5	61,3	12,4	-
SB3	1720	19,8	28,2	24,3	16,3	68,8	11,4	-
SB4	2521	17,8	28,2	20,6	19,1	67,9	14,3	-
SB5	1820	5,6	20,4	32,2	30,6	83,2	11,2	-

İminohidrokslorid liqandlı SB5 sirkonium kompleksi əsasında katalitik sistemin iştirakında alınan oliqomer məhsul isə əsasən C_6 - C_{10} olefinlərdən ibarətdir və bu fraksiyanın çıxımı 83,2% təşkil edir.

Alınmış oliqomer məhsulların tərkibləri İQ- və ¹H NMR-spektroskopiyaya analiz üsulları vasitəsi ilə tədqiq edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, alınan oliqomer məhsulun İQ spektrində (şəkil 2a) 908 sm⁻¹

və 992 sm^{-1} vinil qrupunun ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) C–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə, 1640 sm^{-1} vinil qrupunun ikiqat rabitəsinin ($\text{C}=\text{C}$) valent rəqslərinə və az miqdarda 887 sm^{-1} viniliden ($>\text{C}=\text{CH}_2$) qrupunun C–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə aid udulma zolaqları müşahidə olunur. Müəyyən edilmişdir ki, oliqomerləşmə prosesi zamanı viniliden rabitəli oliqomerlərin əmələ gəlməsi oliqomer məhsulun qatılığından asılıdır. Reaksiya mühitində oliqomerlərin qatılığının artması etilenin reaksiya mühitində olan oliqomerlərlə birgə oliqomerləşmə reaksiyasına daxil olma ehtimalını artırır və nəticədə oliqomer məhsulun tərkibində viniliden rabitəli olefinlərin miqdarı çoxalır. Birgə oliqomerləşmənin qarşısını almaq məqsədilə oliqomerləşmə prosesi eyni şəraitdə və eyni zaman müddətində müxtəlif miqdar (50 və 100 ml) həlledicilərdə aparılmışdır. 100 ml həlledici mühitində alınan oliqomer məhsulun İQ spektrində viniliden rabitəli olefinlərə aid udulma zolaqları müşahidə olunmur.

Sintez olunmuş katalizatorların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi müxtəlif temperaturalarda tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 2 – də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi həm katalizatorun aktivliyi, həm də oliqomer məhsulun MKP – sı temperaturdan asılıdır. Reaksiya temperaturunun artırılması alınan oliqomer məhsulda aşağı molekul kütləli olefinlərin miqdarının azalmasına, C_8 - C_{18} fraksiyasının miqdarının isə artmasına səbəb olur. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında 70 $^{\circ}\text{C}$ – də alınan oliqomer məhsul əsasən C_4 - C_8 olefinlərindən ibarət olub, çıxımı 73,8% təşkil edir. SB1 və SB5 sirkonium kompleksləri iştirakında reaksiya

Cədvəl 2

SB1 və SB5 sirkonium kompleksləri və $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesinə temperaturun təsiri (reaksiya müddəti – 30 dəq, həlledici – 50 ml toluol, $\text{Zr}:\text{Al}=1:35$ mol nisbəti, $P_{\text{etilen}} - 2,5$ MPa).

Zr komp- leksi	Aktivlik, qr oliqomer/ q Zr · s	T, $^{\circ}\text{C}$	Oliqomer məhsulun tərkibi, % kütlə					
			C_4	C_6	C_8	C_{10}	$\text{C}_{12}-\text{C}_{18}$	C_{20}
SB1	828	70	23,7	28,5	21,6	15,8	10,4	-
	1438	90	15,2	27,1	25,1	17,2	15,4	-
	2422	120	6,6	24,2	30,2	21	17,1	0,9
	2145	150	2,4	15,8	32,4	26,2	21,2	2,0
SB5	2014	70	10,2	33,4	27,2	20,8	8,4	-
	2177	90	7,8	29,2	26,1	25,2	11,7	-
	3240	100	5,4	22,6	27,4	29,6	13,8	1,2
	3843	120	3,5	20,7	31,8	23,9	15,6	4,5

temperaturunun 70°C – dən 150°C – yə qədər artırılması alınan oliqomer məhsulda butenin miqdarının müvafiq olaraq $23,7\%$ - dən $2,4\%$ - ə və $10,2\%$ - dən $3,5\%$ - ə qədər azalmasına səbəb olur. Bu zaman alınan oliqomer məhsulda $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ fraksiyasının miqdarı müvafiq olaraq $47,8\%$ -dən $79,8\%$ - ə və $56,4\%$ - dən $71,3\%$ - ə qədər artır.

Müəyyən edilmişdir ki, oliqomerləşmə prosesində etilenin təzyiqinin artırılması katalizatorun aktivliyinin və alınan oliqomer məhsulda aşağı molekullu olefinlərin miqdarının artmasına səbəb olur. Reaksiya mühitində təzyiqin 2 MPa – dan 3 MPa – a kimi artması SB1 və SB5 sirkonium kompleksi iştirakında alınmış oliqomer məhsulda C_4 – nun miqdarının müvafiq olaraq $10,3\%$ - dən $19,8\%$ -ə və $7,8\%$ - dən $10,4\%$ - ə qədər artmasına səbəb olmuşdur.

Katalizatorun aktivliyinə, həm də oliqomer məhsulun MKP - na Zr:Al mol nisbəti əsaslı sürətdə təsir edir. SB1 sirkonium kompleksi iştirakında bu nisbət Zr:Al=1:30 - dan Zr:Al=1:80 - nə kimi artırıqda katalizatorun aktivliyi $1438\text{ q oliqomer/q Zr}$ saatdan $3800\text{ q oliqomer/q Zr}$ saata kimi artır, alınan oliqomer məhsulda butenin miqdarı $15,2\%$ - dən $2,4\%$ - ə qədər azalır. Bu zaman $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ fraksiyasının miqdarı isə $69,4\%$ - dən $82,7\%$ -ə qədər artmışdır. Əksinə, iminohidroxlid liqandlı SB5 sirkonium kompleksi iştirakında isə bu nisbətin artırılması $\text{C}_6\text{-C}_{10}$ fraksiyasının miqdarının $85,2\%$ - dən $57,8$ - ə qədər azalmasına səbəb olmuşdur.

Müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun aktivliyi və oliqomer məhsulun tərkibi AÜB - nin tərkibindən də asılıdır. SB1 kompleksi və $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$ – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında alınmış oliqomer məhsul əsasən 350°C – dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyasından ibarət olur. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ – dən həm katalizator kimi istifadə edildikdə isə alınan oliqomer məhsul əsasən $\text{C}_4\text{-C}_{12}$ XAO – dən ibarət olur. SB1 kompleksi və $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ - un $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ ilə 2:7 mol nisbətində qarşılıqlı təsirindən hazırlanmış kompleks katalitik sistemin iştirakında alınan oliqomer məhsul əsasən C_4 və C_6 olefinlərdən ibarət olub, onların çıxımı müvafiq olaraq $13,4\%$ və $54,2\%$ təşkil edir. Qarışıqda trietilalüminiumun mol nisbətinin artırılması ($5\text{mmol } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}:7\text{mmol } (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$) $\text{C}_8\text{-C}_{18}$ fraksiyasının miqdarının çoxalmasına səbəb olur. Oliqomer məhsulda $68,28\%$ çıxımla alınan $\text{C}_8 - \text{C}_{18}$ fraksiyasında C_8 – in miqdarı $44,4\%$ təşkil edir. Qarışıqda $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ – un miqdarının artırılması katalizatorun aktivliyinin kəskin şəkildə artmasına və əsasən yüksək molekullu polimerin alınmasına gətirib çıxarır.

Heterogenləşdirilmiş “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium

komplekslərinin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi bir neçə dəfə təkrar olunmuşdur. Etilenin təkrar oliqomerləşməsində istifadə olunan SB1 və SB5 sirkonium komplekslərinin katalitik aktivlikləri və oliqomer məhsulun MKP – sının çox az dəyişdiyi müəyyən edilmişdir. Belə ki, SB1 iştirakında C_4 – ün miqdarı oliqomerləşmə prosesinin 3 tsiklində 15,8% - dən 18,4% - ə qədər artmış, C_6 - C_{18} oliqomerlərin isə paylanmasında dəyişiklik müşahidə olunmamışdır.

Heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri və AÜB – dən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesi üzvi həlledicilərdən istifadə olunmadan $[(C_2H_5)_3NH]^+[AlCl_4]^-$ ion maye mühitində aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, bu zaman alınan oliqomer məhsul əsasən etilenin şaxəli quruluşlu və daxili ikiqat rabitəli C_4 - C_8 oliqomerlərindən ibarətdir. Həmkatalizator kimi $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ iştirakında C_4 - C_8 fraksiyasının miqdarı 88,9% təşkil edir. Həmkatalizator kimi, $C_2H_5AlCl_2$ – dən istifadə edildikdə isə C_4 və C_6 -nın miqdarı nisbətən azalır. Alınan oliqomer məhsulda C_4 - C_8 fraksiyasının miqdarı 70,9% təşkil edir.

SB1 sirkonium kompleksi və $(C_2H_5)_2AlCl$ – dən ibarət katalitik sistemin iştirakında, toluol mühitində etilenin oliqomerləşməsi prosesinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, etilenin oliqomerləşmə sürəti reaksiya mühitində etilenin təzyiqindən asılıdır və etilenə görə reaksiyanın tərtibi 0.8 - ə bərabərdir. Sürət sabitinin temperaturdan asılılığını əks etdirən qrafikdən Arrenius tənliyinə əsasən prosesin aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, heterogenləşdirilmiş calanmış ion maye tipli SB1 sirkonium kompleksi və $(C_2H_5)_2AlCl$ – dən ibarət kompleks katalitik sistem iştirakında reaksiyanın aktivləşmə enerjisi 3131 kal/mol təşkil edir.

3. Calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri və $(C_2H_5)AlCl_2$ – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında etilenin poliolefin yağlara oliqomerləşməsi

Sintez olunmuş sirkonium kompleksləri və AÜB kimi $C_2H_5AlCl_2$ – dən ibarət kompleks katalitik sistemlər iştirakında müxtəlif karbohidrogen həlledicilərində etilenin oliqomerləşməsi prosesi tədqiq edilmiş və alınmış nəticələr cədvəl 3 – də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, 2 – metil piperidinil – 4 metil fenol əsasında alınmış SB1 və SB2 kompleksləri və $(C_2H_5)AlCl_2$ - dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında heptan mühitində alınmış 350^0C – dən yüksək temperaturda qaynayan oliqomerlərin miqdarı müvafiq olaraq 62,2 və 52,6% təşkil edir. Oliqomerləşmə prosesində SB1 sirkonium kompleksinin iştirakında heptan əvəzinə daha polyar xlorbenzol

həllədicisindən istifadə olunması polietilen yağ fraksiyasının çıxımının 62,5% - dən 50% - ə qədər azalmasına gətirib çıxarır. Tərkibində aminohidroxlid liqandlar saxlayan sirkonium komplekslərindən fərqli olaraq iminohidroxlid əvəzedicili SB5 sirkonium kompleksi iştirakında, eyni şəraitdə etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən aşağı molekül kütləli oliqomerlərdən (C₆-C₁₈) ibarətdir. Yağ fraksiyanın çıxımı isə 6,0 % təşkil edir.

Cədvəl 3










Heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri və (C₂H₅)AlCl₂ iştirakında etilenin oliqomerləşməsi (reaksiyanın temperaturu 90 °C, həllədiçi – 50 ml, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, təzyiq 2,5MPa)

Zr kompleks	Al : Zr, mol nisbəti,	Həllədiçi	Aktivlik, q oliqomer/ q Zr saat	Etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibi,%			
				C ₄	C ₆	C ₈ -C ₁₈	C ₂₀₊
SB1	25 : 1	heptan	378	4,1	10,6	23,1	62,2
	25 : 1	xlorbenzol	450	5,0	26,5	18,5	50,0
SB2	30 : 1	heptan	354	10,4	14,5	22,5	52,6
	30 : 1	xlorbenzol	502	14,2	16,8	20,2	48,8
SB3	25 : 1	heptan	385	7,2	12,3	23,5	57,0
SB4	25 : 1	heptan	1250	15,2	40,0	30,8	14,0
SB5	28 : 1	heptan	1100	5,6	62,9	25,5	6,0

SB1 sirkonium kompleksi və (C₂H₅)AlCl₂ – dən ibarət katalitik sistem iştirakında alınmış oliqomer məhsulun 43 – 110 °C – də qaynayan fraksiyası kütlə spektroskopiyası vasitəsi ilə tədqiq olunmuş, oliqomer məhsulun tərkibində izomerlərin paylanması cədvəl 4 – də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, alınan oliqomerizat çoxlu miqdarda izoquruluşlu olefinlərdən ibarətdir. Bu fraksiyanın İQ spektrində vinil qrupunun C – H rabitəsinin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqlarından 909 sm⁻¹ və 999 sm⁻¹ başqa olefinlərin daxili ikiqat rabitələrinin deformasiya rəqslərinə uyğun udulma zolaqları da 967 sm⁻¹ mövcuddur. SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının İQ spektroskopik göstəriciləri əsasında müvafiq

Cədvəl 4

SB1 və (C₂H₅)AlCl₂ – dən ibarət katalitik sistem iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun tərkibində trimer və tetramerlərin paylanması

C ₆ , %				C ₈ , %				
a	b	c	ç	d	e	f	g	j
5,26	27,9	1,8	4,8	36,3	11,9	3,1	6,2	3,1
								

metodikaya əsasən $\text{CH}_3/1000\text{CH}_2$ – yə olan nisbət hesablanmış və müəyyən edilmişdir ki, bu nisbət 884-1113 intervalında dəyişir.

Həmin katalitik sistemləri π –elektronodonor modifikatorları ilə modifikasiya etdikdən sonra alınmış yağ fraksiyaların şaxələnmə dərəcəsi 806-990 kimi azalmışdır. Şaxələnmə dərəcəsinin azalması öz növbəsində özlülük temperatur xassələrinin dəyişməsinə səbəb olmuşdur.

Müxtəlif sirkonium komplekslərinin iştirakında yağ fraksiyasının çıxımına və xassələrinə modifikatorun tipinin təsiri öyrənilmişdir (cədvəl 5). Cədvəldən göründüyü kimi, SB1 sirkonium kompleksi iştirakında modifikator əlavə olunmadan 350°C – dən yüksək temperaturda qaynayan yağ fraksiyasının çıxımı 62.2 %, 40 və 100°C – də kinematik özlülüüyü müvafiq olaraq $83,36 \text{ mm}^2/\text{s}$ və $8,70 \text{ mm}^2/\text{s}$, özlülük indeksi isə 68 təşkil edir.

Cədvəl 5

Modifikatorun tipinin alınmış yağ fraksiyasının çıxımına və xassələrinə təsiri (reaksiyanın temperaturu 90°C , həlledici heptan – 50 ml, reaksiyanın aparılma müddəti – 5 saat, təzyiq 2,5 MPa).

Zr kompleksi	Al:Zr:M mol nisbəti	Məhsulun tərkibi, % kütlə		yağ fraksiyasının özlülüüyü, mm^2/s		Öi	Yağ fraksiyasının	
		< 350°C	> 350°C	40°C	100°C		$T_{\text{don.}}^\circ\text{C}$	$T_{\text{alış.}}^\circ\text{C}$
SB1	25 : 1 : 0	37,8	62,2	83,36	8,70	68	-20	205
SB1 ^a	25 : 1 : 5	24,4	75,6	754,2	38,5	86	-10	-
SB1 ^b	25 : 1 : 1	27,6	72,4	88,38	9,92	90	-20	210
SB1 ^b	25 : 1 : 2	22,8	77,2	198,8	25,2	94	-25	215
SB2	25 : 1 : 0	47,4	52,6	78,62	8,25	62	-24	198
SB2 ^a	25 : 1 : 5	29,6	70,4	682,4	30,6	82	-20	210
SB3	25 : 1 : 0	43,0	57,0	240,3	16,5	64	-18	195
SB3 ^a	25 : 1 : 5	30,5	69,5	306,2	26,2	84	-25	203

a) durol, b) dipiridinil

Eyni şəraitdə katalitik sistemə Zr:Al:M=1:25:5 mol nisbətində π – elektronodonor modifikatoru kimi durol əlavə edilməsi alınan yağ fraksiyasının çıxımının 75,6% - ə qədər artmasına səbəb olur. Modifikator iştirakında alınmış yağ fraksiyasının 40 və 100°C – də kinematik özlülüüyü və özlülük indeksi artaraq müvafiq olaraq $754,2 \text{ mm}^2/\text{s}$, $38,5 \text{ mm}^2/\text{s}$ və 86 – ya bərabər olur.

Calanmış ion maye liqandlı heterogenləşdirilmiş SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının donma və alışma temperaturları müvafiq olaraq mənfi 10 – $(-25)^\circ\text{C}$ və 205 – 215°C

temperatur intervalında dəyişir.

Göstərilmiş katalitik sistemlər iştirakında alınmış polietilen yağ fraksiyalarının sıxlığı $0,8335 - 0,8529 \text{ q/sm}^3$ intervalındadır.

Heterogenləşdirilmiş “calanmış” ion maye liqandlı SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri və $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının molekul kütlə paylanmaları yüksək effektiv eksklüzion xromatoqrafiya vasitəsi ilə analiz edilmiş və müəyyən olunmuşdur ki, yağ fraksiyalarının orta çəki molekul kütləsi (M_w) 423 – 484, orta ədədi molekul kütləsi (M_n) isə 307 – 390 intervalında dəyişir. Alınmış yağ fraksiyaları dar MKP – na malik olub polidisperslik dərəcəsi katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq 1,17 – 1,36 intervalında dəyişir.

Alınmış yağ fraksiyalarının ^1H NMR spektrlərində 1,5-1,8 m.h – də naften həlqəsində olan protonlara aid kimyəvi sürüşmə zolaqları müşahidə olunur. ^1H NMR spektrlərində ikiqat rabitəyə uyğun rezonans siqnalları 16 dəfə gücləndirildikdən sonra çox zəif intensivlikdə 4,8-5,8 m.h – də müşahidə olunur. Bu göstərir ki, alınmış yağ fraksiyaları tərkibində çox az miqdarda vinil və viniliden tipli ikiqat rabitələr saxlayır.

Müxtəlif aminohidroxlid liqandlar saxlayan SB1, SB2 və SB3 sirkonium kompleksləri və $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ – dən ibarət modifikasiya olunmuş və modifikasiya olunmayan kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınmış yağ fraksiyalarının molekullarının orta struktur qrup tərkibləri təyin edilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, katalitik sistemin tərkibində modifikatorun olub olmamasından asılı olaraq parafin və naften fraqmentlərində olan karbon atomlarının sayı müvafiq olaraq 16,9 – 23,6 və 4,1 – 5,9 intervalında dəyişir. Naften fraqmentlərində olan karbon atomlarının sayına əsasən demək olar ki, alınmış yağ molekullarının tərkibində 4 və 6 üzvlü naften həlqələri vardır. Həmçinin, alınmış yağ fraksiyalarının oliqomer zəncirlərində olan naften və parafin fraqmentlərindəki karbon atomlarının faizlə miqdarı müvafiq olaraq 14,8 – 25,9% və 74,1 – 85,2% intervalında dəyişir. Terminal metil qruplarındakı karbon atomlarının sayı katalitik sistemin tərkibindən asılı olaraq 7 – 8,5 intervalında dəyişir. Yağ molekullarının naften həlqəsində və parafin zəncirində olan $-\text{CH}_2-$ qruplarının ümumi sayı və parafin zəncirində olan $-\text{CH}_2-$ qruplarının sayı müvafiq olaraq 15,7-19,3 və 9,8-15,2 arasında dəyişir. Aparılmış tədqiqatlara əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, aminohidroxlid əvəzediciləri olan heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri və $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ – dən ibarət katalitik sistemlər iştirakında sirkonium saxlayan metal üzvi katalitik mərkəzlərdə ardıcıl və paralel oliqomerləşmə, izomerləşmə və tsiklləşmə reaksiyaları nəticəsində zəncirdə

naften həlqələri saxlayan, şaxəli quruluşa malik karbohidrogen molekulları alınır. Alınmış yağ fraksiyalarında karbohidrogen molekulları izoquruluşa malik olub naften həlqələri saxladığına görə nisbətən aşağı özlülük indeksinə malik olur və bu fraksiyaların tərkibində olan oliqoetilen molekulları az miqdarda ikiqat rabitələr saxlayır.

Alınmış polietilen yağ fraksiyalarının termooksidləşmə stabilliyi DSK analiz vasitəsilə öyrənilmişdir. Yağ fraksiyalarının ilkin termooksidləşmə temperaturları $180\div 205$ °C intervalında dəyişir. Katalitik sistemə π – elektrodonor modifikatorlar əlavə edilməsi alınan yağların termooksidləşməsinin başlanğıc temperaturunun artmasına səbəb olur. SB3 sirkonium kompleksi iştirakında alınan yağın oksidləşməsinin başlanğıc temperaturu 205 °C olduğu tədqirdə katalitik sistemə modifikatorun əlavə olunması bu temperaturun 230 °C – yə qədər yüksəlməsinə gətirib çıxarır.

Alınmış polietilen yağ fraksiyasına 5, 10, 30% alkenilyantar turşusunun dioktil efiri əlavə edilərək yağ kompozisiyaları hazırlanmış və özlülük temperatur xassələri öyrənilmişdir. Polietilen yağ fraksiyasına 5% efir yağı əlavə etdikdə alınan yağ kompozisiyasının 40 və 100 °C – də özlülükləri müvafiq olaraq $11,64$ və $105,47$ mm²/s, özlülük indeksi 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. 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 kompozisiyaların donma temperaturlarını müvafiq olaraq -14 °C, -28 °C və -35 °C – yə endirir.

Alınmış nəticələri və metal kompleks katalizatorlarda aktiv mərkəzlərin təbiəti haqqında mövcüd olan mülahizələri nəzərə alaraq, sintez olunmuş Zr–fenolyatlar və AÜB – dən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin XAO - ə və polietilen yağlarına oliqomerləşməsi prosesinin mexanizmi verilmişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. İlk dəfə tərkibində amino- və iminohidroqlorid qruplar saxlayan sirkonium fenolyat komplekslərinin sintezi üsulu işlənib hazırlanmışdır. $ZrCl_4$ – in 2 – piperidinilmetil – 4 – metilfenol, 2 – dietilaminometil – 4 – metilfenol, 2- morfolilmetil – 4 metilfenol və 2 - [(2,6-di(izopropil)fenil)-iminometil]fenol ilə tetrahidrofuran mühitində, 50 – 60°C temperaturda qarşılıqlı təsirindən bis[N-(2 – metil piperidinilhidroqlorid-4 metil) fenolyat] sirkonium diqlorid, tri[N-(2 – metil piperidinilhidroqlorid-4-metil) fenolyat] sirkonium qlorid, bis[N-(2 – metil dietilaminohidroqlorid-4-metil) fenolyat] sirkonium diqlorid, bis[N-(2 – metil morfolilhidroqlorid-4-metil)fenolyat] sirkonium diqlorid və bis-{N -2-[2,6-di(izopropil)fenil)-iminometilhidroqlorid]-fenolyat} sirkonium diqlorid kompleksləri sintez edilmişdir.

2. Sintez olunmuş sirkonium fenolyat komplekslərinin quruluşları və xassələri İQ-, NMR- spektroskopiya, LUMOS mikroskopu, DSK, element analizi və s. üsullarla öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş, tərkibində amino- və iminohidroqlorid əvəzədicilər saxlayan sirkonium fenolyatlar otaq temperaturunda bərk halda olub, havada davamsızdır, DMSO və ion mayelərində yaxşı həll olurlar. Sintez olunmuş sirkonium fenolyat komplekslərinin amorf və ya kristal quruluşda olması Rentgen faza analizi üsulu ilə təsdiqlənmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, kompleksdə üzvi liqandın miqdarı və həcmi artdıqda maddənin kristal quruluşun artmasına səbəb olur. İki əvəz olunmuş bis [N-(2 – metil piperidinilhidroqlorid-4-metil) fenolyat] sirkonium diqlorid amorf quruluşa malik olduğu halda üç əvəz olunmuş tri [N-(2 – metil piperidinilhidroqlorid-4-metil) fenolyat] sirkonium qlorid kristal quruluşa malikdir. Kompleksdə kristallığın artması katalitik sistemin aktivliyinin aşağı düşməsi ilə nəticələnir.

3. Sintez olunmuş, tərkibində amino- və iminohidroqlorid qruplar saxlayan sirkonium fenolyatların alkilalüminiumqloridlərlə qarşılıqlı təsirindən tərkibində ion maye tipli əvəzədicilər saxlayan heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemlər işlənib hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş heterogenləşdirilmiş katalizatorlar etilenin oliqomerləşmə prosesində yüksək aktivliyə malikdirlər və etilenin oliqomerləşmə prosesində dəfələrlə təkrar istifadə olunduqda katalitik aktivliklərini itirmirlər. Göstərilmişdir ki, sirkonium fenolyatlarda əvəzədicinin və alkilalüminiumqloridin tərkibi oliqomer məhsulun MKP – na və katalitik sistemin aktivliyinə müəyyənədicici təsir göstərir.

4. Sintez olunmuş sirkonium fenolat kompleksləri və dietilalüminium xlorid əsasında alınmış heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun əsasən XAO – dən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, bu katalitik sistemlərin iştirakında 70 – 150 °C temperaturda və katalitik sistem komponentlərinin Al:Zr=(20-80):1 molyar nisbətlərində etilenin oliqomerləşmə məhsulu əsasən XAO – in C₄-C₁₀ fraksiyasından ibarətdir və bu fraksiyanın oliqomer məhsulun tərkibində miqdarı 80-90% təşkil edir. Bis [N-(2 – metil piperidinilhidroxlorid-4-metil) fenolat] sirkonium dixlorid və (C₂H₅)₂AlCl – dən ibarət kompleks katalitik sistemin iştirakında etilenin XAO – ə oliqomerləşmə prosesinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

5. Etilenin oliqomerləşmə prosesi bis [N-(2 – metil piperidinilhidroxlorid-4-metil) fenolat] sirkonium dixloriddən və (C₂H₅)AlCl₂ – dən ibarət heterogenləşdirilmiş kompleks katalitik sistemin iştirakında tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, bu katalitik sistemin iştirakında, alifatik həlledicilərdə (heptan, heksan və s.) və katalitik sistem komponentlərinin Al:Zr=(25-30):1 mol nisbətində, 1,8-5,0 MPa etilen təzyiqində, 90°C reaksiya temperaturunda etilenin oliqomerləşmə məhsulu çevrilmiş etilenə görə 57,5-67,5% çıxımla, özlülük indeksi 62-68, kinematik özlülüüyü 100 °C – də 8,70 – 16,2 mm/s², 40 °C – də 78,62 – 240,38 mm/s², alışıma temperaturu 198 – 215 °C və donma temperaturu mənfi 12 – 25 °C olan poliolefin yağından ibarətdir. Göstərilmişdir ki, katalitik sistemlərə müxtəlif molyar nisbətlərdə π – elektrodonor modifikatorlarının əlavə edilməsi yağ fraksiyasının çıxımının və özlülük indeksinin müvafiq olaraq 75,6 % - ə və 94 vahidə kimi atmasına səbəb olur.

6. Bis [N-(2 – metil piperidinilhidroxlorid-4-metil) fenolat] sirkonium dixlorid və (C₂H₅)AlCl₂ iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulu olan polietilen yağının strukturu İQ-, NMR- spektroskopiya və gel nüfuzəddici xromatoqrafiya üsulları ilə öyrənilmişdir. Gel – nüfuzəddici xromatoqrafik analiz üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, alınan polietilen yağlarının M_n və M_w göstəriciləri müvafiq olaraq 317÷390 və 423÷484, M_w/M_n=1.17 ÷ 1.37 intervalında olub, dar molekul kütlə paylanmasına malikdir. Alınmış yağların qrup-struktur tərkibləri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, makromolekullar şaxəli quruluşa malik olub, 14,8 – 25,9% monotsiklik (4 – 6 üzvlü) naften karbohidrogen fraqmentləri saxlayırlar.

7. Sintez olunmuş polietilen yağının poliefir yağları ilə kompozisiyaları hazırlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, polietilen yağına

5, 10 və 30% poliefir yağının əlavə edilməsi alınan yağ kompozisiyasının özlülük indeksinin 98, 106 və 116 – ya kimi artmasına səbəb olur. Bu kompozisiyaların 100 °C – də kinematik özlülüüyü 11,64 – 7,85 mm²/s, 50 °C – də özlülüüyü isə 105,47 – 52,08 mm²/s təşkil edir. Donma temperaturu isə mənfi 35°C –yə kimi azalmış olur.

8. Tərkibində amino- və iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyat komplekslərindən və alkilalüminiumxloridlərdən ibarət katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində katalitik sistemlərin aktivliyinə, məhsulun MKP – na sirkonium kompleksinin tərkibindəki əvəzedicilərin, alüminium üzvi birləşməsinin növünün, həlledicilərin, modifikatorun təbiətinin təsirinin öyrənilməsi nəticəsində alınmış göstəricilərə əsasən və metalüzvi kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə prosesində aktiv mərkəzlərin təbiəti haqqında mövcüd müasir baxışları nəzərə alaraq etilenin sintez olunmuş kompleks katalitik sistemlərin iştirakında XAO – ə və poliolfen yağlara oliqomerləşməsi üçün koordinasiya ion mexanizmləri təklif edilmişdir.

DİSSERTASIYANIN ƏSAS MƏZMUNU AŞAĞIDAKI ELMİ ƏSƏRLƏRDƏ ŞƏRH EDİLMİŞDİR

1. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Алиева Р.В., Хамиев М.Д., Алиев В.А. Олигомеризация этилена в присутствии ионно-жидкостных растворителях в присутствии металлокомплексных каталитических систем / Материалы VIII Бакинской международной Мамедалиевской конференции по нефтехимии, Баку, 2012, с.296
2. Xamiyev M.C., Xanmətov A.A., Əzizov A.H., Əliyeva R.V. Calanmış ion maye liqandlı Zr kompleksləri əsaslı kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi / Akademik S.D.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi – praktiki konfransının materialları, Bakı, 2014, I cild, s. 98-99
3. Xamiyev M.C., Xanmətov A.A., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Əliyev B.M. Tərkibində ion maye əvəzediciləri olan Zr fenolyatları əsasında kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşmə məhsulunun yağ fraksiyasının NMR spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi / “Fundamental və tətbiqi elmlərin (yer, texnika və kimya elmləri)

- aktual problemlərinin həllində multidissiplinar yanaşmanın rolu” Bakı, 2014, s. 361-363
4. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., Əliyeva R.V. “Calanmış ion” maye liqandlı Zr prekursorları əsaslı kompleks katalitik sistemlərin iştirakında alınan oliqoetilen yağlarının DSK vasitəsilə tədqiqi // Gənc alimlərin əsərləri, 2014, № 9, s.72-77
 5. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., Məmmədli R.Z. Zr-saxlayan kompleks katalitik sistemlər iştirakında alınan polietilen yağlarının DSK vasitəsilə tədqiqi / Ümummillii lider Heydər Əliyevin 91 illik yubileyinə həsr olunmuş “XXI əsrdə ekologiya və torpaqsünaslıq elmlərinin aktual problemləri mövzusunda III respublika konfransının materialları”, Bakı, 2014, s. 47-50
 6. Xanmətov A.A., Əzizov A.H., Xamiyev M.C., Əliyeva R.V. Aminohidroxlid əvəzedicili fenolyat liqandlı sirkonium prekursorları iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə alınan yağ fraksiyasının İQ spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi / Prof. A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər analitik kimyada” II Respublika konfransının materialları, Bakı, 2014, s. 220
 7. Xanmətov Ə.Ə., Xamiyev M.C., Əzizov A.H., Əliyeva R.V., İbrahimova M.C. Tərkibində amino- və iminohidroxlid əvəzediciləri saxlayan sirkonium fenolyatların və dietilalüminiumxlöriddən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin xətti α -olefinlərə oliqomerləşməsi / Müasir kimyanın və biologiyanın aktual problemləri adlı beynəlxalq konfrans, Gəncə, 2016, s. 39-43
 8. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Расулов Ч.К. Олигомеризация этилена в присутствии ионно-жидкостных Zr- содержащих комплексных каталитических систем / Всероссийская конференция с международных участием “Современные достижения химии неперелых соединений: алкинов, аренов и гетероатомов”, Санкт-Петербург, 2014, с. 192
 9. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Ахмедбекова С.Ф. Олигомеризация этилена в присутствии комплексных каталитических систем на основе соединений циркония с лигандами, содержащими «ионно-жидкостные» заместители // Нефтепереработка и нефтехимия, 2014, №3, с.17-23

10. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.J., Aliyeva R.V., Aliyev B.M. The synthesis and catalytic properties of the zirconium complexes with «grafted» ionic liquid / Molten salts and ionic liquids XXV, Tallin, Estonia 2014, p.79
11. Khanmetov A.A., Azizov A.H., Khamiyev M.J., R.V.Aliyeva, A.D.Guliev et. al. Synthesis and investigation of new Ti and Zr complexes for oligomerization and polymerization of the ethylene / Molecular complexity in modern chemistry, Moscow, 2014, p. 311
12. Ханметов А.А., Азизов А.Г., Хамиев М.Д., Алиева Р.В. Олигомеризация этилена в присутствии комплексных каталитических систем на основе фенолятов циркония с ионно-жидкостными заместителями и исследование структурно-группового состава продукта / Ümummilli lider Heydər Əliyevin anadan olmasının 92 – ci ildönümünə həsr olunmuş “Müasir kimyanın və biologiyanın aktual problemləri elmi - praktik konfrans”, Gəncə, 2015, II hissə, s. 102-106
13. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Азизов А.Г., Алиева Р.В. Двухфазная олигомеризация этилена в линейные α -олефины в присутствии фенолятных соединений циркония с аммонийгидрохлорид содержащими заместителями / Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri, III Respublika konfransının materialları, Sumqayıt, 2015, s. 51-54
14. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Азизов А.Г., Маммедли Р.З. Получение нафтенно-парафиновых синтетических углеродных масел олигомеризацией этилена / Akademik Ə.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutunun yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqarlar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransının materialları, Bakı, 2015, s. 88
15. Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Алиева Р.В., Кулиев А.Д. Масс-спектроскопическое исследование продукта олигомеризации этилена в присутствии каталитических систем на основе фенолятов циркония с аминокислотными заместителями / Сборник тезисов докладов V международной конференции-школы по химии и физикохимии олигомеров, олигомеры – 2015, Волгоград, с. 211
16. Azizov A.H., Khamiyev M. J., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Aliyev B.M., Ahmedbekova S.F. Oligomerization of the ethylene in the

- presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems // *European Chemical Bulletin*, 2015 № 4, p.503-511
17. Xamiyev M.C., Əzizov A.H., Xanmətov Ə.Ə., Məmmədov A.M., Əliyeva R.V. Tərkibində amino- və iminohidroksid əvəzədicilər saxlayan sirkonium komplekslərinin NMR- və İQ- spektroskopiyası vasitəsilə tədqiqi / *Monomerlər və polimerlər kimyasının müasir problemləri, III respublika konfransının materialları, Sumqayıt*, 2015, s. 11-14
 18. Khanmetov A., Khamiyev M., Aliyeva N., Suleymanova S., İsmailov E. Zirconium phenolate based catalysts for ethylene oligomerization: synthesis, composition, structure and activity / 4th International school conference on catalysis for young scientists "Catalyst Design: from molecular to industrial level", Kazan Russia, 2015, p. 47-48
 19. Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Mammadov A.M. Synthesis and investigation of zirconium complexes with "grafted" ionic - liquid type containing amino- and iminohydrochloride ligands // *Azerbaijan Chemical Journal*, 2016, №1, p.54-59
 20. Khanmetov A.A., Khamiyev M.J., Azizov A.H. Complex catalytic systems on based of zirconium phenolates containing amino hydrochloride substituents for oligomerization of the ethylene / 1 st international Turkic World Conference on Chemical Sciences and Technologies (itwccst), Sarajevo Bosnia-Herzegovina 2015, p.126
 21. Хамиев М.Д. Олигомеризация этилена в присутствии ионных жидкостей//*Процессы нефтехимии и нефтепереработки*, 2015, т.16,4(64), с.341 – 354
 22. Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V. Oligomerization of ethylene in the presence of heterogenized complex catalytic systems based on ionic liquid-type substituted zirconium phenolates // *Applied organometallic chemistry*, DOI: 10.1002/aoc.3692, 2017, v.31 (9) p.1-9
 23. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., və b. Calanmış ion maye liqandlı sirkonium fenolyat əsaslı heterogenləşdirilmiş kompleks katalizatorlar iştirakında etilenin təkrar oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqi / *Gənc alimlərin I beynəlxalq elmi konfransı, Gəncə*, 2016 , s. 365-369
 24. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əliyeva R.V. Etilenin Bis-[N-2-piperidinilhidroksid metil (4-metil fenolato)] sirkonium dihidroksid iştirakında oliqomerləşməsi / IX Бакинская Международная

- Мамедалиевская конференция по нефтехимии, Баку, 2016, s. 48
25. Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əzizov A.H., Quliyev A.D., Əliyeva R.V. Tərkibində amino- və iminohidroqlorid qrupları saxlayan sirkonium fenolyatların rentgenfaza analizi və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi / M.Nağıyev adına kataliz və Qeyri – Üzvi Kimya İnstitutunun 80 – illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi konfransı, Bakı, 2016, s. 186 -187
26. Велиева Ф.М., Ханметов А.А., Хамиев М.Д., Джафаров Р.П., Алиева Р.В. Оптимизация процесса получения полиэтиленового масла олигомеризацией этилена в присутствии Zr- содержащей комплексной каталитической системы // Journal of Baku Engineering University, Chemistry and Biology, 2017, №1, с.7-11

Müəllif dissertasiya işinin elmi məsləhətçisi olmuş mərhum akademik Akif Həmid oğlu Əzizovun dəyərli məsləhətlərinə və daimi qayğısına görə ruhu qarşısında baş əyir və ona Allahdan rəhmət diləyir, elmi işin rəhbəri k.e.d. Əkbər Əkbər oğlu Xanmətova dissertasiya işinə göstərdiyi daimi diqqətə və qayğıya görə dərin minnətdarlığını bildirir. Dissertasiya ilə əlaqədar işlərdə zəhməti olan hər bir şəxsə müəllif öz dərin təşəkkürünü bildirir.

Матлаб Джахангир оглы Хамиев
Получение высших олефинов и масел из этилена в присутствии
каталитических систем на основе циркония с привитыми
ионно – жидкостными лигандами

РЕЗЮМЕ

Диссертационная работа посвящена разработке гетерогенизированных каталитических систем на основе циркония с «привитыми» ионно-жидкостными лигандами для селективной олигомеризации этилена в линейные α -олефины и полиэтиленовые масла. С этой целью впервые взаимодействием $ZrCl_4$ с amino и иминофенолами в растворе ТГФ синтезированы гетерогенизированные фенолятные комплексы циркония с amino- и иминогидрохлоридными ионно-жидкостными заместителями. Состав и структура комплексов определены методами ПМР- и ИК-спектроскопии, ДТА, РФА, СЕМ и элементного анализа.

Установлено, что каталитические системы состоящие из синтезированных комплексов циркония и алкилалюминийхлоридов обладают высокой каталитической активностью в реакции олигомеризации этилена. Продукты полученные при олигомеризации этилена в присутствии каталитических систем состоящих из фенолятных комплексов циркония с aminoгидрохлоридными заместителями и $(C_2H_5)_2AlCl$ в основном состоят из олефинов C_4 - C_{12} . Продукты полученные в присутствии каталитических систем на основе фенолятов циркония с иминогидрохлоридными заместителями состоят из олигомеров C_6 - C_{10} . Выход этой фракции составляет 83,2%.

Показано, что продукты полученные в присутствии каталитических систем состоящих из фенолятов циркония с aminoгидрохлоридными заместителями и $C_2H_5AlCl_2$ состоят из полиэтиленового масла с выходом 52,6-67,5% и индексом вязкости 62-68. Добавление к каталитической системе π -электронодонорных модификаторов (М) в мольных соотношениях $Zr:M=1:1\div 5$ способствует увеличению выхода масляной фракции до 75,6% и показателя индекса вязкости до 94. Начальная температура термоокисления масляной фракции полученных в присутствии π -электронодонорных модификаторов составляет 197-230⁰С. Установлено, что макромолекулы масляных фракций имеют разветвленную структуру и содержат 4–6-членные нафтеновые фрагменты. Добавлением к полиэтиленовым маслам 5, 10 и 30% полиэфирных масел получены масляные композиции с индексами вязкости 98, 106 и 116.

Matlab Jahangir oglu Khamiyev
Obtaining of higher olefins and oils from ethylene in the presence of catalytic systems based on zirconium with grafted ionic liquid

Abstract

The thesis is devoted to developing of heterogenized catalytic systems based on Zr with "grafted" ionic liquid ligands for the selective oligomerization of ethylene to linear α -olefins and polyethylene oils. For this purpose heterogenized zirconium phenolate complexes with amine and iminohydrochloride ionic liquid substituents by interaction of $ZrCl_4$ with amino and iminophenols in THF solution were synthesized for the first time. The composition and structure of the complexes are determined by NMR and IR spectroscopy, DTA, RFA, CEM and element analysis.

It was established that complex catalytic systems consisting of synthesized zirconium complexes and alkyl aluminum chlorides have high catalytic activity in the oligomerization reaction of the ethylene. The product obtained by oligomerization of ethylene in the presence of catalytic systems consisting of phenolato complexes of zirconium with aminohydrochloride substituents and $(C_2H_5)_2AlCl$ mainly composed of C_4 - C_{12} olefins, and the product obtained in the presence of catalytic systems based on zirconium phenolato complexes with iminohydrochloride substituents consists of C_6 - C_{10} oligomers. The yield of this fraction is 83.2%.

It was shown that, the product obtained in the presence of catalytic systems composing of zirconium phenolates with aminohydrochloride substituents and $C_2H_5AlCl_2$ consists of polyethylene oil with a yield of 52.6-67.5% and viscosity index of 62-68. Adding of π -electron-donor modifiers (M) to the catalytic system at molar ratio of Zr: M = 1:1÷5 increase the yield of the oil fraction to 75.6% and viscosity index up to 94. The initial thermal oxidation temperature of the oil fraction obtained in the presence of π -electron-donor modifiers is 197-230 °C. It was concluded that, macromolecules of oil fractions have a branched structure and contain naphthenic fragments with 4 - 6 membered rings. Oil compositions with viscosity indexes of 98, 106 and 116 were prepared by adding 5, 10 and 30% of polyester oils to polyethylene oils.

**ИНСТИТУТ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА Ю.Г.МАМЕДАЛИЕВА
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА**

на правах рукописи

МАТЛАБ ДЖАХАНГИР ОГЛЫ ХАМИЕВ

**ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ОЛЕФИНОВ И МАСЕЛ ИЗ ЭТИЛЕНА
В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
ЦИРКОНИЯ С ПРИВЯТЫМИ ИОННО – ЖИДКОСТНЫМИ
ЛИГАНДАМИ**

Специальность: 2314.01 – “Нефтехимия”

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

БАКУ – 2017

28